

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

Programa de Doctorado: "Síntesis y Reactividad Química"

**COMPUESTOS DINUCLEARES DE MOLIBDENO
CON LIGANDOS FOSFINIDENO ALTAMENTE
NUCLEOFÍLICOS: SÍNTESIS, ESTUDIO DE SU
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y
COMPORTAMIENTO QUÍMICO**

TESIS DOCTORAL

Isabel González Albuerne

2018

Memoria presentada en la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo por Dña. Isabel González Albuerno para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Oviedo.

Oviedo, Mayo de 2018





RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Compuestos dinucleares de molibdeno con ligandos fosfinideno altamente nucleofílicos: Síntesis, estudio de su estructura electrónica y comportamiento químico.	Inglés: Dinuclear molybdenum compounds with highly nucleophilic phosphinidene ligands: Synthesis, electronic structure and chemical behaviour.
2.- Autor	
Nombre: ISABEL GONZÁLEZ ALBUERNE	DNI/Pasaporte/NIE: [REDACTED]
Programa de Doctorado: SÍNTESIS Y REACTIVIDAD QUÍMICA	
Órgano responsable: QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA	

RESUMEN (en español)

La Memoria de la Tesis recoge la investigación realizada sobre la reactividad de complejos dinucleares de molibdeno con un ligando puente de tipo fosfinideno piramidal $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{L})]$ $[\text{L} = \text{PMe}_3$ (**1a**), PMe_2Ph (**1b**) y $\text{P}(\text{OMe})_3$ (**1c**)]. La mayor parte del trabajo desarrollado versa sobre el complejo **1a**, que destaca por su equilibrio entre manejabilidad y basicidad. Los resultados relativos a su comportamiento químico son muy singulares, pues revelan una elevada nucleofilia que permite la funcionalización del átomo de fósforo con fragmentos de diferente naturaleza química.

La investigación desarrollada comprende la reactividad de estos complejos fosfinideno frente a electrófilos sencillos y moléculas orgánicas insaturadas, como alquenos, alquinos, *p*-benzoquinona, anhídrido maleico, diazoalcanos y azidas. Además, se llevó a cabo el estudio de las reacciones del complejo **1a** y de su precursor $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**II**) con CS_2 y SCNPh , a fin de establecer las diferencias de comportamiento del ligando puente, respectivamente en disposición trigonal plana y piramidal.

Para entender el resultado de las reacciones estudiadas, se llevó a cabo la determinación de la estructura electrónica para el complejo **1a**, mediante cálculos de tipo DFT. Así, en las reacciones del mismo frente a diferentes electrófilos, los efectos estéricos tienen una incidencia significativa, fundamentalmente en los procesos que transcurran bajo un control orbital, y los productos de adición en el átomo de fósforo tienen mayor estabilidad termodinámica. Además, la presencia de densidad electrónica en el átomo metálico del fragmento metaloceno facilita la reorganización y formación de fosfometalaciclos y la síntesis de derivados dicatiónicos. En otras reacciones también se observa la participación del fragmento dicarbonilo. Así, frente a alquinos se generan instantáneamente complejos que contienen un anillo fosfometalaciclopentenona, por la adición de una molécula de alquino al átomo de fósforo y a uno de los carbonilos del fragmento metálico.

Entre las nuevas especies sintetizadas, destaca el compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P:}\kappa^1\text{P}, \eta^5\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)\text{PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**21**), producto de la reacción de **1a** con dos moléculas de anhídrido maleico (AM). Por un lado, en la reacción se produce una dimerización no observada previamente del AM, y por otro, en lo que respecta a la interacción P-C, constituye el primer ejemplo de un fosfinideno-iluro, que se puede describir como un aducto entre un complejo que tiene un ligando fosfinideno y un carbeno fuertemente aceptor. Además, este derivado es singular por presentar una tautomería ceto-enólica al pasar de disolución al estado sólido, acompañada de una fuerte piramidalización del carbono del iluro.

En lo que respecta a las reacciones del compuesto **1a** con azidas orgánicas y diazoderivados, se pone de manifiesto la facilidad del complejo para formar uniones P-N en condiciones experimentales muy suaves. La presencia de diferentes centros activos en los reactivos orgánicos, y sus características estéricas, posibilitan que las condiciones experimentales (temperatura y electrófilo) ejerzan una fuerte influencia de en la naturaleza de



los productos aislados. En la mayoría de las reacciones no se puede aislar ningún producto inicial, pero sí los derivados de protonación o metilación posteriores. Ello permite concluir que los complejos iniciales, que se generan instantáneamente, son de naturaleza zwitteriónica y evolucionan rápidamente a mezclas complejas. Sin embargo, los nuevos ligandos generados se estabilizan tras añadir al bruto de reacción una fuente de H⁺ o de Me⁺.

Por último, el estudio de reactividad de las especies **II** y **1a** con CS₂ y fenilisotiocianato, establece una diferencia de comportamiento entre el ligando ciclopentadienil-fosfinideno plano trigonal y el mismo ligando en disposición piramidal. Mientras que en las reacciones del precursor **II** hay una participación neta del centro metálico del fragmento dicarbonilo, dicho metal es meramente espectador en las correspondientes del complejo **1a**. Los productos de las reacciones de este último, [Mo₂Cp{μ-κ¹P:κ¹S, η⁵-{SC(S)}PC₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**30**) y [Mo₂Cp{μ-κ¹P:κ¹S, η⁵-{SC(NPh)}PC₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**30'**), presentan a su vez dos centros básicos: el átomo de fósforo del ligando puente, que recupera el par de electrones no enlazante, y el átomo de azufre o de nitrógeno no coordinado. Por ello, también se pudo estudiar su reactividad frente a oxígeno, azufre y agentes alquilantes, dando lugar a una gran variedad de compuestos muy singulares, con distintas funcionalizaciones del átomo de fósforo. La estructura electrónica de los derivados de tipo **30**, determinada mediante cálculos de tipo DFT, permite establecer que los resultados de tales reacciones responden a procesos que transcurren bajo control orbital o de carga según la naturaleza del reactivo, sin olvidar el papel determinante de los efectos estéricos.

El trabajo que se presenta aporta por lo tanto resultados muy novedosos sobre la reactividad de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno piramidales coordinados a dos centros metálicos. Además, estos resultados son especialmente relevantes, pues en muchos de los casos representan comportamientos no predecibles y estructuras y funcionalizaciones en el átomo de fósforo singulares. Todo ello establece la necesidad de profundizar en el estudio de especies con este tipo de ligandos, tanto en derivados homo como heterometálicos.

RESUMEN (en Inglés)

This thesis includes a wide study on the reactivity of dimolybdenum complexes having pyramidal phosphinidene bridges [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹, η⁵-PC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂(L)] [L = PMe₃ (**1a**), PMe₂Ph (**1b**) y P(OMe)₃ (**1c**)]. Most of the experimental work is devoted to the chemical activity of the complex **1a**, for its balance between manageability and basicity. Our results concerning its chemical behaviour are very remarkable, as they reveal a high nucleophilicity that allows the functionalization of the phosphorus atom with fragments of very different chemical nature.

This research includes the study of the reactions of these phosphinidene complexes with simple electrophiles and unsaturated organic molecules, such as alkenes, alkynes, p-benzoquinone, maleic anhydride, diazoalkanes and azides. In addition, the study of the reactions of **1a** and its precursor [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹, η⁵-PC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**II**) with CS₂ and SCNPh, was carried out to establish the difference between the behaviour of the bridging ligand in a trigonal planar or pyramidal coordination environment.

In order to explain its chemical behaviour we have analyzed the electronic structure of complex **1a** through DFT calculations. We can conclude that steric effects have a significant incidence in reactions against different electrophiles, mainly in those processes that take place under orbital control, while products resulting from addition at the P atom have greater thermodynamic stability. Moreover, the presence of electron density in the metal atom of the metallocene fragment facilitates the reorganization and formation of phosphametallacycles and the synthesis of dicationic derivatives. In some of these reactions the participation of the dicarbonyl fragment is also observed.

Among the new species synthesized, the compound [Mo₂Cp{μ-κ¹P:κ¹P, η⁵-(C₈H₄O₆)PC₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**21**) stands out as derived from a novel dimerization of maleic anhydride. The resulting carbene is stabilized by coordination of the P atom of the phosphinidene ligand and undergoes keto/enol tautomerization when going from solution to the solid state. This is accompanied by a strong pyramidalization of the ylidic carbon atom.

The reactions of **1a** with organic azides and diazoalkanes reflect its ability to form P-N bonds under very mild experimental conditions. The presence of several active sites in these organic reagents and their steric characteristics determines a strong influence of the experimental



conditions on the nature of the products eventually isolated. In most reactions, no initial product can be isolated, but the subsequent protonation or methylation derivatives can be isolated in a conventional way.

Finally, the reactions of **II** and **1a** with CS₂ and phenylisothiocyanate establish a significant difference between the behaviour of the phosphinidene ligand in the trigonal plane and pyramidal arrangement, respectively. In the reactions of the precursor **II**, there is a participation of the metal atom of the dicarbonyl fragment, but in the reactions of complex **1a** that metal is only a spectator. The products of the reactions of **1a**, [Mo₂Cp{μ-κ¹P:κ¹S, η⁵-{SC(S)}PC₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**30**) and [Mo₂Cp{μ-κ¹P:κ¹S, η⁵-{SC(NPh)}PC₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**30'**), display two nucleophilic centres: the phosphorus atom of the bridging ligand and the non-coordinated sulfur or nitrogen atom. Therefore, its reactivity against oxygen, sulfur and alkylating agents could also be studied. The electronic structure of complexes **30**, determined by DFT calculations, establishes a connection between reactions under orbital or charge control and the nature of the reagents.

In summary, the present work has uncovered unusual reactivity patterns and geometries within the relatively unexplored field of dimolybdenum complexes having a pyramidal phosphinidene bridge. These results establish the need to continue with the study of species with this type of ligands, both in homo and heterometallic environments.

*Estoy buscando una respuesta que lleva el viento
y voy detrás de todas las tormentas por si la encuentro*

El Camino de las Utopías, Extremoduro.

ÍNDICE

ÍNDICE

Lista de abreviaturas empleadas	XI
1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.	3
1.2. LA QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON LIGANDOS FOSFINIDENO.	9
1.2.1. El ligando fosfinideno y sus posibilidades coordinativas.	9
1.2.2. Complejos mononucleares con ligandos fosfinideno.	11
1.2.3. Estructura y enlace de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno.	14
1.2.4. Métodos de síntesis de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno.	16
1.2.4.1. Estrategias de metátesis.	16
1.2.4.2. Desprotonación de ligandos PHR.	19
1.2.4.3. Deshidrohalogenación.	20
1.2.4.4. Eliminación de H ₂ o R-H.	21
1.2.4.5. A partir de otros complejos fosfinideno.	22
1.2.4.6. Otros métodos.	22
1.2.5. Reactividad de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno en disposición piramidal.	24
1.2.5.1. Reacciones con electrófilos sencillos.	25
1.2.5.2. Reacciones con moléculas con enlaces EH (E = H, OH, EtO).	27
1.2.5.3. Reacciones con moléculas orgánicas insaturadas.	28
1.2.5.4. Reacciones de oxidación.	31
1.2.5.5. Adición de fragmentos metálicos.	33
1.2.5.6. Reacciones de termólisis y fotólisis.	35
2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	39

2.1. SÍNTESIS Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL COMPLEJO [Mo ₂ Cp(μ-κ ¹ :κ ¹ , η ⁵ -PC ₅ H ₄)(η ⁶ -HMes*)(CO) ₂ (PMe ₃)] (1a) Y OTROS PRECURSORES.	41
2.1.1. Síntesis de los derivados [Mo ₂ Cp(μ-κ ¹ :κ ¹ , η ⁵ -PC ₅ H ₄)(η ⁶ - HMes*)(CO) ₂ (L)] [L = PMe ₃ (1a), PMe ₂ Ph (1b) y P(OMe) ₃ (1c)].	43
2.1.2. Estructura electrónica del complejo [Mo ₂ Cp(μ-κ ¹ :κ ¹ , η ⁵ - PC ₅ H ₄)(η ⁶ -HMes*)(CO) ₂ (PMe ₃)] (1a)	50
2.2. REACCIONES CON ELECTRÓFILOS SENCILLOS.	53
2.2.1. Reacción del complejo 1a con BH ₃ .	54
2.2.2. Reacciones de las especies de tipo 1 en presencia de H ⁺ y de XR (R= Me, PhCO, MeCO).	60
2.2.2.1. Reacción de protonación del compuesto 1a .	60
2.2.2.2. Reacciones de los complejos de tipo 1 frente a IMe y Cl(O)R.	68
2.2.2.2.1. <i>Reacciones de metilación y protonación de 7 y 7'.</i>	75
2.2.3. Reactividad del complejo 1a con fuentes de azufre.	82
2.2.3.1. Síntesis y metilación del compuesto 11 .	83
2.2.3.2. Reacción de la especie 1a con sulfuro de etileno.	87
2.2.3.2.1. <i>Mecanismo de formación del complejo 13.</i>	75
2.3. REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS DE TIPO 1 FRENTE A ALQUINOS.	95
2.4. REACCIONES DE LA ESPECIE 1a CON OTRAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS INSATURADAS: <i>p</i> -BENZOQUINONA, ANHÍDRIDO MALEICO, DIAZOALCANOS Y AZIDAS.	105
2.4.1. Reacción de 1a con <i>p</i> -benzoquinona.	106
2.4.1.1. Mecanismo de formación de 19 y 20 .	109
2.4.2. Reacción de 1a con anhídrido maleico.	110
2.4.2.1. Síntesis y caracterización estructural de la especie 21 .	112
2.4.2.2. Mecanismo de formación de la especie 21 .	125
2.4.3. Reacciones de 1a con diazoalcanos.	126

2.4.3.1.	Caracterización estructural de los compuestos de tipo 22 y 23 .	129
2.4.3.2.	Mecanismos de formación de los derivados con diazoalcanos.	134
2.4.4.	Reacciones de 1a con azidas orgánicas.	136
2.4.4.1.	Caracterización estructural del complejo 24 .	138
2.4.4.2.	Caracterización estructural de los complejos de tipo 25 .	141
2.4.4.3.	Caracterización estructural de los complejos de tipo 26 y 27 .	146
2.4.4.4.	Mecanismos de formación de los derivados de 1a con azidas.	148
2.5.	REACCIONES CON CS ₂ y SCNPh.	151
2.5.1.	Reacciones del complejo II con CS ₂ y SCNPh.	154
2.5.1.1.	Caracterización estructural del compuesto 28 .	155
2.5.1.2.	Caracterización estructural del compuesto 29 .	158
2.5.1.3.	Mecanismo de formación de los complejos 28 y 29 .	162
2.5.2.	Reacciones del complejo 1a con CS ₂ y SCNPh.	163
2.5.2.1.	Caracterización estructural de las especies de tipo 30 .	164
2.5.2.2.	Mecanismo de formación de las especies de tipo 30 .	173
2.5.2.3.	Reacciones de la especie de tipo 30 con oxígeno y azufre.	173
2.5.2.3.1.	<i>Caracterización estructural de los complejos oxidados 31.</i>	175
2.5.2.3.2.	<i>Caracterización estructural de los derivados 32 y 33.</i>	179
2.5.2.4.	Reacciones de protonación de las especies de tipo 30 .	183
2.5.2.5.	Reacciones de alquilación de la especie 30 .	186
2.5.2.5.1.	<i>Caracterización estructural de los complejos de tipo 35.</i>	187
2.5.2.5.2.	<i>Caracterización estructural de los complejos de tipo 36.</i>	192
2.5.2.5.3.	<i>Caracterización estructural del complejo 37.</i>	195
2.5.2.6.	Reacciones de alquilación de la especie 30' .	198
3.	PARTE EXPERIMENTAL.	205
3.1.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.	207
3.1.1.	Espectroscopia infrarroja.	207
3.1.2.	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.	207
3.1.3.	Análisis elemental.	208
3.1.4.	Difracción de Rayos X.	208
3.1.4.	Estudios teóricos.	208

3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.	210
3.3. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.	212
3.3.1. Síntesis optimizada de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (II).	212
3.3.2. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (1a).	212
3.3.3. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (1b).	213
3.3.4. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (1c) y evolución a $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}]$ (2).	214
3.3.5. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-(BH}_3\text{)PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (3).	215
3.3.6. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-HPC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ [BAr' ₄] (4-BAr' ₄).	216
3.3.7. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-HPC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ [BF ₄] (4-BF ₄).	217
3.3.8. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\text{H})(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-HPC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ [BAr' ₄] ₂ (5-BAr' ₄).	217
3.3.9. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\text{H})(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-HPC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ [BF ₄] ₂ (5-BF ₄).	218
3.3.10. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-MePC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ [BAr' ₄] (6a).	219
3.3.11. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-MePC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ [BAr' ₄] (6b).	220
3.3.12. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ [BAr' ₄] (7).	220
3.3.13. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ [BAr' ₄] (7').	223
3.3.14. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1_{\text{P}}, \eta^5\text{-}\{\text{OC}(\text{Me})\text{P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ [BAr' ₄][BF ₄] (8).	225

- 3.3.15. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{O}},\eta^5\text{-}\{\text{OC}(\text{Ph})\text{P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**8'**). 226
- 3.3.16. Protonación del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**7**). 227
- 3.3.17. Protonación del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**7'**). 228
- 3.3.18. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{S})\text{C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**11**). 229
- 3.3.19. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{SMe})\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**12**). 229
- 3.3.20. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}_2\text{H}_4\text{S}\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2]$ (**13**). 231
- 3.3.21. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1,\eta^5:\kappa^1,\eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{Et})=\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**14a**). 232
- 3.3.22. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1,\eta^5:\kappa^1,\eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{Et})=\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)]$ (**14c**). 233
- 3.3.23. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1,\eta^5:\kappa^1,\eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**15a**). 234
- 3.3.24. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1,\eta^5:\kappa^1,\eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (**15c**). 235
- 3.3.25. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1,\eta^5:\kappa^1,\eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}(p\text{-tolil})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**16a**). 236
- 3.3.26. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1,\eta^5:\kappa^1,\eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}(p\text{-tolil})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (**16c**). 237
- 3.3.27. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1,\eta^5:\kappa^1,\eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**17a**). 238
- 3.3.28. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1,\eta^5:\kappa^1,\eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (**17c**). 239
- 3.3.29. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1,\eta^5:\kappa^1,\eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**18a**). 239
- 3.3.30. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1,\eta^5:\kappa^1,\eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (**18c**). 240
- 3.3.31. Reacción de la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**1a**) con *p*-benzoquinona. 241

- 3.3.32. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**20**). 241
- 3.3.33. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**20'**). 242
- 3.3.34. Reacción de la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**1a**) con anhídrido maleico. 243
- 3.3.35. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{H})\text{NCH}_2\}\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**22**). 244
- 3.3.36. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{H})\text{NCPh}_2\}\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**22'**). 247
- 3.3.37. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{H})\text{NC}(\text{H})\text{CO}_2\text{Et}\}\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**22''**). 248
- 3.3.38. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{Me})\text{NCHCO}_2\text{Et}\}\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**23**). 249
- 3.3.39. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}\{\text{N}_3(\text{Me})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\}\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**24**). 250
- 3.3.40. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1_{\text{P}}, \eta^5:\kappa^2_{\text{N}_3\text{P}}\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PN}(\text{Me})\text{N}=\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**25-A**). 251
- 3.3.41. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1_{\text{P}}, \eta^5:\kappa^2_{\text{N}_3\text{P}}\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PN}(\text{Me})\text{N}=\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**25-B**). 253
- 3.3.42. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-}\{\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{Ph}\}\text{PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**26**). 254
- 3.3.43. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{H})\textit{p}\text{-tolil}\}\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**26'**). 255
- 3.3.44. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{F}\}\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**26''**). 256
- 3.3.45. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_4\text{F}\}\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**27**). 257
- 3.3.46. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{S}}, \eta^5\text{-SC}(\text{S})\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2]$ (**28**). 258
- 3.3.47. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}}, \eta^5\text{-SC}(\text{NPh})\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2]$ (**29**). 259
- 3.3.48. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}}, \eta^5\text{-SC}(\text{S})\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**30**). 260

- 3.3.49. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(NPh)PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**30'**). 262
- 3.3.50. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{O}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-OP(O)(CS}_2\text{)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**31**). 263
- 3.3.51. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{O}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-OP(O)\{C(NPh)S\}C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**31'**). 264
- 3.3.52. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(S)P(S)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**32**). 265
- 3.3.53. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(NPh)P(S)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**32'**). 265
- 3.3.54. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(SMe)P(S)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**33-BAr'**₄). 266
- 3.3.55. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(SMe)P(S)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BPh}_4]$ (**33-BPh**₄). 267
- 3.3.56. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(NHPh)PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**34**). 268
- 3.3.57. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(S)P(Me)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**35-BAr'**₄). 269
- 3.3.58. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(S)P(Me)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BPh}_4]$ **35-BPh**₄. 270
- 3.3.59. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(SMe)PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**36-BAr'**₄). 271
- 3.3.60. Reacción de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(S)PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**30**) con ClCH_2Ph . 272
- 3.3.61. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(SMe)P(Me)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]_2$ (**37**). 273
- 3.3.62. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(NPh)P(Me)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**38**). 274
- 3.3.63. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(NPh)P(CH}_2\text{Cl)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ $[\text{BAr}'_4]$ (**38'**). 275

4. CONCLUSIONES. 277

5. BIBLIOGRAFÍA. 283

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

AM	anhídrido maleico	
Aprox.	Aproximadamente	
Atm	Atmósferas	
Ar	3,5-dimetilfenilo	3,5-Me ₂ C ₆ H ₃
Ar'	3,5-bis(trifluorometil)fenilo	3,5-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂
BTTP	tert-butylimino-tri(pirrolidino)fosforano	C ₁₆ H ₃₃ N ₄ P
Bu	Butilo	C ₄ H ₉
'Bu	<i>tert</i> -Butilo	C(CH ₃) ₃
Ca.	Aproximadamente	
Col.	Colaboradores	
COSY	Correlation Spectroscopy	
Cp	Ciclopentadienilo	C ₅ H ₅
Cp*	Pentametilciclopentadienilo	C ₅ (CH ₃) ₅
Cy	Ciclohexilo	C ₆ H ₁₁
d	distancia	
DBU	1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno	C ₉ H ₁₆ N ₂
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad	
Diglime	Bis(2-metoxietil)éter	C ₆ H ₁₄ O ₃
DMAD	Dimetilacetilendicarboxilato	C ₆ H ₆ O ₄
dppe	bis(difenilfosfino)etano	
Ec.	Ecuación	
E.P.R.	Resonancia de Spin Electrónico	
Et	Etilo	C ₂ H ₅
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence	
I.R.	Infrarrojo	
MCPBA	Ácido meta-cloroperbenzoico	C ₇ H ₅ ClO ₃
MCR	Reacciones multicomponente	
Me	Metilo	CH ₃

Ment	Menthyl	
Mes	Mesitilo	2,4,6-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃
Mes*	Supermesitilo	2,4,6-C ₆ H ₂ ^t Bu ₃
NBO	Natural Bond Orbital	
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy	
Ph	Fenilo	C ₆ H ₅
PNP	N,N'-bis(diphenylphosphine)-2,6-diaminopyridine {2-(^t Pr ₂ P)-4-MeC ₆ H ₃ } ₂ N	
ⁱPr	<i>iso</i> -Propilo	CH(CH ₃) ₂
R.M.N.	Resonancia Magnética Nuclear	
t.a.	temperatura ambiente	
THF	Tetrahidrofurano	C ₄ H ₈ O
Tol	Tolueno	C ₇ H ₈
<i>p</i>-tol	<i>para</i> -tolilo	4-C ₆ H ₄ -CH ₃
Trip	(R)-3,3'-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl hydrogenphosphate	C ₅₀ H ₅₇ O ₄ P
U.V.	Ultravioleta	

En los espectros de infrarrojo

d	débil
f	fuerte
h	hombro
m	media
md	muy débil
mf	muy fuerte
<i>v</i>	frecuencia

En los espectros de resonancia magnética nuclear

δ	desplazamiento químico
d	doblete
da	doblete ancho
dd	doblete de dobletes
ddd	doblete de doblete de dobletes
dc	doblete de cuatripletos
c	cuatriplete
ft	falso triplete
Hz	Hertzio
J	constante de acoplamiento
m	multiplete
ma	multiplete ancho
ppm	partes por millón
s	singulete
sa	singulete ancho
t	triplete

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ORIGEN Y OBJETIVO DEL TRABAJO.

El presente trabajo se enmarca en el área de la química organometálica de los metales de transición y más específicamente en el estudio de los derivados dinucleares con ligandos CO y un ligando fosfinideno puente (μ -PR). La química de los complejos con ligandos fosfinideno constituye un área de investigación muy activa, sobre todo en el caso de las especies mononucleares, fundamentalmente, por su utilidad como intermedios en la preparación de compuestos organofosforados.¹ Este auge también es consecuencia de su similitud con los carbenos ($:\text{CR}_2$) y el enorme interés que éstos suscitan en la síntesis orgánica. Sin embargo, la química de los complejos dinucleares con ligandos fosfinideno puente se encuentra relativamente poco explorada, tanto en los aspectos de síntesis como, por supuesto, en lo relativo a su comportamiento químico.² Como se describe con detalle más adelante (Sección 1.2.1), el átomo de fósforo del ligando fosfinideno, a diferencia del carbono en un ligando carbeno, cuando se une a dos centros metálicos, puede presentar diferentes entornos de coordinación: piramidal o trigonal plano (simétrico o asimétrico) (Figura 1.1).

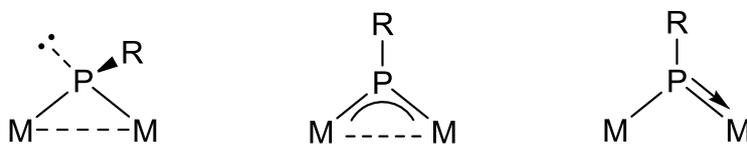


Figura 1.1. Tipos de complejos dinucleares con un ligando (μ -PR).

¹ a) Mathey, F.; Duan Z. *Dalton Trans.* **2016**, 45 1804. b) Aktas, H.; Slootweg, J.C.; Lammertsma, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **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) Lammertsma, K.; Vlaar, M.J.M. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127. h) Mathey, F.; Tran Huy, N.H.; Marinetti, A. *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2938.

² García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 330, 1.

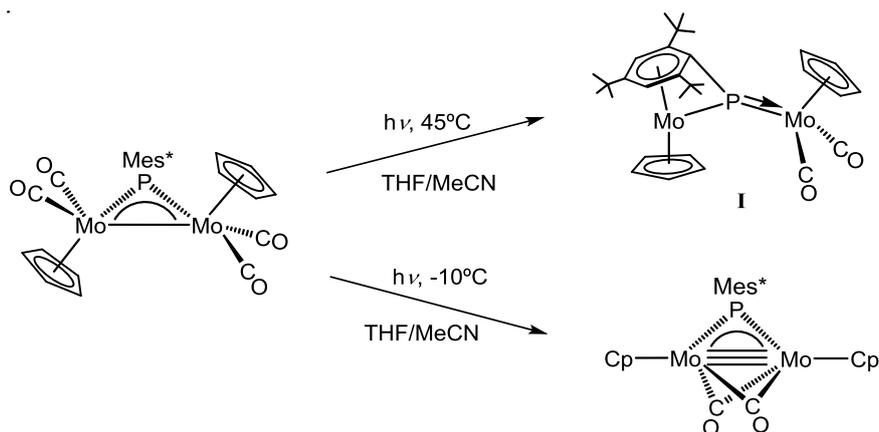
Ambas situaciones son igualmente interesantes y, en este sentido, en nuestro grupo de investigación, en los últimos años, se han desarrollado dos líneas de trabajo. Por un lado, el estudio de la reactividad de especies dinucleares de molibdeno con un ligando μ -PR en disposición trigonal, tanto simétrica como asimétrica.³ Por otro, el estudio de la síntesis y reactividad de complejos dinucleares de hierro con un ligando μ -PR en disposición piramidal.⁴ La visión global de todos los resultados, nos permitió establecer pautas muy diferentes de comportamiento en función de la disposición del ligando y de la naturaleza del grupo R unido al átomo de fósforo. En este contexto, para completar el estudio realizado, y poder analizar la influencia de los metales y del modo de coordinación del ligando puente, era necesario sintetizar y estudiar la reactividad de especies, bien de molibdeno con un ligando fosfinideno piramidal, o

³ a) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304. b) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C.; Riis-Johannessen, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13044. c) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Falvello, L.R.; Soler, T.; Herson, P. *Dalton Trans.* **2004**, 4168. d) Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4857. e) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6230. f) Amor, I.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2007**, *26*, 466. g) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7963. h) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 4384. i) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6383. j) Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10561. k) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 34. l) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2012**, *31*, 2749. m) García, M.E.; García-Vivó, Ruiz, M.A.; Sáez, D. *Organometallics* **2017**, *36*, 1756. n) Suárez, J. “Síntesis y reactividad de complejos dinucleares de molibdeno con ligandos fosfinideno en coordinación trigonal asimétrica” (Tesis Doctoral), Universidad de Oviedo, **2012**.

⁴ a) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5503. b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2008**, *27*, 1037. c) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 5140. d) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 1875. e) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2011**, *30*, 1102. f) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7894. g) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14498. h) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2013**, *32*, 4601.

alternativamente de hierro con un ligando μ -PR trigonal plano. Los resultados previos al inicio de esta Tesis Doctoral indicaban que podría ser más viable encontrar una ruta sintética para las especies de molibdeno.

El punto de partida es el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$, sintetizado anteriormente por Cowley y *col.* en un bajo rendimiento.⁵ Nuestro grupo, sin embargo, aprovechando la metodología de síntesis que había desarrollado previamente para especies dinucleares con ligandos fosforo puente, pudo diseñar un procedimiento de síntesis alternativo bastante sencillo y con un rendimiento cuantitativo.^{3a,3c} La versatilidad de esta especie se refleja ampliamente en los procesos de descarbonilación en condiciones fotoquímicas, que conducen selectivamente a la formación de especies dinucleares de diferente naturaleza, bien sin enlace intermetálico o bien con un enlace triple Mo-Mo (Esquema 1.1).^{3a,3b,3d,3n}

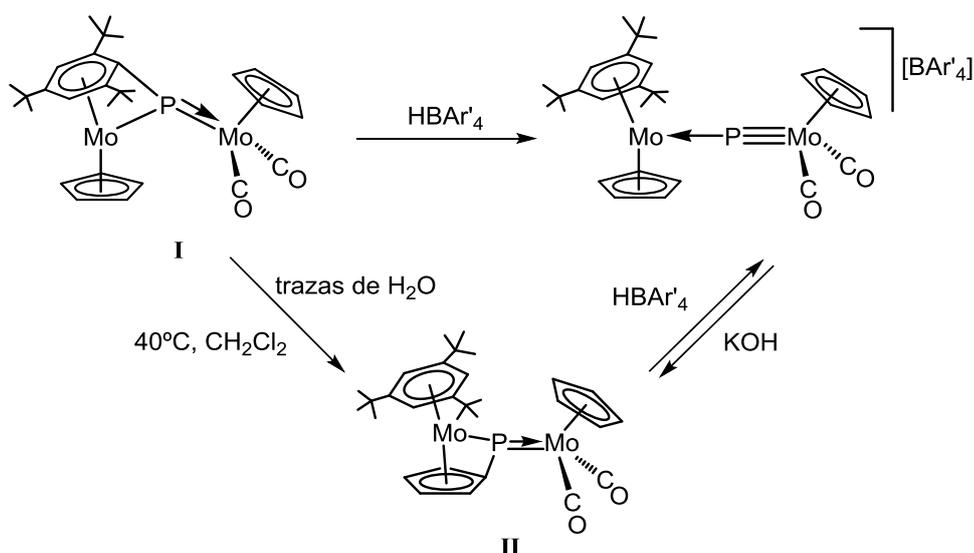


Esquema 1.1. Reacciones fotoquímicas del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$.

El complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**I**) es único. Su singularidad deriva del modo de coordinación del ligando puente arilfosfinideno. La capacidad dadora del átomo de fósforo y el modo de coordinación η^6 del anillo supermesitilo, unido a uno de los centros metálicos, hace que dicho ligando actúe globalmente como dador de $10e^-$. Como muestra el Esquema 1.2,

⁵ Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *Organometallics* **1988**, *7*, 309.

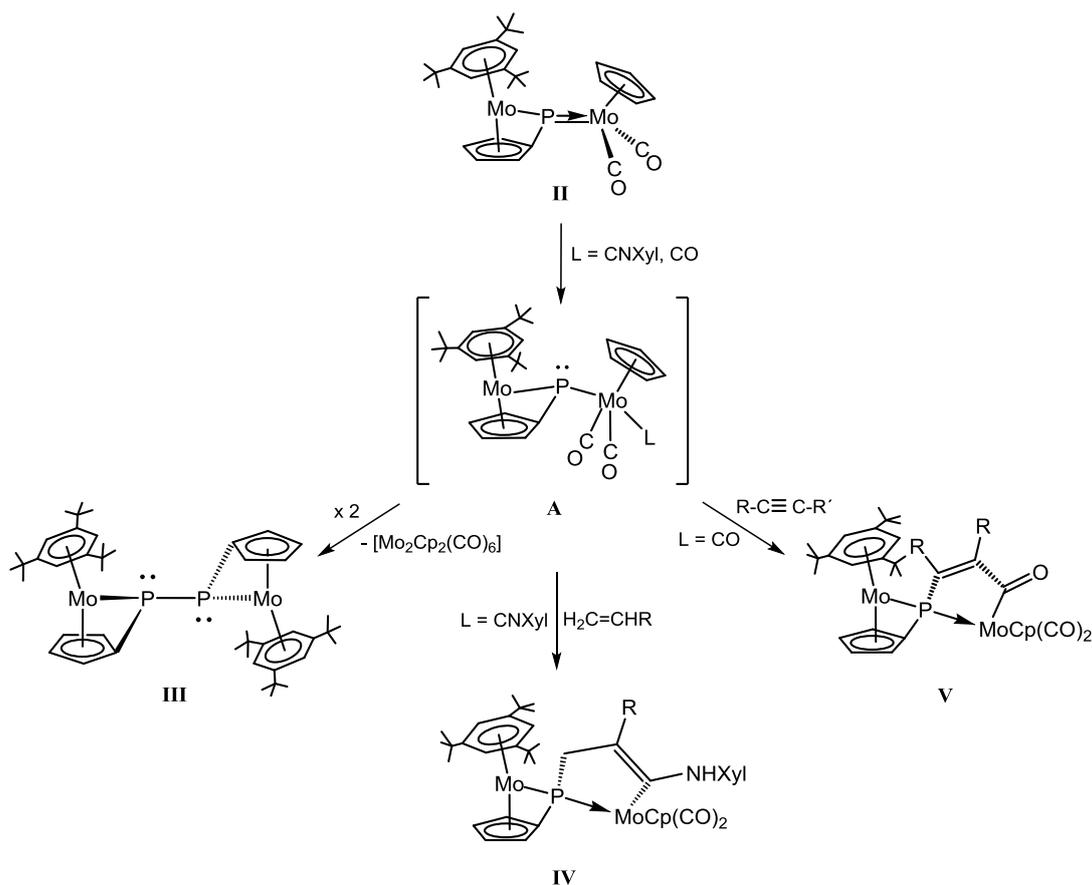
esta especie isomeriza en CH_2Cl_2 ligeramente húmedo, a otro compuesto singular, el derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**II**), en el que el ligando puente actúa como un dador global de $9e^-$.^{3b} Ambos isómeros se protonan instantáneamente con el ácido HBAr'_4 para generar el complejo fosfuro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$.^{3b} Este derivado catiónico, en presencia de bases, como KOH o KH , se desprotona selectivamente en el ligando ciclopentadienilo, para generar el precursor **II**.^{3d}



Esquema 1.2. Isomerización del derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**I**).

Las especies **I** y **II** constituyen dos de los pocos ejemplos, descritos en la literatura científica, de complejos con un ligando fosfinideno, en disposición trigonal plana, coordinado en modo asimétrico. Este tipo de moléculas resultan muy atractivas desde el punto de vista sintético ya que poseen un enlace Mo-P de elevada multiplicidad y previsiblemente muy reactivo. Los estudios recientes, llevados a cabo en nuestro grupo de investigación, ponen de manifiesto que la reactividad de los isómeros **I** y **II** está muy determinada por la diferencia estérica del grupo R unido al átomo de fósforo.^{2,3} Además, la mayoría de las reacciones conducen a nuevos derivados con estructuras y disposiciones coordinativas impredecibles. Así, como muestra el esquema siguiente, la especie **II** reacciona

con alquinos y alquenos en presencia de otros ligandos como CO o CNXyl. Estas reacciones multicomponente (MCR) transcurren a temperatura ambiente, algunas de ellas son instantáneas, y son regio y quimioselectivas.^{3i,3l} Por otro lado, el complejo **II**, en ausencia de alquenos o de alquinos, reacciona instantáneamente con CO para generar el derivado **III**, fruto de la activación del enlace P-Mo y de la simetrización correspondiente.^{3k}

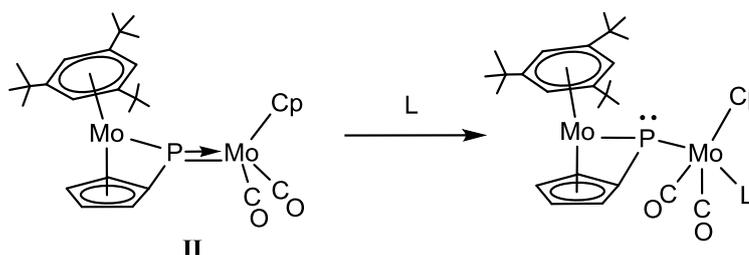


Esquema 1.3. Reacciones de la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**II**) en presencia de CO y en condiciones MCR.

En las reacciones de síntesis de los compuestos **III**, **IV** y **V**, previsiblemente, el primer paso es la adición del ligando, CO o CNXyl, lo que conduce a una especie intermedia **A** en la que el ligando puente adopta una disposición piramidal. Es factible que este intermedio reaccione posteriormente con los alquenos y alquinos, o que, en ausencia de ellos, experimente la escisión

homolítica del enlace Mo-P y un posterior acoplamiento entre los radicales homólogos. Estos precedentes sitúan el inicio del trabajo de investigación desarrollado en la Tesis Doctoral que se discute en esta Memoria y que se planteó con los objetivos siguientes:

- ✓ Sintetizar especies análogas al intermedio **A**, por reacción de la especie **II** con otros ligandos con características menos π -aceptoras que el CO o los CNR (Esquema 1.4).



Esquema 1.4. Formación de especies de dimolibdeno con un ligando fosfinideno piramidal.

- ✓ Estudiar el comportamiento químico de las nuevas especies con el ligando fosfinideno piramidal frente a electrófilos de diferente naturaleza química.

Teniendo en cuenta las características de las especies estudiadas, en las secciones siguientes, se presentan los aspectos básicos y los precedentes que se describen en la literatura científica en relación al comportamiento químico de los complejos con ligandos fosfinideno en disposición piramidal. Ello es imprescindible para una adecuada discusión de los resultados, y permitirá al lector situar el presente trabajo de investigación en el contexto adecuado.

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

1.2.1. El ligando fosfinideno y sus posibilidades coordinativas.

Dentro de la química de los complejos de los metales de transición, el campo de las especies organometálicas con ligandos fosfinideno ha sido objeto de extensas investigaciones en los últimos años, como demuestra el hecho de que en la bibliografía se pueden encontrar numerosos ejemplos de complejos con este tipo de ligando para una gran variedad de metales y en compuestos de naturaleza muy diversa.^{1,2}

La molécula de fosfinideno se puede considerar derivada de la molécula de PRH_2 , a la que se le han sustraído dos átomos de H, con lo cual, los dos electrones que se encuentran en los orbitales $3p$ del átomo de fósforo se pueden disponer generando dos estados electrónicos diferentes: un estado singlete y otro triplete, de más baja energía (Figura 1.2).⁶ Ello establece analogía con los carbenos ($:\text{CR}_2$), lo que ha suscitado un especial interés hacia este tipo de compuestos por parte de la comunidad científica en general.

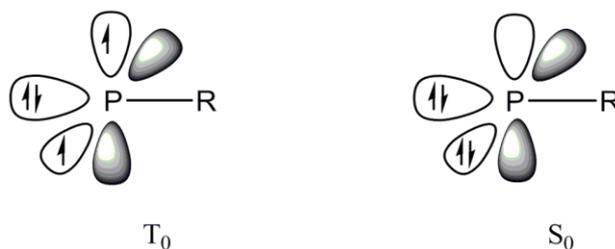


Figura 1.2. Estados electrónicos del ligando fosfinideno.

⁶ Ehlers, A.W.; Lammertsma, K.; Baerends, E.J. *Organometallics* **1998**, 17, 2738.

Estas moléculas son muy difíciles de detectar como especies libres, las referencias bibliográficas al respecto son escasísimas, lo más habitual es encontrar el ligando fosfinideno estabilizado por coordinación a fragmentos metálicos, ya sea como ligando terminal de 2 ó 4 electrones, o en modo de coordinación puente entre dos o más metales. De este modo, el ligando P-R se estabiliza mediante interacciones de tipo σ y de tipo π con orbitales de simetría adecuada de los metales, pudiendo coordinarse desde uno a cuatro fragmentos metálicos.⁷

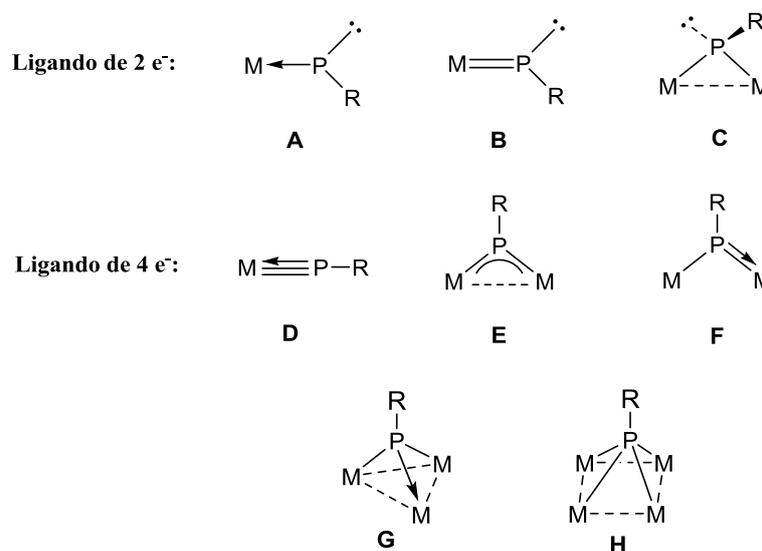


Figura 1.3. Modos de coordinación del ligando fosfinideno.

El ligando fosfinideno cuando se coordina entre dos centros metálicos adopta uno de los modos de coordinación **C**, **E**, y **F** que se recogen en la Figura 1.3. En los dos últimos, el ligando actúa como dador de 4e⁻ y su disposición es trigonal plana, mientras que en la disposición asimétrica de tipo **C**, actúa como dador de 2e⁻ y mantiene un par de electrones no compartidos en el átomo de fósforo. Ello establece comportamientos muy dispares en los complejos dinucleares con un ligando fosfinideno en función de la disposición coordinativa de este.

⁷ Dillon, K.B.; Mathey, F.; Nixon, J.F. "Phosphorus: The Carbon Copy". John Wiley & Sons, New York **1998**, Cap 2.

1.2.2. Complejos mononucleares con ligandos fosfinideno.

La mayor parte de las investigaciones realizadas sobre el comportamiento químico de los ligandos fosfinideno se centra en los complejos con el ligando terminal; por ello, aunque no son las especies objeto de estudio de la presente investigación, es importante hacer mención a los mismos.

El ligando fosfinideno sujeto a este tipo de coordinación puede actuar como dador de 2 ó 4 electrones. Cuando actúa formalmente como dador de 2 electrones (Figura 1.3 modos **A** y **B**) es análogo a un carbeno y se puede comportar como un fosfinideno nucleofílico o electrofílico.

Los complejos con un ligando fosfinideno de características electrofílicas son similares a los carbenos de Fischer, y en ellos, como ilustra la Figura 1.4, la unión M-P se puede describir mediante una interacción de tipo σ , entre un orbital ocupado de simetría sp^2 del átomo de fósforo y un orbital vacío de la simetría adecuada del metal, acompañada de una cierta componente de tipo π , correspondiente a la retrodonación electrónica desde orbitales ocupados del metal a un orbital $3p$ vacío del átomo de fósforo. Así, la mejor forma de representar dicha unión fósforo-metal es mediante un enlace $P \rightarrow M$ de carácter dativo con una ligera contribución de carácter π . Ello determina una polarización del enlace del tipo $P^{\delta+} \rightarrow M^{\delta-}$, con el átomo de fósforo soportando una cierta carga positiva. El dominio de la interacción σ implica la cesión neta de densidad electrónica desde el fósforo al metal, lo que justifica el hecho de que este tipo de fosfinidenos se formen cuando el metal al que están unidos se encuentra en bajo estado de oxidación y presenta en su esfera de coordinación ligandos de tipo π -aceptor.

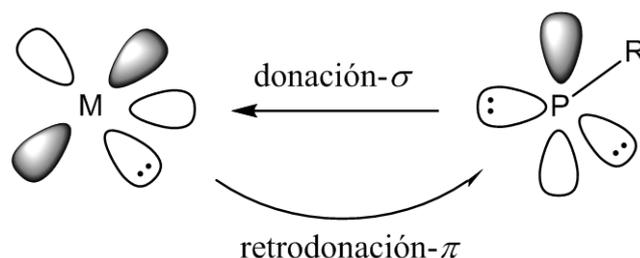
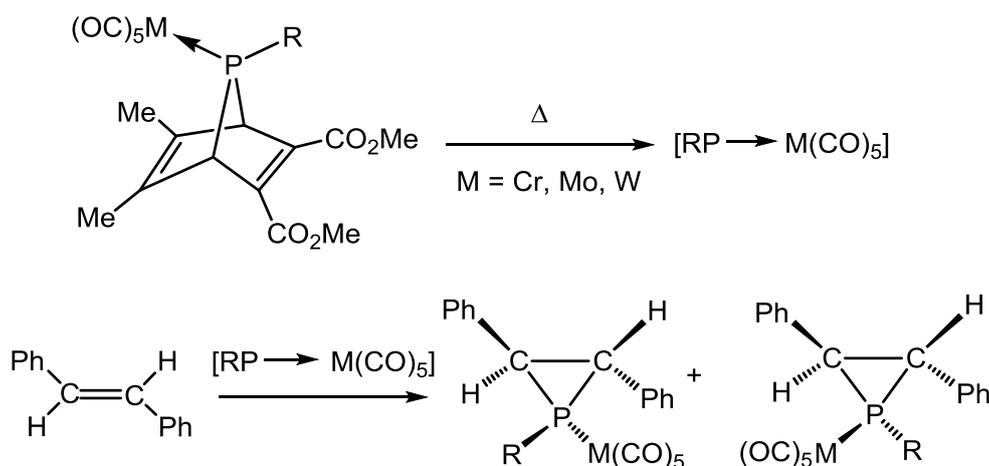


Figura 1.4. Interacción electrónica M-P en un complejo fosfinideno electrofílico.

Los complejos con un ligando fosfinideno terminal de carácter electrofílico son bastante inestables y la mayoría de ellos se generan *in situ* en presencia de reactivos con los que reaccionan rápidamente. Como se ilustra en el esquema siguiente (Esquema 1.5), la olefina presente en el medio de reacción atrapa el fosfinideno generado.⁸



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

Por otro lado, los complejos con un ligando fosfinideno de naturaleza nucleofílica se pueden considerar análogos a los carbenos de Schrock, y en ellos

⁸ a) Marinetti, A.; Mathey, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 667. b) Marinetti, A.; Mathey, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484. c) Marinetti, A.; Mathey, F. *Organometallics* **1984**, *3*, 456. d) Wong, J.; Li, Y.; Hao, Y.; Tian, R.; Mathey, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12891.

la unión M-P puede describirse como la combinación de una interacción de tipo σ , entre un orbital sp^2 semiocupado del átomo de fósforo y un orbital semiocupado de simetría adecuada del metal, y una segunda interacción de tipo π , entre un orbital $3p$ semiocupado del átomo de fósforo y un orbital semiocupado de tipo d del fragmento metálico (Figura 1.5). En estos casos, el fósforo se encuentra formalmente en un estado triplete y la interacción M-P puede describirse como un enlace doble, con mayor carga residual de densidad electrónica en el átomo de fósforo, en comparación con las especies electrofílicas. Esto justifica el hecho de que los ligandos fosfinideno terminales nucleofílicos sean más habituales en los complejos en los que el metal se encuentra en alto estado de oxidación y presenta en su esfera de coordinación otros ligandos con carácter π -dador.

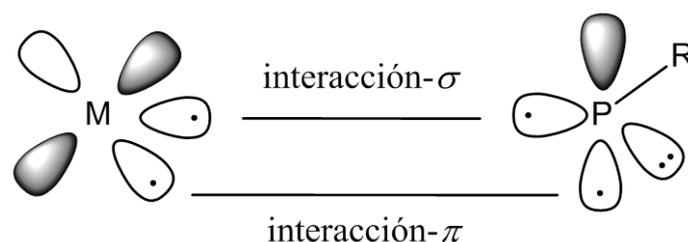


Figura 1.5. Interacción electrónica M-P en un complejo fosfinideno nucleofílico.

Los complejos con ligandos fosfinideno de carácter nucleofílico (Figura 1.6),⁹ en comparación con aquellos de naturaleza electrofílica, son más estables, y, por ello, en la literatura científica se han descrito un mayor número de ejemplos.

⁹ a) Termaten, A.T.; Nijbacker, T.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Organometallics* **2002**, *21*, 3196. b) Termaten, A.T.; Nijbacker, T.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2200.



Figura 1.6. Ejemplos de complejos mononucleares con un ligando fosfinideno nucleofílico.

1.2.3. Estructura y enlace de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno.

En el caso de los complejos con ligandos fosfinideno puente entre dos metales, igual que en el caso de los fosfinidenos terminales, podemos distinguir dos modos de coordinación, que se corresponden con dicho ligando actuando respectivamente como dador de dos (**C** en Figura 1.3) o de cuatro electrones (**E** y **F** en Figura 1.3). En los primeros, el átomo de fósforo, al igual que en las fosfinas, presenta una hibridación sp^3 y el enlace M-P se puede describir como una interacción de tipo σ entre un orbital sp^3 semiocupado del fósforo y un orbital semiocupado de simetría adecuada del metal. Así, se pueden considerar como fosfinas doblemente metaladas, con dos enlaces sencillos P-M y un par de electrones libres en el átomo de fósforo, que no participa en la interacción con los metales. De este modo, es de esperar la geometría piramidal alrededor del mismo (Figura 1.7), como se ha constatado en distintos casos y se muestra en los ejemplos siguientes.^{4a,10}

La presencia de un par de electrones libres en el átomo de fósforo establece cierto paralelismo entre estas especies y una fosfina convencional, y les confiere un comportamiento nucleofílico.

¹⁰ Hirth, U.A.; Malisch, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C16.

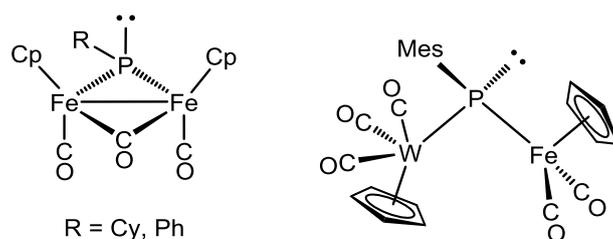


Figura 1.7. Ejemplos de complejos con un ligando (μ -PR) de $2e^-$.

Sin embargo, cuando el ligando fosfinideno actúa como dador de cuatro electrones, el enlace M-P se puede describir como la suma de dos tipos de interacciones. Por un lado dos interacciones de tipo σ entre el átomo de fósforo y cada uno de los dos metales y por otro, la de tipo π , cuya descripción tanto en complejos simétricos (**E**) como asimétricos (**F**) resulta compleja y requiere el uso de distintas formas canónicas en cada caso (Figura 1.8).^{3d,3f} Independientemente de las características del enlace M-P, en los complejos dinucleares con un ligando fosfinideno de cuatro electrones, el átomo de fósforo tiene un entorno de geometría trigonal plana.^{2,11}

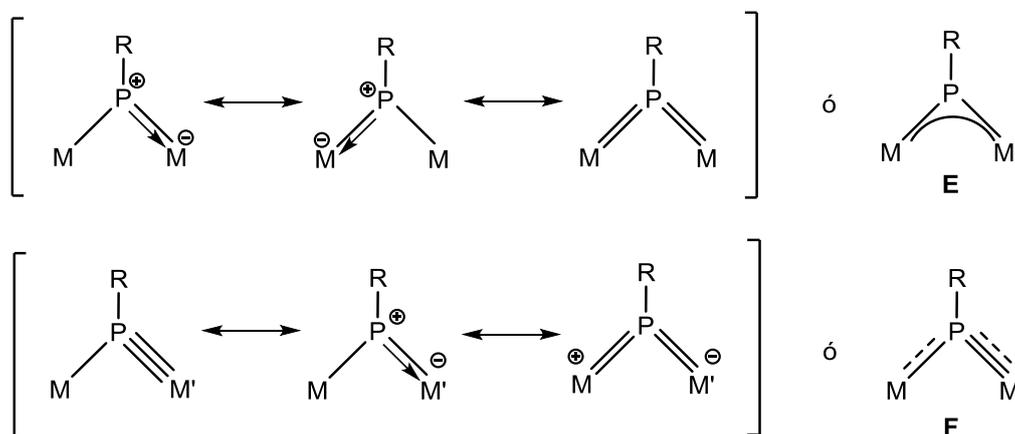


Figura 1.8. Formas canónicas para describir la coordinación de los ligandos (μ_2 -PR) de cuatro electrones en entornos simétricos (**E**) y asimétricos (**F**).

¹¹ a) Huttner, G.; Lang, H. "Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry". Regitz, M.; Scherer, O.J. (Eds.) Georg. Thieme Verlag, Stuttgart **1990**, pág. 48. b) Huttner, G.; Evertz, K. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406.

En la literatura científica encontramos diferentes ejemplos de complejos dinucleares con un ligando fosfinideno trigonal coordinado en modo simétrico o asimétrico entre los dos centros metálicos.²

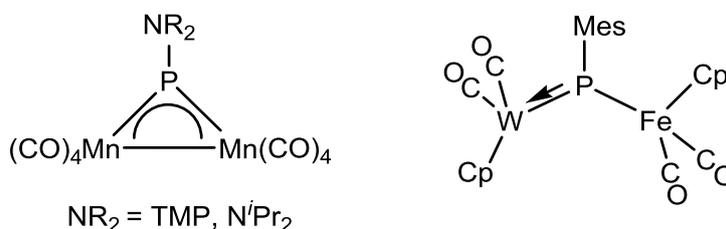


Figura 1.9. Complejos dinucleares con un ligando fosfinideno trigonal.^{10,12}

Las especies dimetálicas en las que el ligando fosfinideno se coordina asimétricamente a los dos metales son más escasas que cuando lo hace de forma simétrica, lo que ha contribuido a que su reactividad, a pesar del atractivo que representa la presencia de un enlace M-P de elevada multiplicidad, no haya sido muy explorada.²

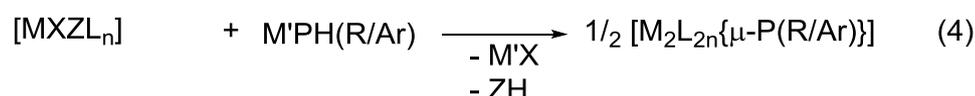
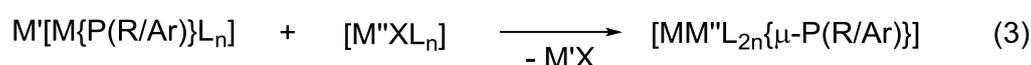
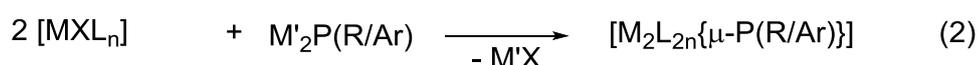
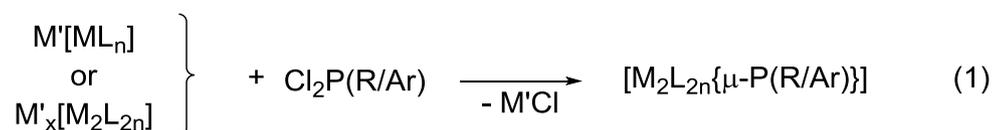
1.2.4. Métodos de síntesis de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno.

1.2.4.1. Estrategias de metátesis.

Sin lugar a duda, el método más general de acceder a complejos dinucleares con ligandos μ -PR se basa en estrategias de metátesis. Esta metodología se puede abordar al menos de tres formas diferentes (Esquema 1.6): (1) reacción de un complejo metálico con la dihalogenofosfina apropiada (típicamente diclorofosfina), (2) reacción de un halogenocomplejo con una metalafosfina y (3) reacción entre un complejo fosfinideno mononuclear aniónico

¹² Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2005**, 4441.

y un halogenoderivado metálico. Se conocen ejemplos de estos tres métodos, al igual que de algunas variantes en las que el paso de metátesis es seguido por reacciones adicionales (reagrupamientos o eliminaciones), que finalmente generan el complejo fosfinideno (4).¹³

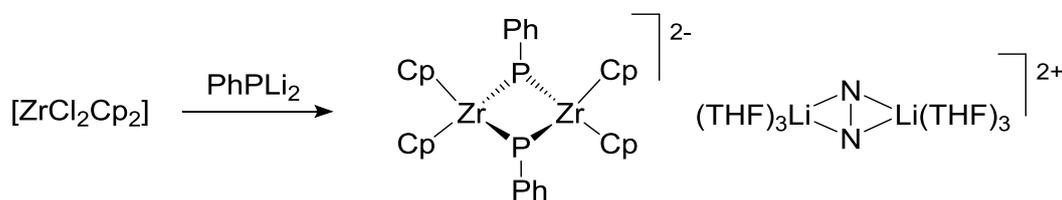


Esquema 1.6. Síntesis de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno mediante metátesis.

La síntesis de este tipo de especies, que se representa en la ecuación (1) del esquema anterior, es conceptualmente una de las rutas más sencillas. En la práctica, esta metodología ha sido ampliamente utilizada para la preparación de diferentes complejos homonucleares, como los sintetizados en el grupo de Cowley.⁵ Sin embargo, esta ruta no es adecuada para la preparación de este tipo de complejos con algunos metales de transición, principalmente debido a las dificultades para preparar los complejos aniónicos precursores. Por ello, la vía que representa la ecuación (2), por reacción de fosfinas litiadas con los correspondientes halogenocomplejos, es una buena alternativa. Así, Stephan y

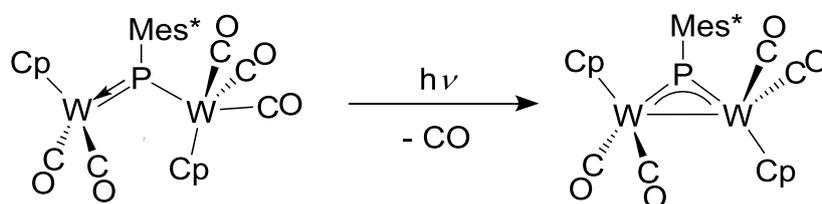
¹³ a) Lv, Y.; Kefalidis, C.E.; Zhou, J.; Maron, L.; Leng, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14784. b) Wicker, B.F.; Scott, J.; Andino, J.G.; Gao, X.; Park, H.; Pink, M.; Mindiola, D.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 369.

col. utilizan con éxito la reacción de $\text{Li}_2[\text{PR}]$ con $[\text{ZrCl}_2\text{Cp}_2]$ para la síntesis de complejos dinucleares paramagnéticos con ligandos fosfinideno (Esquema 1.7).¹⁴



Esquema 1.7.

El método de síntesis, que genéricamente representa la ecuación (3) (Esquema 1.6), tiene una limitación implícita en la dificultad para preparar complejos aniónicos con suficiente estabilidad. De hecho, sólo ha sido utilizado por el grupo de Malisch,¹⁵ en sus estudios de las reacciones del anión $[\text{WCp}(\text{PMes}^*)(\text{CO})_2]^-$ (preparado *in situ*) frente a diferentes halogenocomplejos, como $[\text{WBrCp}(\text{CO})_3]$ o $[\text{FeCpI}(\text{CO})_2]$. El resultado de las mismas, es la formación selectiva de los complejos dinucleares correspondientes con un ligando fosfinideno coordinado de modo asimétrico. Estos complejos pierden fácilmente CO, en condiciones fotoquímicas, y son precursores de los derivados con enlace metal-metal, y el ligando $\mu\text{-PR}$ coordinado en modo simétrico (Esquema 1.8).¹⁵



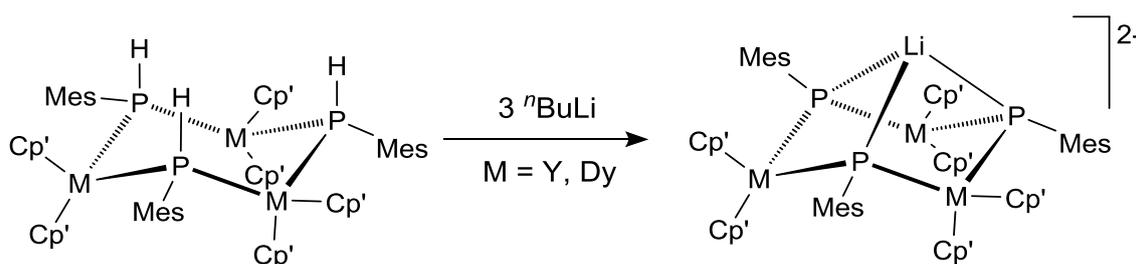
Esquema 1.8.

¹⁴ a) Ho, J.; Drake, R.J.; Stephan, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3792. b) Ho, J.; Hou, Z.; Drake, R.J.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1993**, *12*, 3145.

¹⁵ Schmitt, R. “*P-H functionalized phosphonium tungsten complexes: Exchange reactions at the phosphorus and cycloadditions with heteroallenes*” (Ph.D thesis), Julius Maximilian University of Würzburg, **2005**.

1.2.4.2. Desprotonación de ligandos PHR.

Una de las estrategias más utilizada para obtener complejos con ligandos fosfinideno puente piramidales, es la desprotonación de precursores con ligandos fosfuro del tipo (μ -PRH). Ello reduce en una unidad la carga positiva del precursor y genera un par de electrones libres en el átomo de fósforo, y en consecuencia el entorno de éste es piramidal. Sin embargo, la mayoría de los ejemplos descritos implican la desprotonación de complejos neutros, lo que conduce a derivados aniónicos, en general poco estables y difíciles de aislar. Uno de los pocos ejemplos de este tipo de compuestos que han sido caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X, son las especies sintetizadas por Layfield y colaboradores (Esquema 1.9).¹⁶

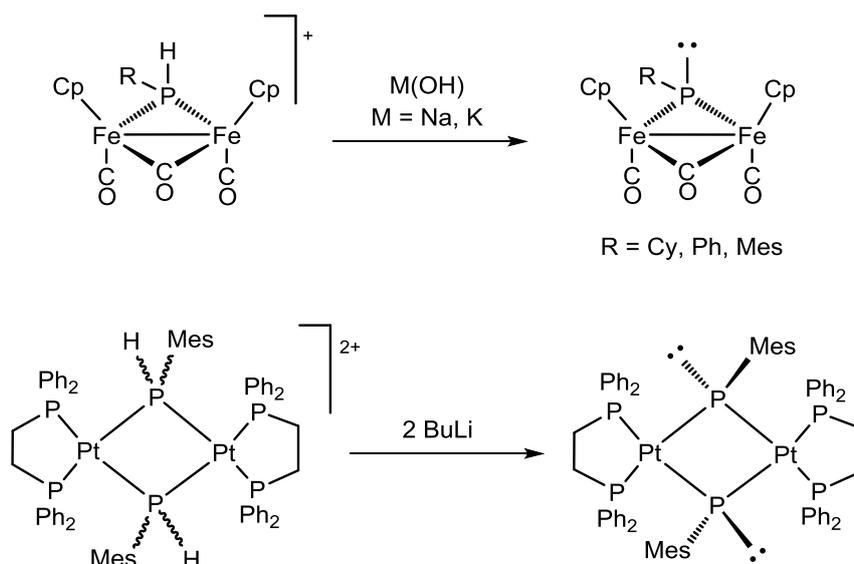


Esquema 1.9. Síntesis de complejos con ligandos fosfinideno piramidales por desprotonación de complejos neutros con ligandos (μ -PRH).

Por su parte, la desprotonación de complejos catiónicos suele generar complejos más estables, como los que se muestran en el Esquema 1.10.^{4a,4d,4e,17}

¹⁶ Pugh, T.; Tuna, F.; Ungur, L.; Collison, D.; McInnes, E.J.L.; Chibotaru, L.F.; Layfield, R.A. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7492.

¹⁷ Kourkine, I.V.; Glueck, D.S. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5160.



Esquema 1.10. Síntesis de complejos con ligandos fosfinideno piramidales a partir de complejos fosfuro (μ -PRH) catiónicos.

1.2.4.3. Deshidrohalogenación.

La doble deshidrohalogenación inducida por bases es un método muy eficaz para preparar complejos mononucleares con ligandos fosfinideno. En el grupo del Prof. Lammertsma se han sintetizado derivados dinucleares con ligandos μ -PR (Figura 1.10). Para ello, utilizan los precursores mononucleares de iridio $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*(\text{PH}_2\text{Ar})]$ (Ar = Mes, Mes*) y, como base necesaria en el proceso de deshidrohalogenación, el BTPP (tert-butilimino-tri(pirrolidin)fosforano).¹⁸

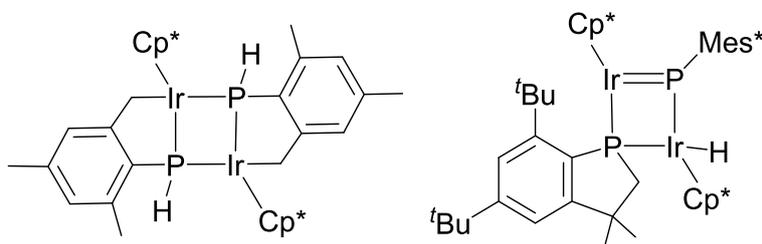
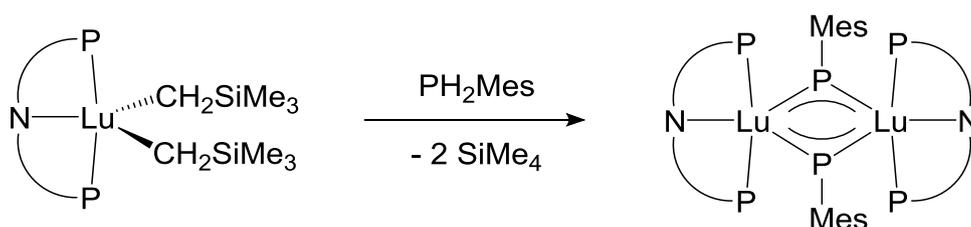


Figura 1.10.

¹⁸ Termaten, A.T.; Nijbacker, T.; Ehlers, A.W.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; McKee, M.L.; Lammertsma, K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4063.

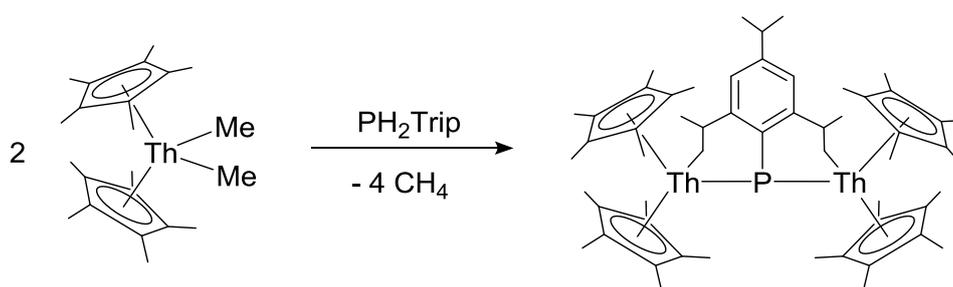
1.2.4.4. Eliminación de H₂ o R-H.

Otra ruta sintética de especies dinucleares requiere precursores alquilo o hidruro adecuados y fosfinas primarias. Como muestra el Esquema 1.11, en la reacción del complejo de lutecio [Lu(CH₂SiMe₃)₂(PNP)] [PNP = {2-(ⁱPr₂P)-4-MeC₆H₃}₂N] con PH₂Mes, se genera, en un rendimiento del 52%, el primer complejo dinuclear de un elemento lantánido con un ligando fosfinideno.¹⁹



Esquema 1.11.

Recientemente, el uso de esta metodología se extendió también a la síntesis de especies dinucleares de torio con ligandos fosfinideno. Así, el complejo [ThCp*₂Me₂] reacciona con PH₂Trip (Trip = 2,4,6-ⁱPr₃C₆H₂), para generar, dependiendo de las condiciones de reacción, el complejo [ThCp*₂(PHTrip)₂], con un ligando fosfuro terminal o un complejo con un ligando fosfinideno (Esquema 1.12).²⁰



Esquema 1.12.

¹⁹ Masuda, J.D.; Jantunen, K.C.; Ozerov, O.V.; Noonan, K.J.T.; Gates, D.P.; Scott, B.L.; Kiplinger, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2408.

²⁰ Behrle, A.C.; Castro, L.; Maron, L.; Walensky, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *133*, 14846.

1.2.4.5. A partir de otros complejos fosfinideno.

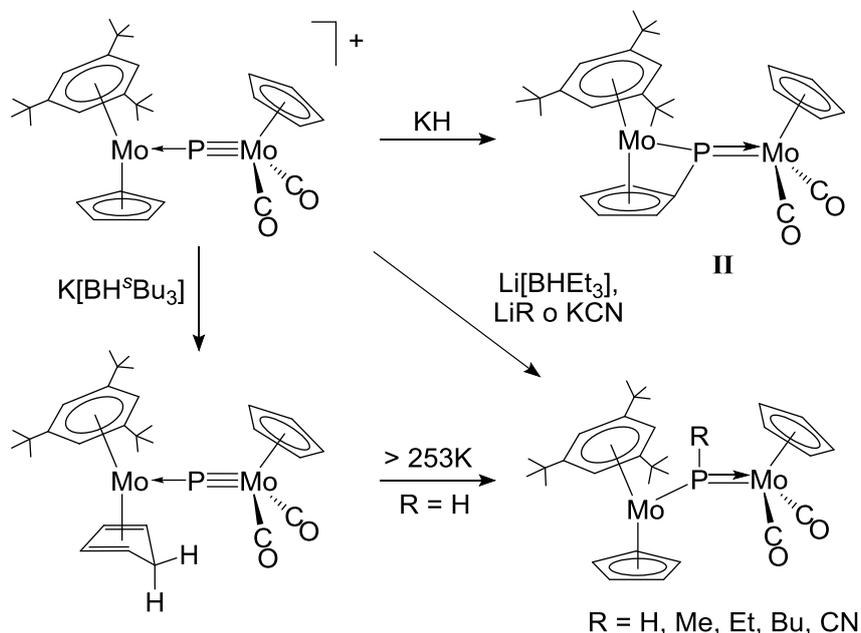
Los complejos con ligandos fosfinideno también pueden ser fuente de nuevos derivados, aunque esta estrategia se ha utilizado en un número limitado de casos. Se pueden diferenciar dos tipos de procesos: los que implican una transferencia del grupo fosfinideno y aquellos en los que el compuesto de partida se modifica de alguna manera para generar un nuevo complejo dinuclear. En nuestro grupo de investigación se desarrolló una ruta sintética cuantitativa de la especie saturada $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$,^{3a} lo que permitió abordar un estudio sistemático de su comportamiento químico y utilizarla como precursora de otros derivados fosfinideno. En particular, la fotólisis de este compuesto, dependiendo de las condiciones experimentales (longitud de onda, disolvente, temperatura y tiempo de reacción), conduce a especies dinucleares de diferente naturaleza (véase Esquema 1.1 del apartado Origen y Objetivos del Trabajo). Algunas de las cuales, como los derivados $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$ y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**I**), son precursores, a su vez, de otros complejos en los que se mantiene el ligando $\mu\text{-PMes}^*$ o se transforma en otro $\mu\text{-PR}$, tras uno o varios pasos.³

1.2.4.6. Otros métodos.

Los complejos con dihalogenofosfinas son susceptibles de reducirse fácilmente para generar especies dinucleares con ligandos fosfinideno. Un ejemplo lo constituyen los complejos $[\text{M}(\text{PBr}_2\text{Ment})(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; Ment = menthyl) que reaccionan con magnesio para formar los derivados $[\text{M}_2\{\mu\text{-P}(\text{Ment})\}(\text{CO})_{10}]$, que poseen un ligando fosfinideno con un entorno de coordinación trigonal plano.²¹

²¹ Hinke, A.M.; Hinke, A.; Kuchen, W.; Hönle, W.; Naturforsch, Z.; B: Chem. Sci. 1986, 41, 629.

Las especies que contienen átomos desnudos de fósforo, también pueden ser precursoras de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno.²² Así, la reacción del compuesto $[\text{Re}_4\text{Cp}^*_4(\mu_4\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1\text{-P}_2)(\text{CO})_8]$ con una solución acuosa de HCl conduce a un complejo hidroxifosfinideno.²³ En este sentido, destacan las aportaciones de nuestro grupo de investigación, que se muestran en el Esquema 1.13. Como se observa, utilizando como especie de partida el catión $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]^+$ y diferentes fuentes de iones hidruro o agentes alquilantes, se obtienen diferentes complejos con ligandos $(\mu\text{-PR})$ con el átomo de fósforo en un entorno trigonal plano.^{3f,3m}



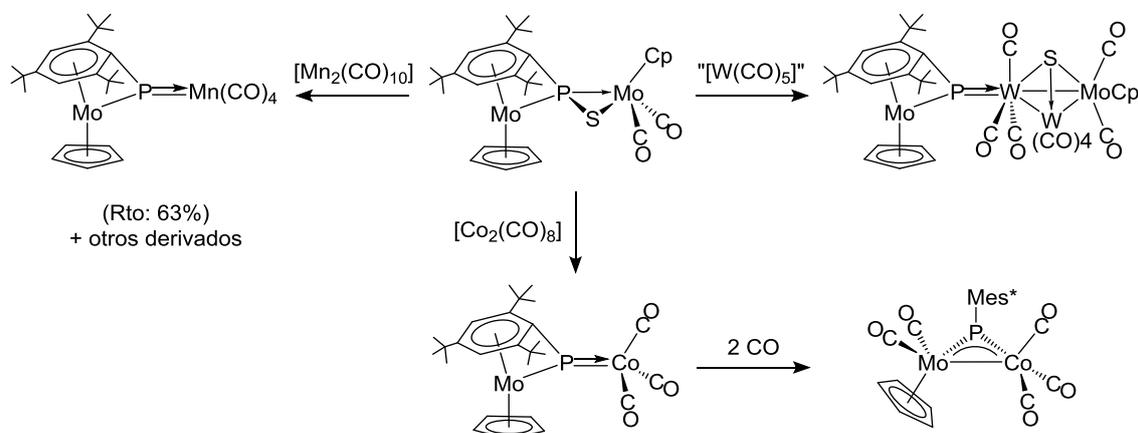
Esquema 1.13.

En nuestro laboratorio, también se ha estudiado la reactividad de los complejos con ligandos tiofosfinideno, encontrando una vía de síntesis de derivados heterometálicos con ligandos $(\mu_2\text{-PR})$. Como recoge el Esquema 1.14, el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_2]$ reacciona con derivados carbonílicos de metales de transición para formar nuevas especies

²² Di Vaira, M.; Stoppioni, P.; Peruzzini, M. *Polyhedron* **1987**, 6, 351.

²³ Ehses, M.; Schmitt, G.; Wolmershäuser, G.; Scherer, O.J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 382.

heterometálicas de diferente nuclearidad, en las que el átomo de fósforo presenta un entorno plano trigonal. Estos nuevos compuestos son, formalmente, el resultado de procesos de transmetalación del grupo PR.^{3j,24}



Esquema 1.14.

Considerando que el trabajo desarrollado en la Tesis Doctoral que recoge esta Memoria, está centrado en la reactividad de especies con un ligando fosfinideno piramidal, a continuación, se presentan los precedentes bibliográficos de la reactividad de este tipo de complejos.

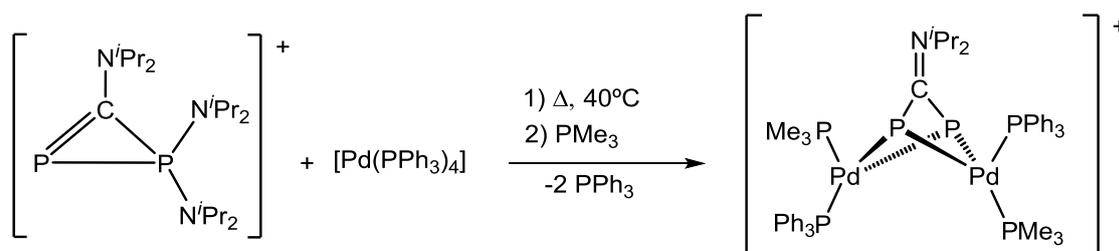
1.2.5. Reactividad de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno en disposición piramidal.

En 1978 Schmid y col. sintetizan la primera especie con un ligando fosfinideno piramidal, $[\text{Co}_2(\mu\text{-PPh})(\text{CO})_8]$. La reacción ocurre a baja temperatura, entre dos equivalentes de tetracarbonilcobaltato de sodio y diclorofenilfosfina.²⁵ La estructura del derivado de cobalto consta de dos fragmentos metálicos de 17 electrones unidos por un ligando puente $\mu\text{-PPh}$. Sin

²⁴ Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1937.

²⁵ Burt, J.C.; Schmid, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1385.

embargo, los primeros datos estructurales en estado sólido de una especie con este tipo de ligando se publican en 1996, y corresponden a la especie catiónica de paladio que se genera en la reacción de un difosfaciclopropeno con el complejo $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (Esquema 1.15). En dicha especie, el grupo iminio fuerza la disposición piramidal alrededor de los átomos de fósforo.²⁶



Esquema 1.15.

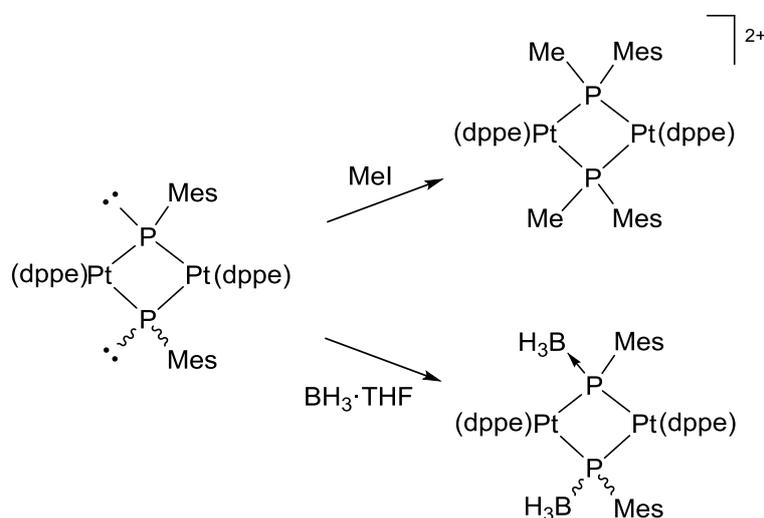
Como se discute en las secciones siguientes, el comportamiento químico de este tipo de complejos está dominado por la presencia de un par de electrones libres en el átomo de fósforo que le confieren una alta nucleofilia. El resultado de las reacciones es muy amplio, desde la adición de electrófilos sencillos en el átomo de P, a reordenamientos o acoplamientos más complejos. Así, la naturaleza de los productos es, en muchos casos, impredecible, y hace que el estudio de este tipo de especies adquiera un gran interés, tanto desde el punto de vista sintético como del estudio estructural de sus derivados.

1.2.5.1. Reacciones con electrófilos sencillos.

Las reacciones de protonación y metilación del complejo dianiónico $[\text{Zr}_2\text{Cp}_4(\mu\text{-PPh})_2]^{2-}$ conducen a los derivados aniónicos con el correspondiente ligando fosfuro puente: $[\text{Zr}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PRPh})(\mu\text{-PPh})]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$).¹⁴ La naturaleza paramagnética de estos compuestos, con dos centros Zr(III) y sin enlace Zr-Zr, se confirmó mediante un estudio de EPR (Resonancia de spin electrónico).

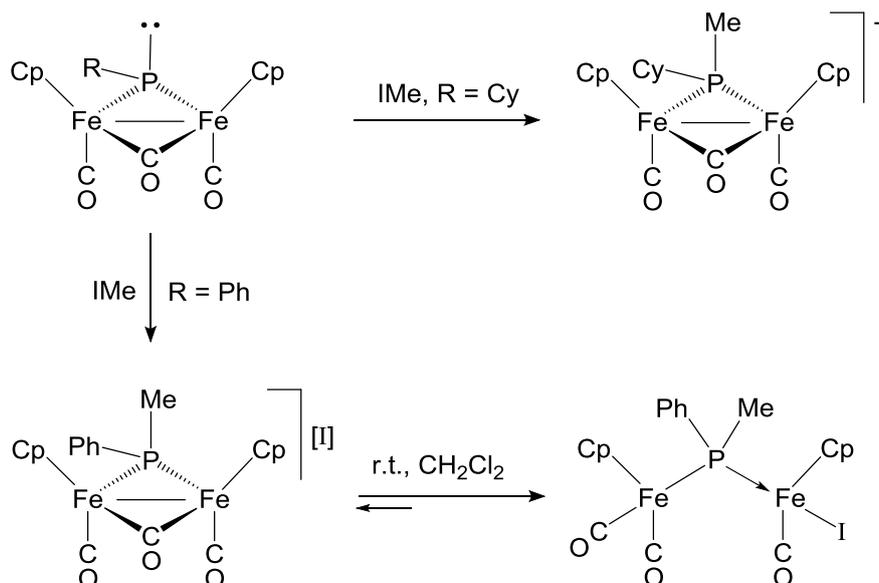
²⁶ Canac, Y.; Baccero, A.; Gornitzka, H.; Stalke, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2677.

Del mismo modo, la especie dinuclear de platino, que se muestra en el Esquema 1.16, reacciona con un exceso de IMe para formar un dicatión, mientras que la adición de $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ en exceso conduce a un aducto de borano.¹⁸



Esquema 1.16.

En nuestro grupo de investigación, se ha realizado un amplio estudio de la reactividad de las especies dinucleares de hierro que poseen un ligando fosfinideno piramidal.⁴ Estos complejos son suficientemente nucleofílicos y reaccionan con IMe en condiciones suaves (temperatura ambiente o inferior), dando lugar a los derivados fosfuro correspondientes (Esquema 1.17). Sin embargo, los aspectos estéricos y electrónicos asociados al grupo Ph, más pequeño y menos dador que el Cy, determinan que el complejo catiónico, a temperatura superior a 273 K, evolucione a un compuesto neutro. Este último es el resultado de la coordinación del contraión Γ^- y la escisión del enlace intermetálico.

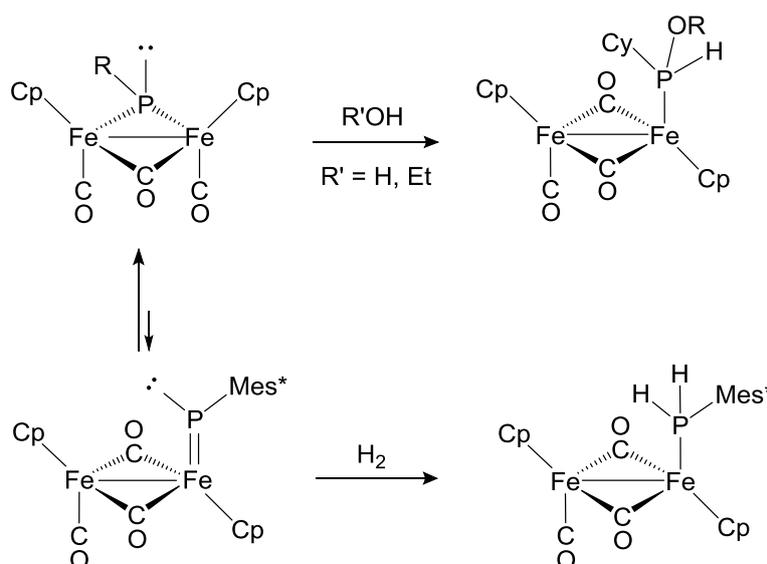


Esquema 1.17. Metilación de especies dinucleares de hierro con un ligando fosfinideno piramidal.

1.2.5.2. Reacciones con moléculas con enlaces EH (E = H, OH, EtO).

Existen pocos ejemplos de este tipo de reactividad, sin duda el más notable corresponde a la reacción del complejo $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ con H_2 en condiciones suaves, que conduce a la formación, como producto principal, de la especie correspondiente con un ligando fosfina (Esquema 1.18). Esta reacción constituye el primer ejemplo de activación suave de H_2 promovido por un ligando fósforo dador. Los cálculos DFT permiten proponer un isómero del sustrato precursor, que posee un ligando fosfinideno terminal, como artífice de la activación de la molécula de H_2 . La presencia de este isómero, no detectado por RMN, se ve favorecida por la demanda estérica del grupo Mes^* . Sin embargo, el complejo $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ reacciona lentamente con H_2O o EtOH para generar los derivados correspondientes, fruto de la activación H-O, un comportamiento no observado para el complejo con el ligando PMes^* (Esquema 1.18).²⁷

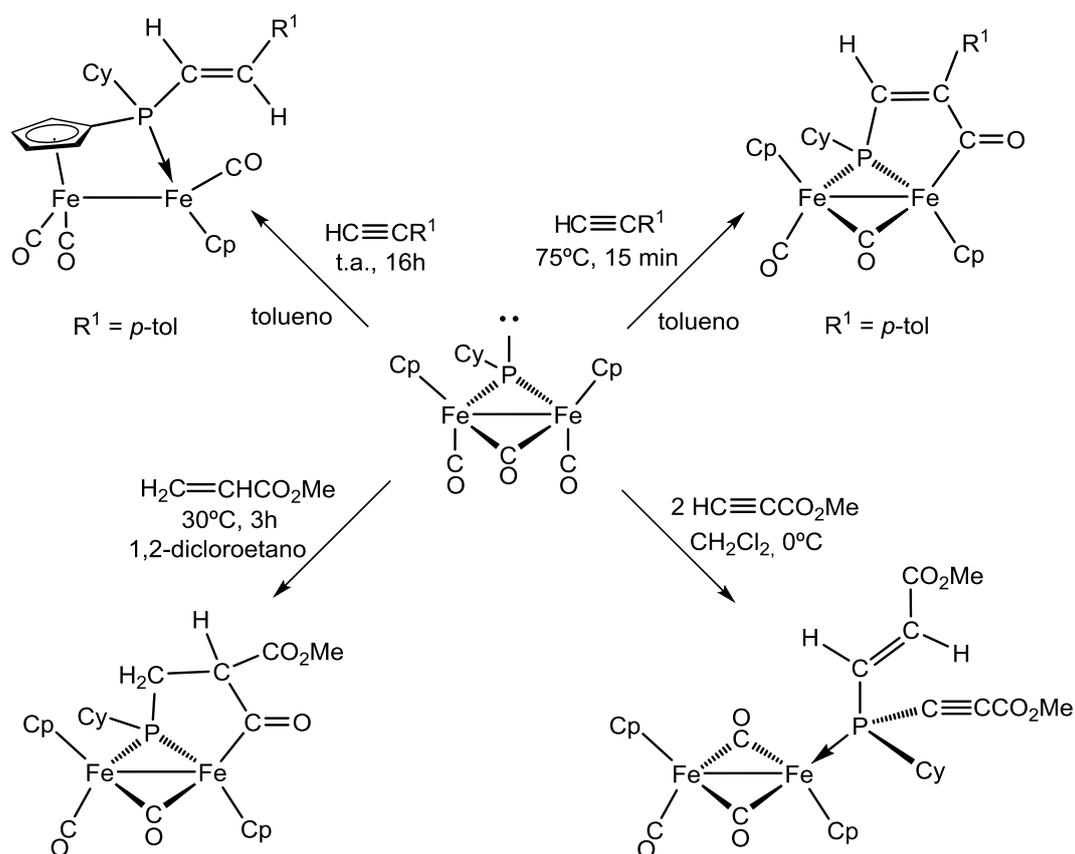
²⁷ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3698.



Esquema 1.18.

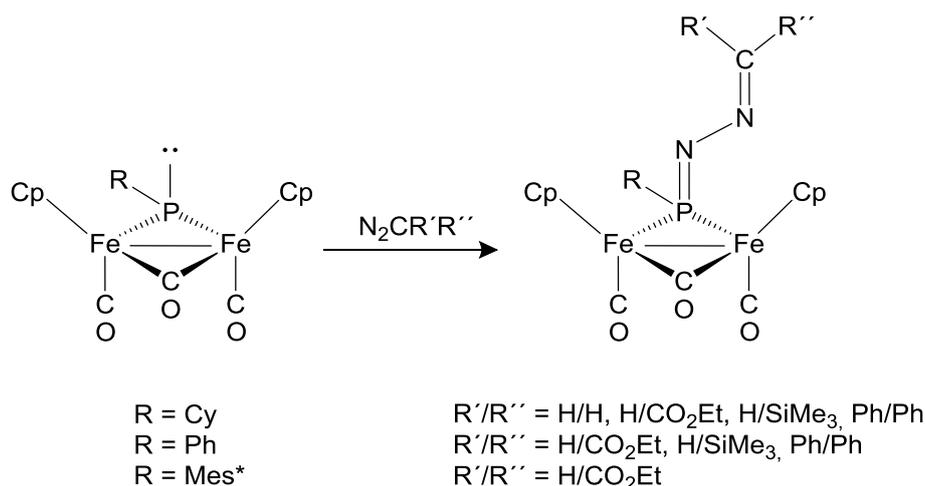
1.2.5.3. Reacciones con moléculas orgánicas insaturadas.

Las moléculas orgánicas insaturadas, que contienen enlaces múltiples C-C y N-N, se comportan como electrófilos y reaccionan con complejos dinucleares con ligandos fosfinideno piramidales. El primer estudio de este tipo de reacciones, frente a olefinas y alquinos, se realizó en nuestro grupo de investigación (Esquema 1.19).^{4a,4b,4h} Como se observa, el producto de la reacción depende de las condiciones experimentales y de la naturaleza de la molécula orgánica.



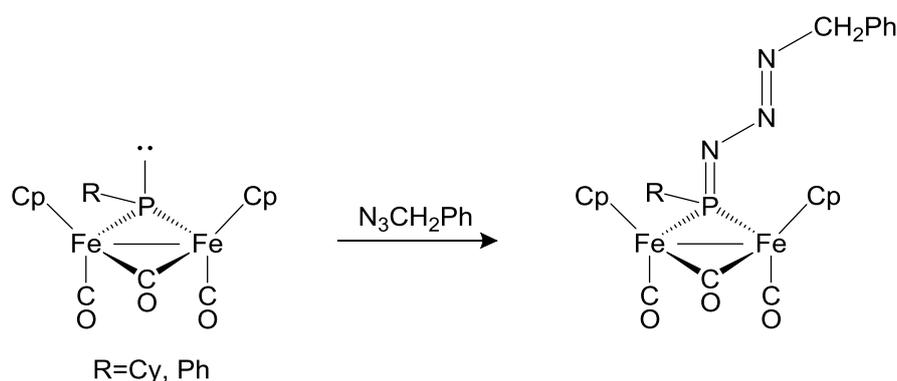
Esquema 1.19. Reactividad de un complejo de hierro con un ligando fosfinideno piramidal frente a alquenos y alquinos.

Los complejos $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{Cy}, \text{Ph}, \text{Mes}^*$) también reaccionan con diferentes diazoderivados (Esquema 1.20).^{4c,4h} Las reacciones son selectivas y los productos, con el ligando fosfadiazadieno, se obtienen con rendimientos cuantitativos, y son el fruto del ataque nucleofílico del átomo de fósforo sobre el nitrógeno terminal del diazocompuesto.



Esquema 1.20. Reactividad de los complejos $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ frente a diazoalcanos.

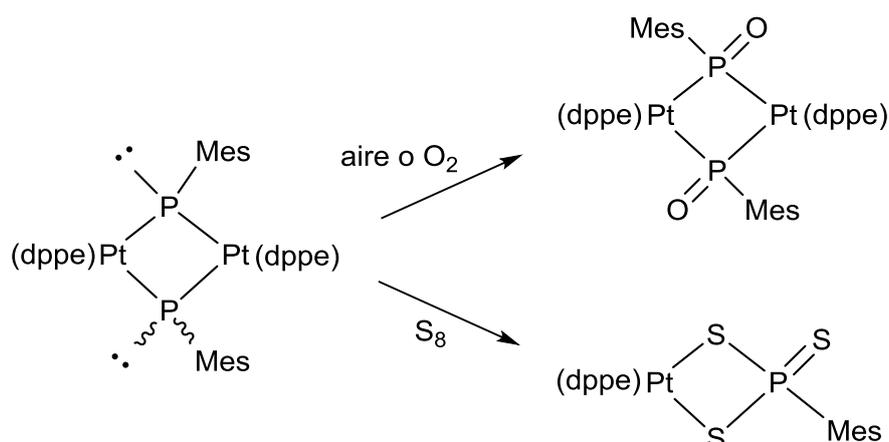
De modo similar, las reacciones de estos derivados de hierro con azidas orgánicas generan productos con un ligando fosfotriazadieno (Esquema 1.21). Así, al añadir benzilacida se forman los primeros ejemplos descritos en la literatura científica de complejos con un ligando de esas características. Estas especies son térmicamente inestables, y a temperaturas superiores a 268 K pierden N_2 y evolucionan al correspondiente derivado iminofosfuro $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-P}(\text{NCH}_2\text{Ph})\text{Cy}\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$.^{4g}



Esquema 1.21. Reactividad de los complejos $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ frente a benzilacida.

1.2.5.4. Reacciones de oxidación.

Los elementos del grupo 16 son electrófilos sencillos que reaccionan rápidamente con los ligandos fosfinideno piramidales. En estas reacciones, el átomo de P del grupo fosfinideno, experimenta una oxidación formal de P(I) a P(III). Así, como muestra el Esquema 1.22, el complejo dinuclear de platino con dos ligandos fosfinideno piramidales, reacciona con O₂ o aire para formar el producto esperado bisoxofosfinideno.¹⁸ Sin embargo, la reacción con azufre es muy rápida, y los autores proponen, como paso inicial, la formación de una especie dinuclear análoga al derivado con oxígeno, que en presencia de exceso de azufre conduce a la escisión de los enlaces Pt-P y la formación de dos equivalentes de un complejo tritiofosforano mononuclear.

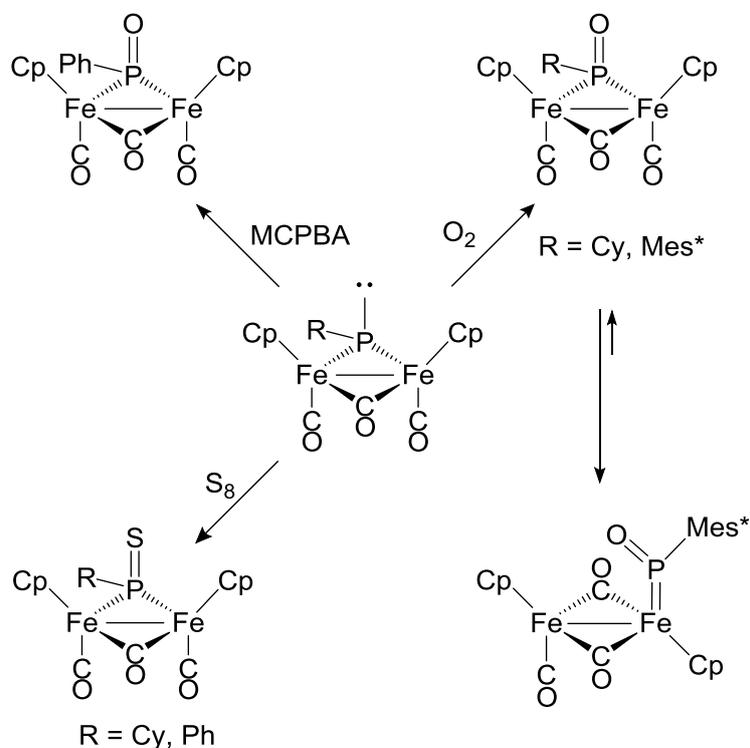


Esquema 1.22.

Otro de los primeros estudios fue el realizado en el grupo del Prof. Lorenz, en el que sintetizan la especie $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P(S)Ph})(\text{CO})_4]$ por reacción del complejo $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh})(\text{CO})_4]$ con azufre.²⁸ Más recientemente, en nuestro grupo de investigación, se llevó a cabo un estudio de reactividad de los complejos tricarbonilos $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (R = Cy, Ph, Mes*) con

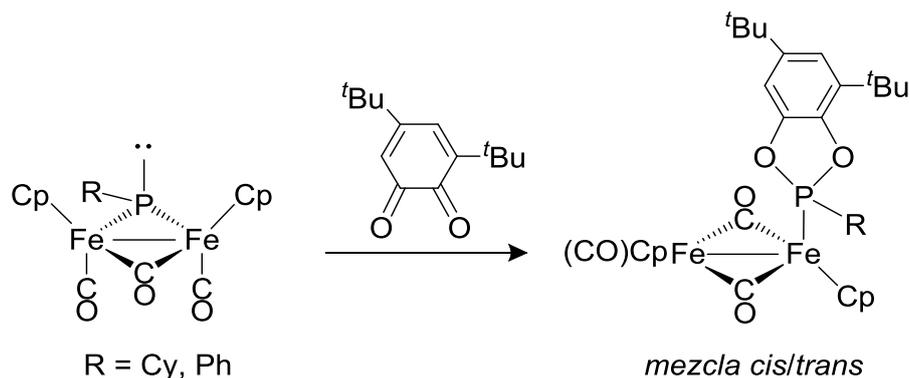
²⁸ Lorenz, I.-P.; Mürschel, P.; Pohl, W.; Polborn, K.; *Chem. Ber.* **1995**, 128, 413.

diferentes fuentes de oxígeno y azufre (Esquema 1.23).^{4a,4d,4g} Como se observa en el esquema, la reactividad del precursor y la naturaleza de los productos depende de la naturaleza del sustituyente unido al átomo de fósforo.



Esquema 1.23. Reacciones de complejos dinucleares de hierro con un ligando fosfinideno piramidal frente a S_8 y fuentes de “O”.

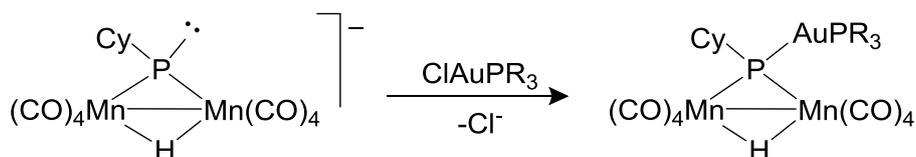
Estos complejos de hierro también reaccionan fácilmente con 3,5-di-*tert*-butil-*o*-benzoquinona. El proceso conduce a complejos con un ligando fosfonito terminal, derivado de la adición oxidante de la quinona al átomo de P (Esquema 1.24).^{4g}



Esquema 1.24.

1.2.5.5. Adición de fragmentos metálicos.

La presencia de un par de electrones libres en el átomo de P del ligando fosfinideno, permite, en las reacciones con precursores de fragmentos metálicos insaturados, la formación de nuevos enlaces P-M. Así, la reacción de la especie aniónica $[\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy})(\text{CO})_8]^-$, generada *in situ*, con diferentes complejos $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ (Esquema 1.25), conduce a los derivados trimetálicos $[\text{Mn}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-PCy}(\text{AuPR}_3)\}(\text{CO})_8]$ (R = Cy, Ph, *p*-C₆H₄OMe, *p*-C₆H₄CF₃).²⁹ De modo análogo, la desprotonación del precursor $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHCy})(\text{CO})_8]$ e inmediata adición de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, genera el producto $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-PCy}(\text{AuPPh}_3)\}(\text{CO})_8]$.³⁰



Esquema 1.25.

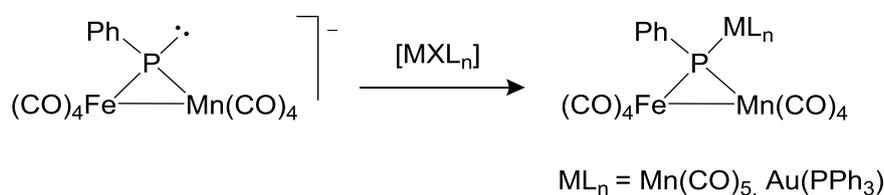
Un estudio similar al anterior, se realizó en el grupo del Prof. Mays con precursores aniónicos de molibdeno y wolframio, $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_4]^-$, y diferentes halogenocomplejos. Las reacciones conducen a las correspondientes

²⁹ Haupt, H.J.; Schwefler, M.; Egold, H.; Flörke, U. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5461.

³⁰ Haupt, H.J.; Schwefler, M.; Flörke, U.; Anorg, Z. *Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1098.

especies trinucleares $[M_2Cp_2(\mu-H)\{\mu-PH(M'L_n)\}(CO)_4]$ $[ML_n = FeCp(CO)_2, Mn(CO)_5]$.³¹ Los autores sugieren que la reacción transcurre gracias a la formación de pequeñas cantidades de la especie dianiónica $[M_2Cp_2(\mu-PH)(CO)_4]^{2-}$, en la que está presente el ligando fosfinideno.

Más recientemente, se han preparado los complejos heterometálicos $[FeMn(CO)_8\{\mu-PPh(ML_n)\}]$ ($ML_n = Au(PPh_3), Mn(CO)_5$) a partir del complejo aniónico $[FeMn(CO)_8(\mu-PPh)]^-$, generado *in situ* por desprotonación del correspondiente complejo neutro, con los diferentes halogenocomplejos $[MXL_n]$ (Esquema 1.26).³²

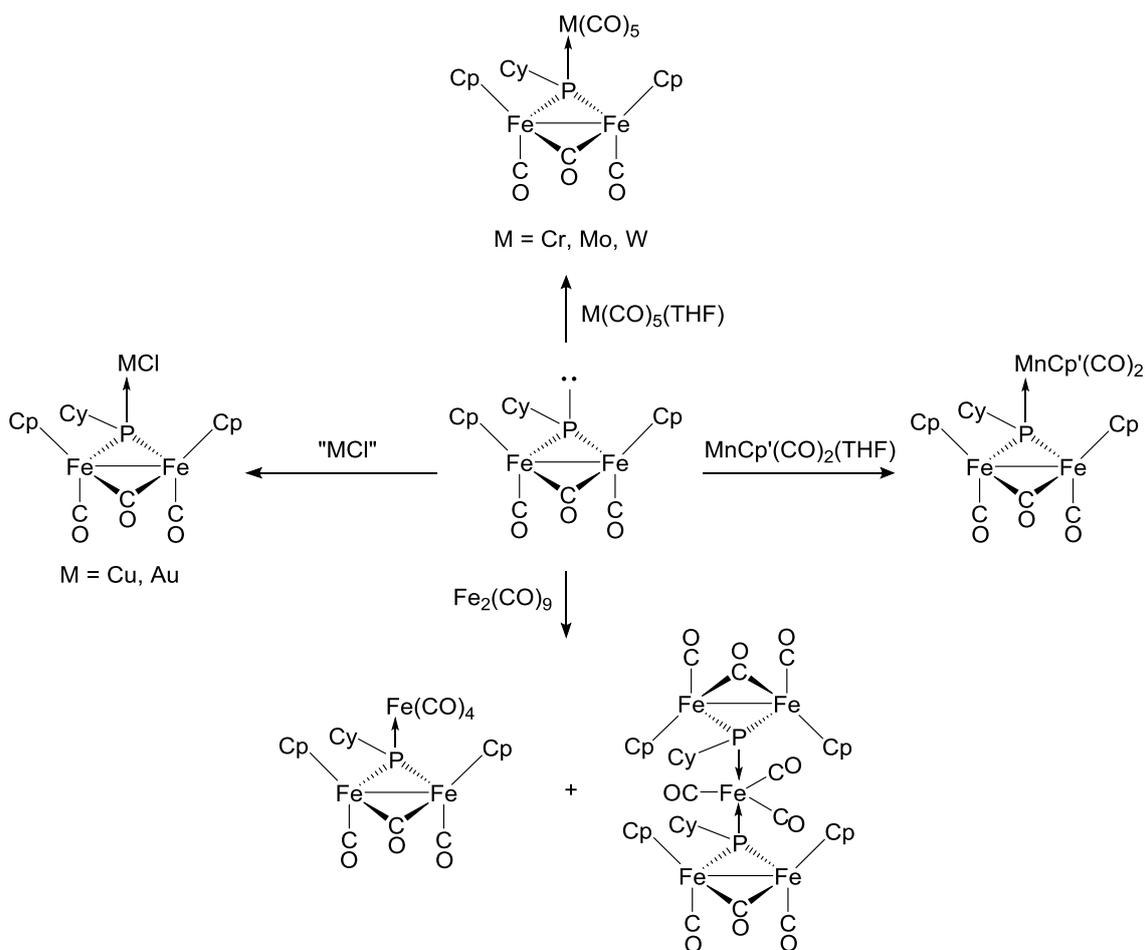


Esquema 1.26.

Como hemos visto en los esquemas anteriores, el precursor fosfinideno es de naturaleza aniónica y se enfrenta a un halogenocomplejo. Sin embargo, también se pueden sintetizar especies tri y polimetálicas a partir de complejos de naturaleza neutra. En nuestro grupo de investigación, se estudió la reactividad de la especie de hierro $[Fe_2Cp_2(\mu-PCy)(\mu-CO)(CO)_2]$ frente a gran variedad de complejos metálicos (Esquema 1.27).^{4f} Las reacciones son, en general, muy selectivas y los productos se obtienen en rendimientos cuantitativos, lo que establece un buen método de síntesis de complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno puente.

³¹ Davies, J.E.; Mays, M.J.; Pook, E.J.; Raithby, P.R.; Tompkin, P.K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3283.

³² Colson, A.C.; Whitmire, K.H. *Organometallics* **2010**, 29, 4611.

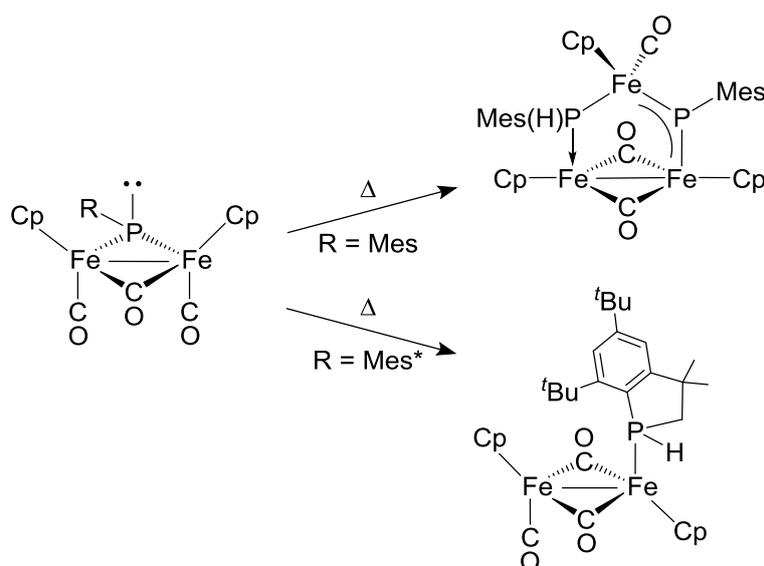


Esquema 1.27. Reactividad de una especie dinuclear de hierro frente a diferentes fragmentos metálicos.

1.2.5.6. Reacciones de termólisis y fotólisis.

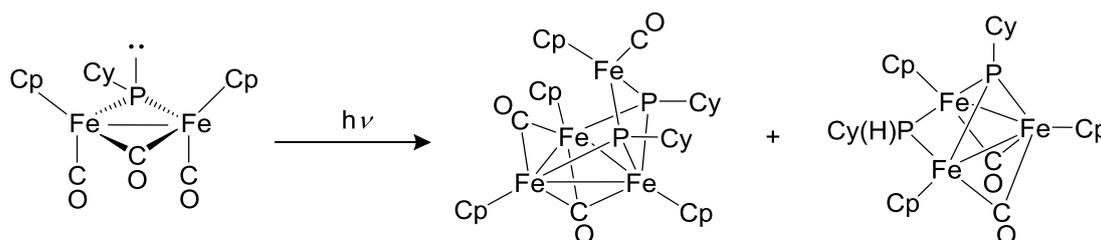
La presencia de ligandos CO y de un ligando puente (μ -PR), que confiere estabilidad a la unidad dimetálica, permite explorar la utilidad de estas especies como precursoras de complejos con mayor orden de enlace M-M. En nuestro grupo de investigación, se ha llevado a cabo un estudio sistemático de la evolución de las disoluciones de los complejos de hierro $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$, con tratamientos térmicos y fotoquímicos. Ello ha puesto de relieve la gran influencia del sustituyente R unido al átomo de fósforo.^{4e} Así, cuando se calientan las disoluciones de los complejos $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (R = Ph, Cy) en tolueno, sólo se identifica el dímero $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$, como especie organometálica, el resto son productos insolubles en los disolventes habituales, o

solubles muy minoritarios. Sin embargo, cuando se calienta la disolución del complejo $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ en tolueno, a la temperatura de reflujo, se forma el complejo trimetálico (Esquema 1.28), cuya estructura se confirmó mediante un estudio de difracción de rayos X. Por otro lado, como también muestra el esquema, el complejo $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$, a 293 K, se transforma lentamente en un derivado con un ligando fosfina terminal (80% de conversión en 4 días), fruto de la activación C-H de uno de los sustituyentes ^tBu del anillo Mes^* . Ello, de nuevo, se puede entender con la participación del isómero con el ligando fosfinideno terminal (ver Esquema 1.18), más estable con el grupo voluminoso, que podría facilitar la formación del complejo dinuclear con el ligando activado.



Esquema 1.28.

Desafortunadamente, el tratamiento con luz vis-UV, sólo conduce a resultados positivos con el precursor $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (Esquema 1.29). El resto de los complejos de hierro análogos con diferentes $\mu\text{-PR}$, cuando se irradian en condiciones similares, generan mezclas complejas y productos sólidos insolubles en disolventes habituales.



Esquema 1.29.

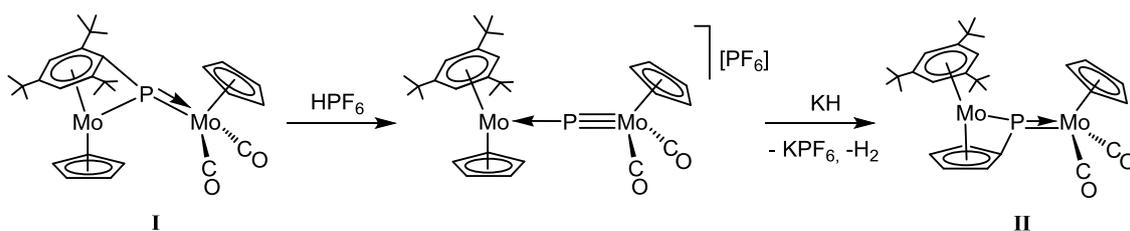
Los estudios que recogen las secciones de esta Introducción, reflejan el alto poder nucleofílico que poseen los complejos con ligandos μ -PR piramidales. Además, las características del grupo R, unido al átomo de fósforo, son determinantes en la naturaleza de los productos de las reacciones. En este contexto, la investigación desarrollada sobre la síntesis de complejos de molibdeno, objeto de la Tesis Doctoral que recoge esta Memoria, y cuyos resultados se discuten en el capítulo siguiente, resaltan la singularidad de las especies estudiadas, derivada de la naturaleza de los metales, y del ligando puente.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1. SÍNTESIS Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL COMPLEJO [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹,η⁵-PC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (1a) Y OTROS PRECURSORES.

Como se ha descrito en la Introducción de esta Memoria, en nuestro grupo de investigación se había sintetizado previamente la especie [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹,η⁵-PC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**II**) por isomerización del compuesto [Mo₂Cp₂(μ-κ¹:κ¹,η⁶-PMes*)(CO)₂] (**I**) en CH₂Cl₂ húmedo. La especie no se aislaba y se utilizaba *in situ* para su posterior estudio de reactividad,^{3d-n} lo que acarrea algunos problemas. Por un lado, el método preparativo sólo es viable en rendimientos cuantitativos para cantidades pequeñas (30-50 mg), ya que al subir la escala se requieren tiempos de reacción más largos, generándose descomposición tanto del reactivo como del producto. Y por otro lado, la presencia de trazas de agua en el medio de reacción limita los estudios del comportamiento químico de **II**, pues facilita procesos de hidrólisis no deseables.

Así, el primer objetivo que nos planteamos fue encontrar una nueva vía de síntesis alternativa para la especie **II**, que eliminase la presencia de trazas de agua en el medio de reacción. La secuencia protonación/desprotonación utilizando ácido HPF₆ en CH₂Cl₂, en el primer paso, y KH en THF, en el segundo paso, resultó muy eficaz (Esquema 2.1). El producto se extrae con hexano y se filtra a través de una cánula. Tras eliminar el disolvente a vacío se genera la especie **II** como un sólido microcristalino rojo muy puro y en rendimiento cuantitativo. Esta preparación permite obtener 200 mg de dicho complejo, que se puede almacenar bajo atmósfera inerte al menos durante un mes sin observar descomposición apreciable.



Esquema 2.1. Síntesis optimizada de la especie **II**.

Como se observa en la Figura 2.1, el espectro de I.R. de la mezcla de reacción, registrado en la zona de tensión CO, muestra exclusivamente las bandas del derivado **II**.^{3d}

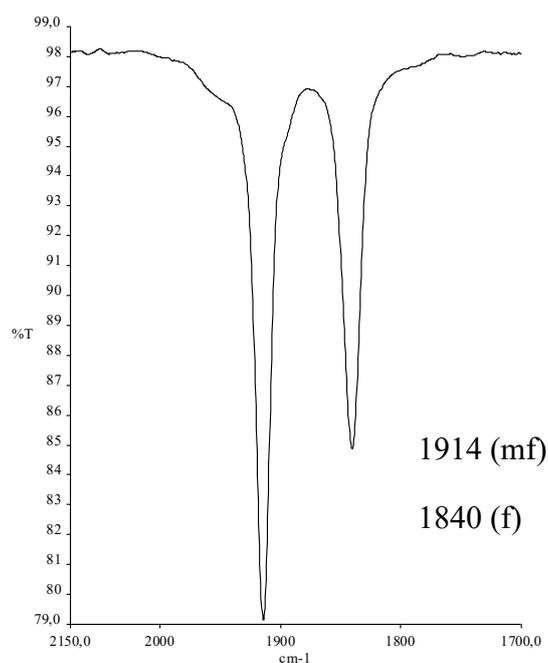
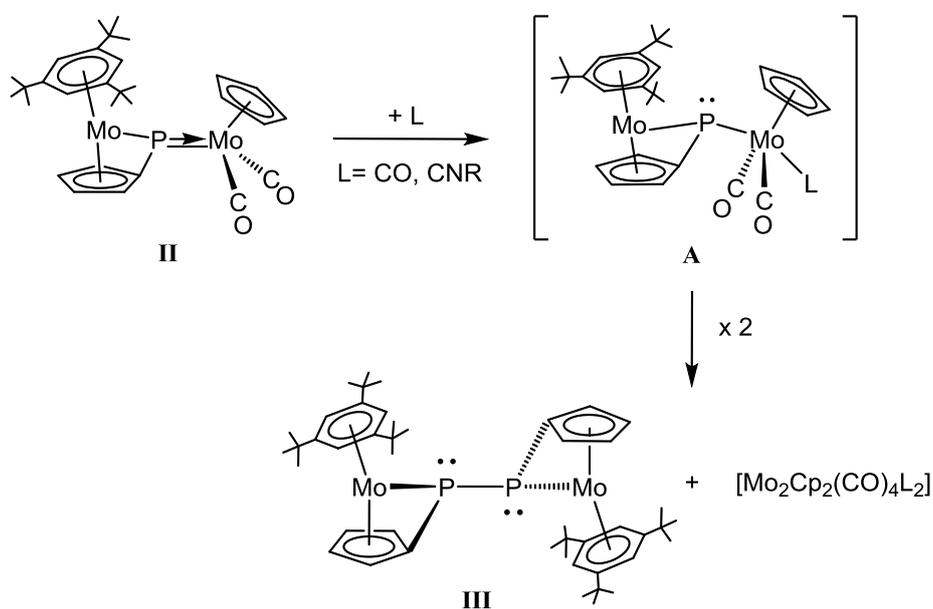


Figura 2.1. Espectro de I.R. (zona de tensión C-O) en THF de la mezcla de reacción para la síntesis de la especie **II**.

Cabe añadir, que la utilización de otros ácidos como HBF_4 , $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2](\text{BAr}'_4)$, o $(\text{NH}_4)\text{PF}_6$, combinados con KOH , KH , u otras bases, no son, en su conjunto, procesos tan selectivos.

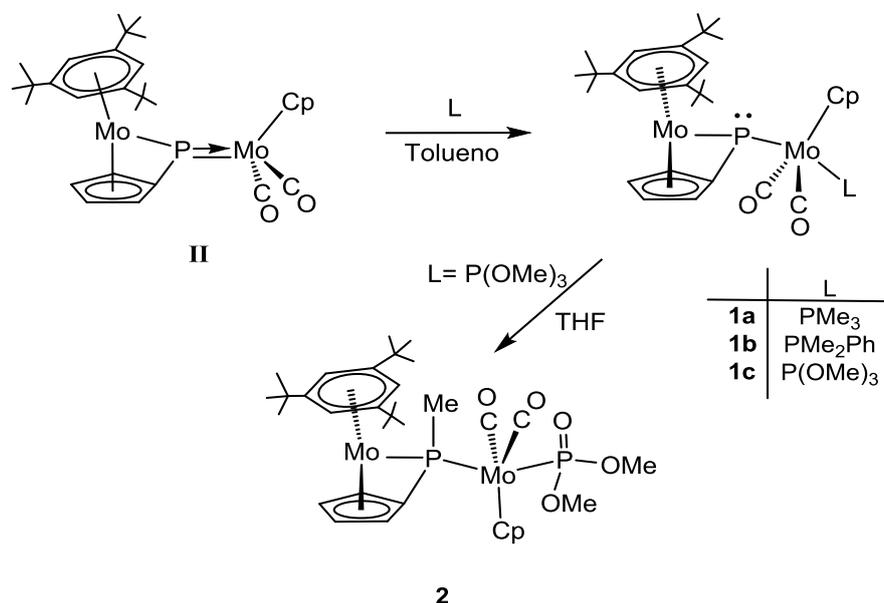
2.1.1. Síntesis de los derivados $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{L})]$ [$\text{L} = \text{PMe}_3$ (1a**), PMe_2Ph (**1b**) y $\text{P}(\text{OMe})_3$ (**1c**)].**

Como ya se ha comentado en la Introducción, los estudios previos realizados en nuestro grupo de investigación, sobre la reactividad de la especie **II** con ligandos CO o CNR, llevan a la formación del derivado $[\text{Mo}_2\{\mu\text{-}\kappa^1,\eta^5:\kappa^1,\eta^5\text{-}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)]\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2]$ (**III**) y el dímero correspondiente $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{L}_2]$ (Esquema 2.2), sin detectarse ningún intermedio de reacción.^{3j} Es previsible que estos procesos ocurran a través de un intermedio con un ligando fosfinideno piramidal, $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{L})]$ (**A**), en el que la coordinación del ligando adicional π -aceptor al fragmento dicarbonilo debilita el enlace P-Mo y facilita su escisión homolítica. De ese modo, la formación de los dímeros es, simplemente, el resultado del acoplamiento de los radicales homólogos.



Esquema 2.2. Formación de la especie **III**.

Con el fin de evitar la activación del enlace P-Mo en las especies de tipo **A** y estabilizar estas posibles especies intermedias, se estudiaron las reacciones de **II** frente a ligandos pequeños, para no introducir limitaciones estéricas, y con características menos π -aceptoras que el CO y el CNR. Así, la especie **II** disuelta en tolueno, reacciona instantáneamente con PMe_3 , PMe_2Ph y P(OMe)_3 para formar los compuestos $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{L})]$ [$\text{L} = \text{PMe}_3$ (**1a**), PMe_2Ph (**1b**) y P(OMe)_3 (**1c**)] (Esquema 2.3).³³ Los espectros de R.M.N. de ^{31}P de los brutos de reacción, tras eliminar los volátiles a vacío, no muestran la presencia de otras especies de fósforo y todos los datos espectroscópicos indican que las transformaciones son cuantitativas. Estos compuestos son extremadamente sensibles al aire y a la humedad, por lo que no se aíslan, su caracterización espectroscópica por R.M.N. se realiza tras evaporar todos los volátiles del bruto de reacción y redissolver los residuos sólidos en C_6D_6 . En las reacciones que se describen en las secciones siguientes, estos precursores se preparan y se utilizan *in situ*.



Esquema 2.3. Síntesis de los complejos de tipo **1** y evolución de la especie **1c**.

³³ Albuérne, I.G.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9810.

Una peculiaridad de la especie **1c** es su transformación en la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}]$ (**2**) de forma cuantitativa, mediante una transposición de tipo Michaelis-Arbuzov³⁴ (Esquema 2.3). Ello ocurre fácilmente en presencia de disolventes polares, como el THF.

Los datos espectroscópicos de las especies de tipo **1** son coherentes con la propuesta molecular del esquema. Como se observa en la Tabla 2.1 los complejos **1a-c** son isoestructurales. Los espectros de I.R. difieren del registrado para el precursor **II**, no en la posición de las bandas y sí en la intensidad relativa. La coordinación del ligando entrante fósforo dador modifica la disposición relativa de los ligandos CO. Así, como muestra la Figura 2.2, en la zona de tensión C-O se observa un patrón típico de un compuesto *trans*-dicarbonilo,³⁵ que es comparable al descrito por Malisch y *col.* para el derivado mononuclear $[\text{WCp}(\text{PHMes})(\text{CO})_2\text{PMe}_3]$ [$\nu_{\text{CO}} = 1913$ (m), 1837 (mf)], en el que está presente un ligando fosfuro piramidal y un ligando PMe_3 en una disposición transoide.³⁶

Compuesto	ν_{CO} ^a	$\delta_{\text{P}}(\mu\text{-PC}_5\text{H}_4)$	$\delta_{\text{P}}(\text{PR}_3)$	$J_{\text{PP}}(\text{Hz})$
II	1918 (mf), 1844 (f)	501.5		
1a	1910 (m), 1842 (mf)	122.0 ^b	27.3 ^b	26 ^b
1b	1917 (m), 1843 (mf)	124.0	37.1	25
1c	1926 (m), 1863 (mf)	124.6	197.9	34

^a Tolueno, ^b C_6D_6

Tabla 2.1. Datos espectroscópicos de las especies de tipo **1**.

³⁴ a) Michaelis, A.; Kaehne, R.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1048. b) Arbuzov, B. A. *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 307. c) Bhattacharya, A. K.; Thyagarajan, G. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415.

³⁵ Braterman, P.S. *"Metal Carbonyl Spectra"*. Academia Press, Londres **1975**.

³⁶ Malisch, W.; Hirth, U.A.; Bright, T.A.; Käß, H.; Ertel, T.S.; Hückmann, S.; Bertagnolli, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1525.

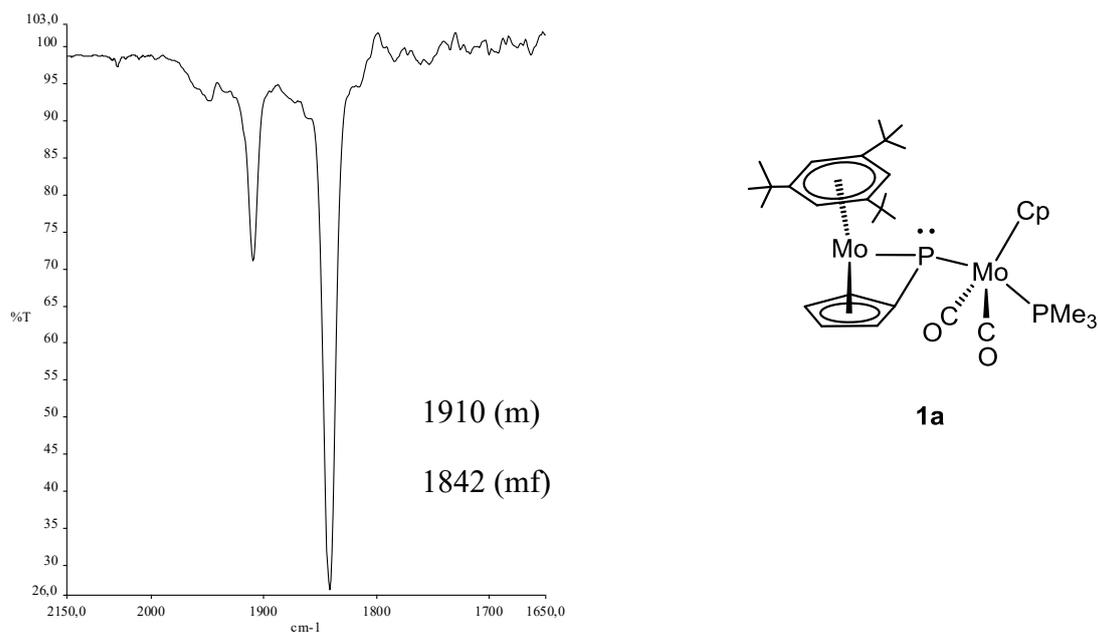


Figura 2.2. Espectro de I.R. (zona de tensión C-O) en tolueno del complejo **1a**.

Por otro lado, la diferencia que se observa en la posición de las bandas al pasar del complejo **1a** al **1c**, está relacionada con la diferencia de basicidad del ligando PR_3 . Ello determina una variación de la densidad electrónica en el centro metálico en el sentido $PMe_3 > PMe_2Ph > P(OMe)_3$, lo que implica menor grado de retrodonación al orbital π^* de los ligandos CO, y en consecuencia la posición media de las dos bandas se desplaza a valores de n° de ondas más altos.

Los espectros de R.M.N. de $^{31}P\{^1H\}$ de los complejos **1a-c** disueltos en C_6D_6 o tolueno (Tabla 2.1) son similares, muestran dos dobletes con una constante de acoplamiento adecuada para una $^2J_{PP}$ entre dos fósforos en disposición *trans*,³⁷ y del orden del observado en el espectro de la especie mononuclear $[WCp(PHMe_3)(CO)_2PMe_3]$ ($J_{PP} = 39.1$ Hz).³⁶ Como se observa en la Figura 2.3, el registro del bruto de reacción correspondiente al derivado **1a** es muy limpio, indicativo de que la reacción es muy selectiva. La resonancia

³⁷ a) Jameson, C.J. "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis" Verkade, J.G.; Quin, L.D. Eds.; VCH: Deerfield Beach, FL, 1987; cap 6. b) Wrackmeyer, B.; Alt, H.G.; Maisel, H.E. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 125.

correspondiente al ligando terminal aparece a valores de δ esperados según la naturaleza de los grupos unidos al fósforo. El doblete correspondiente al ligando (μ -PC₅H₄) aparece a campos significativamente más altos que la resonancia del precursor **II**. Ello está relacionado con la piramidalización del átomo de fósforo y la pérdida de la interacción π P-M,² y se observa en otras especies como los derivados [FeWCp₂(μ -PMes)(CO)₅] (piramidal) y [FeWCp₂(μ -PMes)(CO)₄] (plano trigonal), cuyas resonancias se muestran con una diferencia de alrededor de 490 ppm,¹⁰ o la diferencia de más de 250 ppm observada en las señales del ligando fosfinideno en los complejos [Fe₃Cp₃(μ -PMes)(μ -PHMes)(μ -CO)₂(CO)] (plano trigonal: δ = 760 ppm) y [Fe₂Cp₂(μ -PMes)(μ -CO)(CO)₂] (piramidal: δ = 495 ppm).^{4c}

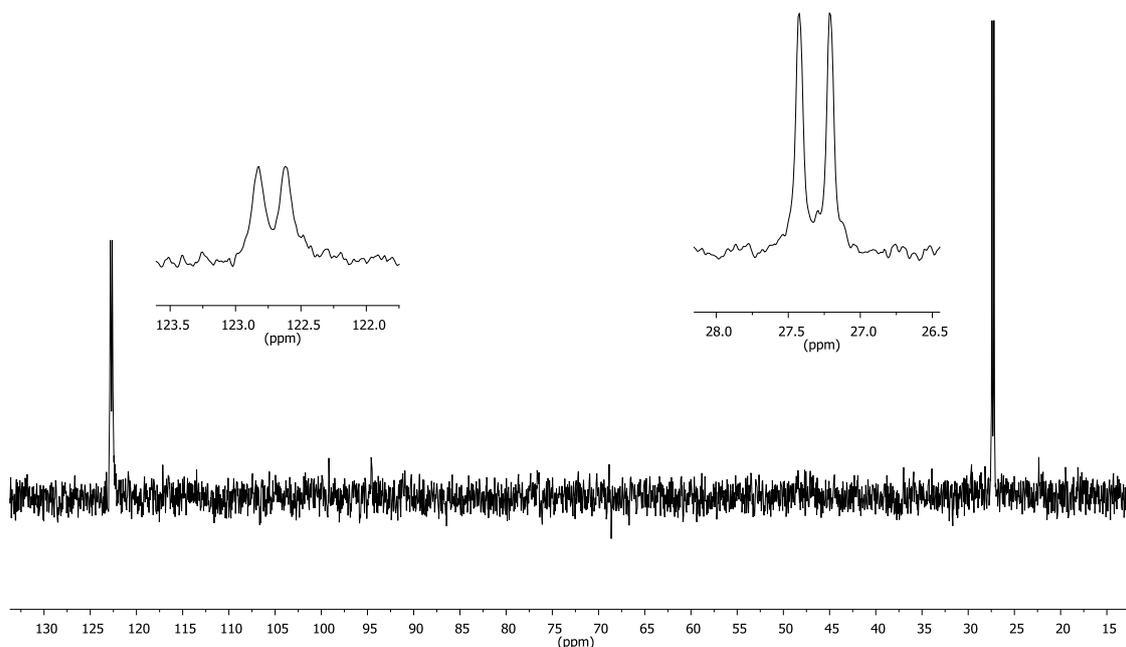


Figura 2.3. Espectro de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en C_6D_6 del bruto de reacción en la síntesis del complejo **1a**.

El registro de R.M.N. de ^1H del complejo **1a** disuelto en C_6D_6 , muestra un doblete a un desplazamiento químico de 1.00 ppm ($J_{\text{HP}} = 9$ Hz), que integra para los 9 protones del ligando PMe_3 . Las resonancias correspondientes a los protones equivalentes de los anillos aromáticos se observan a $\delta_{\text{CH}} = 4.72$ y $\delta_{\text{Bu}} = 1.29$

ppm, las del HMes*, y a $\delta_{\text{H}} = 4.93$ ppm la del $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, esta última como un falso triplete ($J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz) por acoplamiento con los dos átomos de fósforo unidos al átomo metálico. Por último, los hidrógenos del grupo C_5H_4 son todos inequivalentes, y aparecen como cuatro multipletes, indicativo de la ausencia de un plano de simetría en la molécula y en contraste con la especie precursora, cuyo espectro de R.M.N. de ^1H muestra, para estos cuatro protones, sólo dos resonancias a δ : 4.76 y 1.47 ppm,^{3d} como resultado de la equivalencia entre ellos.

Por otro lado, como recoge el Esquema 2.3, la especie **1c**, cuando se disuelve en disolventes polares como el THF, evoluciona rápidamente al complejo **2**. Los datos espectroscópicos de la especie **2** permiten proponer la transposición de uno de los Me del ligando $\text{P}(\text{OMe})_3$ al átomo de fósforo del ligando puente. El espectro de I.R. [1953 (m), 1872 (mf) cm^{-1}] es coherente con un patrón típico de un compuesto *trans*-dicarbonilo y su espectro de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en C_6D_6 muestra dos dobletes ($J_{\text{PP}} = 38$ Hz) a desplazamientos químicos de 114.7 y 35.0 ppm, muy diferentes a los del precursor **1c**, y que corresponden a los nuevos ligandos $\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ y $\mu\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4$ respectivamente. El valor de la constante de acoplamiento sigue siendo adecuado para una $^2J_{\text{PP}}$ entre dos fósforos en disposición *trans*, y el desplazamiento químico de 114.7 ppm, para la señal del ligando terminal, está en concordancia con el encontrado para la especie $[\text{FeCp}^*(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}]$ (113.5 ppm en THF).³⁸ Por otro lado, la resonancia correspondiente al ligando fosfuro aparece en la zona del espectro adecuada para una disposición puente a dos metales sin enlace M-M.³⁹ Además, como se discute en las secciones siguientes, en los derivados de los complejos de tipo **1**, el valor de la $^2J_{\text{PP}}$ es muy sensible a la orientación relativa entre los fragmentos metálicos, de modo que valores más altos están asociados con una disposición eclipsada de los ligandos Cp y C_5H_4 , mientras que constantes de acoplamiento pequeñas, alrededor de 10 Hz, aparecen en complejos con una disposición alternada.

³⁸ Nakazawa, H.; Ichimura, S.; Nishihara, Y.; Miyoshi, K.; Nakashima, S.; Sakai, H. *Organometallics* **1998**, *17*, 5061.

³⁹ Carty, A.J.; MacLaughlin, S.A.; Nucciarone, D. "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis" Verkade, J.G.; Quin, L.D. Eds.; VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**, Cap 16.

Considerando el valor de la $J_{PP} = 38$ Hz en el derivado **2**, podemos adelantar una estructura eclipsada como la que se muestra en el Esquema 2.3.

Como muestra la Figura 2.4, el registro de R.M.N. de ^1H del complejo **2** disuelto en C_6D_6 muestra dos dobletes, el primero a un desplazamiento químico de 1.62 ppm ($J_{\text{HP}} = 8$ Hz), cuya intensidad y acoplamiento se corresponden con los 3H del grupo metilo directamente unido al átomo de P, mientras que el ligando $\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ muestra un doblete a 3.92 ppm ($J_{\text{HP}} = 11$ Hz), que integra para 6H. También se observan las resonancias correspondientes a los protones equivalentes de los anillos aromáticos: HMe * ($\delta_{\text{CH}} = 4.57$ y $\delta_{\text{tBu}} = 1.06$ ppm) y Cp ($\delta_{\text{H}} = 5.17$ ppm), y las cuatro de los hidrógenos del grupo C_5H_4 , que en el registro se muestran como cuatro multipletes. Todas estas señales, se observan a desplazamientos químicos no muy diferentes a los del precursor **1c**.

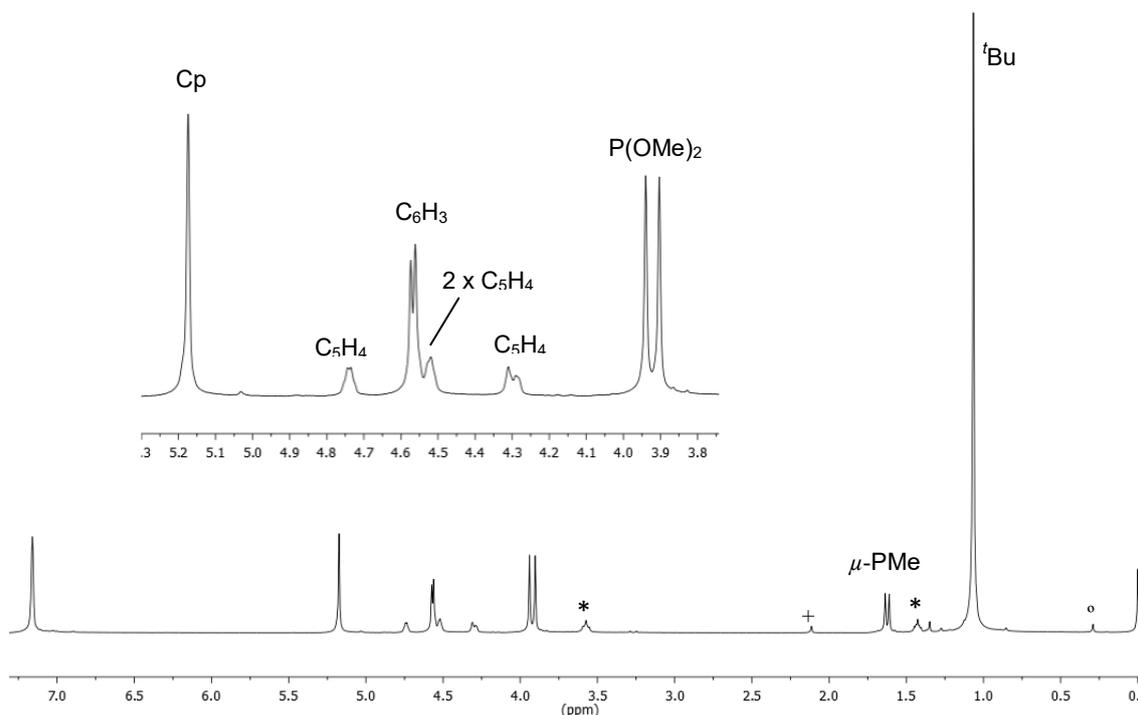


Figura 2.4. Espectro de R.M.N. de ^1H en C_6D_6 del complejo **2** con trazas de THF (*), tolueno (+) y grasa (o).

2.1.2. Estructura electrónica del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMe}_s^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**1a**).

Con el fin de plantear el posible comportamiento químico de las especies de tipo **1**, y ante la dificultad de obtener cristales de alguno de ellos, para determinar la estructura molecular en estado sólido, se llevó a cabo la optimización de la estructura del complejo **1a**, mediante cálculos de tipo DFT. La rotación alrededor del enlace P-Mo del fragmento dicarbonilo, determina varios rotámeros para este compuesto, y las dos estructuras calculadas más estables (**1a-J** y **1a-K** en la Figura 2.5) difieren entre sí sólo en unos 7 kJ/mol (Tabla 2.2), siendo más estable el rotámero **1a-J**. Estos rotámeros tienen parámetros geométricos muy similares y se distinguen por los correspondientes ángulos diedros P2-Mo1-P1-Mo2 de aprox. 40° (**1a-J**) y 70° (**1a-K**).

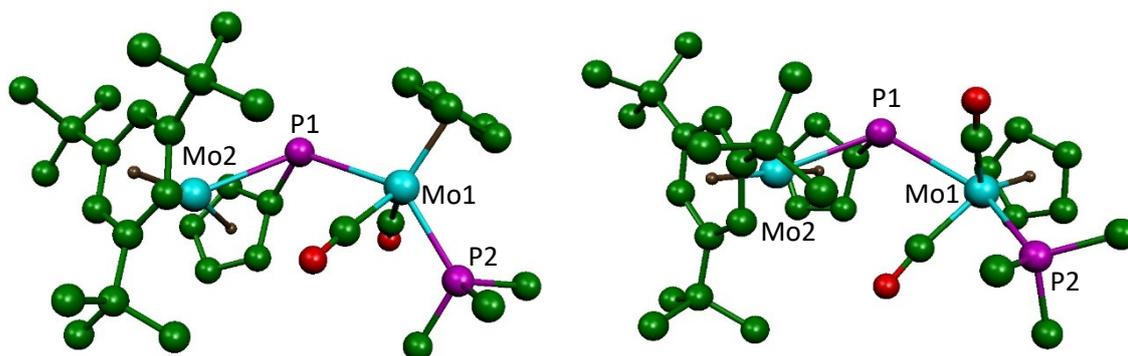


Figura 2.5. Estructura optimizada de los rotámeros más estables **1a-J** (izquierda) y **1a-K** (derecha), los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad.

	ΔG^b	Mo1-P1	Mo2-P1	Mo1-P2	Mo1-P1 -Mo2	P1-Mo1 -P2	P2-Mo1- P1-Mo2
1a-J	0	2.697	2.710	2.474	129.6	140.2	39.5
1a-K	6.7	2.745	2.709	2.475	128.5	139.0	-69.4

^b Los valores son relativos al isómero más estable y se refieren a las moléculas en fase gaseosa a 298 K en kJ/mol.

Tabla 2.2. Parámetros geométricos determinados mediante cálculos DFT para los rotámeros **1a-J** y **1a-K**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°).

En el rotámero **1a-K** los anillos C₅ tienen una disposición casi eclipsada, tipo *sin*, mientras que en el rotámero **1a-J**, tienen una disposición alternada. Lo que determina que el paso de uno a otro requiere una rotación de 110° alrededor del enlace P1-Mo1 en sentido contrario a las agujas del reloj. Por otro lado, en el rotámero **1a-K** la distancia del enlace Mo1-P1 es 0.05 Å más larga, lo que parece sugerir que la estabilidad relativa entre ambos rotámeros está determinada por las repulsiones estéricas entre los fragmentos metálicos que conecta el ligando puente. Además, para la especie calculada [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹,η⁵-PC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₃] (A en el Esquema 2.2), isoestructural con los derivados de tipo **1**, se ha determinado una distancia Mo1-P1 de 2.835 Å, significativamente más larga que las determinadas en los rotámeros de **1a**, que son de aproximadamente 2.7 Å (Tabla 2.2). Considerando que, obviamente, ello no es debido a efectos estéricos, se puede concluir que la presencia de un ligando como la PMe₃, menos π-aceptor que el CO, *trans* al enlace Mo1-P1, aumenta la fortaleza de esta unión y previene su escisión homolítica.

La Figura 2.6 muestra los orbitales ocupados más altos en energía del rotámero **1a-J**, los análogos del rotámero **1a-K** son similares. Como se puede observar, el resultado del cálculo DFT revela que el HOMO de la molécula lo constituye un orbital *d* del átomo de Mo2, mientras que el HOMO-1 (MO 159) básicamente corresponde a la interacción Mo2-HMes*, con una ligera contribución del orbital no enlazante del átomo de fósforo. Sin embargo el HOMO-2 (MO 158) está representado mayoritariamente por el orbital que ocupa el par de electrones no enlazante del fósforo central, y también implica ligeramente al enlace σ Mo2-P1 y a una pequeña contribución de un orbital no enlazante del átomo Mo1. Por otro lado, hay que considerar que las cargas atómicas determinadas son más negativas en los átomos de Mo que en el átomo P1. Este átomo, en realidad, soporta carga positiva [cargas de Mulliken/*e*: -0.4 (Mo1), -0.1 (Mo2) y +0.3 (P1) en los dos rotámeros]. De este modo, tanto bajo control orbital como bajo control de carga, el átomo de Mo2 será el más susceptible al ataque de un electrófilo, pues el Mo1, aunque soporta más carga negativa, tiene una mayor saturación coordinativa. Sin embargo, la diferencia de

energía entre los tres orbitales frontera es pequeña (0.64 eV entre el HOMO y el HOMO-2), y es evidente que los efectos estéricos pueden tener una incidencia significativa, fundamentalmente en los procesos que transcurran bajo un control orbital. Así, como veremos en los capítulos siguientes, los productos de adición en el átomo de fósforo tienen mayor estabilidad termodinámica, y además, la geometría alrededor del átomo de fósforo puente, va a estar condicionada por la orientación del orbital HOMO-2 (MO 158), representado en la Figura 2.6 para el rotámero **1a-J**.

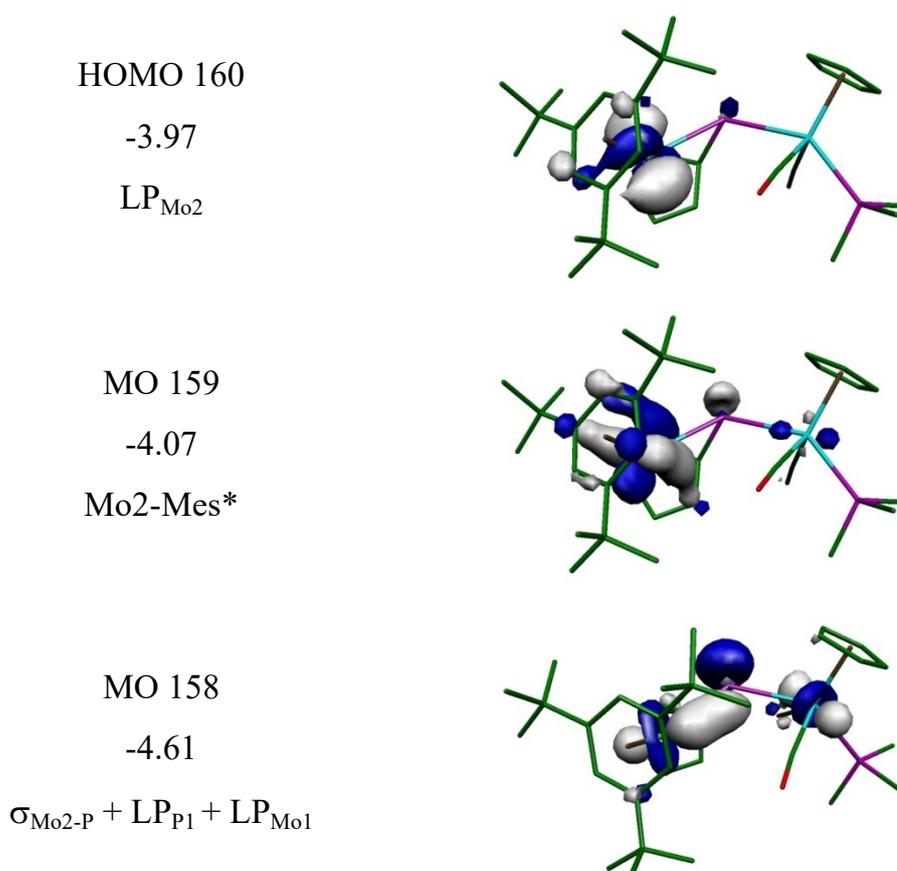
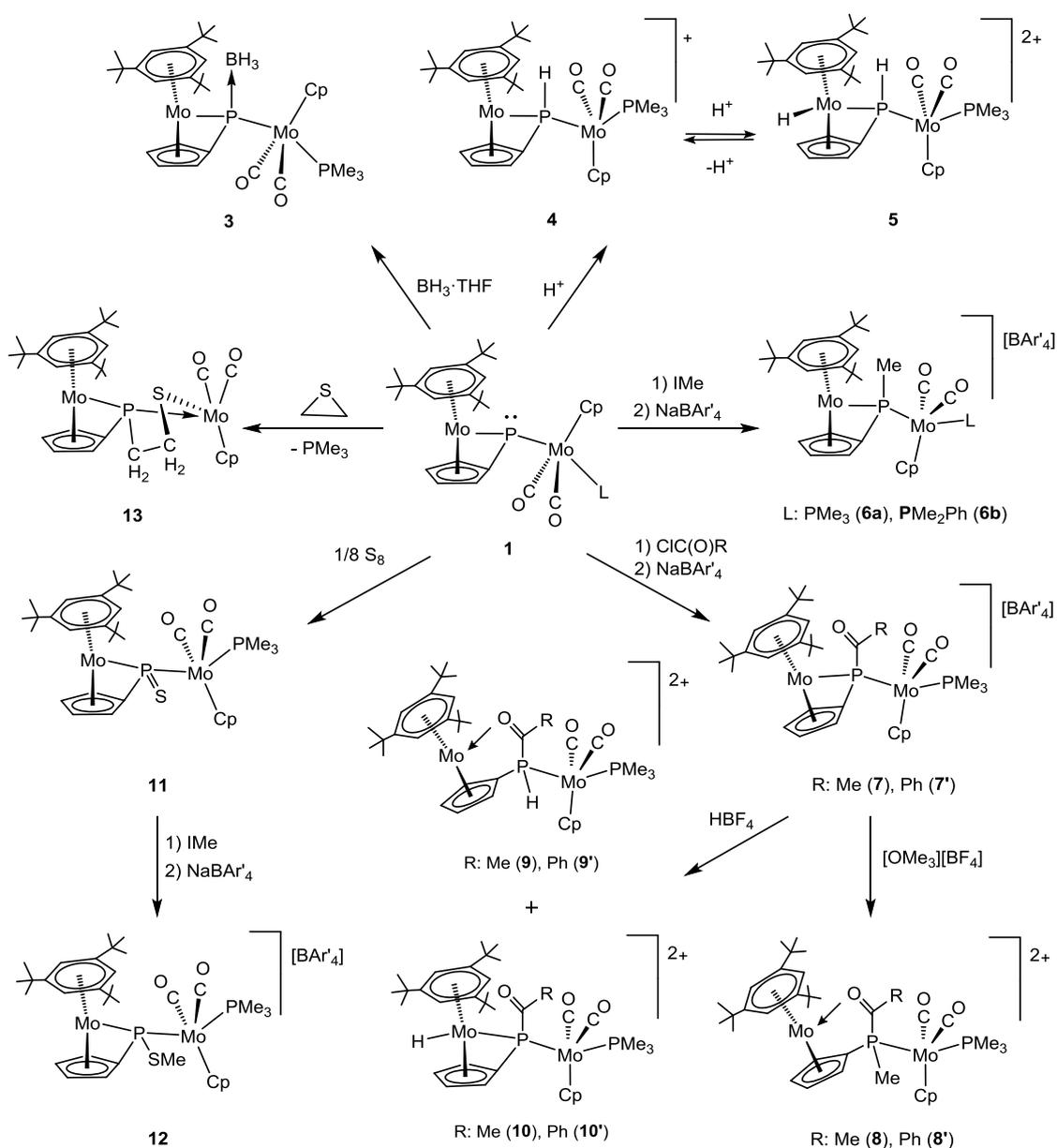


Figura 2.6. Orbitales ocupados más altos en energía (eV) del rotámero **1a-J**.

En definitiva, se puede predecir que los complejos de tipo **1** actuarán como nucleófilos y sus posiciones activas serán el átomo de fósforo P1 y el de Mo2. Como se discute en los siguientes capítulos, estas especies reaccionan con electrófilos de distinta naturaleza dando lugar a productos de adición en el átomo de fósforo, en los átomos de fósforo y molibdeno, e incluso a la formación de fosfometalaciclos.

2.2. REACCIONES CON ELECTRÓFILOS SENCILLOS.

En este apartado se discute el resultado de las reacciones de los derivados de tipo **1** frente a electrófilos sencillos: BH_3 , H^+ , R^+ , y fuentes de azufre; así como la reactividad de algunos de los productos generados.



Esquema 2.4. Reactividad de **1** con electrófilos sencillos.

Como recoge el esquema anterior, la mayoría de las reacciones suponen el ataque electrofílico al átomo de fósforo del ligando puente, sin embargo la presencia de densidad electrónica en el átomo metálico del metaloceno o basicidad en el fragmento entrante, facilita la reorganización y formación de metalaciclos y también la síntesis de derivados de naturaleza dicatiónica.

2.2.1. Reacción del complejo 1a con BH₃.

El complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-(BH}_3\text{)PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**3**) se genera cuantitativamente a temperatura ambiente en la reacción del complejo **1a** disuelto en tolueno con el aducto BH₃·THF (Esquema 2.4).⁴⁰ La reacción es instantánea, y tras evaporar a vacío los volátiles de la mezcla de reacción, se extrae con tolueno la disolución de color verde del complejo **3**. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión a baja temperatura (-4°C) en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en tolueno.

La estructura en estado sólido del complejo **3** se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.7 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura y en la Tabla 2.3 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos del compuesto.

La estructura de la molécula del compuesto **3** en estado sólido consta de dos fragmentos metálicos interconectados a través de un átomo de fósforo. Una de las unidades es un fragmento de molibdeno unido a un ligando ciclopentadienilo, un ligando trimetilfosfina y dos ligandos CO, estos últimos en una disposición relativa transoide. El otro fragmento es de tipo metaloceno siendo uno de los anillos aromáticos el grupo ciclopentadienilideno unido al

⁴⁰ Albuérne, I.G.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2013**, 32(21), 6178.

fósforo. De este modo, como en el precursor **1a**, el ligando puente actúa formalmente como un ligando dador de 7 electrones [2+5].

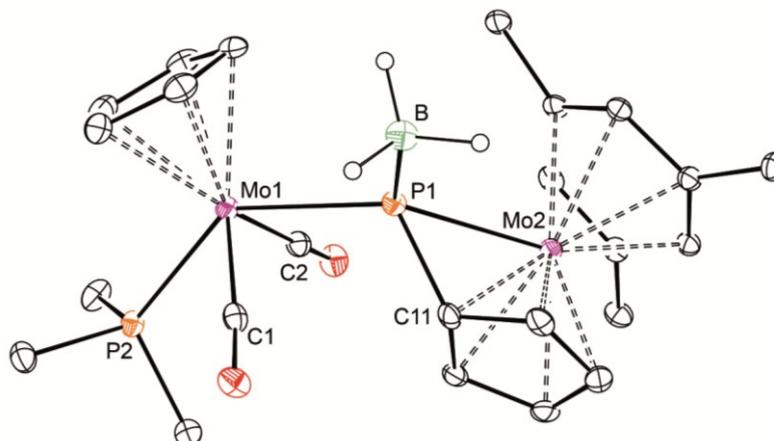


Figura 2.7. Estructura en estado sólido del complejo **3**. (Para mayor claridad, se han omitido los grupos Me de los anillos y todos los H excepto los del BH₃).

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-C(1)	1.974(5)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	129.93(4)
Mo(1)-C(2)	1.974(5)	Mo(1)-P(1)-B(1)	112.32(17)
Mo(1)-P(1)	2.5724(12)	Mo(2)-P(1)-B(1)	117.21(17)
Mo(1)-P(2)	2.4445(12)	Mo(2)-P(1)-C(11)	55.57(13)
Mo(2)-P(1)	2.6212(14)	P(1)-Mo(1)-P(2)	135.72(4)
P(1)-C(11)	1.784(5)	C(1)-Mo(1)-C(2)	104.96(18)
P(1)-B(1)	1.980(5)	C(1)-Mo(1)-P(1)	73.85(12)
		C(2)-Mo(1)-P(1)	80.44(13)

Tabla 2.3. Distancias y ángulos más significativos determinados en la especie **3**.

Como muestra la Figura 2.7, en el complejo **3** la disposición relativa de los anillos C₅ es análoga a la del rotámero **1a-J** calculado para la especie **1a** (Figura

2.5). El átomo de Mo(1) tiene una coordinación de tipo de banqueta de piano de 4 patas, con un ligando Cp, girado unos 90° con respecto al anillo C₅H₄, y el resto de los ligandos mantienen la disposición relativa que tienen en el precursor. Los ángulos C(1)-Mo(1)-C(2) y P(1)-Mo(1)-P(2) de 104.96(18)° y 135.72(4)° respectivamente, corresponden a una disposición relativa *trans* entre los átomos homólogos. Las distancias Mo(1)-P(1) de 2.5724(12) Å y Mo(2)-P(1) de 2.6212(14) Å están en buen acuerdo con la asignación de enlaces de carácter esencialmente sencillo. Su valor es muy similar al encontrado en el complejo fosfinideno asimétrico [W₂Cp₂(μ-PR)(CO)₄(PH₂R)] (R = 2,4,6-C₆H₂Me₃), donde la distancia del enlace sencillo W-P es de 2.550(3) Å,³⁶ y difieren de los determinados en el precursor [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹,η⁵-PC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**II**), en el que los valores de las distancias Mo(1)-P de 2.2518(15) Å y Mo(2)-P de 2.4027(14) Å son significativamente más cortas, como corresponde a enlaces con contribución π como indica el resultado del cálculo DFT correspondiente.^{3e}

En lo que respecta a la distancia P(1)-B de 1.980(5) Å es ligeramente superior a la encontrada en el compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η²-HPBH₃}(η⁶-HMes*)(CO)₂] [d_{P-B} = 1.907(7) Å], en este caso, a diferencia de la especie **3**, uno de los hidrógenos del borano tiene una interacción agóstica con el átomo de Mo(1).^{3f}

Por otro lado, el átomo P(1) tiene un entorno de coordinación de pirámide trigonal distorsionada (Figura 2.8). Los dos átomos de Mo, el átomo de B(1) y el P(1) son prácticamente coplanares (la suma de los ángulos en el plano basal es de 359°), mientras que el átomo C(11) ocupa la posición apical, con un ángulo Mo(2)-P(1)-C(11) de 55.57° como consecuencia de que el átomo de carbono también está unido al átomo metálico. Esta disposición alrededor del átomo de fósforo se encuentra en otros derivados que se discuten a continuación y en compuestos di y polinucleares sintetizados previamente en nuestro grupo de investigación,^{3e,3g,3h} y se puede entender, mediante un análisis cualitativo sencillo, considerando la naturaleza de los orbitales del fósforo involucrados en los diferentes enlaces con los átomos de su entorno.

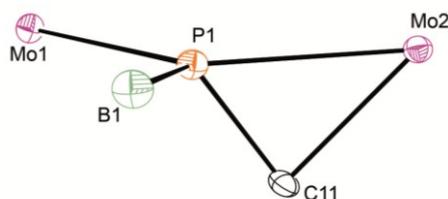


Figura 2.8. Entorno de coordinación del átomo de fósforo P1.

Como se ha discutido en la sección 2.1.2 en el rotámero **1a-J** el HOMO-2 (Figura 2.6) corresponde al orbital que ocupa el par de electrones no enlazante del fósforo central, y su orientación condiciona la posición del electrófilo. En términos cualitativos, el ángulo C11-P1-Mo2 de aprox. 60° nos permite asumir una hibridación sp^2 en el átomo P1 con el orbital p puro restante participando en el enlace que une al fósforo con el anillo C_5H_4 (Figura 2.9). De este modo, dos de los tres orbitales sp^2 están involucrados en las interacciones con los metales, y el tercero está ocupado por el par de electrones no enlazante (Figura 2.9 izquierda). Este modelo sencillo, predice un ángulo Mo-P-Mo de 120°, y la coplanaridad de los átomos de molibdeno, fósforo y E (Figura 2.9 derecha). Así, el ángulo Mo1-P1-Mo2 de 129.9°, la coplanaridad de los dos átomos de Mo, P1 y B1 encontrados en la especie **3** y los ángulos de aprox. 129° determinados para las geometrías optimizadas de los rotámeros de **1a** (Tabla 2.2), apoyan el modelo de enlace que se propone.

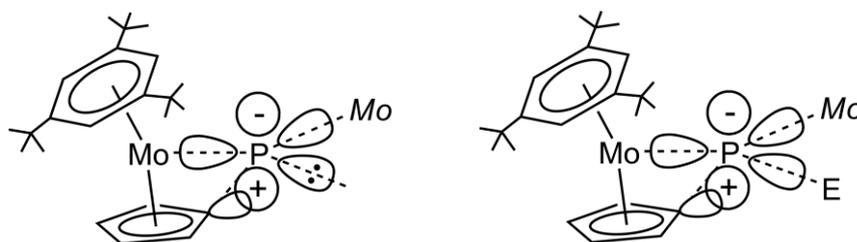


Figura 2.9. Dibujo sencillo que enfatiza la disposición de los orbitales en el átomo de fósforo con una hibridación sp^2 en los derivados de tipo **1** (izquierda) y en los productos tras la adición de electrófilos sencillos (derecha)



Los datos espectroscópicos de la especie **3** en disolución son coherentes con la estructura molecular encontrada en estado sólido. Así, en la Figura 2.10, en la zona de tensión C-O del espectro de I.R. aparecen dos bandas con intensidades relativas adecuadas para un fragmento *trans*-dicarbonílico.³⁵ Por otro lado, con respecto a su posición, la adición del ácido de Lewis rebaja la densidad electrónica en el centro metálico y dichas bandas se desplazan a frecuencias más altas [ν_{CO} (tol.) para **3**: 1940(m), 1863(mf); para **1a**: 1910(m), 1842(mf) cm^{-1}].

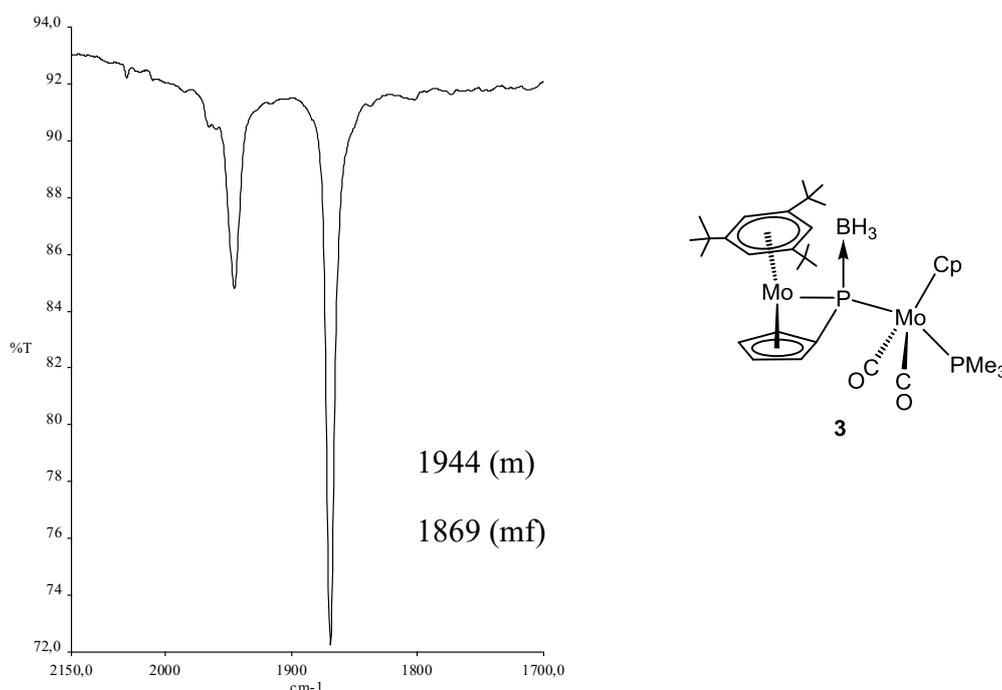


Figura 2.10. Espectro de I.R. en la zona de tensión C-O (hexano) del complejo **3**.

En el espectro de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **3** disuelto en C_6D_6 aparece una señal ancha, debido a un acoplamiento directo B-P, a un desplazamiento químico de 52.3 ppm y la resonancia del ligando PMe_3 se muestra como un doblete a 23.7 ppm ($J_{\text{PP}} = 12$ Hz). En el espectro de R.M.N. de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ se observa un pico ancho a -22.6 ppm, desplazamiento análogo al del grupo BH_3 de la especie $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-P}(\text{BH}_3)\text{Cy}\}\{\mu\text{-CO}(\text{CO})_2\}]$ ($\delta_{\text{B}} = -25.7$ ppm).^{4g}

En los espectros de R.M.N. de ^1H y de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ la resonancia de los tres protones unidos al boro aparece a 2.52 ppm, respectivamente como un doblete muy ancho ($J_{\text{BH}} = 101$ Hz) y como un doblete ($J_{\text{HP}} = 5$ Hz) (Figura 2.11). Estos datos son similares a los descritos para otras especies que contienen enlaces P-BH₃,⁴¹ como el compuesto $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-P}(\text{BH}_3)\text{Cy}\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$, cuyas constantes de acoplamiento de $J_{\text{BH}} = 96$ Hz y $J_{\text{HP}} = 10$ Hz,^{4g} son del orden de las encontradas para la especie **3**. Los protones del anillo C₅H₄, al igual que en el precursor **1a**, se muestran inequivalentes como cuatro multipletes.

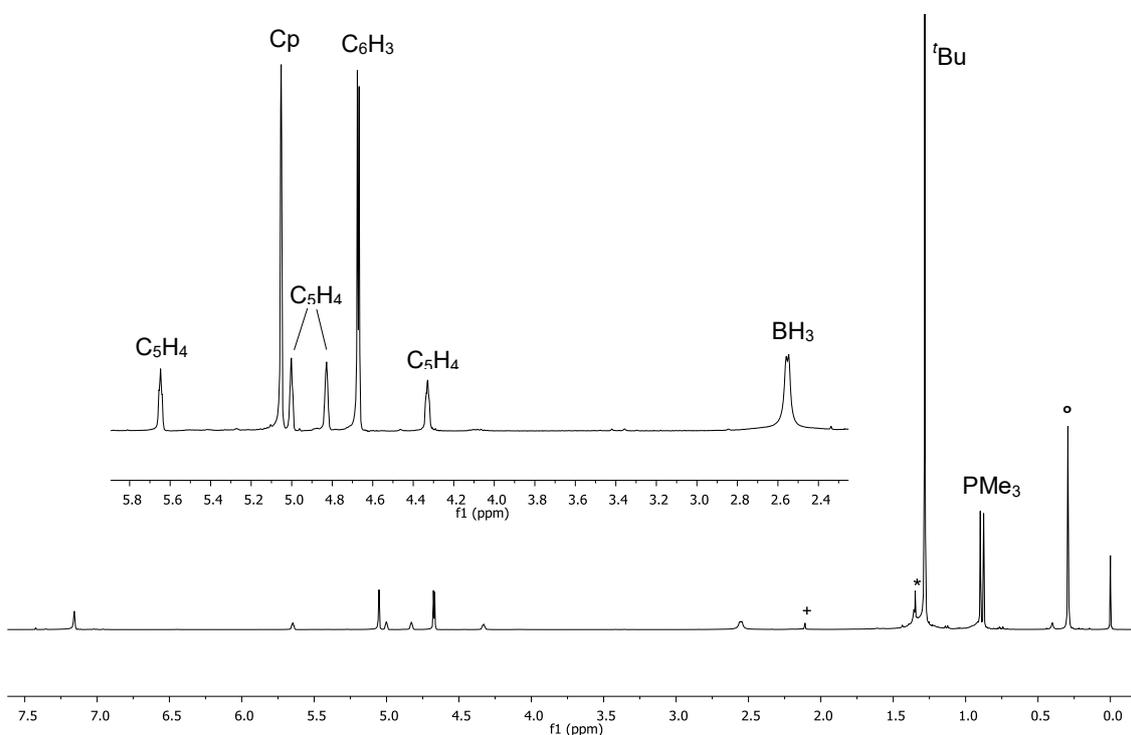


Figura 2.11. Espectro de R.M.N. de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ en C_6D_6 del complejo **3** con trazas de HMe₃* libre (*), tolueno (+) y grasa (o).

⁴¹ a) Lee, K.; Clark, T.J.; Lough, A.J.; Manners, I. *Dalton Trans.* **2008**, 2732. b) Nagaraja, C.M.; Parameswaran, P.; Jemmis, E.D.; Jagirdar, B.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5587. c) Kückmann, T. I.; Dornhaus, F.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Holthausen, M.C.; Wagner, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1989. d) Maisch, R.; Ott, E.; Buchner, W.; Malisch, W.; Colquhoun, I.J.; McFarlane, W. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, C31.

2.2.2. Reacciones de las especies de tipo 1 en presencia de H⁺ y de XR (R= Me, PhCO, MeCO).

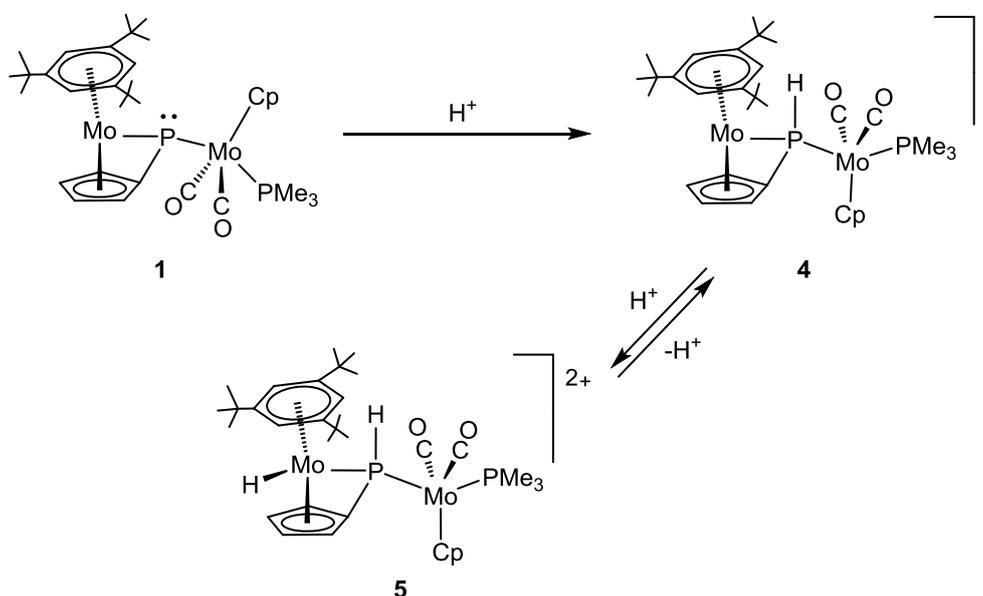
2.2.2.1. Reacción de protonación del compuesto 1a.

Las reacciones de protonación de la especie **1a** con dos ácidos fuertes tales como HBF₄·OEt₂ y [H(OEt₂)₂](BAr'₄), este último con un anión muy poco coordinante [Ar' = 3,5-C₆H₃(CF₃)₂],⁴² generan productos análogos en ambos casos, aunque existen algunas diferencias prácticas en cuanto a su estabilidad o posibilidad de purificación. La protonación con [H(OEt₂)₂](BAr'₄) se puede realizar fácilmente por etapas, usando uno o dos equivalentes de reactivo. En condiciones estequiométricas (1:1), se genera selectivamente el complejo monocatiónico [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹, η⁵-HPC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**4-BAr'₄**), resultado de la adición del H⁺ al átomo de P del ligando fosfinideno. Esta especie se purifica mediante cromatografía y se obtiene en buen rendimiento (Esquema 2.5).³³ La adición de un segundo equivalente de ácido conduce a la protonación del átomo de molibdeno del fragmento metalloceno, y formación del complejo hidruro dicatiónico [Mo₂Cp(H)(μ-κ¹:κ¹, η⁵-HPC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄]₂ (**5-BAr'₄**). Esta especie es mucho más ácida que el monocación y se desprotona con la adición de una base débil, como el tetrahidrofurano, para regenerar la especie **4-BAr'₄**.

Cuando se utiliza HBF₄·OEt₂, como agente de protonación se obtienen las especies análogas **4-BF₄** y **5-BF₄**, que son menos estables que las correspondientes sales de tetraarilborato. La reacción de protonación del compuesto **1a**, generado *in situ* en tolueno, con HBF₄·OEt₂ conduce instantáneamente a la precipitación del derivado dicatiónico [Mo₂Cp(H)(μ-κ¹:κ¹, η⁵-HPC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BF₄]₂ (**5-BF₄**). Este producto es menos estable que su análogo **5-BAr'₄** y se desprotona incluso con éter dietílico para generar el compuesto catiónico con un ligando fosfuro puente [Mo₂Cp(μ-

⁴² a) Krossing, I.; Raabe, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066. b) Strauss, S. H. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927. c) Seppelt, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1025.

$\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-HPC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)[\text{BF}_4]$ (**4-BF₄**), que revierte a su precursor cuando a la disolución del mismo en CH_2Cl_2 se añade $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$.



Esquema 2.5. Reacción de protonación de la especie **1a**. Aniones omitidos para mayor claridad; BAr'_4^- (compuestos **4-BAr'₄** y **5-BAr'₄**) y BF_4^- (compuestos **4-BF₄** y **5-BF₄**).

Las estructuras de todos los derivados monocatiónicos (Esquema 2.5) se proponen a la vista de los datos espectroscópicos (Tabla 2.4). Las bandas de tensión CO confirman la retención de la disposición *trans* en el resto $\text{Mo}(\text{CO})_2$,³⁵ mientras que su frecuencia media es al menos 50 cm^{-1} más alta que en la especie precursora **1a**. La posición de las bandas de tensión C-O en el espectro de I.R. es muy sensible a la densidad electrónica en el átomo de Mo al que se unen dichos ligandos, de modo que al aumentar la carga positiva en la molécula la retrodonación del metal al orbital π^* del ligando CO es menor, y ello se traduce en una mayor fortaleza en la unión C-O. Así, en los dicaciones de tipo **5**, los ligandos carbonilo retienen la disposición *transoide* y muestran sus bandas a números de onda más altos que los derivados de tipo **4**, y sólo 15 cm^{-1} más energéticas, lo que es consistente con que la segunda protonación tienen lugar en una posición de la molécula muy alejada del fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_2$. También cabe

señalar que el derivado **5-BF₄** muestra sus bandas unos 6 cm⁻¹ más bajas que las del análogo **5-BAr'₄**, previsiblemente como consecuencia de la capacidad del anión BF₄⁻ para formar pares iónicos y de ese modo rebajar la carga positiva en el contraión.

Compuesto	ν_{CO}	$\delta_P(PH)$	$\delta_P(PMe_3)$	$J_{PP}(Hz)$	$\delta_H(PH)$ [$J_{HP}(Hz)$]
4-BAr'₄	1967 (m), 1890 (mf)	-31.0	18.5	24	3.82 [301]
4-BF₄	1966 (m), 1888 (mf)	-29.5	18.0	24	3.82 [296]
5-BAr'₄	1982 (m), 1907 (mf)	48.3	14.9	22	4.86 [325]
5-BF₄	1977 (m), 1900 (mf)	46.5	16.5	21	5.19 [344]

Tabla 2.4. Datos espectroscópicos de IR (cm⁻¹) en CH₂Cl₂ y de R.M.N. de ³¹P{¹H} y ¹H (ppm) en CD₂Cl₂ más significativos de las especies protonadas.

En todos los espectros de RMN de ³¹P, se identifica la presencia de un átomo de fósforo unido a un hidrógeno con un fuerte acoplamiento P-H de aproximadamente 300 Hz. En el espectro de R.M.N. de ¹H, la señal correspondiente al hidrógeno unido al átomo de fósforo se muestra más desapantallada en las especies dicatiónicas, mientras que la J_{HP} es del mismo orden en todos los registros y apropiada para una unión P-H con una fuerte contribución del orbital “s” del átomo de fósforo.^{3h} Ello es coherente con la naturaleza y orientación del orbital HOMO-2 en las especies de tipo **1**, y la geometría encontrada alrededor del átomo de fósforo en la especie **3** (Figura 2.8). Por otro lado, la interacción de par iónico que sugiere el espectro de IR de **5-BF₄**, también se manifiesta en los registros de ¹H RMN en la señal del grupo PH. La J_{HP} es significativamente diferente en las dos sales de **5** (325 Hz para **5-BAr'₄** y 344 Hz **5-BF₄**), y el $\delta_H(PH)$ de la sal de tetrafluoroborato es ligeramente más

alto. Todo ello, parece indicar que el par iónico está localizado en una interacción de hidrógeno entre el catión dipositivo y el anión: $\text{P-H}\cdots\text{F-BF}_3$.

La presencia de un ligando hidruro en las especies dicatiónicas, es indiscutible a la vista de los registros de ^1H RMN, en los que se observa una resonancia a un desplazamiento de -7.79 y -7.67 ppm ($J_{\text{HP}} = 27$ Hz). La constante de acoplamiento es adecuada para una situación de ángulo agudo entre ambos átomos. Y el desplazamiento químico de las resonancias es análogo al encontrado para los dos hidruros equivalentes de la especie dicatiónica $[\text{Mo}_2(\text{H})_2\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5-[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)]\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2][\text{PF}_6]_2$ ($\delta_{\text{H}} = -7.06$ ppm).^{3j} Por otro lado, como se observa en la Figura 2.12 para el derivado **5-BF₄**, el espectro de R.M.N de ^{31}P muestra la señal correspondiente al fósforo como un doblete ($J_{\text{HP}} = 344$ Hz) de falsos tripletes, como consecuencia de que la constante de acoplamiento de este P con el ligando hidruro es muy próxima a la J_{PP} ($J_{\text{HP}} = 27$ Hz; $J_{\text{PP}} = 21$ Hz).

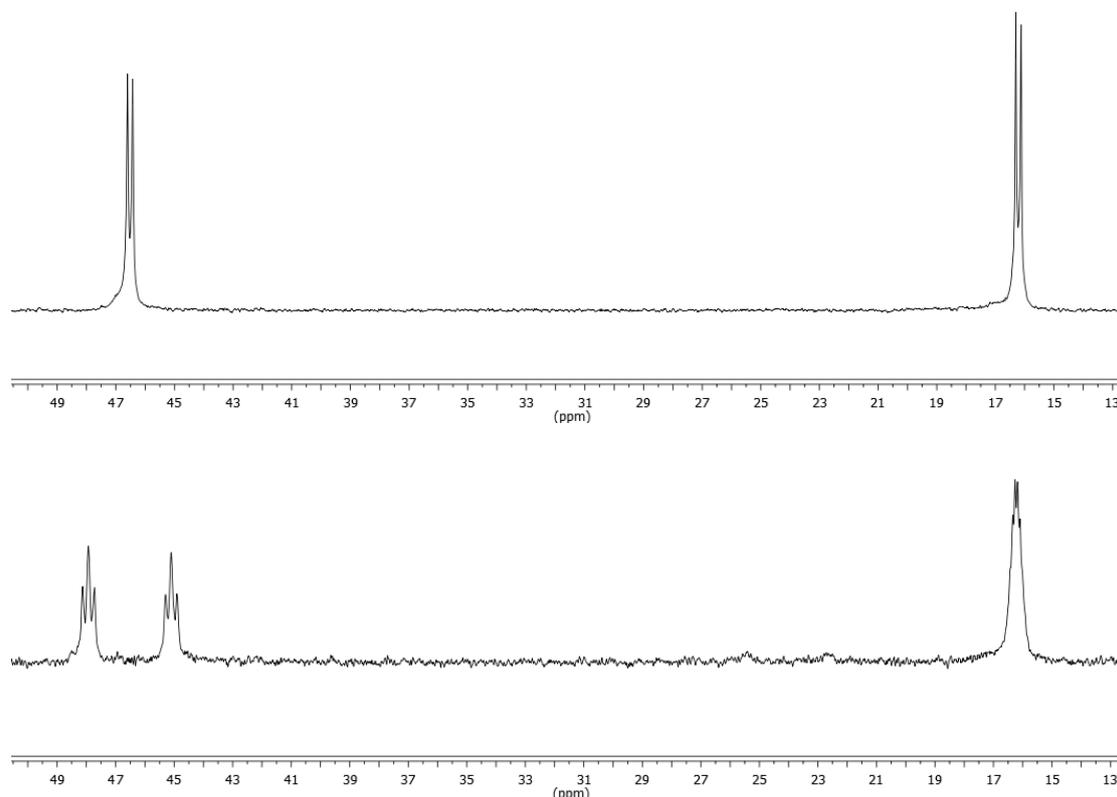


Figura 2.12. Espectro de R.M.N. de **5-BF₄** en CD_2Cl_2 : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (superior.) y ^{31}P (inferior).

La naturaleza de las especies aisladas en los procesos de protonación de la especie **1a** contrasta con lo esperado de los resultados del cálculo DFT (Sección 2.1.2). Así, considerando que el HOMO de **1a** es un orbital no enlazante del átomo de Mo del fragmento metaloceno y que este metal soporta carga negativa, se espera que la adición de un protón ocurra en esta posición de la molécula y no en el fósforo, como se encuentra en los monocationes de tipo **4**. Además, hay un dato espectroscópico, como es la constante de acoplamiento entre los dos núcleos de fósforo, de 24 Hz, que es el doble de la encontrada en el aducto con BH₃ (en el derivado **3**: $J_{PP} = 12$ Hz). Con el fin de aclarar estas diferencias, y determinar la estabilidad relativa entre los posibles complejos monocationicos esperados de tipo hidruro y los encontrados de tipo PH, se llevaron a cabo cálculos DFT. En dicho cálculo, se utilizó la disposición relativa de los ligandos en los rotámeros **1a-J** y **1a-K**, tanto para las moléculas protonadas en el fósforo, que etiquetamos como **4-J** y **4-K**, como para los rotámeros del hipotético hidruro (**H-J** y **H-K**) (Figura 2.13).³³

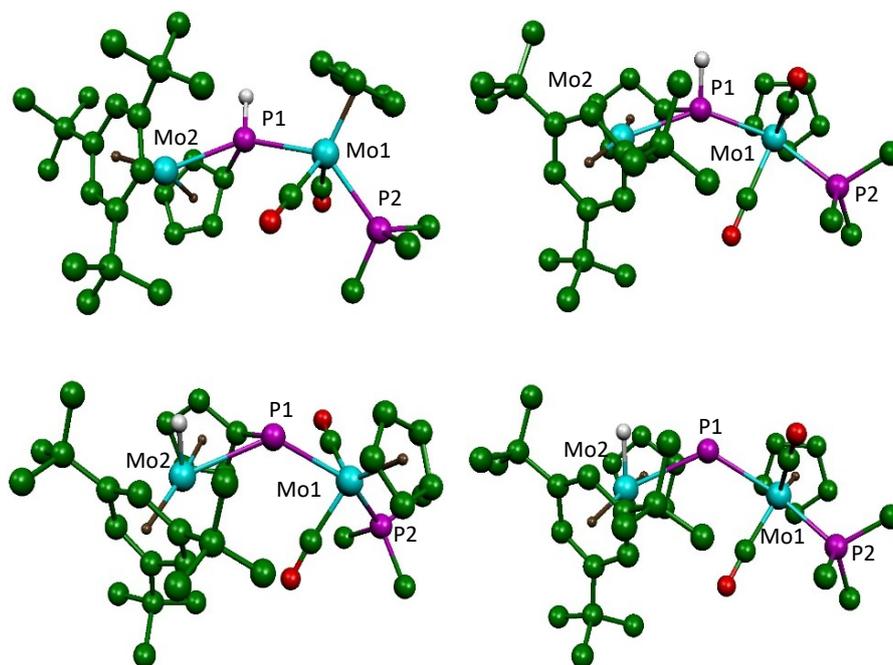


Figura 2.13. Estructuras optimizadas por DFT de los rotámeros **4-J** (izquierda) y **4-K** (derecha), y los correspondientes isómeros **H-J** y **H-K** en la línea inferior.

	ΔG^b	Mo1-P1	Mo2-P1	Mo1-P2	Mo1-P1 -Mo2	P1-Mo1 -P2	P2-Mo1- P1-Mo2
4-J	3.8	2.597	2.594	2.534	144.2	137.5	41.2
4-K	0	2.584	2.598	2.537	143.2	137.7	-73.9
H-J	47.0	2.602	2.875	2.517	129.8	142.1	48.1
H-K	57.9	2.661	2.845	2.518	128.4	139.8	-80.1

^b Los valores son relativos al isómero más estable y se refieren a las moléculas en fase gaseosa a 298 K en kJ/mol.

Tabla 2.5. Parámetros geométricos determinados mediante cálculos DFT para los rotámeros de las especies **4** y **H**. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°).

Independientemente de la posición de protonación, las estructuras optimizadas están poco distorsionadas con respecto a los rotámeros del precursor **1a**, independientemente de la posición de protonación, aunque las energías y algunas longitudes de enlace son significativamente distintas. Los isómeros de tipo hidruro tienen energías más altas que los de tipo PH (del orden de 60 kJ/mol); y además las distancias Mo2-P1 de aprox. 2.85 Å son 0.25 Å más largas que las correspondientes en los rotámeros **4** (aprox. 2.60 Å, Tabla 2.5). Ello nos permite concluir que los cationes hidruro están desfavorecidos termodinámicamente debido a que la formación del enlace Mo2-H induce un debilitamiento en el enlace contiguo Mo2-P1. Este efecto no se observa cuando el protón está unido al átomo de fósforo. Por otro lado, la diferencia energética entre los rotámeros **4-J** y **4-K** es pequeña, por lo que no es sorprendente que la sustitución del protón por un electrófilo diferente invierta la estabilidad relativa entre los rotámeros. Así, la estructura del aducto de borano **3** corresponde a un rotámero del tipo **J**, mientras que para el catión fosfuro **4** se predice una estructura de tipo **K**. Considerando lo sensibles que son las constantes de acoplamiento a la conformación, esta diferencia en la estabilidad relativa de los rotámeros, explicaría la diferencia encontrada en las constantes de acoplamiento J_{PP} , de ambas especies. De hecho la diferencia de 12 Hz en las constantes de acoplamiento P-P que presentan los complejos **3** (12 Hz) y **4** (24 Hz), es análoga

a los 14 Hz que se encuentra en las constantes calculadas para los rotámeros **4-J** (+4 Hz) y **4-K** (-10 Hz).

Del análisis anterior se puede concluir que la protonación de **1a** se inicia en el átomo de Mo del fragmento metaloceno, con la formación de un derivado hidruro monocatiónico, seguido de una rápida transposición del protón al átomo de P, para formar finalmente el derivado **4** más estable. La proximidad del ligando de hidruro en la especie de tipo **H** a la región ocupada por el par de electrones libres del átomo de P1 ($H\cdots P$ aproximadamente 2,80 Å) facilita la viabilidad de esta transposición. De hecho, el cálculo DFT para el proceso de isomerización de **H-J** a **4-K** en fase gaseosa, pone de manifiesto que una transposición intramolecular tendría lugar fácilmente a través de intermedios, con interacciones tricéntricas Mo-H-P, cuyas energías son sólo del orden de 20 kJ/mol superiores a la de la especie inicial (Tabla 2.6 y Figura 2.14). La barrera cinética global calculada es de sólo 37 kJ/mol, lo que indica que, incluso a baja temperatura, en disolución es posible un reordenamiento muy rápido.

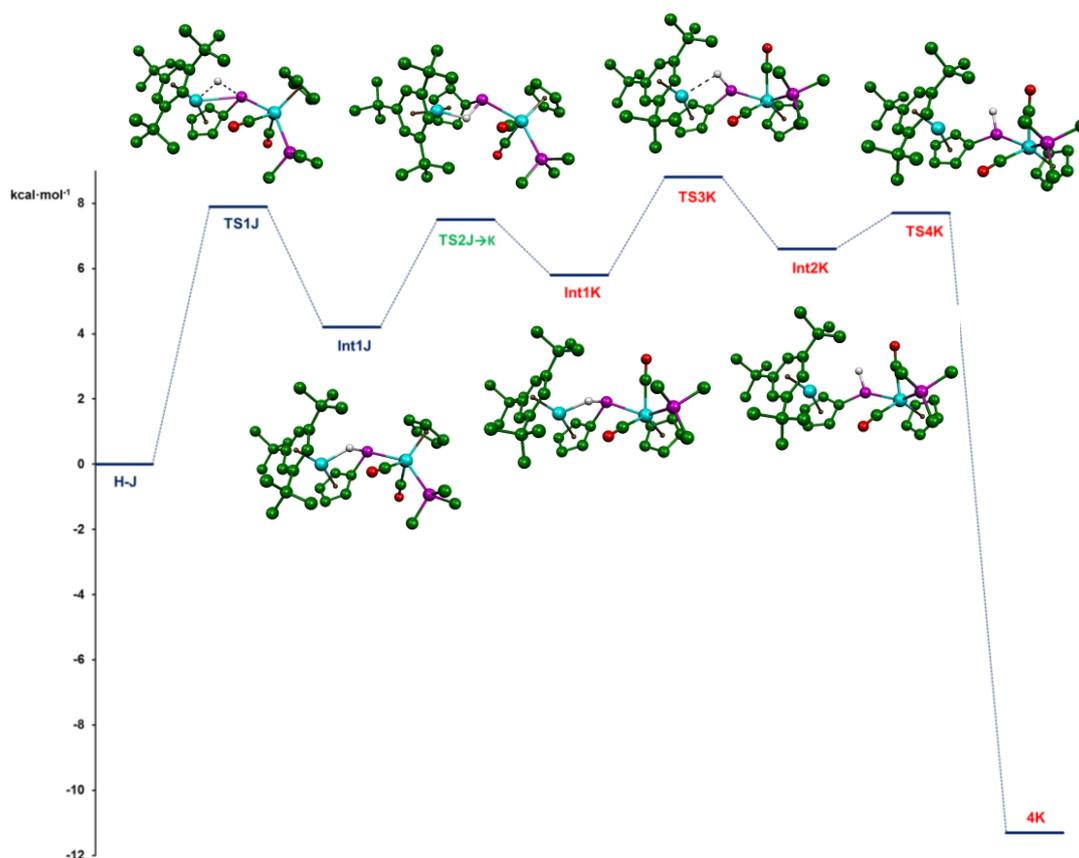


Figura 2.14. Perfil de reacción de la isomerización de **H-J** a **4-K**.

Rotámero	H	TS1	Int1	TS2J→K	TS3	Int2	TS4	4
J	0	7.9	4.2					-10.4
K	2.6	10.6	5.8	7.5	8.8	6.6	7.7	-11.3

Tabla 2.6. Energías relativas ($\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculadas para las especies intermedias (Int.) y estados de transición (TS) en el proceso de isomerización de **H-J** a **4-K**.

Del estudio teórico, se concluye que el proceso de isomerización de **H-J** a **4-K**, supone la transposición del H^+ del Mo del fragmento metaloceno al átomo de fósforo. Ello libera el orbital ocupado por el par de electrones del metal y facilita el segundo proceso de protonación en esta posición. De hecho, el análisis de los orbitales frontera de los dos rotámeros **4-J** y **4-K** revela que en ambos cationes el HOMO es esencialmente un orbital no enlazante del $\text{Mo}(2)$ (Figura 2.15). Por ello, no es sorprendente que la adición de un H^+ al catión **4**, para formar un hidruro estable, ocurra de nuevo en el fragmento metaloceno, para formar un hidruro estable, ya que la posición del fósforo está bloqueada. Por otro lado, el hecho de que estos dicaciones presenten una J_{PP} (Tabla 2.4) del orden de la encontrada en el monocatión **4**, sugiere que en el proceso de protonación para formar **5** se mantiene la orientación de tipo **K** entre de los fragmentos metálicos.

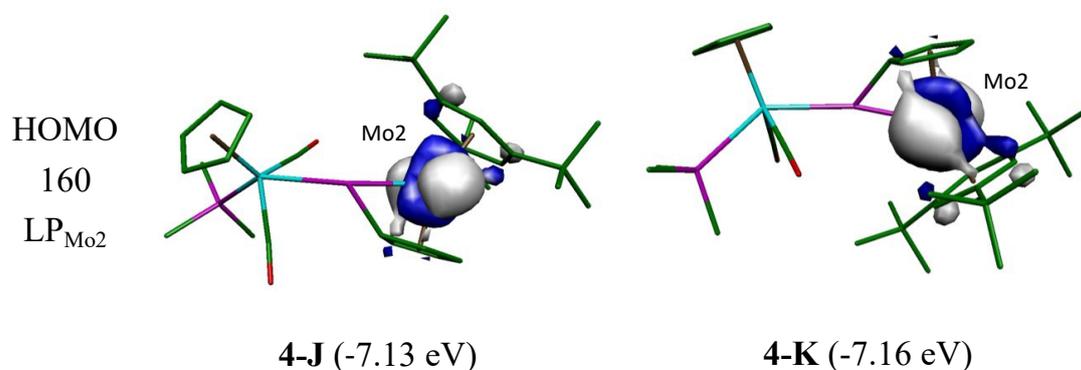
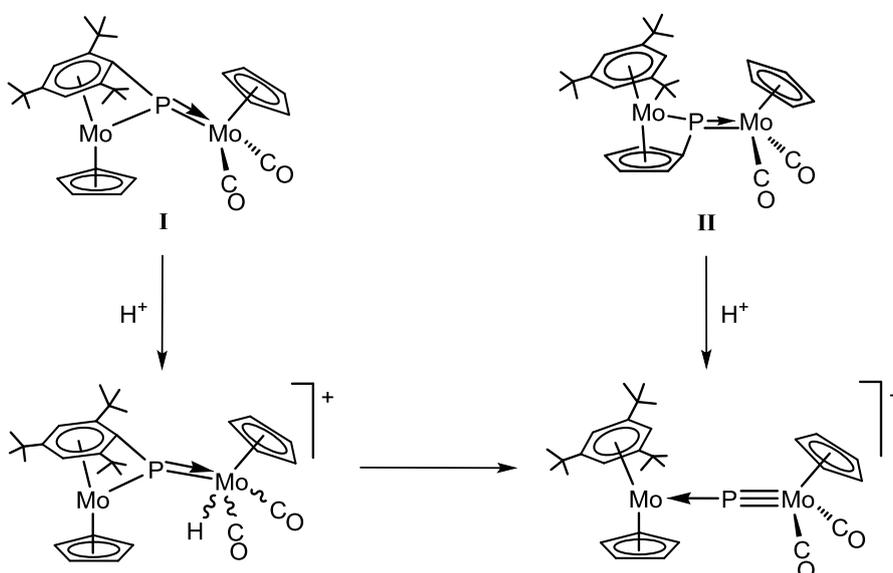


Figura 2.15. HOMO de los rotámeros del fosfuro catiónico **4**.

El resultado de la reacción de protonación de la especie **1a**, con un ligando fosfinideno piramidal, es muy diferente al proceso análogo en los complejos **I** y **II** con un ligando fosfinideno plano trigonal. Como se observa en el Esquema 2.6 y ya se ha comentado previamente, el resultado de las reacciones de estos últimos es el complejo con un ligando fósforo lineal, fruto de la adición del protón al carbono *ipso* del grupo aromático unido al átomo de fósforo.^{3b,3f} En el caso de la reacción del complejo **I**, ésta transcurre a través del derivado hidruro cationico que aparece en el esquema, que evoluciona posteriormente al producto con un ligando fósforo, termodinámicamente más estable.

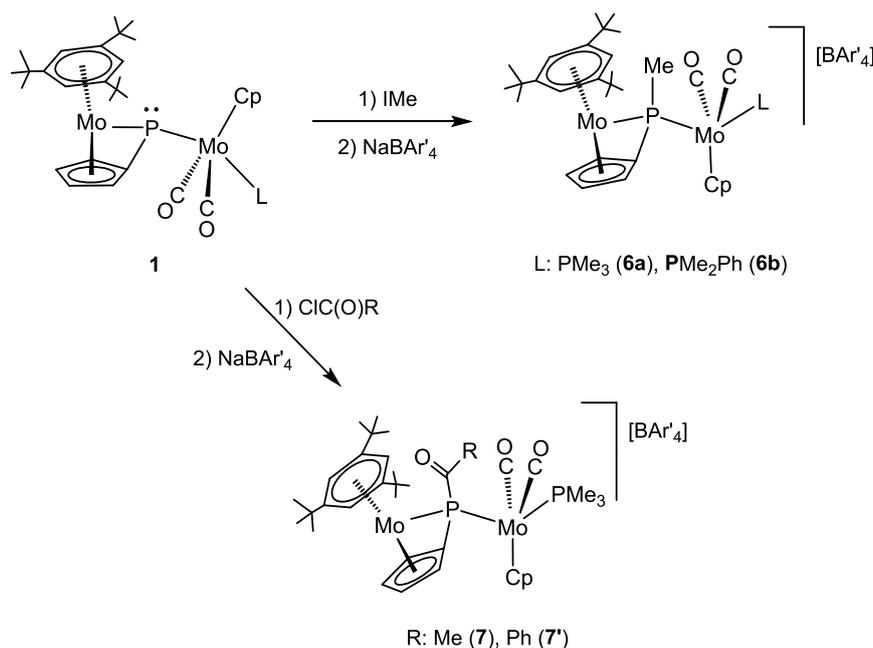


Esquema 2.6. Reacciones de protonación de las especies **I** y **II**.

2.2.2.2. Reacciones de los complejos de tipo **1** frente a **IMe** y **ClC(O)R**.

Los compuestos de tipo **1** reaccionan fácilmente a temperatura ambiente con halogenuros de alquilo y de acilo. En todos los casos las reacciones son selectivas (Esquema 2.7). Los procesos con **IMe** se llevan a cabo en tolueno y tras llevar a sequedad y redissolver los residuos en CH_2Cl_2 , se intercambia el anión con $\text{Na}(\text{BAR}'_4)$. La purificación final mediante cromatografía en columna,

conduce, con buen rendimiento, a los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-MePC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{L})][\text{BAR}'_4]$ [$\text{L} = \text{PMe}_3$ (**6a**), PMe_2Ph (**6b**)]. Las reacciones de la especie **1a** frente a cloruro de etanoilo y cloruro de benzoilo, son también selectivas e instantáneas en THF, y al igual que las metilaciones, para facilitar la purificación del producto catiónico resultante, se realiza el intercambio de anión en CH_2Cl_2 , se cromatografían los respectivos brutos de reacción y se aíslan las especies catiónicas $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAR}'_4]$ (**7**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-}\{\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}\text{PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAR}'_4]$ (**7'**). Los cristales de los compuestos **6b** y **7** empleados en los estudios difractométricos de monocristal, se generaron por difusión a baja temperatura (-20°C) de capas de éter y hexano sobre las disoluciones concentradas de los complejos en CH_2Cl_2 .



Esquema 2.7. Reacciones de los compuestos de tipo **1** frente a IMe y ClC(O)R.

En la Figura 2.16 se muestran los diagramas ORTEP de las estructuras de los cationes **6b** y **7**, y en las Tablas 2.7 y 2.8 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos de los compuestos. Ambas moléculas tienen la misma disposición relativa de los dos fragmentos metálicos y

coincide con la calculada para el rotámero **1a-K** del precursor y para el derivado protonado termodinámicamente más estable (**4-K**). Uno de los fragmentos de molibdeno soporta un ligando ciclopentadienilo, un ligando fosfina y dos ligandos CO, estos últimos en una disposición relativa transoide. El otro fragmento es de tipo metalloceno siendo uno de los anillos aromáticos el grupo ciclopentadienilideno unido al fósforo. La funcionalización de éste último, bien con un metilo o con el grupo etanoilo, determina que el ligando puente sea de tipo fosfuro (μ -PRR').

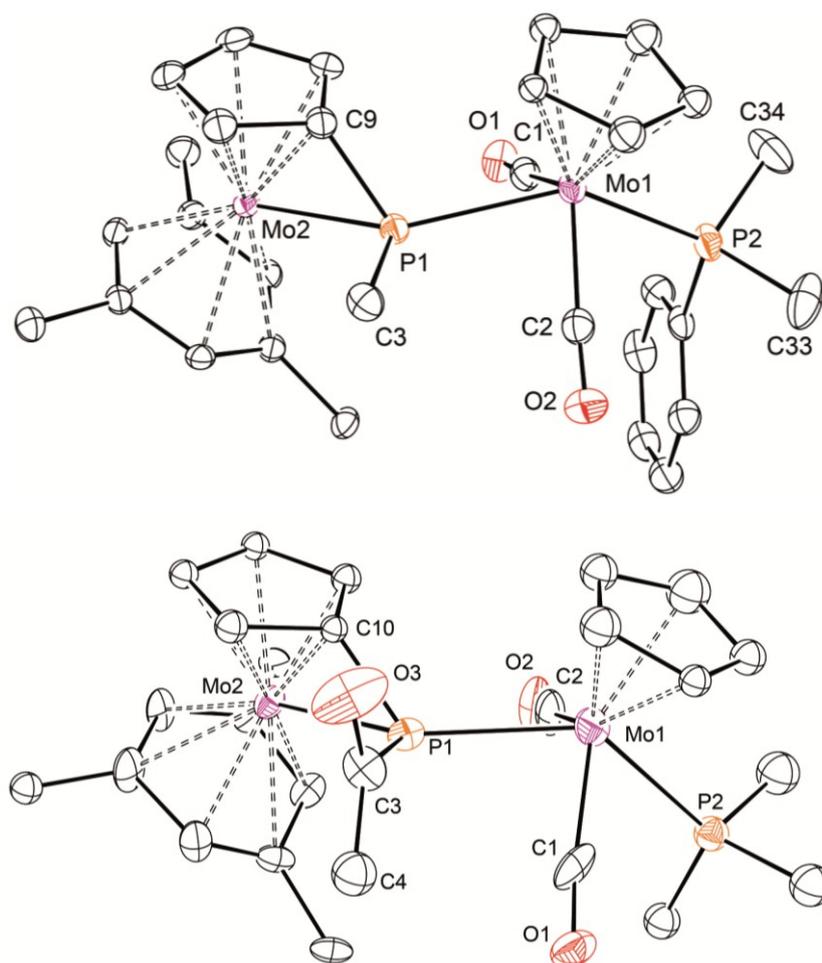


Figura 2.16. Estructura en estado sólido del catión del complejo **6b** (superior) y **7** (inferior). (Para mayor claridad, se han omitido los grupos Me de los anillos y todos los H).

6b		7	
Mo(1)-C(1)	1.986(5)	Mo(1)-C(1)	1.96(2)
Mo(1)-C(2)	1.975(5)	Mo(1)-C(2)	1.927(19)
Mo(1)-P(1)	2.532(1)	Mo(1)-P(1)	2.529(4)
Mo(1)-P(2)	2.479(1)	Mo(1)-P(2)	2.413(7)
Mo(2)-P(1)	2.554(1)	Mo(2)-P(1)	2.553(7)
Mo(2)-C(9)	2.177(4)	Mo(2)-C(10)	2.067(14)
P(1)-C(3)	1.841(5)	P(1)-C(3)	1.886(14)
P(1)-C(9)	1.786(4)	P(1)-C(10)	1.741(13)
P(2)-C(33)	1.831(6)	C(3)-C(4)	1.43(3)
P(2)-C(34)	1.826(4)	C(3)-O(3)	1.23(2)

Tabla 2.7. Distancias de enlace (Å) más significativas en las especies **6b** y **7**.

6b		7	
Mo(1)-P(1)-Mo(2)	136.86(4)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	135.61(14)
Mo(1)-P(1)-C(3)	112.1(2)	Mo(1)-P(1)-C(3)	109.6(5)
Mo(2)-P(1)-C(3)	111.0(2)	Mo(2)-P(1)-C(3)	114.7(5)
Mo(2)-P(1)-C(9)	57.0(1)	Mo(2)-P(1)-C(10)	53.6(5)
P(1)-Mo(1)-P(2)	137.94(4)	P(1)-Mo(1)-P(2)	145.6(3)
C(1)-Mo(1)-C(2)	109.3(2)	C(1)-Mo(1)-C(2)	107.0(7)
C(1)-Mo(1)-P(1)	78.4(1)	C(1)-Mo(1)-P(1)	79.5(4)
C(1)-Mo(1)-P(2)	77.6(1)	C(2)-Mo(1)-P(1)	78.0(4)
C(2)-Mo(1)-P(1)	78.3(1)	P(1)-C(3)-C(4)	121.2(12)
C(2)-Mo(1)-P(2)	77.8 (1)	C(4)-C(3)-O(3)	122.0(15)

Tabla 2.8. Ángulos de enlace (°) más significativos en las especies **6b** y **7**.

Al igual que en la especie **3**, el átomo de P(1) tiene un entorno singular de pirámide trigonal distorsionada, con los dos átomos de Mo, el C(3) y el propio fósforo coplanares (en ambos cationes la suma de los ángulos entre estos átomos alrededor del fósforo es de 359.9°), mientras que el átomo de carbono del ligando ciclopentadienilideno ocupa la posición apical. Así, el ángulo Mo(2)-P(1)-C(9/10) próximo a 60° es análogo al correspondiente encontrado en el derivado del borano y sugiere una propuesta de enlace análoga a la representada en la Figura 2.9. Las distancias P(1)-C(3) en ambos complejos son muy parecidas y del orden de 1.85 \AA , apropiadas para un enlace sencillo y ligeramente más largas que la distancia P-C encontrada en la fosfina coordinada. Por otro lado, en el derivado **7**, el plano que determinan el átomo de fósforo y el grupo acilo se sitúa perpendicular, con un ángulo de 89.3° , al plano basal del entorno del P(1). Las respectivas distancias Mo(1)-P(1) y Mo(2)-P(1) son similares en ambas estructuras, la segunda ligeramente más larga, y todas ellas están en buen acuerdo con la asignación de enlaces de carácter esencialmente sencillo.

En lo que se refiere a los datos espectroscópicos de estos cationes en disolución (Tabla 2.9), son coherentes con la estructura molecular encontrada en estado sólido. En la zona de tensión C-O del espectro de I.R. aparecen dos bandas con intensidades relativas adecuadas para un fragmento *trans*-dicarbonílico.³⁵ De acuerdo a la naturaleza catiónica de estas especies, estas dos bandas aparecen desplazadas aprox. 45cm^{-1} a frecuencias más altas que las de los respectivos precursores de tipo **1**. Dada la naturaleza más aceptora del grupo benzoilo, este desplazamiento es más alto en el caso del complejo **7'**. También se observan en los espectros de **7** y **7'** las bandas correspondientes a la tensión C-O del grupo acilo, que se muestran a 1662 y 1701 cm^{-1} respectivamente.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{P}}(\mu\text{-PR}_2)[J_{\text{PP}}(\text{Hz})]^{\text{b}}$	$\delta_{\text{H}}[J_{\text{HP}}(\text{Hz})]^{\text{b}}$
6a	1960 (m) 1882 (f)	12.6 [27]	C ₅ H ₄ : 5.22, 5.13, 4.92, 4.26 HMes*(C ₆ H ₃): 4.82 [5] Me: 1.82 [8]
6b	1960 (m) 1883 (f)	13.6 [27]	C ₅ H ₄ : 5.23, 5.14, 4.92, 4.27 HMes*(C ₆ H ₃): 4.83 [5] Me: 1.84 [8]
7	1960 (m) 1883 (mf) 1662 (d)	46.5 [23] ^c 13.5 [12] ^d	C ₅ H ₄ : 5.26, 5.07, 4.79, 4.44 ^c HMes*(C ₆ H ₃): 4.96 [3] C(O)Me: 2.43 [3]
7'	1965 (m) 1889 (mf) 1701 (d)	27.7 [15] ^c 7.5 [8] ^d	C ₅ H ₄ : 5.24, 4.85, 4.39, 4.09 ^c HMes*(C ₆ H ₃): 4.94 [4]

^a CH₂Cl₂; ^b CD₂Cl₂; ^c Isómero mayoritario; ^d Isómero minoritario.

Tabla 2.9. Datos espectroscópicos significativos de las especies de tipo **6** y **7**.

En el registro de R.M.N. de ³¹P la resonancia del ligando fosfuro se muestra a valores de δ_{P} adecuados para una disposición puente a dos metales sin enlace M-M.³⁹ Además, los espectros de las especies **7** y **7'** en CD₂Cl₂ muestran la presencia de dos isómeros en proporciones (9:1) y (5:1) respectivamente. Sin embargo, en acetona deuterada el registro de **7** sólo muestra la presencia del isómero mayoritario, y el de **7'** una proporción de isómeros (8:1). Los valores de las J_{PP} , de las especies de tipo **6** y del isómero mayoritario de **7**, sugieren una disposición de tipo K entre los fragmentos metálicos. Los valores encontrados de las respectivas constantes de acoplamiento P-P, para los isómeros minoritarios de **7** y de **7'** son significativamente más pequeños, y podría estar asociado con un rotámero de tipo J, análogo al encontrado en la especie **3**. Además, las diferencias encontradas al cambiar el grupo acilo, se pueden relacionar con la propia naturaleza del grupo C(O)R, su orientación relativa y efecto estérico, que modificarían el ángulo de torsión Mo(2)-P(1)-Mo(1)-P(2), y en consecuencia variar significativamente los valores de las J_{PP} .

Los espectros de R.M.N. de ^1H de los derivados **6a** (Figura 2.17) y **6b** disueltos en CD_2Cl_2 muestran un doblete, a un desplazamiento químico de 1.82 y 1.84 ppm ($J_{\text{HP}} = 8$ Hz) respectivamente, que corresponde al grupo metilo unido directamente al átomo de fósforo puente a los dos metales. Por otro lado, como se observa en la tabla anterior, todos los registros muestran cuatro multipletes independientes para los protones no equivalentes del grupo C_5H_4 . Además, en los registros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de estas especies catiónicas, los carbonos de dicho anillo se muestran como cinco señales, la más desapantallada corresponde siempre al carbono *ipso*, cuya señal es un doblete, por acoplamiento con el fósforo. En los espectros de los derivados **7** (Figura 2.18) y **7'** aparece un doblete a 213.4 ($J_{\text{CP}} = 28$ Hz) y 209.1 ($J_{\text{CP}} = 20$ Hz), que se asignan a los carbonos $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ y $\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ respectivamente. El carbono del grupo metilo del compuesto **7** se muestra a 33.4 ppm como un doblete ($J_{\text{CP}} = 47$ Hz), mientras que el carbono *ipso* del grupo fenilo de la especie **7'** aparece como un doblete ($J_{\text{CP}} = 32$ Hz) a 138.4 ppm.

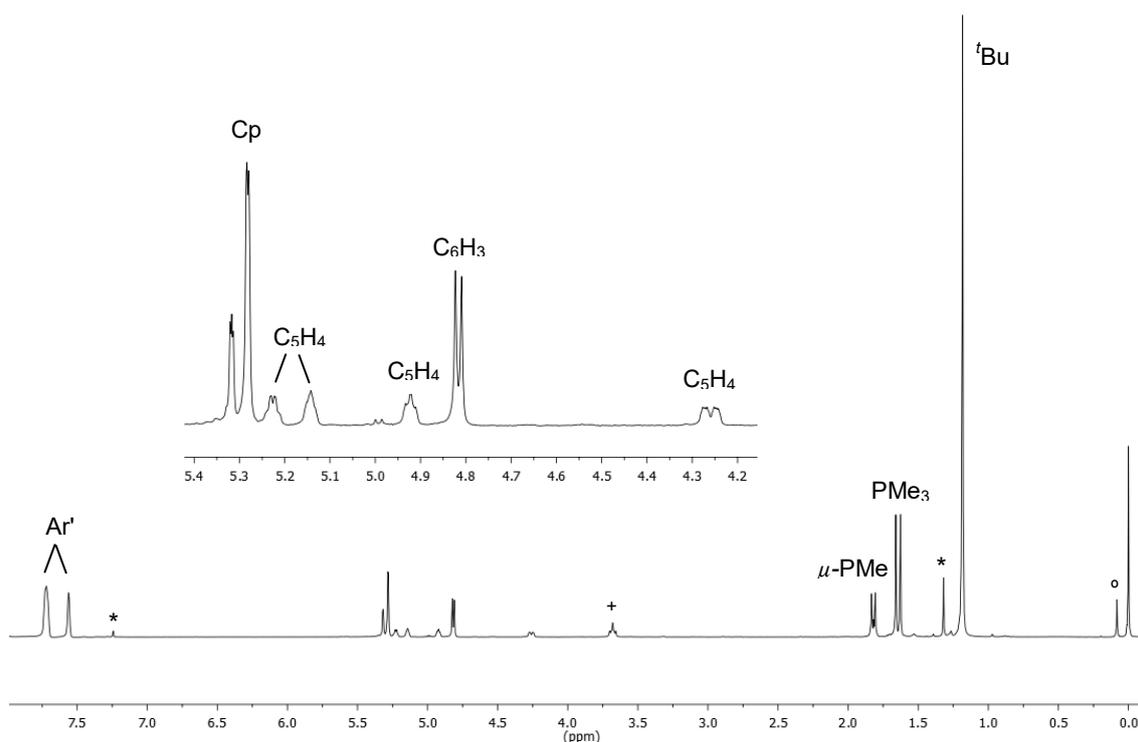


Figura 2.17. Espectro de R.M.N. de ^1H del complejo **6a** en CD_2Cl_2 con restos de HMe^* libre (*), grasa (°) y THF (†).

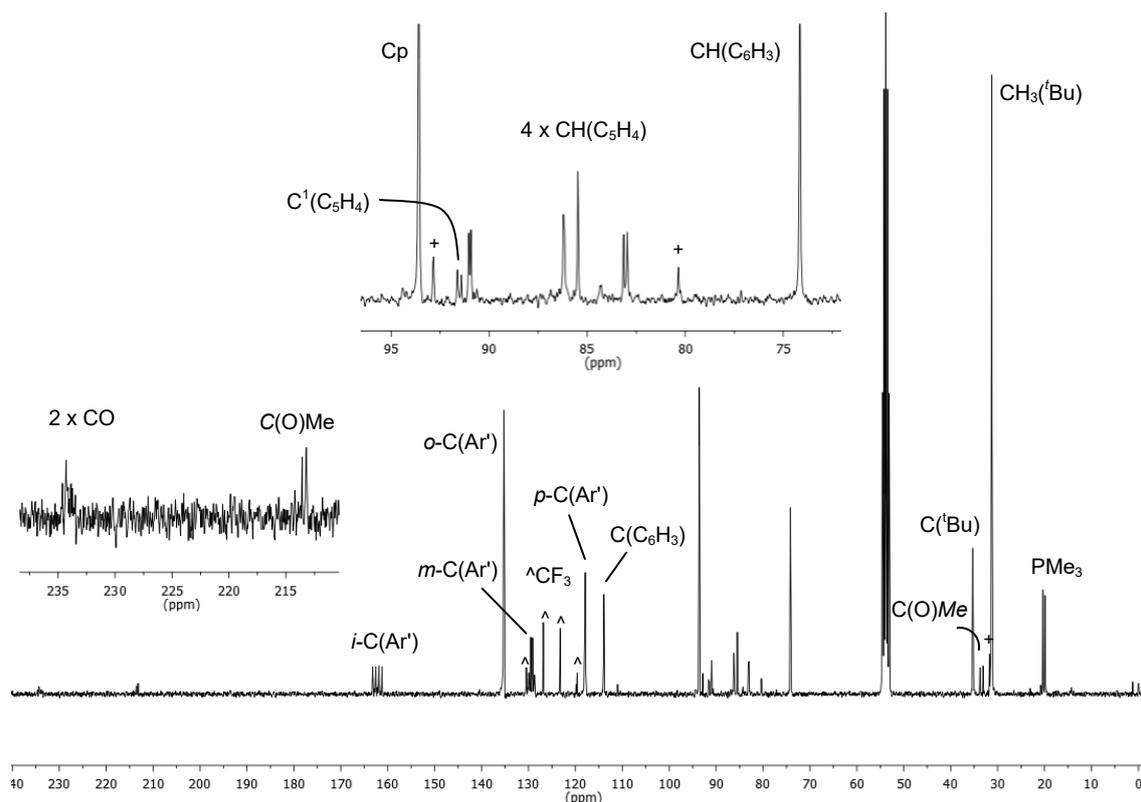
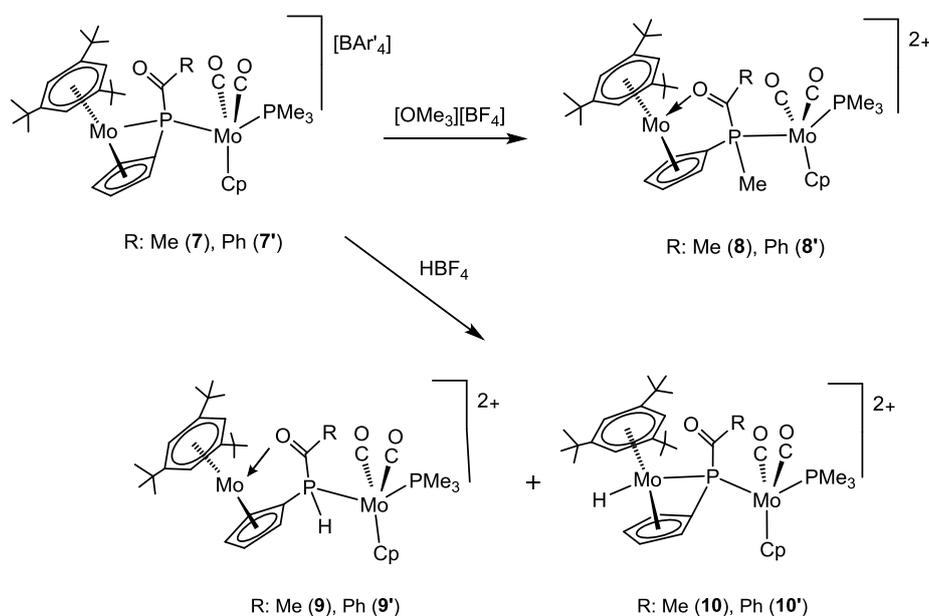


Figura 2.18. Espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **7** en CD_2Cl_2 con trazas del isómero minoritario (+).

2.2.2.2.1. Reacciones de metilación y protonación de los derivados **7** y **7'**.

Como hemos discutido en las secciones previas, el HOMO de las especies de tipo **4** es fundamentalmente un orbital no enlazante del átomo de Mo del fragmento metaloceno que se protona fácilmente a temperatura ambiente para formar los derivados hidruro de tipo **5**. Considerando que los complejos de tipo **4** son isoestructurales con los fosfuros catiónicos de tipo **6** y **7**, se estudió el comportamiento de éstos últimos frente a agentes de protonación y metilación. Todos los intentos con los derivados metilados **6a** y **6b** resultaron infructuosos, bien porque no se observaba reacción o porque era incontrolable y conducía a mezclas complejas de compuestos muy inestables. Sin embargo, los derivados acilados de tipo **7** reaccionan con HBF_4 y con $[\text{OMe}_3][\text{BF}_4]$ a temperatura ambiente para formar los derivados dicatiónicos que muestra el Esquema 2.8. Mientras que las reacciones de metilación son selectivas y requieren tiempos de

90 y 20 min. para generar los derivados $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{O}},\eta^5\text{-}\{\text{OC}(\text{Me})\text{P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**8**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{O}},\eta^5\text{-}\{\text{OC}(\text{Ph})\text{P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**8'**) respectivamente, las reacciones con H^+ son instantáneas, y conducen, en el caso de **7**, a la mezcla de los compuestos protonados $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{O}},\eta^5\text{-}\{\text{OC}(\text{Me})\text{P}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_4\}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**9**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\text{H})\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**10**). Estos complejos se encuentran en proporción (5:1), mientras que cuando el precursor es **7'** obtenemos la mezcla de los dicationes $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{O}},\eta^5\text{-}\{\text{OC}(\text{Ph})\text{P}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_4\}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**9'**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\text{H})\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**10'**) en proporción (3:1). Dada la naturaleza dicatiónica de los productos no se ha logrado separar los componentes de estas mezclas. En ambos procesos de protonación, el complejo hidruro es minoritario y los estudios de RMN en frío determinan que no hay variación de las proporciones con la temperatura, lo que no descarta un equilibrio entre ellos.



Esquema 2.8. Reacciones de protonación y metilación de los derivados de tipo **7**.

Las estructuras de todos los derivados dicatiónicos (Esquema 2.8) se proponen a la vista de los datos espectroscópicos (Tabla 2.10). En los espectros de IR en la zona de tensión C=O (Figura 2.19), de las especies de tipo **8** puras y de las mezclas generadas en los procesos de protonación, las bandas correspondientes a los ligandos carbonilo mantienen el patrón de la disposición *trans* del precursor y se muestran a frecuencias más altas, como corresponde a la naturaleza dicatiónica de estas especies. Para los derivados metilados, la posición de las bandas es más baja debido el efecto inductivo del grupo Me⁺, que rebaja la densidad de carga positiva en el centro metálico.

En los registros de RMN de ¹H de **8** y **8'**, la presencia del Me⁺ unido directamente al fósforo no admite duda, se observa un doblete, que integra para tres protones, a 2.16 y 2.48 ppm, ($J_{HP} = 9$ Hz) respectivamente. Sin embargo, en los espectros de los derivados protonados de tipo **9**, la resonancia del grupo PH se muestra como un doblete, con una J_{HP} ligeramente superior a 400 Hz, y a campos significativamente bajos, incluso más desapantallada que la correspondiente de los derivados dicatiónicos de tipo **5** (Sección 2.2.2.1). Todo ello es apropiado para complejos de estas características con una unión P–H con una fuerte contribución del orbital “s” del átomo de fósforo,^{3h} y previsiblemente con interacciones de enlace de hidrógeno P–H···F–BF₃. En lo que se refiere a las señales del grupo C₅H₄ de los derivados de tipo **8** y **9**, son todas ellas multipletes independientes y destaca el fuerte desapantallamiento de una de las resonancias, que podría estar relacionado con la proximidad espacial del oxígeno del grupo acilo. La única señal que es indicativa de la presencia de los derivados de tipo hidruro, aparece como un doblete a $\delta_H = -7.79$ ppm ($J_{HP} = 23$ Hz) para **10** y $\delta_H = -7.68$ ppm ($J_{HP} = 22$ Hz) para **10'**. Tanto el desplazamiento químico como la constante de acoplamiento P–H son similares a los observados para los hidruros dicatiónicos de tipo **5** (Sección 2.2.2.1).

Compuesto	ν_{CO}	$\delta_{\text{P}}[J_{\text{PP}}(\text{Hz})]$	$\delta_{\text{H}}[J_{\text{HP}}(\text{Hz})]$
8	1976 (m), 1899 (mf)	$\mu\text{-PR}_3$: 71.8 [20] PMe ₃ : 16.2 [20]	C ₅ H ₄ : 6.36, 5.62, 5.02, 4.37 HMes*(C ₆ H ₃): 5.06 $\mu\text{-PMe}$: 2.16 [9]
8'	1980 (m), 1905 (mf)	$\mu\text{-PR}_3$: 67.1 [19] PMe ₃ : 16.9 [19]	C ₅ H ₄ : 6.86, 5.97, 5.03, 4.28 HMes*(C ₆ H ₃): 5.33 $\mu\text{-PMe}$: 2.48 [9]
9	1985 (m), 1907 (mf)	$\mu\text{-PR}_3$: 38.8 [18] PMe ₃ : 15.8 [18]	$\mu\text{-PH}$: 7.26 [408] C ₅ H ₄ : 6.41, 5.41, 5.03, 4.52 HMes*(C ₆ H ₃): 5.07
10		$\mu\text{-PR}_2$: 119.8 [18] PMe ₃ : 17.6 [18]	Mo-H: -7.79 [23]
9'	1985 (m), 1909 (mf)	$\mu\text{-PR}_3$: 30.9 [17] PMe ₃ : 16.5 [17]	$\mu\text{-PH}$: 7.66 [401] C ₅ H ₄ : 6.75, 5.80, 5.28, 4.52 HMes*(C ₆ H ₃): 5.34
10'		$\mu\text{-PR}_2$: 105.2 [13] PMe ₃ : 17.9 [13]	Mo-H: -7.68 [22]

Tabla 2.10. Datos de IR (cm⁻¹) en CH₂Cl₂ y de R.M.N. de ³¹P{¹H} y ¹H (ppm) en CD₂Cl₂ más significativos de las especies de tipo **8**, **9** y **10**.

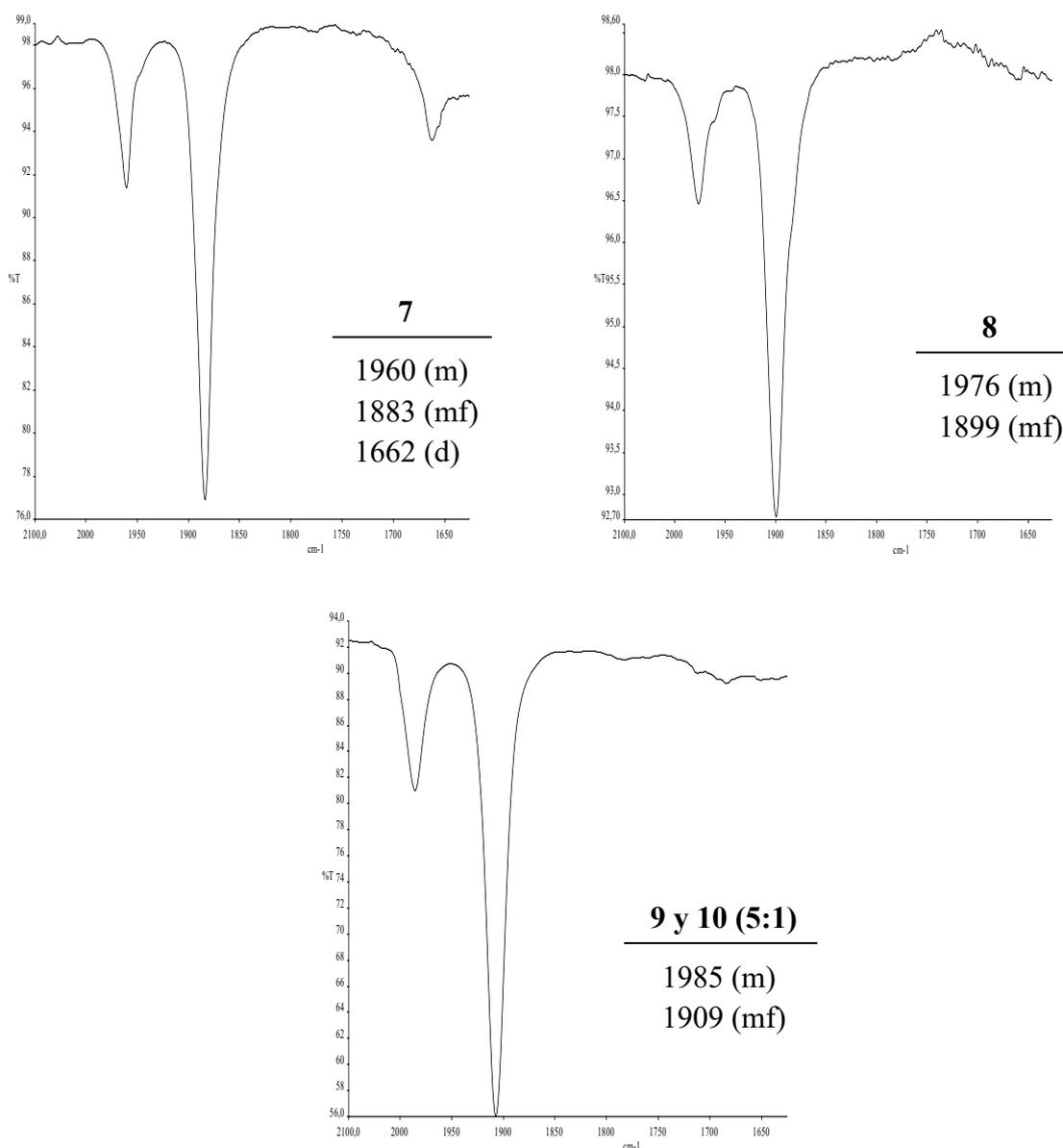


Figura 2.19. Espectros de I.R. en la zona de tensión C-O (cm^{-1}) de las especies: **7**, **8** y la mezcla de **9** y **10** en CH_2Cl_2 .

En los espectros de R.M.N. de ^{31}P de los derivados de tipo hidruro **10** destaca el fuerte desapantallamiento del ligando fosfuro puente, que, respecto a la resonancia de los precursores de tipo **7**, se desplaza 70 ppm a valores de δ más elevados. Ello contrasta con los desplazamientos de la singular fosfina puente unida por el átomo de fósforo a uno sólo de los metales en los complejos de tipo **8** y **9**. Por otro lado, en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de estas últimas (Figura 2.20), la señal correspondiente al CO del grupo acilo, se desplaza a

campos significativamente más altos [(7) $\delta_C(\text{COMe})$: 213.4 ($J_{\text{CP}} = 28$ Hz); (8) $\delta_C(\text{COMe})$: 119.8 (s) y (9) $\delta_C(\text{COMe})$: 121.7 (sa)], como corresponde a un átomo de carbono más apantallado. Estos datos son coherentes con lo observado en los espectros de IR (Figura 2.19). Así, la banda asignada al grupo acilo, que en los precursores de tipo 7 se observa aprox. a 1700 cm^{-1} , es indistinguible en los espectros de los derivados metilados puros, y en los de las mezclas de los derivados protonados. No hay que olvidar, que en las mezclas de las reacciones de protonación, el complejo de tipo hidruro es minoritario, y su presencia no se aprecia en el registro. Todo ello es compatible con la interacción del oxígeno del acilo con el Mo del metaloceno y la escisión del enlace P-Mo del fragmento metaloceno.

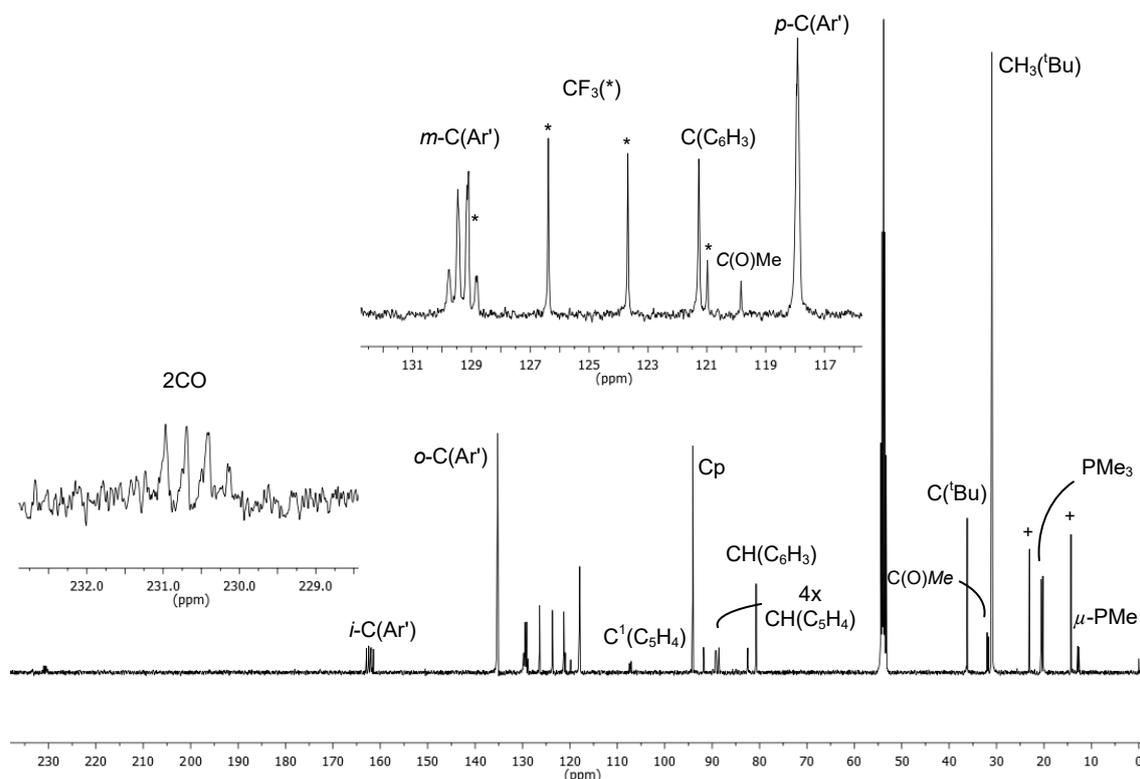
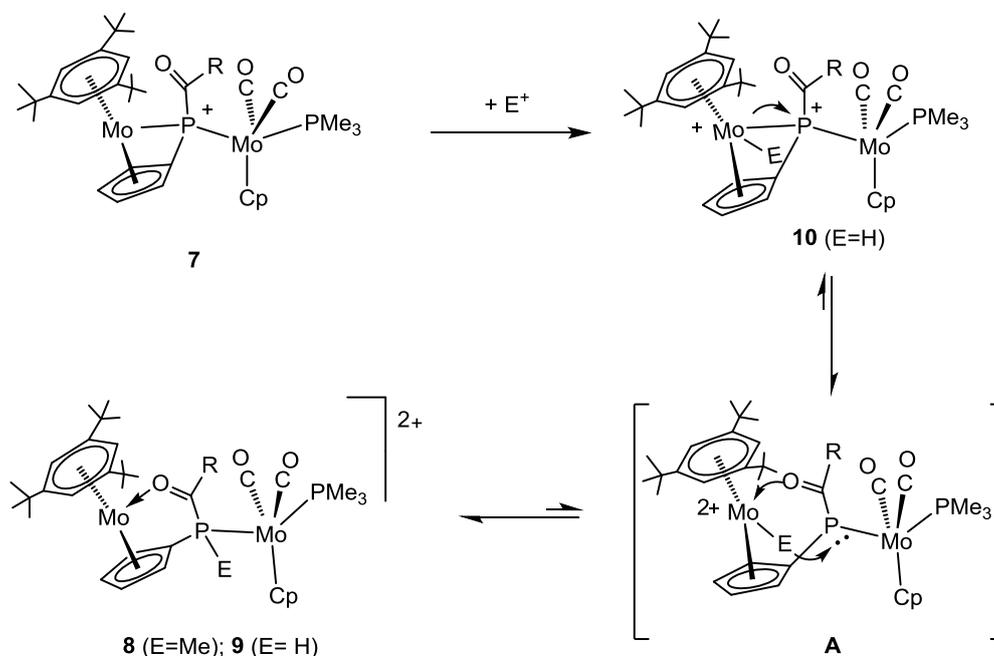


Figura 2.20. Espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **8** en CD_2Cl_2 con restos de hexano (+).

Con estos datos espectroscópicos y considerando que el HOMO de los derivados de tipo 7 ha de ser similar al determinado mediante cálculos DFT para la especie **4** (Figura 2.15), se puede proponer un mecanismo análogo a la

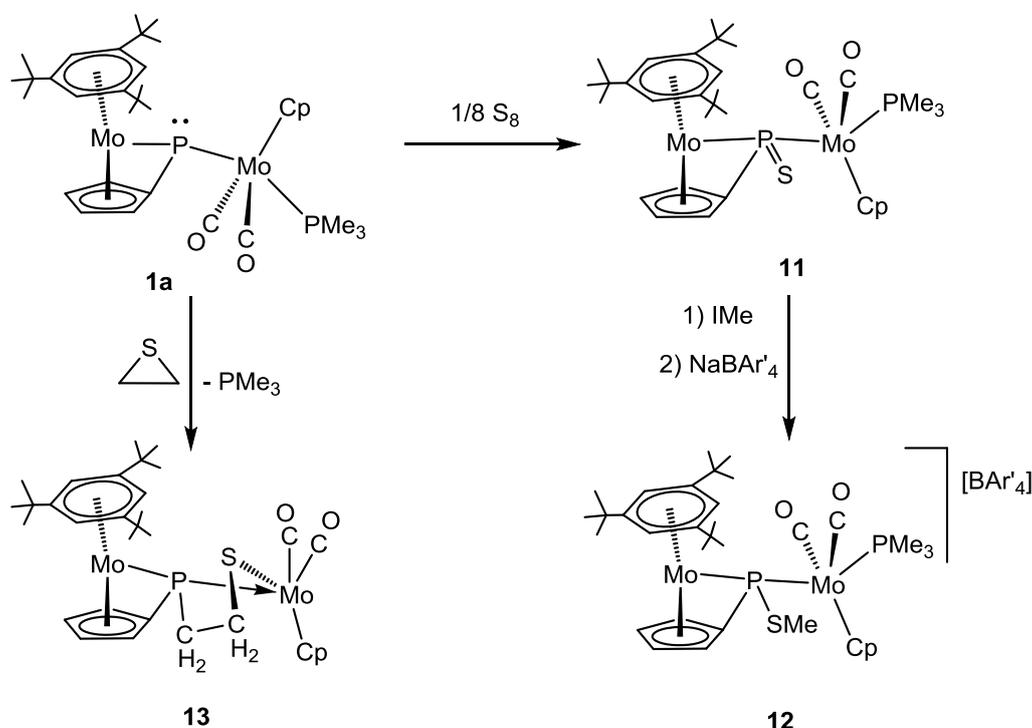
formación de los derivados dicatiónicos de tipo **5**. Así, como muestra el Esquema 2.9, la reacción de los cationes **7** frente a H^+ y Me^+ , se podría iniciar en el átomo de molibdeno del fragmento metaloceno para generar las especies análogas a los hidruros de tipo **10**. Sin embargo, la presencia del grupo acilo unido al átomo de fósforo con su presión estérica y su capacidad aceptora, facilitaría la escisión del enlace P-Mo para formar el intermedio de tipo **A**, con un ligando fósforo piramidal. La formación de esta especie facilitaría la migración del electrófilo al fósforo, y el átomo de Mo del fragmento metaloceno compensaría su insaturación coordinativa interaccionando con el oxígeno del grupo acilo, dando lugar a las especies de tipo **8** y **9**. El mayor tamaño del grupo metilo conduce a la formación selectiva de los derivados de tipo **8**, mientras que en los productos protonados se alcanza un equilibrio $9 \leftrightarrow 10$ con menor proporción del derivado de tipo hidruro. Así, la presencia del grupo acilo en el fósforo de las especies de tipo **7**, a diferencia del grupo PH en los monocationes de tipo **4**, por un lado podría promover la escisión del enlace P-Mo, y por otro rebaja la insaturación que se genera en el átomo metálico interaccionando con él a través de su átomo de oxígeno.



Esquema 2.9. Mecanismo de formación de las especies dicatiónicas a partir de los derivados monocatiónicos de tipo **7**.

2.2.3. Reactividad del complejo **1a** con fuentes de azufre.

Las reacciones del complejo **1a** con fuentes de azufre no son tan selectivas y cuantitativas como las anteriores, las condiciones de reacción influyen en el rendimiento y en la naturaleza de los productos que se generan. Como muestra el Esquema 2.10, las reacciones con dos fuentes de azufre convencionales, conducen a especies muy diferentes. En el caso de la reacción con un exceso de una disolución de S₈ en tolueno se aísla un complejo muy reactivo con un ligando tiofosfinideno, fruto de la adición de un átomo de azufre al átomo de fósforo del ligando puente,³³ susceptible de reaccionar con electrófilos como el IMe para formar un derivado catiónico estable con un ligando tiolofosfuro. En la reacción de **1a** con sulfuro de etileno, se genera el correspondiente fosfatiametalaciclo, que es el resultado de un proceso global de adición al átomo de fósforo y sustitución de uno de los ligandos de la esfera de coordinación del átomo de molibdeno.³³



Esquema 2.10. Reactividad del compuesto **1a** con diferentes fuentes de azufre.

2.2.3.1. Síntesis y metilación del compuesto 11.

Los complejos con ligandos fosfinideno piramidales reaccionan habitualmente con calcógenos (E) para dar los correspondientes derivados con ligandos puente calcogenofosfinideno (μ -P(E)R).^{4g,17} De hecho, el compuesto **1a** es bastante sensible al aire, pero no es posible aislar o caracterizar cualquiera de los oxoderivados formados después de su exposición a una fuente de oxígeno habitual.

El compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-P(S)C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**11**) se genera de forma cuantitativa al añadir un exceso de una disolución de S_8 en tolueno sobre una disolución a -50°C del complejo **1a** en el mismo disolvente. Con cantidades estequiométricas y en frío el proceso no es selectivo, y tampoco lo es a temperatura ambiente, independientemente de la estequiometría. El complejo se aísla como un sólido de color pardo-amarillento, tras filtrar la disolución y llevar a sequedad a vacío. Este complejo no es muy estable y se descompone progresivamente al intentar cristalizarlo. Afortunadamente, el complejo **11** reacciona con IMe a temperatura ambiente (Esquema 2.10) para formar la especie catiónica con un ligando tiolofosfuro puente que se puede purificar por cromatografía en columna tras intercambiar el anión con la sal $\text{Na}(\text{BAr}'_4)$.³³ El derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-P(SMe)C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**12**) se aísla en un buen rendimiento y su estructura en estado sólido se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.21 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura del catión y la Tabla 2.11 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos del compuesto.

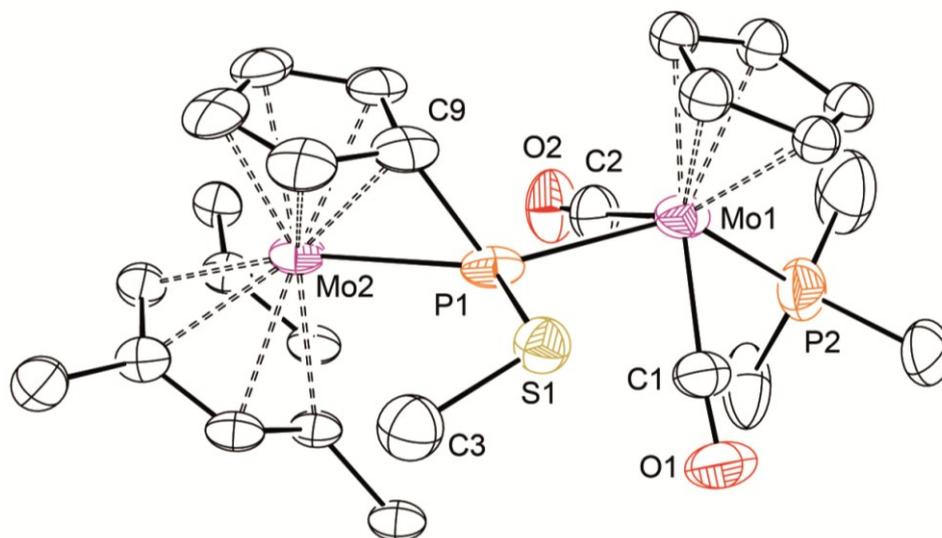


Figura 2.21. Estructura en estado sólido del catión del complejo **12**. (Para mayor claridad, se han omitido los grupos Me de los anillos y todos los H).

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-C(1)	1.984(7)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	136.49(7)
Mo(1)-C(2)	1.976(8)	Mo(1)-P(1)-S(1)	98.2(1)
Mo(1)-P(1)	2.520(2)	Mo(2)-P(1)-S(1)	125.2(2)
Mo(1)-P(2)	2.488(3)	Mo(2)-P(1)-C(9)	58.0(2)
Mo(2)-P(1)	2.532(2)	P(1)-Mo(1)-P(2)	135.5(1)
Mo(2)-C(9)	2.193(6)	C(1)-Mo(1)-C(2)	106.5(3)
P(1)-S(1)	2.128(4)	C(1)-Mo(1)-P(1)	77.8(3)
P(1)-C(9)	1.783(8)	C(1)-Mo(1)-P(2)	75.2(3)
S(1)-C(3)	1.86(2)	C(2)-Mo(1)-P(1)	79.3(3)
		C(2)-Mo(1)-P(2)	75.4(2)
		P(1)-S(1)-C(3)	103.8(7)

Tabla 2.11. Distancias y ángulos más significativos en la especie **12**.

La estructura del catión **12** es comparable a la calculada para el rotámero K del catión del complejo protonado **4**, si sustituimos el átomo de H por el grupo SMe en el ligando fosforo puente, y a las encontradas en estado sólido en las especies **6a** y **7**. En efecto, el ángulo diedro que determinan los cuatro átomos P(2)-Mo(1)-P(1)-Mo(2) es de 79.5° , lo que establece una disposición eclipsada entre los ligandos Cp y C₅H₄.

Se conocen pocos ejemplos de estructuras de complejos dinucleares con ligandos tiolofosfuros (μ -P(SR)R'),^{43,44} y la distancia P-S encontrada en el compuesto **12** [2.128(4) Å] es del orden de las determinadas en otros complejos con este tipo de ligandos. Como en otros derivados del precursor **1a**, el fragmento dicarbonilo mantiene una disposición *trans* entre los ligandos homólogos. Las distancias Mo(1)-P(1) y Mo(2)-P(1) son de aproximadamente 2.53 Å, mientras que el ligando PMe₃ terminal exhibe, como era de esperar, una longitud ligeramente más corta [Mo(1)-P(2)= 2,49 Å]. El entorno del P(1) es de pirámide trigonal distorsionada, este átomo es coplanar con los dos átomos de Mo y el átomo de S, [$\Sigma(X-P-Y) = 359.9^\circ$], mientras que el átomo C(9) del anillo ciclopentadienilideno ocupa la posición apical de la pirámide. El ángulo [Mo(2)-P(1)-C(9) = $58.0(2)^\circ$] es análogo al correspondiente encontrado en el derivado del borano **3** y en las especies catiónicas **6a** y **7**. Dicho valor, aunque está alejado del valor ideal de 90° , sugiere una propuesta de enlace análoga a la representada en la Figura 2.9, forzada por el modo de coordinación del ligando y la orientación del orbital HOMO-2 del precursor **1a**.

La intensidad relativa de las bandas de tensión C-O, que se observan en el espectro de I.R. de los compuestos **11** y **12** en disolución confirman la retención de la geometría transoide del fragmento dicarbonilo (Figura 2.22) (Tabla 2.12). Salvando las diferencias de los disolventes, la posición de las bandas se desplaza

⁴³ a) Evertz, K.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 937. b) Lidner, E.; Auch, K.; Hiller, W.; Fawzi, R. *Z. Naturforsch B* **1987**, *42*, 454. c) Evertz, K.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 143.

⁴⁴ Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivo, D.; Suarez, J; Ruiz, M. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1706.

a frecuencias más altas en el orden $1\mathbf{a} < \mathbf{11} < \mathbf{12}$, reflejando así la disminución progresiva de densidad de carga negativa en el átomo de molibdeno al modificar la naturaleza del ligando puente [$\mu\text{-PR} \rightarrow \mu\text{-P(S)R} \rightarrow \mu\text{-P(SMe)R}^+$].

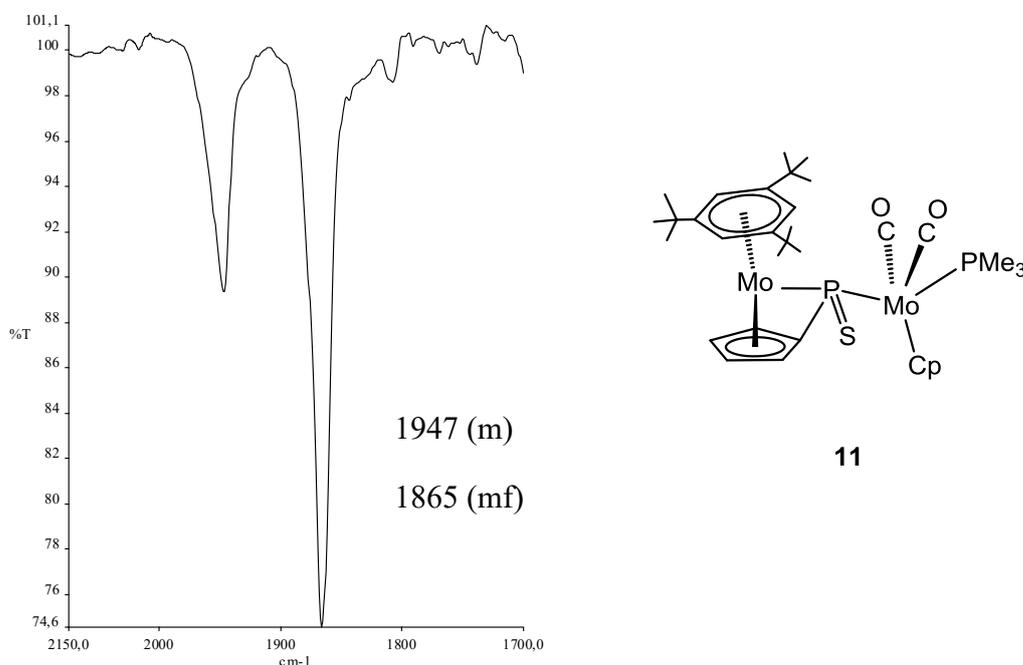


Figura 2.22. Espectro de I.R. en la zona de tensión C-O (tolueno) y estructura propuesta para el complejo **11**.

Compuesto	ν_{CO}	$\delta_{\text{P}}(\mu\text{-P})[J_{\text{PP}}(\text{Hz})]$	$\delta_{\text{H}}[J_{\text{HP}}(\text{Hz})]$
11	1947 (m) 1865 (mf) ^a	74.1 [27] ^c	C ₅ H ₄ : 6.93, 5.52, 5.11, 4.33 HMes*(C ₆ H ₃): 4.84 ^c
12	1965 (m) 1889 (mf) ^b	71.2 [27] ^d	C ₅ H ₄ : 5.22, 5.18, 4.98, 4.16 HMes*(C ₆ H ₃): 4.94 [4] Me: 2.31[9] ^d

^a Tolueno; ^b CH₂Cl₂; ^c C₆D₆; ^d CD₂Cl₂.

Tabla 2.12. Datos espectroscópicos significativos de las especies de **11** y **12**.

Los espectros de R.M.N. ³¹P muestran la resonancia del ligando puente a aprox. 70 ppm, con una $J_{\text{PP}} = 27$ Hz en ambos derivados. La señal del ligando puente está ligeramente desapantallada con respecto a la del precursor, y a un

valor de δ_p similar al encontrado para otros complejos con un ligando tiofosfinideno puente sin enlace M-M, como la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-SPC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ sintetizada previamente en nuestro grupo de investigación,⁴⁵ o con un ligando tiolofosfuro, como el derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu-\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-Mes}^*\text{PS}(\text{CH}_3)\}(\text{CO})_3](\text{BAr}'_4)$.⁴⁴ Lo que parece indicar que el desplazamiento químico de la señal de ^{31}P de estos ligandos es poco sensible a su específico modo de coordinación. Por otro lado, la constante de acoplamiento P-P es coherente con lo esperado para la disposición relativa de los fragmentos metálicos de tipo K como se encuentra la molécula en estado sólido.

En el espectro de R.M.N. ^1H de la especie **12**, el metilo unido al átomo de azufre se muestra a un $\delta_{\text{H}} = 2.31$ ppm ($^3J_{\text{HP}} = 9$ Hz), ambos datos son coherentes con un grupo SMe unido a un átomo de fósforo y análogos a los encontrados para este grupo en el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu-\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-Mes}^*\text{PS}(\text{CH}_3)\}(\text{CO})_3](\text{BAr}'_4)$.⁴⁴ Por otro lado, los protones del fragmento C_5H_4 aparecen como cuatro multipletes independientes, y en el registro de la especie **11** destaca el fuerte desapantallamiento de uno de ellos, que podría estar relacionado con la proximidad espacial del átomo de azufre.

2.2.3.2. Reacción de la especie **1a** con sulfuro de etileno.

La especie **1a** reacciona con sulfuro de etileno (1:3) para dar lugar a una mezcla de compuestos. El proceso requiere exceso de sulfuro de etileno y en el matraz de reacción se observa la formación de un polímero blanco, que previsiblemente corresponde a sulfuro de polietileno. Mediante una cromatografía en columna con alúmina (actividad IV), sólo se separa la fracción mayoritaria, que corresponde a la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1_{\text{P}},\eta^5:\kappa^1_{\text{P}},\kappa^1_{\text{S}}\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH}_2\text{CH}_2\text{S}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**13**) (56 %), cuya formación requiere la pérdida del ligando PMe_3 en el transcurso de la reacción.

⁴⁵ Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivo, D.; Suarez, J; Ruiz, M. A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7810.

La estructura en estado sólido del complejo **13** se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.23 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura de la molécula y la Tabla 2.13 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos del compuesto.

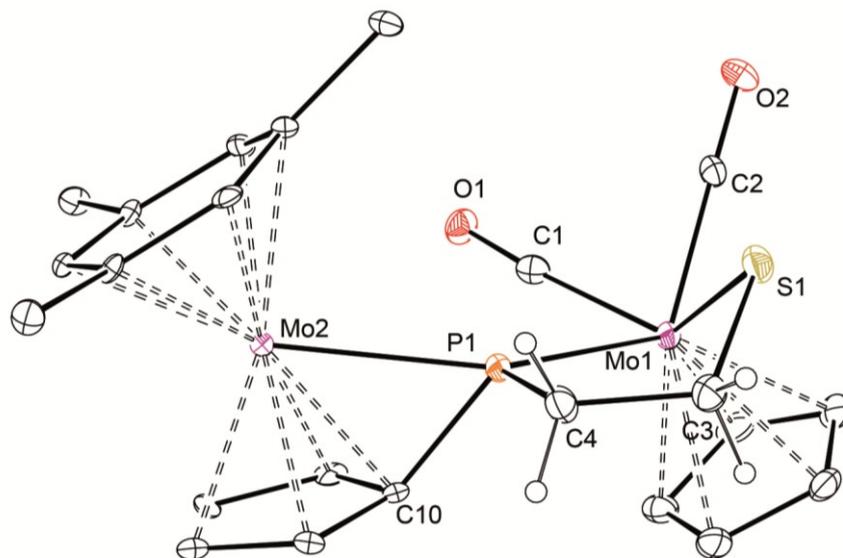


Figura 2.23. Estructura en estado sólido del complejo **13**. (En esta figura para mayor claridad, se omiten los grupos Me de los anillos y todos los H, excepto los de la cadena del fosfatiametalacilo).

La estructura en estado sólido del compuesto **13** consiste en dos fragmentos metálicos en disposición relativa de rotámero tipo K con un ligando fosforo puente que tiene una función tiolato en uno de sus sustituyentes. La unidad de tipo metalloceno no se altera en la reacción, sin embargo el fragmento dicarbonilo, en el proceso de adición de la molécula de sulfuro de etileno, pierde el ligando PMe_3 y el átomo de Mo(1) forma parte del fosfatiametalacilo que se genera. Así, este átomo metálico mantiene un entorno de coordinación de banqueta de piano de cuatro patas, con dos ligandos carbonilos, el átomo de P(1) y el átomo de S(1), estos dos últimos unidos por la cadena “ $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ” del ciclo de cinco eslabones, que fuerza una disposición *cis* entre ellos. En efecto, los ángulos entre los ligandos carbonilo C(1)-Mo(1)-C(2) y entre los átomos

P(1)-Mo(1)-S(1), de 75.2(2)° y 74.51(5)° respectivamente, así lo confirman. Por otro lado, y al igual que los derivados discutidos en las secciones previas, el entorno de coordinación alrededor del átomo de P(1) es de pirámide trigonal distorsionada. Los dos átomos de Mo, el átomo de C(4) y el P(1) son prácticamente coplanares (la suma de los ángulos en el plano basal, alrededor del átomo de fósforo, es de 359°), mientras que el átomo C(10) unido al átomo de P(1) ocupa la posición apical y el ángulo Mo(2)-P(1)-C(10) es de 57.5(2)°. Ello es consecuencia de las características de los orbitales implicados en la esfera del fósforo puente, ya comentadas anteriormente (Figura 2.9).

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-C(1)	1.972(7)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	137.5(1)
Mo(1)-C(2)	1.954(6)	Mo(1)-P(1)-C(4)	110.6(2)
Mo(1)-P(1)	2.495(2)	Mo(2)-P(1)-C(4)	111.3(2)
Mo(1)-S(1)	2.493(2)	Mo(2)-P(1)-C(10)	57.5(2)
Mo(2)-P(1)	2.549(1)	P(1)-Mo(1)-S(1)	74.51(5)
Mo(2)-C(10)	2.190(5)	C(1)-Mo(1)-C(2)	75.2(2)
P(1)-C(4)	1.886(7)	C(1)-Mo(1)-P(1)	79.4(2)
P(1)-C(10)	1.794(6)	C(2)-Mo(1)-P(1)	136.7(2)
S(1)-C(3)	1.833(7)	C(1)-Mo(1)-S(1)	127.6(2)
C(4)-C(3)	1.524(9)	C(2)-Mo(1)-S(1)	77.0(2)

Tabla 2.13. Distancias y ángulos más significativos en la especie **13**.

El ligando puente presente en la especie **13** es muy raro, y de hecho en la literatura científica sólo hemos encontrado el complejo $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu_2:\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh})_2]$, en el que están presentes dos ligandos idénticos de tipo fosfuro tiolato, con anillos PC_2S puentes a dos metales en un clúster de tipo mariposa. El

ligando puente adopta un modo de coordinación P,S:P,S que define el biciclo PC_2SRu_2 .⁴⁶

En el derivado **13**, la distancia Mo(2)-P(1) de 2.549(1) Å es consistente con un enlace sencillo, mientras que la distancia Mo(1)-P(1) de 2.495(2) Å es la esperada para enlaces dativos $\text{P}\rightarrow\text{Mo}$. Ambos valores son similares a los encontrados en otras especies derivadas del complejo **II**, con un fosfmetalaciclo de cinco eslabones, sintetizadas en nuestro grupo de investigación,^{3i,31} o a las distancias determinadas en el derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2:\kappa^1\text{-SPh})(\text{CO})_5]$ (2.553(3) y 2.447(3) Å).⁴⁷ Por otro lado, en lo que se refiere al fosfatiametalaciclo, la distancia C(3)-C(4), de 1.524(9) Å, es consistente con lo esperado para un enlace sencillo C-C, y el átomo de azufre se sitúa 1.125 Å por encima del pseudoplano formado por los otros cuatro átomos que constituyen el ciclo. La distancia Mo(1)-S(1) de 2.493(2) Å es la esperada para un enlace sencillo y análoga a la encontrada en otros derivados organometálicos con fragmentos “ $\text{MoCpS}(\text{CO})_2$ ”.⁴⁸

Los datos espectroscópicos del complejo **13** están en concordancia con la estructura molecular encontrada en estado sólido. Así, el espectro de I.R. en hexano, en la zona de tensión C-O (Figura 2.24), muestra el patrón típico de los compuestos *cis*-dicarbonilo.³⁵ En este caso, a diferencia de los demás derivados de la especie **1**, la presencia del fosfatiametalaciclo propicia dicha disposición entre los ligandos terminales. Por otro lado, la formación del ciclo conlleva la eliminación del ligando PMe_3 unido al átomo de Mo en el precursor, y por esa razón en el espectro de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sólo se observa un singulete a 88.0 ppm. Este desplazamiento es análogo al que presenta el ligando fosfuro en las especies dinucleares de molibdeno con un fosfmetalaciclopenteno de tipo $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH}_2\text{CR}=\text{C}(\text{NHXYl})\}\text{(CO)}_2\text{L}]$ [R = C(O)H, C(O)Me].³ⁱ

⁴⁶ Byrne, L. T.; Hondow, N. S.; Koutsantonis, G. A.; Skelton, B. W.; Torabi, A. A.; White, A. L.; Wild, S. B. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1738.

⁴⁷ Hussong, R.; Heydt, H.; Maas, G.; Regitz, M. *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1263.

⁴⁸ a) Han, J.; Coucouvanis, D. *Dalton Trans.* **2005**, 1234. b) Adams, R. D.; Miao, S. *Organometallics* **2003**, 22, 2492.

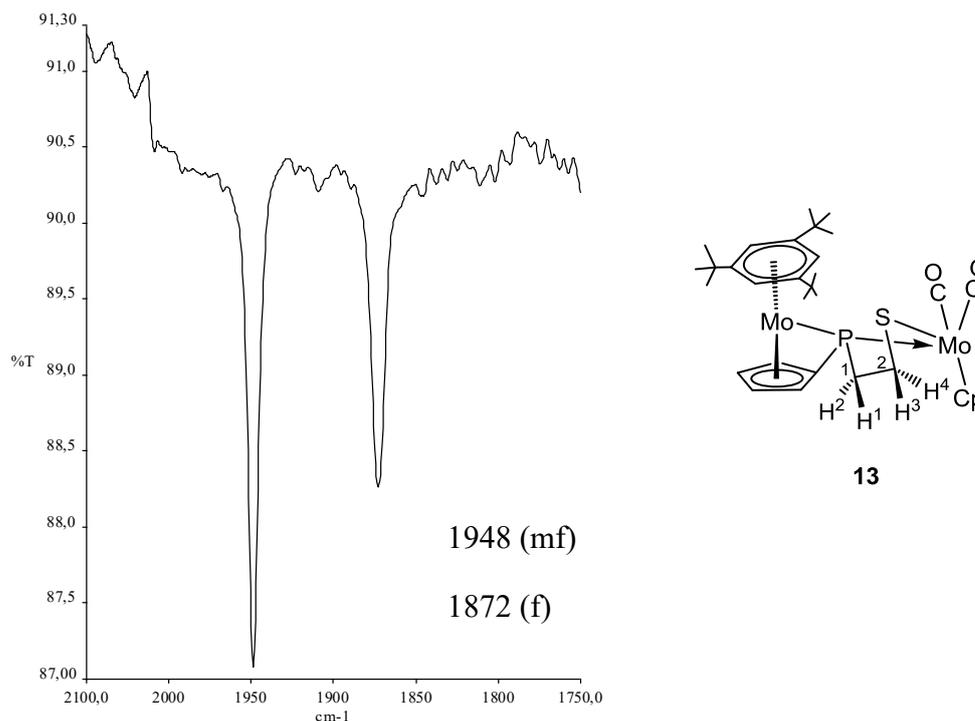


Figura 2.24. Espectro de I.R. en la zona de tensión CO (hexano) de **13**.

Los espectros de R.M.N. de ^1H (Figura 2.25) y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran las señales esperadas, y una combinación de experimentos estándar mono y bidimensionales NOESY, COSY, DEPT y HSQC nos ha permitido asignar todas las resonancias en ambos espectros. Así, los protones de cada uno de los dos grupos CH_2 del metalaciclo son diastereotópicos, y el hidrógeno H^3 , unido al carbono C^2 , orientado espacialmente del lado del azufre, aparece más desapantallado que los otros tres. Esta señal se muestra como un doble doblete de dobletes. Ello, unido a que no presenta correlación en el registro COSY con la resonancia correspondiente al H^2 , permite asignar las diferentes constantes de acoplamiento observadas: con el átomo de fósforo presenta la constante más elevada, $J_{\text{HP}} = 47 \text{ Hz}$, mientras que las correspondientes con el H^4 y con el H^1 toman valores de $J_{\text{HH}} = 12 \text{ Hz}$ y $J_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz}$ respectivamente. Por otro lado, la resonancia de su hidrógeno geminal (H^4) es el multiplete más apantallado de los cuatro, y dada su complejidad no es posible describir su multiplicidad. La diferencia de acoplamiento de estos dos protones con el átomo de fósforo, viene

determinada por la conformación del ciclo, el ángulo de torsión $H^3-C-C-P$ tiene un valor de 157.63° , mientras que el definido entre los átomos $H^4-C-C-P$, es de 84.41° .

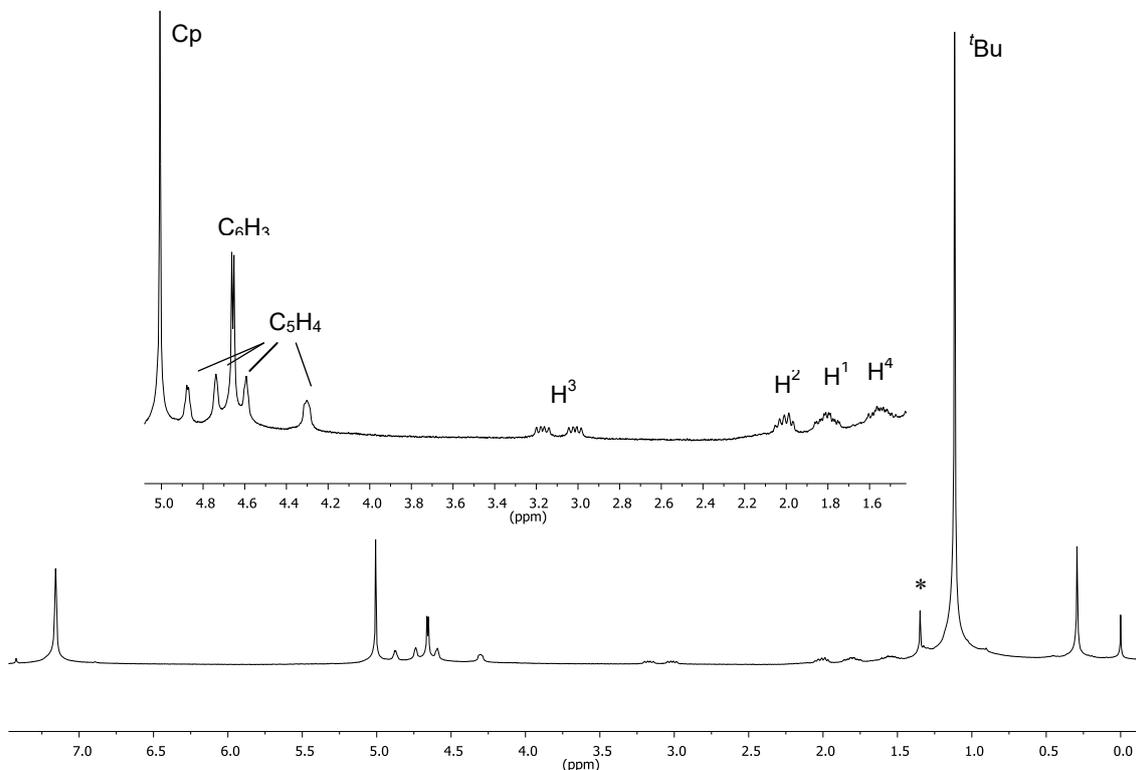


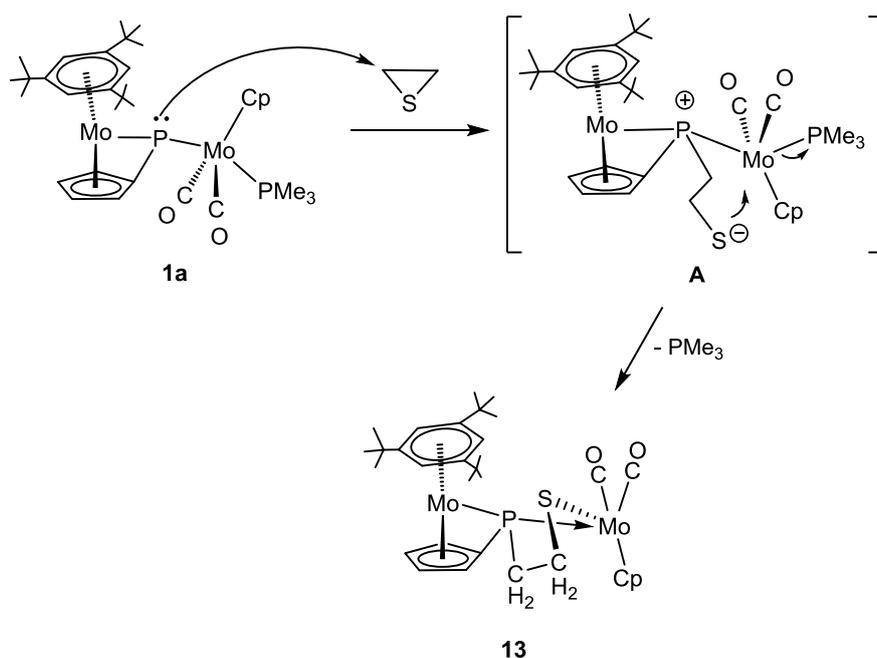
Figura 2.25. Espectro de R.M.N. de 1H en C_6D_6 del complejo **13** con trazas de HMe s^* libre (*).

En lo que se refiere a las resonancias que muestra el registro de $^{13}C\{^1H\}$, además de las correspondientes a los ligandos carbonilo a δ_C 254.6, 254.3 ppm y a los ligandos aromáticos, se observan dos dobletes a 37.4 ($J_{CP} = 13$ Hz) y 35.1 ($J_{CP} = 10$ Hz) ppm que corresponden a los carbonos del fosfatiametalacilo, C^1 y C^2 respectivamente.

2.2.3.2.1. Mecanismo de formación del complejo 13.

Un posible mecanismo que permite explicar la formación de la especie **13** es el que recoge el Esquema 2.11. El primer paso debería corresponder al ataque nucleofílico del fósforo sobre uno de los carbonos del sulfuro de etileno y

formación del derivado zwitteriónico **A** con la carga negativa en el azufre. Este intermedio evolucionaría al producto final **13** al producirse el ataque nucleofílico sobre el centro metálico con simultánea liberación de la fosfina. Cabe aquí destacar que el compuesto $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3^*)(\text{PMe}_3)]$ reacciona con diferentes epóxidos para producir los correspondientes fosfiranos y el óxido de zirconoceno insoluble $[\{\text{Cp}_2\text{ZrO}\}_n]$.⁴⁹ Estos productos derivan de un proceso de retrociclación en un intermedio fosfoaxometalaciclo (PC_2OZr) de cinco eslabones, similar al anillo PC_2SMo presente en el compuesto **13**. Lo que establece un paralelismo entre el comportamiento del precursor **1a** y los derivados con ligandos fosfinideno mononucleares nucleofílicos. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre en la reacción del derivado de zirconio, en el caso de la especie **13** el fosfatiametalaciclopentano es estable.



Esquema 2.11. Mecanismo de formación del derivado **13**.

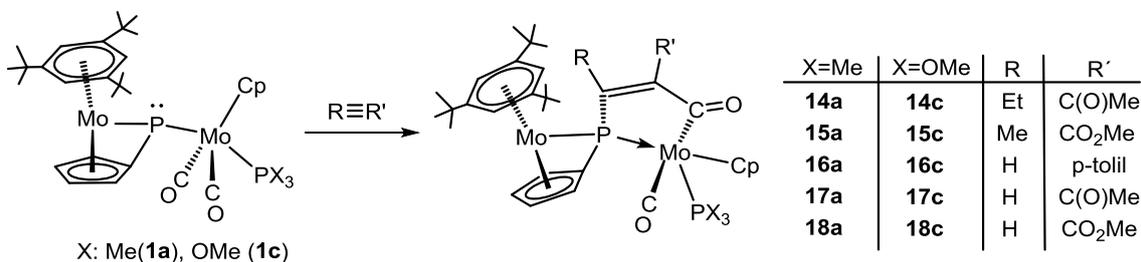
Por otro lado, esta reacción pone de manifiesto la diferencia de comportamiento químico de dos complejos dinucleares, aparentemente no muy diferentes: el complejo **1a** y el derivado insaturado **II**. Ambas especies, que

⁴⁹ Breen, T.L.; Stephan, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914.

soportan el mismo ligando ciclopentadieniliden-fosfinideno entre los dos fragmentos metálicos, tienen una reactividad distinta. Así, en la reacción con sulfuro de etileno, mientras que el complejo **1a** conduce a la formación del metalacido **13**, en la reacción análoga del precursor **II** se produce la captación de azufre, generándose el derivado tiofosfinideno $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-SPC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ y la liberación de etileno.⁴⁵

2.3. REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS DE TIPO 1 FRENTE A ALQUINOS.

Los complejos precursores **1a** y **1c** reaccionan en THF o tolueno respectivamente, con una gran variedad de alquinos, terminales e internos, para dar lugar instantáneamente a los complejos de tipo $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{R})=\text{C}\{\text{R}'\}\text{C}(\text{O})\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PX}_3)]$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{OMe}$) (**14-18**) (Esquema 2.12), que contienen un anillo fosfometalaciclopentenona generado por la adición de una molécula de alquino al átomo de fósforo y a uno de los carbonilos del fragmento metálico. Estas especies se pueden purificar mediante cromatografía en Alúmina IV y para la especie **14c** se obtuvieron cristales de la calidad necesaria para realizar un estudio difractométrico.



Esquema 2.12. Reacciones de las especies de tipo **1** con alquinos

La estructura molecular del complejo **14c** en estado sólido ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal (Figura 2.26), recogándose en la Tabla 2.14 una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

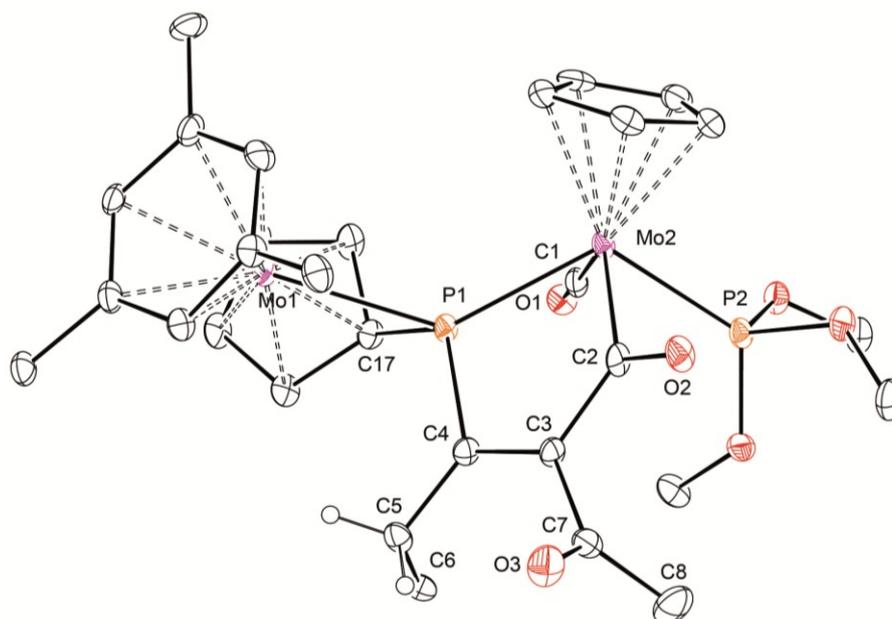


Figura 2.26. Estructura molecular en estado sólido del complejo **14c**. (En esta figura para mayor claridad, se omiten los grupos Me de los anillos y todos los H, excepto los del C5).

Como se puede observar en la figura anterior, los dos fragmentos metálicos están unidos por un ligando fosfuro-acilo, con el grupo acilo unido a uno de los átomos de Mo. La disposición relativa de los anillos C_5H_5 y C_5H_4 es *anti*, con un ángulo de torsión P(2)-Mo(2)-P(1)-Mo(1) de 164.8° , y los dos átomos de fósforo mantienen la disposición *trans* que tenían en el precursor. Uno de los carbonilos del fragmento dicarbonilo de **1c** se une al alquino y forma parte del anillo fosfametalaciclopentenona. El átomo de fósforo exhibe un entorno de coordinación de pirámide trigonal distorsionada, con los átomos Mo(1), Mo(2), P(1) y C(4) prácticamente coplanares (suma de los ángulos alrededor del átomo de fósforo: 356.77°). La posición apical es ocupada por el carbono *ipso* C(17) del grupo ciclopentadienilideno unido al fósforo y coordinado en modo η^5 al átomo de Mo(1), y el ángulo Mo(1)-P(1)-C(17) de $56.40(17)^\circ$ indica una situación de enlace en el fósforo, como las discutidas previamente, que utiliza un orbital "p" esencialmente puro en el enlace P(1)-C(17).

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(2)-C(1)	1.946(5)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	134.75(6)
Mo(2)-C(2)	2.184(4)	Mo(1)-P(1)-C(4)	114.45(14)
Mo(1)-P(1)	2.5986(11)	Mo(2)-P(1)-C(4)	107.57(14)
Mo(2)-P(1)	2.4519(11)	Mo(1)-P(1)-C(17)	56.40(17)
Mo(1)-C(17)	2.194(5)	P(1)-Mo(2)-C(2)	72.31(11)
P(1)-C(17)	1.798(4)	P(1)-Mo(2)-C(1)	76.70(12)
P(1)-C(4)	1.836(5)	P(2)-Mo(2)-C(2)	74.54(13)
C(4)-C(5)	1.501(7)	P(2)-Mo(2)-C(1)	77.51(14)
C(3)-C(4)	1.346(6)	C(1)-Mo(2)-C(2)	119.3(2)
C(3)-C(7)	1.513(6)	P(2)-Mo(2)-P(1)	119.37(5)
C(2)-C(3)	1.509(7)	P(1)-C(4)-C(3)	108.9(4)
C(2)-O(2)	1.256(5)	C(4)-C(3)-C(2)	120.4(4)
		C(3)-C(2)-Mo(2)	123.0(3)

Tabla 2.14. Distancias y ángulos más significativos en el complejo **14c**.

La diferencia en las distancias Mo(2)-C(1) y Mo(2)-C(2) de 1.946(5) y 2.184(4) Å refleja claramente la fuerte retrodonación del metal al orbital π^* del ligando CO terminal. La primera es incluso ligeramente más corta que las distancias Mo-CO encontradas en el fragmento dicarbonilo del complejo **13**. Las longitudes Mo-P se aproximan a los valores esperados para un enlace sencillo [Mo(1)-P(1) = 2.5986(11) Å] y un enlace dativo [Mo(2)-P(1) = 2.4519(11) Å]. El anillo de MoPC₃ de cinco miembros es comparable al presente en la especie de hierro [Fe₂Cp₂{ μ - κ^1 : κ^1 , η^1 -CyPCHC(*p*-tol)C(O)}(μ -CO)],^{4b} derivada de la reacción del complejo fosfinideno piramidal [Fe₂Cp₂(μ -PCy)(μ -CO)(CO)₂] con HC≡C(*p*-tol), y al encontrado en el derivado [Mo₂Cp{ μ - κ^1 , η^5 : κ^1 , η^1 -(C₅H₄)PC(CO₂Me)=C(CO₂Me)C(O)}(η^6 -HMes*)(CO)₂], resultado de una

reacción multicomponente cuando al fosfinideno **II** se le añade DMAD en atmósfera de CO.³¹ Las distancias C(2)-C(3) y C(3)-C(4) de 1.509(7) y 1.346(6) Å, son apropiadas para enlaces sencillo y doble respectivamente, siendo esta última comparable a la distancia C=C encontrada en el derivado mononuclear [MoCp{Ph₂PCH=C(Ph)C(O)}(CO)₂] [*d*_{C=C} = 1.337(4) Å],⁵⁰ y en el complejo [Mo₂Cp{μ-κ¹, η⁵:κ¹, η¹-(C₅H₄)PC(CO₂Me)=C(CO₂Me)C(O)}(η⁶-HMes*)(CO)₂], donde las dos distancias análogas C-C del fosfometalaciclo son 1.518(7) y 1.343(6) Å.³¹ Los datos espectroscópicos de las nuevas especies, recogidos en la Tablas 2.15-2.17, son coherentes con la estructura molecular encontrada para **14c** en estado sólido, y con las de los derivados análogos [Mo₂Cp{μ-κ¹, η⁵:κ¹, η¹-(C₅H₄)PC(CO₂Me)=C(CO₂Me)C(O)}(η⁶-HMes*)(CO)(PX₃)] (X = Me, OMe). Estos últimos fueron sintetizados previamente en nuestro grupo de investigación en condiciones de reacción multicomponente, por reacción del complejo **II** con DMAD en presencia de PMe₃ o P(OMe)₃.³¹

Compuesto	<i>V</i> _(MoC=O)	<i>V</i> _(C=O)	<i>V</i> _(MoC=O)
14a	1814 (f)	1677 (m)	1532 (m)
14c	1831 (f)	1683 (m)	1532 (d)
15a	1813 (f)	1721 (m),	1531(m)
15c	1830 (f)	1721 (m)	1544(m)
16a	1812 (fa)		1543 (m)
16c	1832 (fa)		1603 (m)
17a	1817 (f)	1675 (m)	1532 (m)
17c	1854 (f)	1676 (m)	1544 (d)
18a	1817 (f)	1721 (m)	1531 (m)
18c	1838 (f)	1720 (m)	1544 (m)

Tabla 2.15. Datos de I.R. (cm⁻¹) en disolución (THF-tipo **a** y CH₂Cl₂-tipo **c**).

⁵⁰ Adams, H.; Bailey, N.A.; Day, A.N.; Morris, M.J. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 247.

Los espectros de I.R. muestran, en la zona de tensión CO, a números de onda entre 1810-1840 cm^{-1} , la banda del fragmento monocarbonilo. Dada la naturaleza más dadora de la PMe_3 , los derivados con este ligando presentan dicha banda a frecuencias más bajas. El grupo acilo del fosfometalacilo presenta su banda de tensión CO a frecuencias más bajas, en general entre 1600 y 1530 cm^{-1} . Y entre ambas absorciones se muestra la banda correspondiente al C=O del grupo cetona o metil ester del alquino inicial.

Los registros correspondientes de R.M.N. de ^1H (Tablas 2.16 y 2.17) muestran cuatro multipletes para el anillo C_5H_4 a desplazamientos químicos similares y el resto de las resonancias se muestran en posiciones adecuadas para los grupos presentes en la molécula y su modo de coordinación. En los espectros de los derivados de tipo **16-18** se identifica con claridad la señal del grupo CH unido al fósforo en el fosfometalacilo, que se muestra como un multiplete o como un doble doblete. Así como se puede observar en la Figura 2.27, en el registro correspondiente de la especie **17a**, tanto el valor de δ como la $^2J_{\text{HP}} = 9$ Hz son acordes a un H unido a un C_{sp^2} en un anillo fosfometalaciclopentenona y análogos a los encontrados en ciclos análogos de especies di y mononucleares.^{31,50}

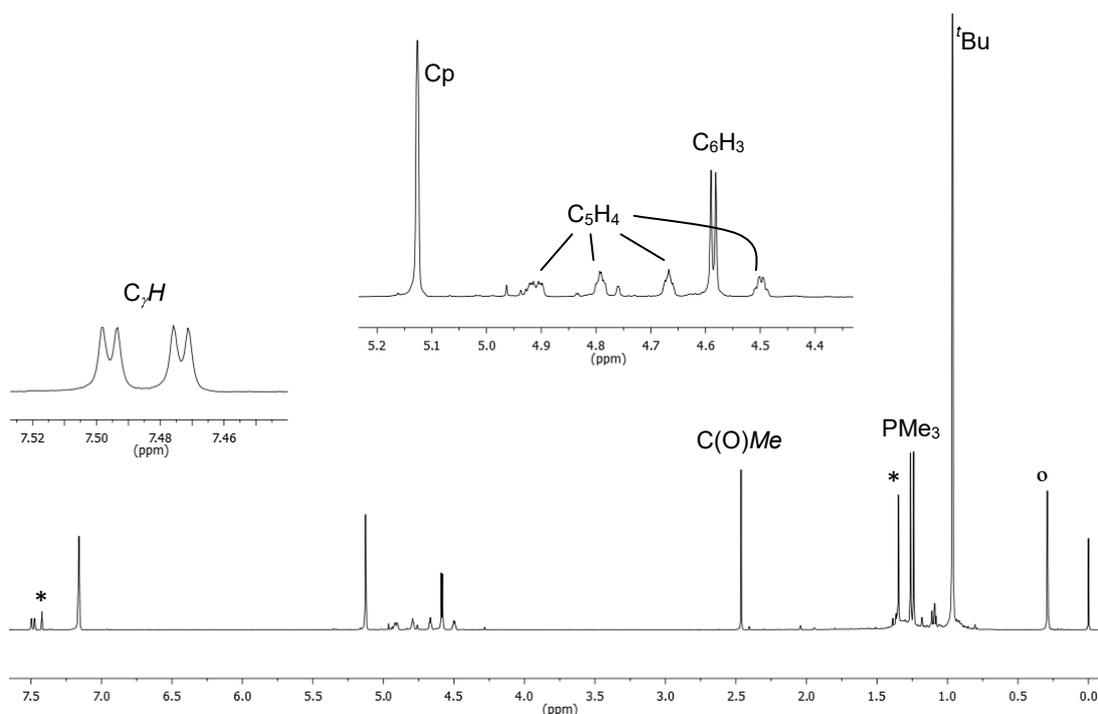


Figura 2.27. Espectro de R.M.N. de ^1H (C_6D_6) de **17a** [HMes* libre (*); grasa (°)].

Especie	$\delta_P[J_{PP}(\text{Hz})]$	$\delta_H[J_{HP}(\text{Hz})]$	$\delta_C[J_{CP}(\text{Hz})]$
14a	$\mu\text{-PR}_2$: 106.1 [sa] PR_3 : 30.8 [sa]	C_5H_4 : 5.34, 5.17, 5.15, 4.63	C_γ : 162.4 [8] C_β : 170.6 [42] C_α : 289.5 [30][11] $\text{MoC}\equiv\text{O}$: 257.2 [31][31]
15a	$\mu\text{-PR}_2$: 110.3 [6] PR_3 : 30.7 [6]	C_5H_4 : 5.29, 5.15, 5.10, 4.57	C_γ : 157.3 [3] C_β : 163.4 [49] C_α : 283.9 [30][12] $\text{MoC}\equiv\text{O}$: 257.5 [31][31]
16a	$\mu\text{-PR}_2$: 99.3 [6] PR_3 : 29.8 [6]	C_γH : 7.18 [m] C_5H_4 : 4.95(2H), 4.88, 4.59	C_γ : 148.7 [9] C_β : 166.8 [36] C_α : 288.8 [31][11] $\text{MoC}\equiv\text{O}$: 258.4 [m]
17a	$\mu\text{-PR}_2$: 94.3 [8] PR_3 : 28.7 [8]	C_γH : 7.48 [9][2] C_5H_4 : 4.91, 4.79, 4.67, 4.50	C_γ : 150.4 C_β : 167.9 [33] C_α : 290.0 [30][11] $\text{MoC}\equiv\text{O}$: 258.1 [31][31]
18a	$\mu\text{-PR}_2$: 95.0 [7] PR_3 : 26.8 [7]	C_γH : 7.42 [8] C_5H_4 : 4.92, 4.81, 4.67, 4.51	C_γ : 153.9 C_β : 160.7 [41] C_α : 285.2 [m] $\text{MoC}\equiv\text{O}$: 258.0 [31][31]

Tabla 2.16. Selección de datos espectroscópicos de los registros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ (ppm) en C_6D_6 excepto **14a**, en THF-d^8 .

En los espectros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$ (Tablas 2.16 y 2.17), la resonancia del ligando terminal aparece a valor de δ adecuado a su naturaleza de fosfina o fosfito, según corresponda, y no experimenta variación significativa con la naturaleza del fosfometalacido. En lo que se refiere a la señal del ligando puente, se muestra en la zona entre 85-110 ppm, como se espera para un ligando fosfuro puente entre dos metales sin enlace M-M,³⁹ y similar a la de la especie **13**. Estas

resonancias aparecen como un doblete, y los valores de J_{PP} entre 6 y 10 Hz, son coherentes con el tipo de rotámero presente en estas moléculas, con un elevado ángulo de torsión P-Mo-P-Mo.

Especie	$\delta_P[J_{PP}(\text{Hz})]$	$\delta_H[J_{HP}(\text{Hz})]$	$\delta_C[J_{CP}(\text{Hz})]$
14c	$\mu\text{-PR}_2$: 101.0 [8] P(OMe) ₃ : 194.4 [8]	C ₅ H ₄ : 5.29, 5.15, 5.10, 4.57	C _γ : 162.7 [9] C _β : 169.3 [42] C _α : 282.7 [37][11] MoC≡O: 257.5 [42][27]
15c	$\mu\text{-PR}_2$: 101.7 [10] P(OMe) ₃ : 192.9 [10]	C ₅ H ₄ : 5.28, 5.26, 5.08, 4.58	C _γ : 158.5 [4] C _β : 162.6 [48] C _α : 283.9 [37][11] MoC≡O: 257.7 [42][27]
16c	$\mu\text{-PR}_2$: 90.4 [9] P(OMe) ₃ : 195.0 [9]	C _γ H: 6.91 [10][2] C ₅ H ₄ : 5.31, 5.06, 5.03, 4.80	
17c	$\mu\text{-PR}_2$: 85.3 [9] P(OMe) ₃ : 194.3 [9]	C _γ H: 7.39 [9][2] C ₅ H ₄ : 5.32, 4.99 (2H), 4.82	
18c	$\mu\text{-PR}_2$: 93.3 [9] P(OMe) ₃ : 192.9 [9]	C _γ H: 7.49 [8][2] C ₅ H ₄ : 5.00, 4.83, 4.64, 4.47	C _γ : 154.8 C _β : 160.8 [39] C _α : 276.2 [38][10] MoC≡O: 256.6 [41][28]

Tabla 2.17. Selección de datos espectroscópicos de los registros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm) en CD_2Cl_2

Como también recogen las tablas anteriores, en los espectros de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, el carbono unido al átomo de fósforo (C_γ) se muestra a $\delta = 163\text{-}148$ ppm, como un singulete o un doblete con valores relativamente bajos de J_{CP} (3-9 Hz). Mientras que el otro carbono del alquino (C_β), que ahora se une al ligando acilo, se muestra como un doblete a campos ligeramente más bajos (δ_C entre 170-

160 ppm), con unas constantes de acoplamiento J_{CP} más altas, del orden de 30 Hz. Finalmente la resonancia del carbono del grupo acilo unido al átomo de Mo, C_{α} , aparece fuertemente desapantallada, entre 280-290 ppm. Los desplazamientos químicos son comparables a los descritos para la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1-(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$,^{31,31} y para otras especies mononucleares de molibdeno con un fosfometalaciclo similar.⁵¹ Además, como se observa en la Figura 2.28, estas señales se muestran como un doble doblete, con constantes de acoplamiento J_{CP} muy diferentes, una ligeramente superior a 30 Hz y la otra del orden de 11 Hz. Ello contrasta con lo observado para el doble doblete o triplete de la resonancia del ligando CO terminal unido al átomo de Mo, con dos valores de J_{CP} similares o iguales, y en cualquier caso elevados, debido a los ángulos agudos P-Mo-C y la ausencia de contribuciones de signo contrario.

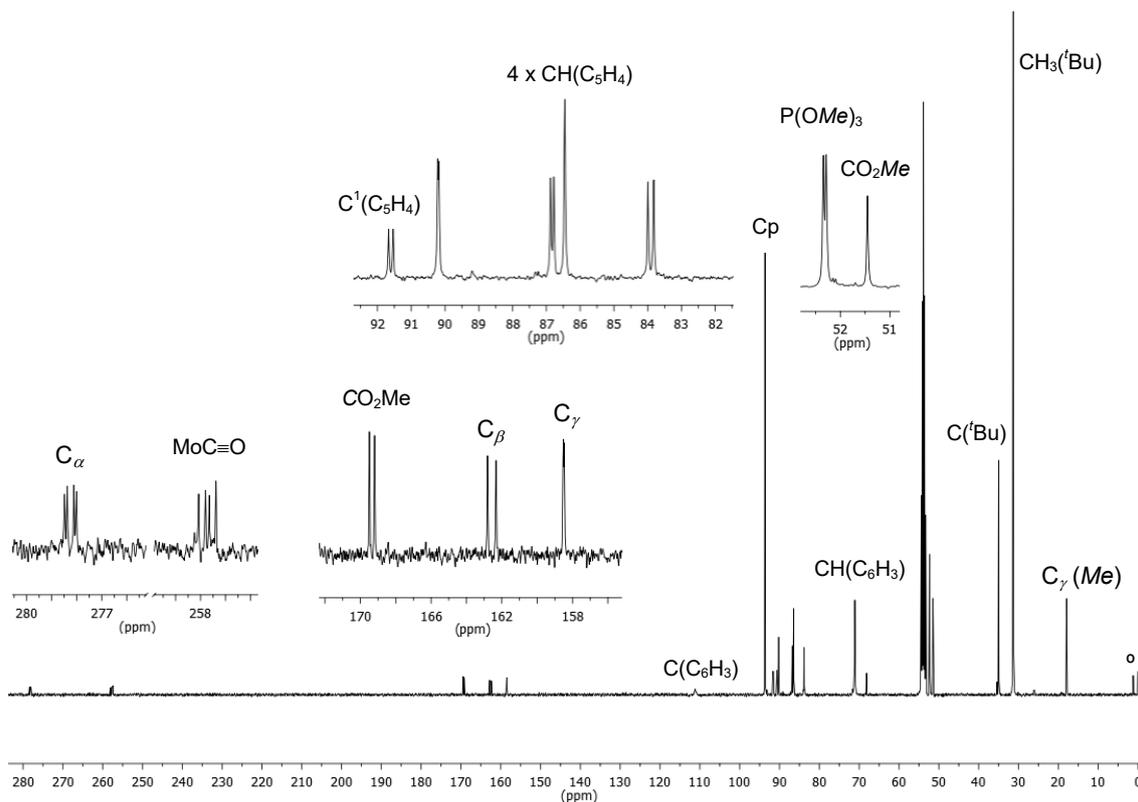
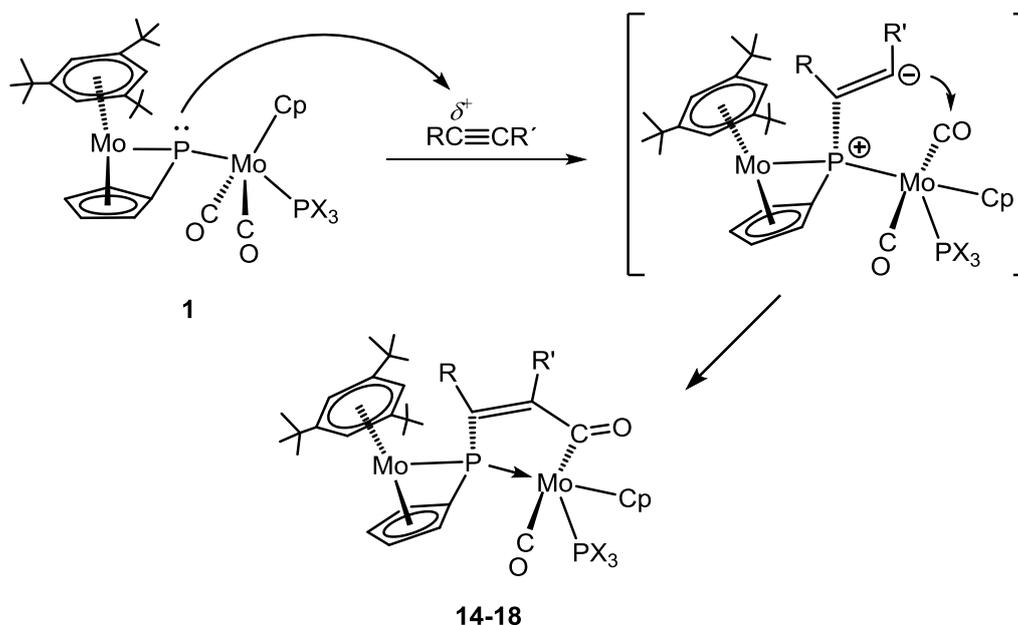


Figura 2.28. Espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **15c** en CD_2Cl_2 con trazas de grasa ($^\circ$).

⁵¹ Adams, H.; Bailey, N.A.; Blenkiron, P.; Morris, M.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3074.

En efecto, considerando que tanto el grupo acilo como el CO terminal forman ángulos agudos similares con los dos átomos de fósforo, la diferencia se atribuye a que el primero forma parte del fosfometalaciclo y por lo tanto está sujeto a dos contribuciones con el fósforo puente que suelen ser de signo contrario, una a través de dos enlaces y otra a través de tres. Por otro lado, cuando se comparan estos valores con los observados en la señal del acilo y del CO (*cis* al fósforo) en el derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1-(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ [$J_{\text{CP}}(\text{acilo}) = 11 \text{ Hz}$; $J_{\text{CP}}(\text{CO}_{\text{cis}}) = 24 \text{ Hz}$],³¹ podemos asignar, sin ninguna duda, las J_{CP} observadas en las resonancias del grupo acilo de los derivados **14-18**. Así, la pequeña, $J_{\text{CP}} \approx 11 \text{ Hz}$, es la que corresponde al acoplamiento con el fósforo del fosfometalaciclo, mientras que la $J_{\text{CP}} \approx 30 \text{ Hz}$ se debe al acoplamiento de dicho carbono con el átomo de fósforo del ligando PX_3 terminal.

Para finalizar, en el Esquema 2.13 se propone el mecanismo de formación de las especies **14-18** que se discuten en esta sección.



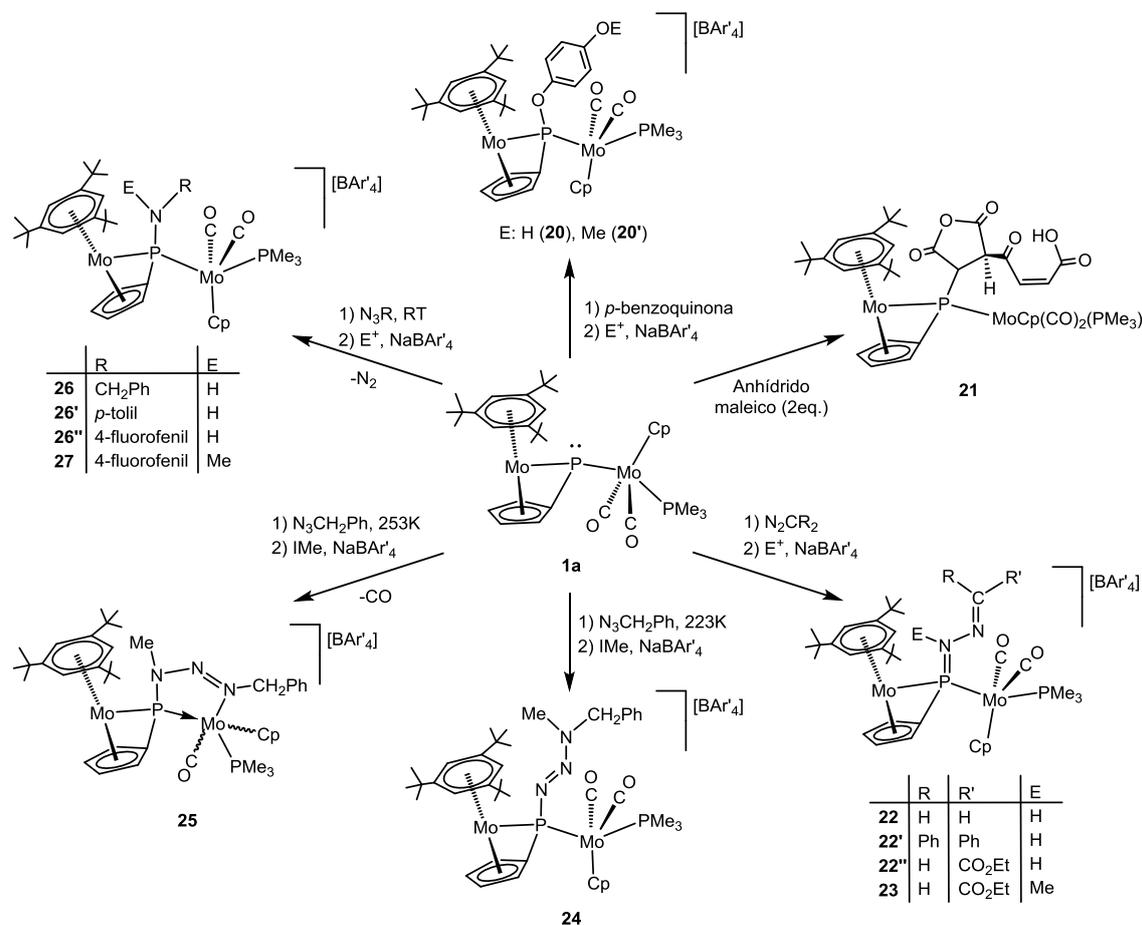
Esquema 2.13. Mecanismo de la reacción de las especies de tipo **1** con alquinos.

Como se observa en el esquema anterior, la formación del anillo fosfometalaciclopentenona se puede considerar como el resultado del ataque nucleofílico del fósforo del ligando fosfinideno piramidal al carbono más electrofílico del alquino, con formación de una especie intermedia de carácter zwitteriónico. Considerando la orientación del HOMO-2 en los precursores de tipo **1**, y la geometría alrededor del fósforo en todos los derivados discutidos previamente, en este intermedio los átomos metálicos, el fósforo y los dos átomos de carbono del alquino acoplado serían coplanares. De este modo, el CO más próximo del fragmento dicarbonilo, (ambos están en disposición *cis* al átomo de fósforo) sufriría el ataque nucleofílico y de ese modo se cerraría el anillo de cinco eslabones.

Como extensión de estos resultados frente a alquinos, se estudió la reactividad de las especies **1a** y **1c** frente a diferentes olefinas: metacroleína, acrilonitrilo y acrilato de metilo. Sin embargo, aunque las reacciones son instantáneas, en ningún caso se generan productos con suficiente estabilidad para ser aislados y caracterizados.

2.4. REACCIONES DE LA ESPECIE 1a CON OTRAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS INSATURADAS: *p*-BENZOQUINONA, ANHÍDRIDO MALEICO, DIAZOALCANOS Y AZIDAS.

Los resultados que se han discutido en los capítulos anteriores ponen de manifiesto la capacidad de los precursores de tipo **1** para inducir procesos de activación y de formación de nuevos enlaces en condiciones muy suaves. Como extensión, se abordó el estudio de la reactividad de la especie **1a** frente a otras moléculas orgánicas insaturadas más complejas (Esquema 2.14). La naturaleza de los productos es muy variada y depende, como es el caso de la reacción frente a azidas orgánicas, de un ajuste fino de las condiciones experimentales.



Esquema 2.14. Reactividad de **1a** con otras moléculas orgánicas insaturadas.

2.4.1. Reacción de **1a** con *p*-benzoquinona.

Las quinonas son moléculas orgánicas con una gran relevancia en el campo de la biología y la química.⁵² Su actividad redox es muy versátil y desarrollan un papel crucial en reacciones de transferencia de electrones y protones de diversos procesos biológicos.⁵³ La *p*-benzoquinona, además de comportarse como ligando, coordinándose a diferentes metales, es capaz de insertarse en enlaces sencillos de naturaleza diversa. Así, el complejo [FeCp(dppe){PH(OC₆H₄OH)Ph}][BF₄], sintetizado en el grupo del Prof. Malisch, es el primer ejemplo que resulta de la inserción de una quinona en el enlace P-H de una fosfina primaria coordinada a un centro metálico.⁵⁴

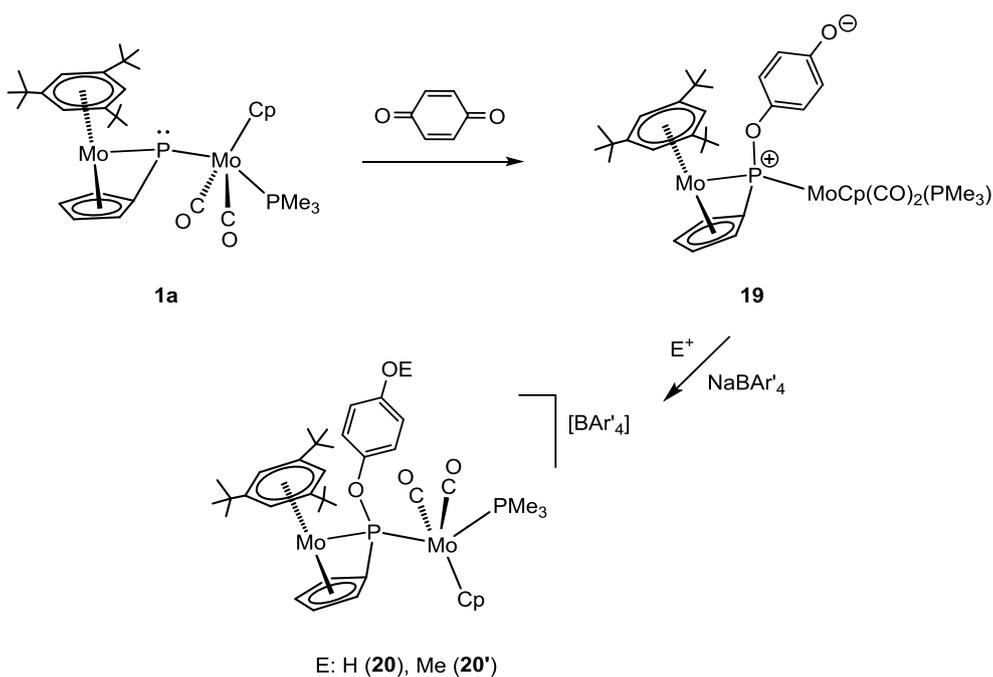
La especie **1a**, preparada *in situ* y disuelta en THF, reacciona instantáneamente con *p*-benzoquinona recién sublimada, para formar la especie [Mo₂Cp{ μ - κ^1 : κ^1 , η^5 -(OC₆H₄O)PC₅H₄}(η^6 -HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**19**) (Esquema 2.15), muy sensible a la manipulación, lo que dificulta su separación y purificación, y que ha sido identificada solamente en base a su espectro de IR [$\nu_{\text{CO}}(\text{THF})$: 1954 (d), 1877 (f) cm⁻¹]. Anteriormente, en nuestro grupo de investigación, se estudiaron las reacciones de fosfinidenos piramidales de hierro [Fe₂Cp₂(μ -PR)(μ -CO)(CO)₂] (R = Cy, Ph) con *p*-benzoquinona. Las especies que se forman son más manejables que las de molibdeno, pero su baja solubilidad dificulta la completa caracterización espectroscópica. Esta situación puede estar relacionada con la naturaleza zwitteriónica de los nuevos complejos, que podrían reaccionar entre sí, dando lugar a especies de mayor nuclearidad.

⁵² a) Voet, D.; Voet, J.G. “*Biochemistry*”, 2ªed.; Wiley: New York, **1995**. b) Patai, S.; Rappoport, Z. “*The Chemistry of Quinonoid Compounds*”, Wiley, New York, **1998**; Vol 2.

⁵³ a) Larsen, P.L.; Clarke, C.F. *Science* **2002**, 295, 120. b) Do, T.Q.; Hsu, A.Y.; Lee, P.T.; Clarke, C.F. *J. Biol. Chem.* **2001**, 276, 18161. c) Steinberg-Yfrach, G.; Liddell, P.A.; Hung, S.C.; Moore, A.L.; Gust, D.; Moore, T.A. *Nature* **1997**, 385, 239.

⁵⁴ Malisch, W.; Klüpfel, B.; Schumacher, D.; Nieger, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 661, 95.

Afortunadamente, como muestra el esquema siguiente, la especie **19** reacciona de modo instantáneo, con $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ o con IMe. El intercambio aniónico con $\text{Na}[\text{BAr}'_4]$ y posterior cromatografía, permite aislar puros los compuestos $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{OH)PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**20**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{OMe)PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**20'**) respectivamente.



Esquema 2.15. Reacción de **1a** con *p*-benzoquinona y derivados catiónicos del producto.

Los datos espectroscópicos de las especies **20** y **20'** (Tabla 2.18), dada su naturaleza isoestructural, son similares, y están en consonancia con la estructura propuesta en el Esquema 2.15. Los espectros de I.R. presentan dos bandas en la zona de tensión C-O, cuya intensidad relativa confirma la disposición *transoide* de los ligandos carbonilo.³⁵ Con respecto a las del precursor **19**, las bandas se desplazan a frecuencias más altas. Ello es consecuencia de la disminución de la densidad electrónica en el centro metálico, que deriva de la naturaleza catiónica

de estas especies de tipo **20**. Además, su posición es similar a las del complejo catiónico **12**, con el grupo “SMe” unido al átomo de fósforo.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{P}}[J_{\text{PP}}(\text{Hz})]^{\text{b}}$	$\delta_{\text{H}}[J_{\text{HP}}(\text{Hz})]^{\text{b}}$
20	1967 (m) 1892 (mf)	$\mu\text{-PRR}'$: 188.0 [20] PMe ₃ : 19.3 [20]	OH: 4.91 (1H) C ₆ H ₄ : 6.99 (2H), 6.80 (2H) HMes*(C ₆ H ₃): 4.97 [4]
20'	1967 (m) 1892 (mf)	$\mu\text{-PRR}'$: 187.8 [21] PMe ₃ : 19.5 [21]	OMe: 3.77 (3H) C ₆ H ₄ : 7.04 (2H), 6.86 (2H) HMes*(C ₆ H ₃): 4.97 [4]

^a CH₂Cl₂, ^b CD₂Cl₂

Tabla 2.18. Datos espectroscópicos más significativos de IR (cm⁻¹) y RMN (ppm) de los complejos de tipo **20**.

Los espectros de R.M.N. de ³¹P{¹H} de las especies **20** y **20'** en CD₂Cl₂, son prácticamente iguales. La señal del ligando puente se muestra a $\delta_{\text{P}} \approx 188$ ppm como un doblete, $J_{\text{PP}} \approx 20$ Hz. Este desplazamiento químico es adecuado para un ligando fósforo de esta naturaleza coordinado a dos unidades metálicas sin enlace intermetálico.³⁹ Con respecto a las resonancias análogas de los derivados de tipo **6** y **7**, la presencia de un grupo más electronegativo en el ligando fósforo desplaza la señal a campos más bajos.

Los espectros de ¹³C{¹H} en CD₂Cl₂ muestran las señales esperadas para los grupos presentes en la molécula (Figura 2.29). Destaca la resonancia del C¹(C₆H₄) del grupo hemiquinona, que se muestra a $\delta_{\text{C}} \approx 150$ ppm como un doblete ($J_{\text{CP}} = 21$ Hz). Además, para la especie **20'** aparece un singulete a un desplazamiento químico de 56.1 ppm, que corresponde al carbono del grupo “OMe” presente en la hemiquinona.

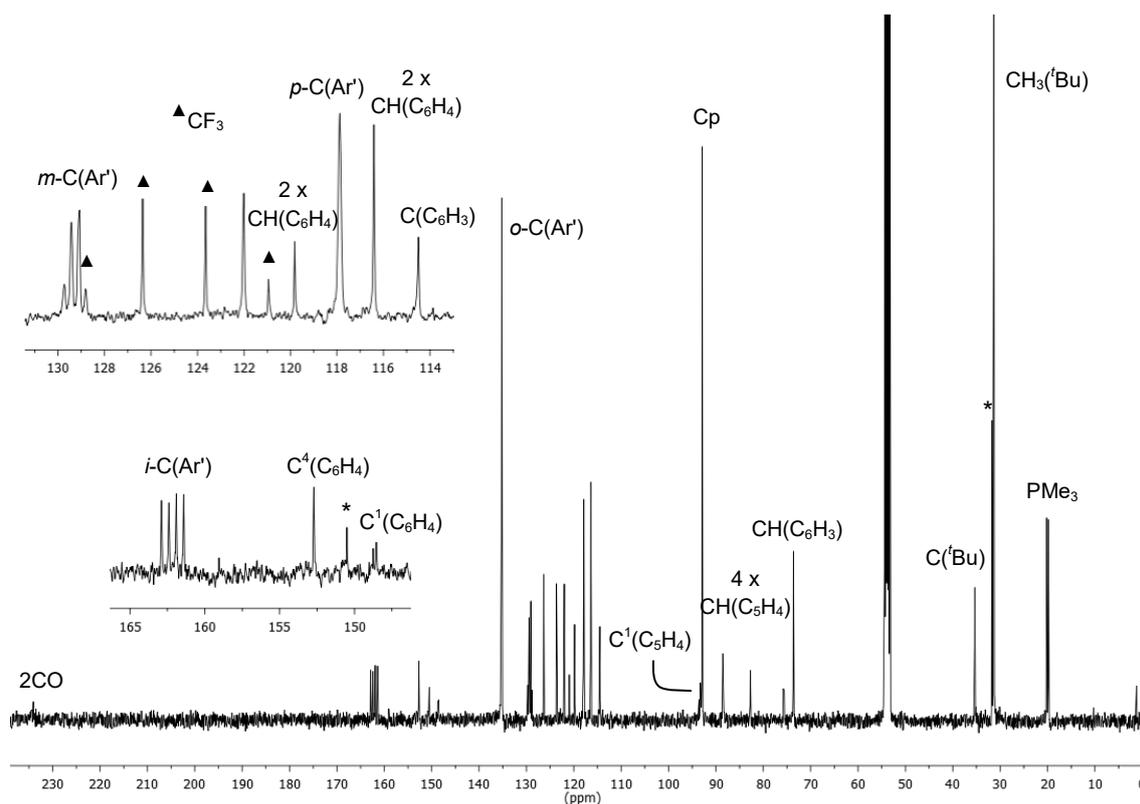
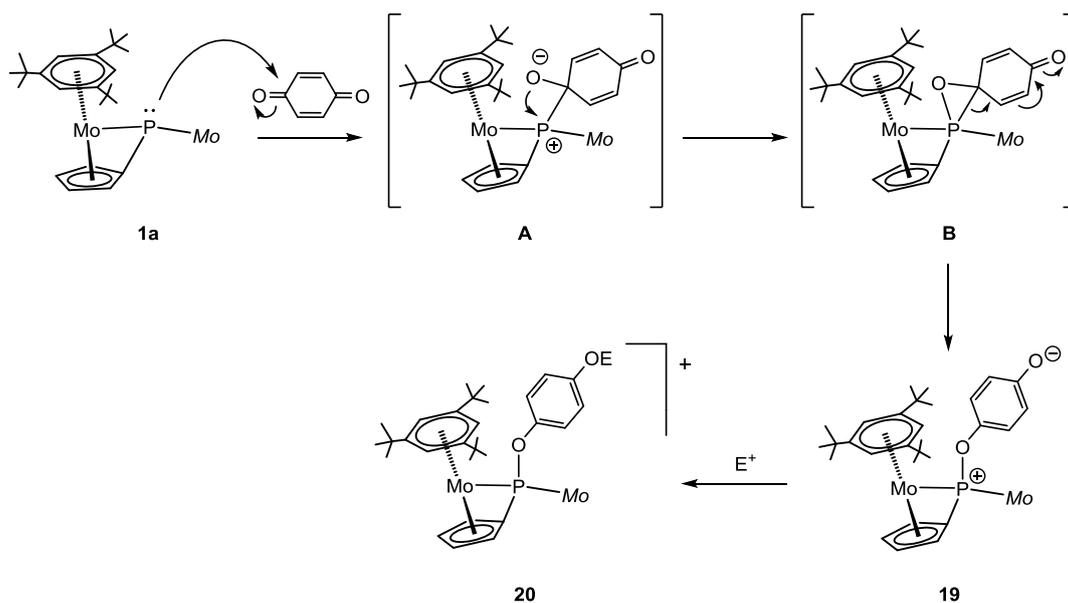


Figura 2.29. Espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2 de la especie **20** con trazas de HMe^* libre (*).

2.4.1.1. Mecanismo de formación de **19** y **20**.

Teniendo en cuenta el comportamiento de la especie **1a**, que se ha discutido en las secciones previas, y el carácter electrofílico que presenta el átomo de carbono en un grupo cetona, es razonable proponer, como primer paso de la reacción, el ataque nucleofílico del fósforo del ligando fosfinideno al átomo de carbono de uno de los grupos $\text{C}=\text{O}$ presentes en la molécula orgánica. De esta forma, se obtendría un intermedio zwitteriónico **A** (Esquema 2.16), con una alta densidad electrónica en el átomo de oxígeno. El ataque nucleofílico intramolecular de dicho oxígeno al átomo de fósforo, daría lugar al anillo fosfoaxaciclopropano **B**, cuya apertura permitiría un considerable alivio estérico en la molécula y generaría la especie **19** también zwitteriónica. Esta última, como se observa experimentalmente, se estabiliza tras la adición de un electrófilo, como H^+ o Me^+ . Ello conduce a las especies aislables de tipo **20**.



Esquema 2.16. Mecanismo de formación de **19** y de los cationes de tipo **20** [$Mo = MoCp(CO)_2(PMe_3)$].

2.4.2. Reacción de **1a** con anhídrido maleico.

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

El anhídrido maleico (AM) es una molécula altamente funcionalizada con aplicaciones en la mayoría de los campos de la industria química. Así, el sector de los poliésteres consume más del 50 % del AM que se produce mundialmente, pero también es un reactivo básico en la industria alimentaria, en la de los lubricantes, copolímeros, cosmética, farmacéutica y derivados para agricultura.⁵⁵ Además, muchos productos naturales con la estructura del anhídrido maleico tienen actividades biológicas especiales, como antibióticos e inhibidores

⁵⁵ a) *Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., Wiley, New York, **2005**, Vol.15, 481. b) Nava, H. *Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed.; Wiley, New York, **2005**, Vol. 20, 95.

enzimáticos.⁵⁶ Por todo ello, no es sorprendente que la reactividad de este anhídrido cíclico insaturado haya sido ampliamente estudiada, no sólo como dienófilo en reacciones de tipo Diels-Alder,^{55,57} sino también como precursor de otros derivados orgánicos a través de sus funciones anhídrido y carbonilo.^{55,58}

En las reacciones frente a diferentes nucleófilos, el AM puede experimentar una adición de Michael, como sucede en sus reacciones estequiométricas con PR₃, pero también puede reaccionar por uno de los CO, generando el anhídrido fosforanilidenosuccínico,⁵⁹ o el producto de apertura de anillo correspondiente.⁶⁰ La bifuncionalidad del AM también se manifiesta en su compleja polimerización en presencia de cantidades catalíticas de PPh₃, una reacción no selectiva que involucra el ataque a las dos posiciones electrofílicas del monómero durante el proceso de polimerización.⁶¹ Además, la PPh₃ también actúa de catalizador en la reacción del AM con alcoholes para generar ésteres de acrilato.⁶² Por otro lado, los carbonilos del AM pueden reaccionar con fósforiluros para dar ciclo enol-lactonas (Reacción de Wittig).⁵⁹ Curiosamente, no hemos encontrado en la literatura científica ningún estudio de reactividad de AM frente a complejos con ligandos fosfinideno (PR). Ello es especialmente llamativo, ya que está bien establecido que dichos complejos reaccionan con alquenos y con carbonilos orgánicos, y el resultado de tales reacciones permite distinguir en los mismos tanto comportamientos nucleofílicos como electrofílicos.² Cabe aquí mencionar que una especie intermedia difosfinideno de dihierro, de naturaleza paramagnética, ha sido atrapada con AM (Esquema 2.17), coordinándose uno de los carbonilos a los dos átomos de fósforo.⁶³

⁵⁶ Chen, X.; Zheng, Y.; Shen, Y. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1777.

⁵⁷ Frühauf, H.W. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 523.

⁵⁸ Trivedi, B.C.; Culbertson, B.M. *Maleic Anhydride*, Plenum Press, New York, **1982**.

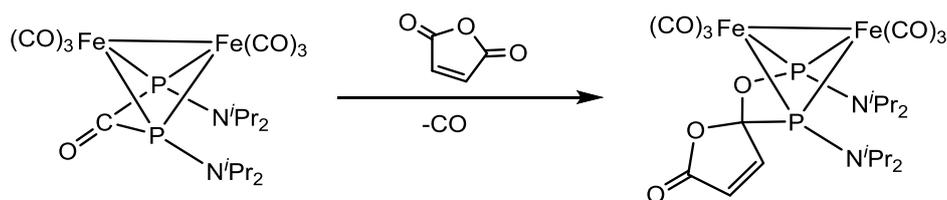
⁵⁹ Kolodiazhnyi, O.I.; *Phosphorus Ylides, Chemistry and Applications in Organic Synthesis*, Wiley, Weinheim, **1999**.

⁶⁰ Gabriel, O.A.; Rossi R.H. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1445.

⁶¹ a) Hodge, P.; Khoshdel, E.; Naim, A.A. *Polymer Comm.*, **1986**, *27*, 322. b) Zweifel, H.; Völker, T. *Makromol. Chem.* **1973**, *170*, 141.

⁶² Adair, G.R.A.; Edwards, M.G.; Williams, J.M.J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5523.

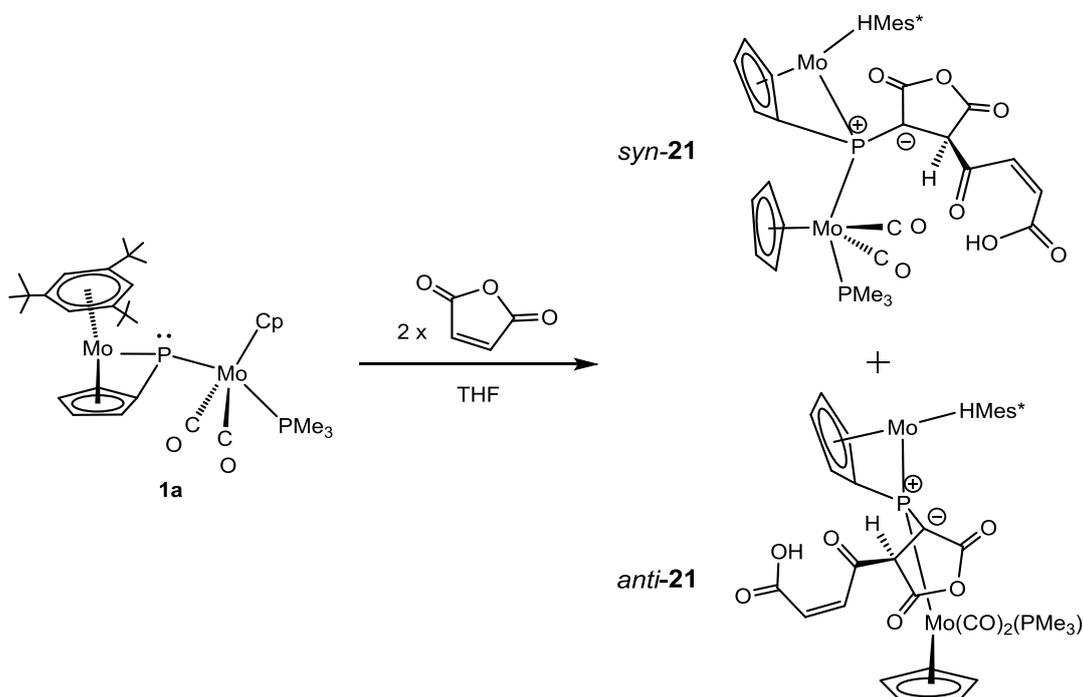
⁶³ Li, Y.W.; Newton, M.G.; King, R.B. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5720.



Esquema 2.17

2.4.2.1. Síntesis y caracterización estructural de la especie 21.

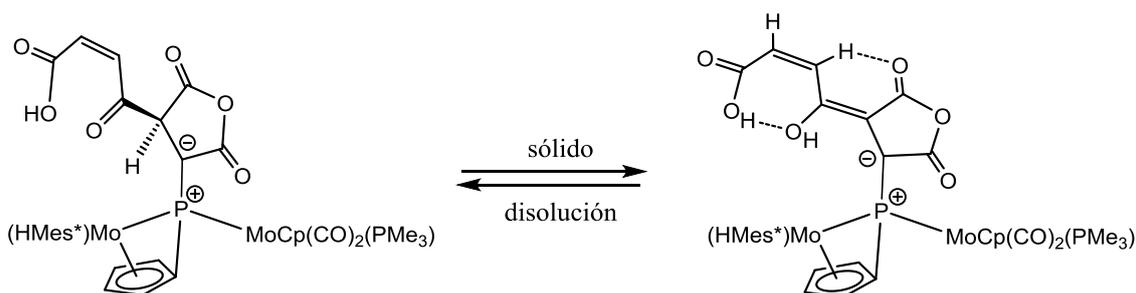
La especie **1a**, preparada *in situ* y disuelta en THF, reacciona instantáneamente, incluso a -80°C , con dos equivalentes de anhídrido maleico dando lugar a la formación de dos isómeros no interconvertibles: *syn*-**21** y *anti*-**21** (Esquema 2.18).⁴⁰ La proporción entre ambos depende de la temperatura a la que se haya realizado la reacción, 1:3 a -80°C y 1:1 cuando se realiza a temperatura ambiente.



Esquema 2.18. Reacción de la especie **1a** con anhídrido maleico.

Como muestra el esquema anterior, la formación de la especie **21** supone una dimerización del AM que no tiene precedentes, *vía* acoplamiento C-C entre

un carbono olefínico de una molécula y un carbonilo de la otra, con un reordenamiento sigmatrópico $[1,7]-H$ para formar el grupo ácido carboxílico. Esto contrasta con los procesos bien establecidos de fotodimerización y homopolimerización del AM, que invariablemente ocurren entre carbonos olefínicos.^{55,64} En lo que respecta a la interacción del grupo anhídrido con el fósforo en el ligando puente, se puede considerar que la especie **21** es una especie tipo iluro, de un carbeno estabilizado con un fosfinideno, que no tiene precedentes, ya que supone una situación opuesta a los ejemplos conocidos de aductos entre carbenos (dadores) y fosfinidenos (aceptores).⁶⁵ Aunque no se observa interconversión entre los isómeros *syn-21* y *anti-21* en disolución, el análisis estructural de los mismos es complicado pues una tautomería de tipo *ceto-enol* tiene lugar en ambos isómeros cuando se pasa de la disolución al estado sólido y *vice versa* (Esquema 2.19).



Esquema 2.19. Tautomería de la especie **21**.

A partir de la mezcla de los dos isómeros disueltos en CH_2Cl_2 , por difusión lenta en hexano, se consiguieron cristales adecuados de **21**, que permitieron la determinación de la estructura en estado sólido, mediante

⁶⁴ a) Horie, T.; Sumino, M.; Tanaka, T.; Matsushita, Y.; Ichimura, T.; Yoshida, J. *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 405. b) De Groot, J.; Hollander, J.G.; De Bleijser, J. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6884.

⁶⁵ a) Arduengo III, A.J.; Carmalt, C.J.; Clyburne, J.A.C.; Cowley, A.H.; Pyati, R. *Chem. Commun.* **1997**, 981. b) Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2006**, 2699. c) Huy, N.H.T.; Donnadiou, B.; Bertrand, G.; Mathey, F. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1225. d) Alcarazo, M.; Radkowski, K.; Mehler, G.; Goddard, R.; Fürstner, A. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3140. e) Back, O.; Henry-Ellinger, M.; Martin, C.D.; Martin, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939.

difracción de Rayos X de monocristal. En la Figura 2.30 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura molecular y la Tabla 2.19 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos del compuesto.

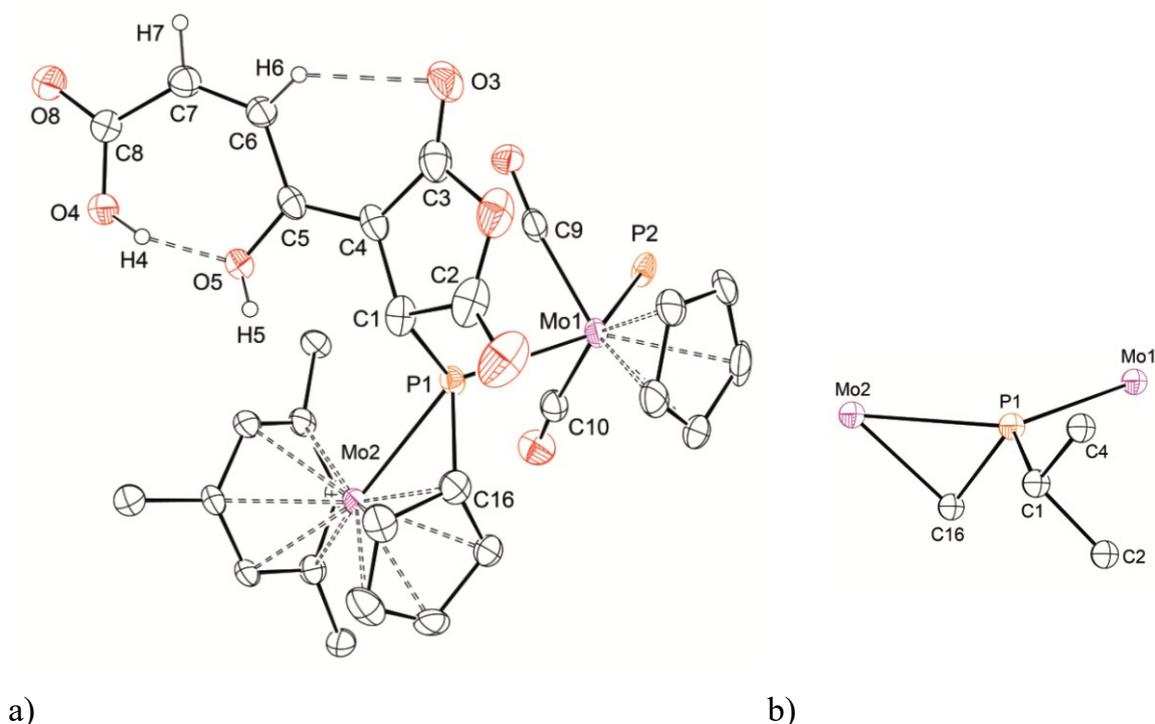


Figura 2.30. a) Estructura molecular en estado sólido de la especie *enol-21*. b) Entorno de coordinación de los átomos P(1) y C(1). (Para mayor claridad, se omiten los H y los grupos Me de los anillos y de la fosfina PMe_3).

Como se puede observar, la distancia C(4)-C(5) de 1.370(10) Å y la presencia del grupo OH unido al carbono C(5), son indicativos de la forma *enol* de la molécula. Sin embargo, el aspecto más llamativo de esta estructura es la fuerte piramidalización del carbono *ilídico*, C(1), [$\Sigma (X-C(1)-Y) = 328.1^\circ$], con el enlace P(1)-C(1) desviado 51.6° del plano del anillo anhídrido. Esto contrasta con la disposición plano trigonal que presentan los C_{iluro} , como es el caso del iluro del AM con PPh_3 (anhídrido 2-trifenilfosforanilidensuccinico),^{66a} otros iluros estabilizados,^{66b} y carbenos estabilizados por fosfinidenos.⁶⁵ Además, esta

⁶⁶ a) Geoffrey, M.; Rao, G.; Tancic, Z.; Bernardinelli, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2391. b) Gilheany, D.G. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339.

geometría es consistente con una distancia larga P(1)-C(1), de 1.923(8) Å, mucho más larga que la encontrada en iluros de fósforo, generalmente entre 1.63-1.73 Å,⁶⁷ e incluso más larga que el valor habitual para un enlace sencillo $C_{aril}-PR_3$ (1.810 Å),⁶⁸ o las longitudes determinadas en diferentes complejos homo y heterodimetálicos de aductos carbeno(dador)-fosfinideno(aceptor) (<1.87 Å).^{65b-d} Así, entre las dos formas canónicas que describen el enlace P-C en los iluros de fósforo, (P=C vs. P^+-C^-), se puede concluir que en el caso de *enol-21*, sin duda, la forma zwitteriónica proporciona una descripción más apropiada.

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

Tabla 2.19. Distancias y ángulos más significativos en la molécula *enol-21*.

⁶⁷ Johnson, A.W.; Kaska, W.C.; Starzewski, K.A.O.; Dixon, D.A. *Ylides and Imines of Phosphorus*, John Wiley & Sons, New York, **1993**, Cap 3.

⁶⁸ Orpen, A.G.; Brammer, L.; Allen, F.H.; Kennard, O.; Watson, D.G.; Taylor, R. *Struct.Correl*, **1994**, 2, 751.

Como se puede apreciar en la Figura 2.30 (b), el átomo P(1) tiene un entorno de coordinación de pirámide trigonal distorsionada, los dos átomos de Mo, el átomo de C(1) y el P(1) son prácticamente coplanares (la suma de los ángulos en el plano basal es de 359°), mientras que el átomo C(16) ocupa la posición apical. Así, el ángulo Mo(2)-P(1)-C(16), de 56.2° , es una consecuencia de la simultánea coordinación del carbono al átomo metálico. Esta geometría alrededor del átomo de fósforo se encuentra también en la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-(BH}_3\text{)PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}\text{(CO)}_2\text{(PMe}_3\text{)}]$ (**3**) y en otros compuestos que se han discutido previamente, y para los que se puede proponer una hibridación sp^2 en el átomo de fósforo del ligando puente, con el orbital p puro restante participando en el enlace que une al fósforo con el anillo C_5H_4 (Figura 2.9).

Por su parte, los dos fragmentos metálicos tienen una disposición *syn* entre los anillos Cp y C_5H_4 , y un ángulo diedro P(2)-Mo(1)-P(1)-Mo(2), de 64° , adecuado para una estructura de tipo K (Figura 2.5). En el caso del Mo(1) su entorno de coordinación es de banqueta de piano de cuatro patas, y los ángulos C(9)-Mo(1)-C(10) y P(1)-Mo(1)-P(2), de $107.7(3)^\circ$ y $131.2(2)^\circ$ respectivamente, están de acuerdo con una disposición relativa *trans* entre los átomos homólogos. Las distancias Mo(1)-P(1) de $2.5425(16)$ Å y Mo(2)-P(1) de $2.5769(17)$ Å están en buen acuerdo con la asignación de enlaces de carácter esencialmente sencillo. Su valor es muy similar al encontrado en el complejo con un ligando fosfinideno en modo de coordinación asimétrica: $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR})(\text{CO})_4(\text{PH}_2\text{R})]$ (R = 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$).³⁶

En el fragmento anhídrido destacan dos enlaces de hidrógeno intramoleculares. Un fuerte enlace de hidrógeno entre el grupo carboxílico y el enol, se manifiesta en las distancias y el ángulo entre los átomos: $[\text{O}(4)\text{-H}(4)\cdots\text{O}(5)]$, $d_{\text{O}\cdots\text{O}} = 2.389$ Å, $d_{\text{H}\cdots\text{O}} = 1.558$ Å, ángulo = 141° .⁶⁹ Además, el doble enlace entre los átomos C(4) y C(5), $1.370(10)$ Å, facilita la coplanaridad

⁶⁹ a) Pimentel, G.C.; McClellan, A.L. *The Hydrogen Bond*, Freeman W.H. and Company, **1996**. b) Desiraju, G.R.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond*; Oxford University Press: Oxford, U.K., **1999**.

entre el exociclo de 7 miembros y el anillo anhídrido (el ángulo entre los dos planos es de 17°). Esta coplanaridad permite una interacción significativa entre los átomos C(6)-H(6)...O(3) [$d_{C\dots O} = 3.028 \text{ \AA}$, $d_{H\dots O} = 2.327 \text{ \AA}$, ángulo = 136°], formando un segundo exociclo de 6 miembros pseudo-aromático.⁶⁹ Este último es el responsable de la formación de un entramado 1D debido a la fuerte interacción intermolecular de tipo $\pi\dots\pi$,⁷⁰ que es paralela al eje cristalográfico a (Figura 2.31). Este ordenamiento helicoidal ocurre entre un anillo C_5H_4 de una molécula y el exociclo pseudo-aromático de seis miembros de otra, con la distancia C...C más corta determinada de 3.38 \AA , comparable al espaciado interlaminar encontrado en el grafito (*ca.* 3.35 \AA). El único precedente que hemos encontrado de un apilamiento $\pi\dots\pi$ entre un anillo exociclo de una molécula y un anillo aromático de otra, se encuentra en la estructura en estado sólido del 2-(benzilimino-metil)-4-nitrofenol.⁷¹

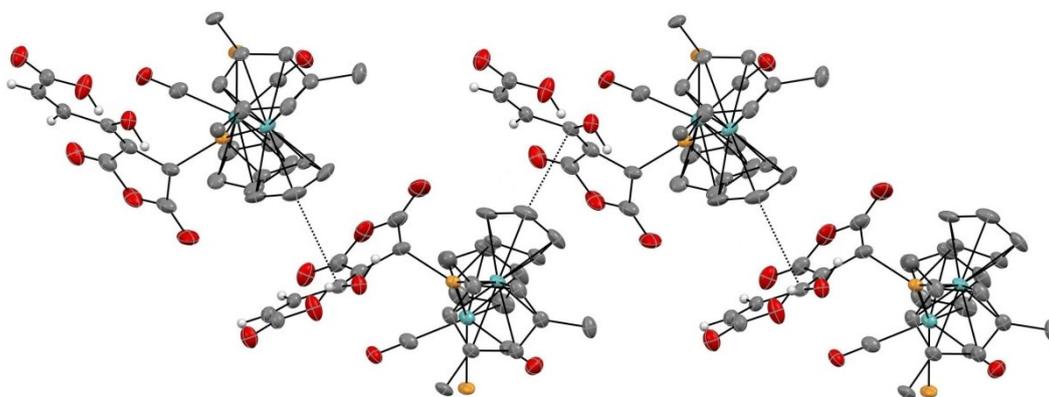


Figura 2.31. Interacciones de apilamiento $\pi\dots\pi$ en los cristales de *enol-21*.

Es reseñable que la fuerte piramidalización del C_{iluro} encontrada en la estructura molecular en estado sólido de *enol-21*, no ha sido observada con anterioridad en las estructuras de *P-iluros* estabilizados,^{66^b,67} ni en complejos carbeno-fosfinideno,⁶⁵ que invariablemente presentan un entorno esencialmente

⁷⁰ Chen, X.M.; Tong, M.L.; *Frontiers in Crystal Engineering*, Wiley, Chichester, U.K., **2006**, Cap 10.

⁷¹ Dutta, A.; Jana, A.D.; Gangopadhyay, S.; Das, K.K.; Marek, J.; Marek, R.; Bruse, J.; Ali, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15845.

plano trigonal. Esta piramidalización sólo es comparable a la encontrada en la especie $\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_4$,⁷² un iluro del anillo de ciclopropenilideno fuertemente tensado.

Sin embargo, los cálculos DFT realizados para el complejo *enol-21* revelan que la estructura molecular encontrada en estado sólido no corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial de la molécula, e invariablemente evoluciona a una estructura 12 kcal/mol más estable (Tabla 2.20), con un entorno para el C(1) esencialmente plano y una distancia corta P(1)-C(1) (1.796 Å).⁴⁰ De este modo, podemos concluir que la fuerte piramidalización en el entorno del C_{iluro} , que se observa en estado sólido para *enol-21*, es una consecuencia de las interacciones de apilamiento de tipo $\pi\cdots\pi$, que no serían posibles, al menos con el mismo empaquetamiento tridimensional, si dicho carbono tuviese un entorno plano.

Compuesto	ΔG^b
<i>enol-21</i>	0
<i>enol-21</i> (piramidal)	12.2
<i>syn-21</i>	0
<i>anti-21</i>	-3.3

^b Los valores son relativos al isómero más estable y se refieren a las moléculas en fase gaseosa a 298 K en kcal/mol.

Tabla 2.20. Energías relativas de las especies de tipo **21** determinadas mediante cálculos DFT.

A diferencia de la estructura molecular encontrada en estado sólido, ambos isómeros se encuentran en disolución en la forma *ceto*. Ello se deduce a partir de diferentes experimentos mono y bidimensionales de R.M.N. en disolución y de las estructuras optimizadas mediante cálculos DFT (Figura 2.32). Las correlaciones que se observan en los espectros de R.M.N. ^1H - ^1H NOESY

⁷² Batsanov, A.S.; Davidson, M.G.; Howard, J.A.K.; Lamb, S.; Lustig, C. *Chem. Commun.* **1996**, 1791.

para *syn-21*, revelan que los anillos Cp y C₅H₄ están muy próximos, y la cadena unida al anillo anhídrido se encuentra del lado de la molécula contrario al anillo Cp (Figura 2.33). Por su parte, en los registros de *anti-21*, la ausencia de correlaciones entre los anillos C₅H₄ y Cp, es indicativo de una gran distancia entre ellos. Sin embargo, existe una fuerte correlación entre los dos hidrógenos olefínicos, H(6) y H(7) de la cadena y el ligando Cp.

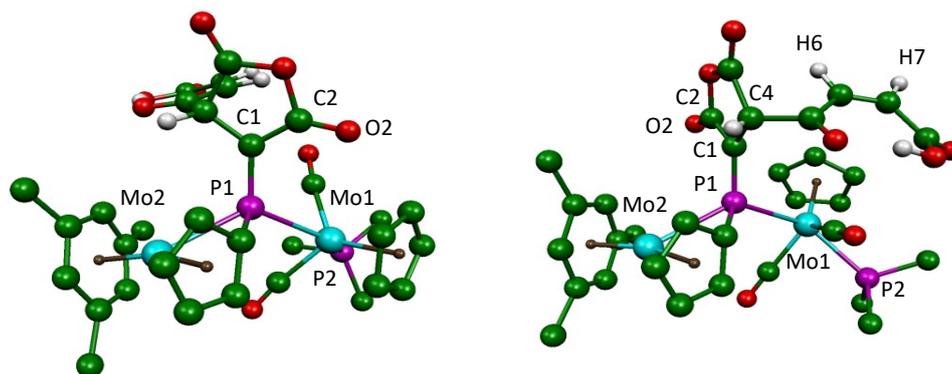


Figura 2.32. Estructuras optimizadas mediante cálculos DFT para los isómeros *syn-21* (izquierda) y *anti-21* (derecha), la mayoría de los protones han sido omitidos.

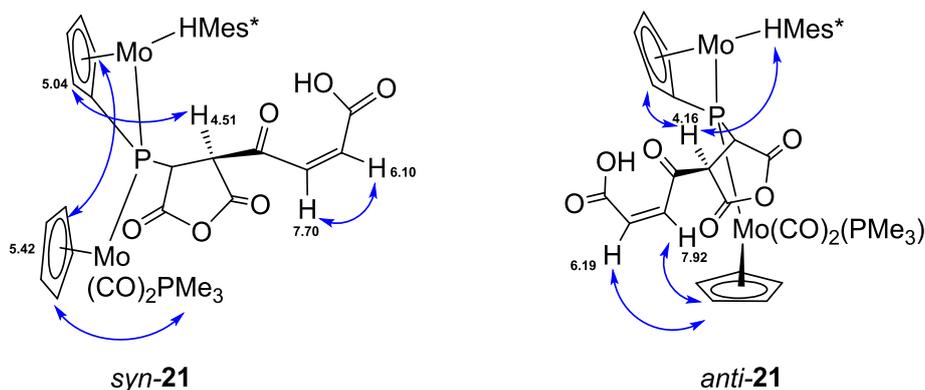


Figura 2.33. Indicadas con doble flecha las correlaciones más significativas observadas en los espectros 2D de R.M.N. de ¹H-¹H NOESY (los números corresponden a los desplazamientos químicos de los protones correspondientes).

Los cálculos DFT confirman que los isómeros más estables son de tipo *ceto* y presentan la estereoisomería que se deduce de los datos espectroscópicos.

En ambos casos, el C_{iluro} presenta un entorno trigonal plano con una distancia larga P(1)-C(1) de 1.79 Å, coherente con un enlace sencillo. Además, en los dos isómeros de tipo ceto, *syn*-**21** y *anti*-**21**, la corta distancia calculada C(1)-C(2), de 1.41 Å, y el alargamiento que se observa en el enlace C(2)-O(2) (1.225 Å), revelan una deslocalización substancial de la carga negativa que soporta el C_{iluro} . Así, la estructura de los isómeros de **21** en disolución se puede representar por una combinación de las formas canónicas **A** y **B** (Figura 2.34), con mayor peso de la forma **B**. Sin embargo, para el tautómero *enol*-**21**, debido a la fuerte piramidalización del C(1), la deslocalización C(1)-C(2)-O(2) no es posible, por lo que parece razonable considerar que la forma resonante de tipo **A** es la que más contribuye al enlace en estado sólido. Cabe también señalar que la energía de la molécula *anti*-**21** es 12.5 kJ/mol inferior que la de su conformero *syn*-**21** (Tabla 2.20). Ello, unido al hecho experimental de que es el isómero mayoritario cuando la reacción se realiza en frío, le convierte en el de mayor estabilidad cinética y termodinámica. Por otro lado, *syn*-**21** y *anti*-**21** presentan diferente quiralidad en el carbono C(4) del anillo anhídrido, y por ello no son interconvertibles en disolución, aunque haya libre rotación en el enlace P(1)-C(1).

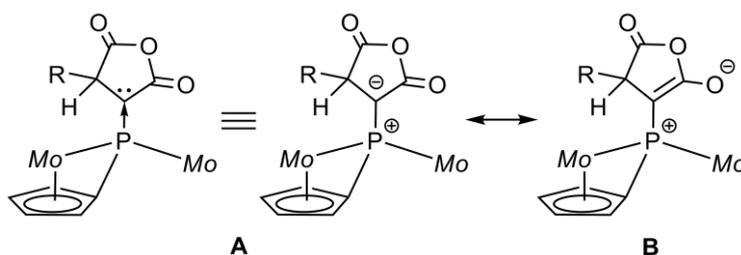


Figura 2.34. Formas canónicas para los tautómeros de tipo *ceto* del complejo **21**.

Los espectros de I.R en disolución (Figura 2.35), de *syn*-**21** puro y de la mezcla de isómeros, son coincidentes y muestran dos bandas a frecuencias unos 50 cm^{-1} más altas que las del precursor.

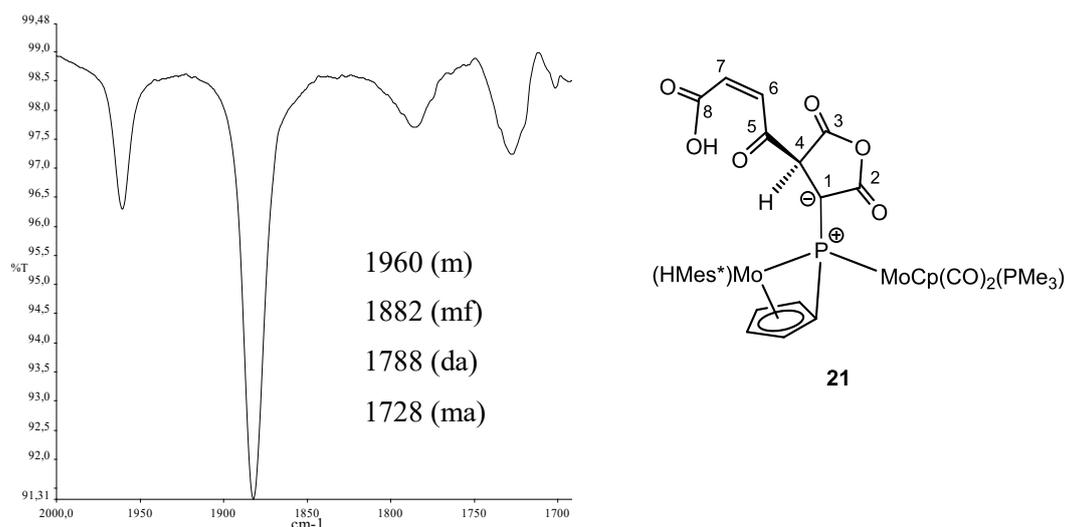


Figura 2.35. Espectro de I.R. (CH₂Cl₂) zona ν_{CO} para mezcla *syn*-**21** y *anti*-**21**.

El desplazamiento tan acusado que se observa en las bandas de ν_{CO} , es una consecuencia de la naturaleza zwitteriónica del enlace P(1)-C(1) (Figura 2.34), que rebaja la densidad electrónica en el átomo de Mo(1). Por otro lado, también aparecen dos bandas anchas a frecuencias más bajas, y que corresponden a los diferentes CO del anhídrido funcionalizado unido al fósforo.

Los espectros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD₂Cl₂ (Figura 2.36), realizados a temperatura ambiente, tanto de las mezclas de la reacción como de los cristales del isómero *syn*-**21** (con trazas de cristales o precipitado del isómero *anti*-**21**), permiten asignar las resonancias correspondientes a cada uno de los dos isómeros. Por otro lado, como se observa en los registros, los valores de δ_{p} y de las constantes J_{PP} en ambos isómeros son análogos. Ello apoya la consideración de diastereoisómeros para los isómeros de *enol*-**21**.

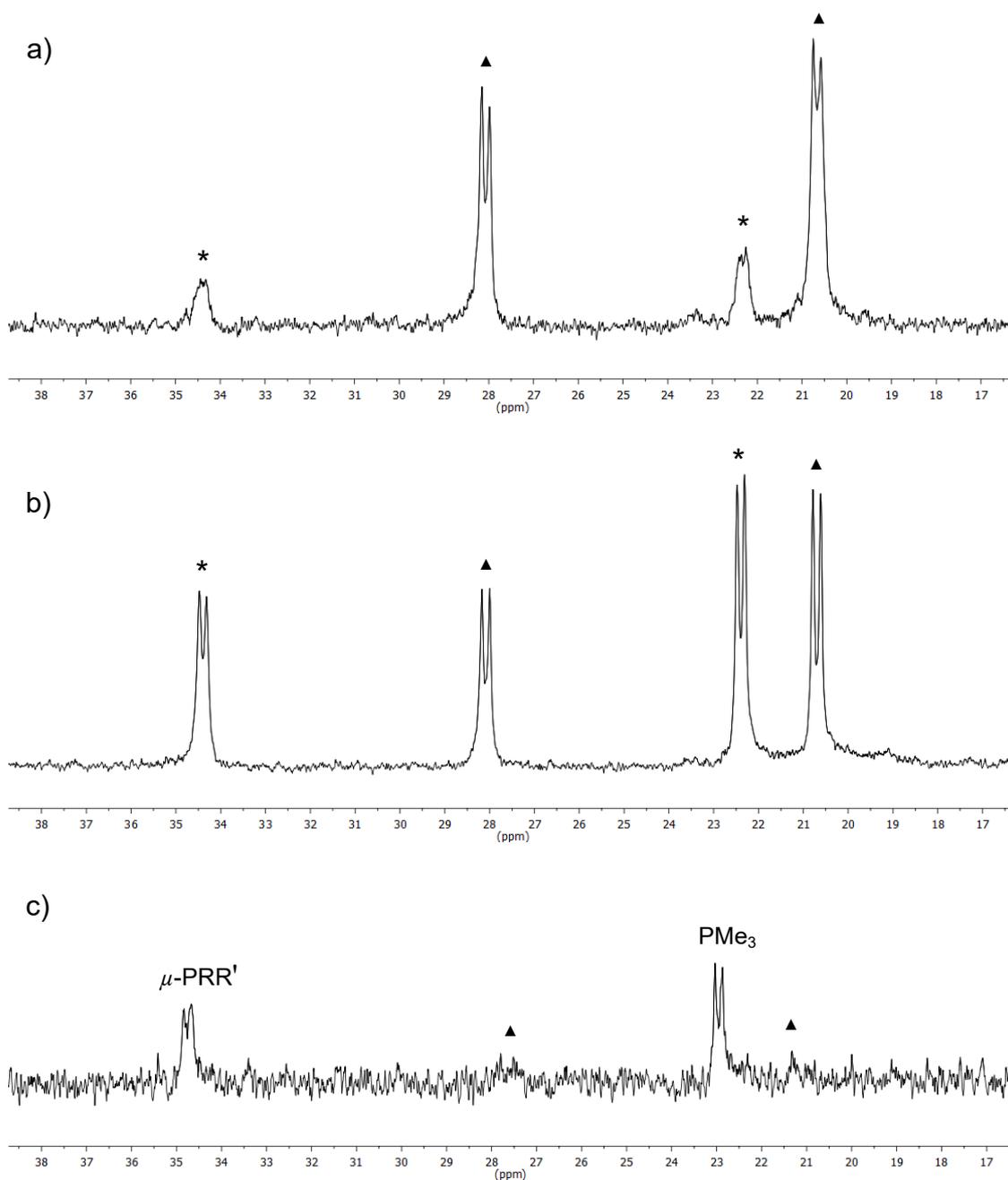


Figura 2.36. Espectros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): a) bruto de la reacción realizada a 193 K; b) bruto de la reacción realizada a temperatura ambiente; c) disolución de cristales de *enol-21*. (**syn-21*; ▲*anti-21*).

En lo que se refiere a los espectros de R.M.N. de ^1H de ambos isómeros, aparece una resonancia ancha a 19.5 ppm, que corresponde al hidrógeno del grupo carboxílico. Su fuerte desapantallamiento es indicativo de que el protón presenta una interacción de hidrógeno, en este caso, con el oxígeno del grupo

ceto. Esta interacción es análoga a la observada en estado sólido en la molécula del tautómero *enol-21*, entre el mismo grupo carboxílico y el oxígeno del grupo *enol*. También destacan en los espectros de ambos isómeros dos dobletes (*syn-21*: 7.70 y 6.10 ppm y *anti-21*: 7.92 y 6.19 ppm), con una constante de acoplamiento en ambos casos de $J_{HH} = 13$ Hz, que está en consonancia con lo esperado para dos protones olefínicos en disposición *cis*. Como se observa en la Figura siguiente, a la temperatura de 193K a la que se realizó el espectro, el anillo HMe^s* presenta restricción de giro, de modo que tanto los ^tBu como los CH son inequivalentes.

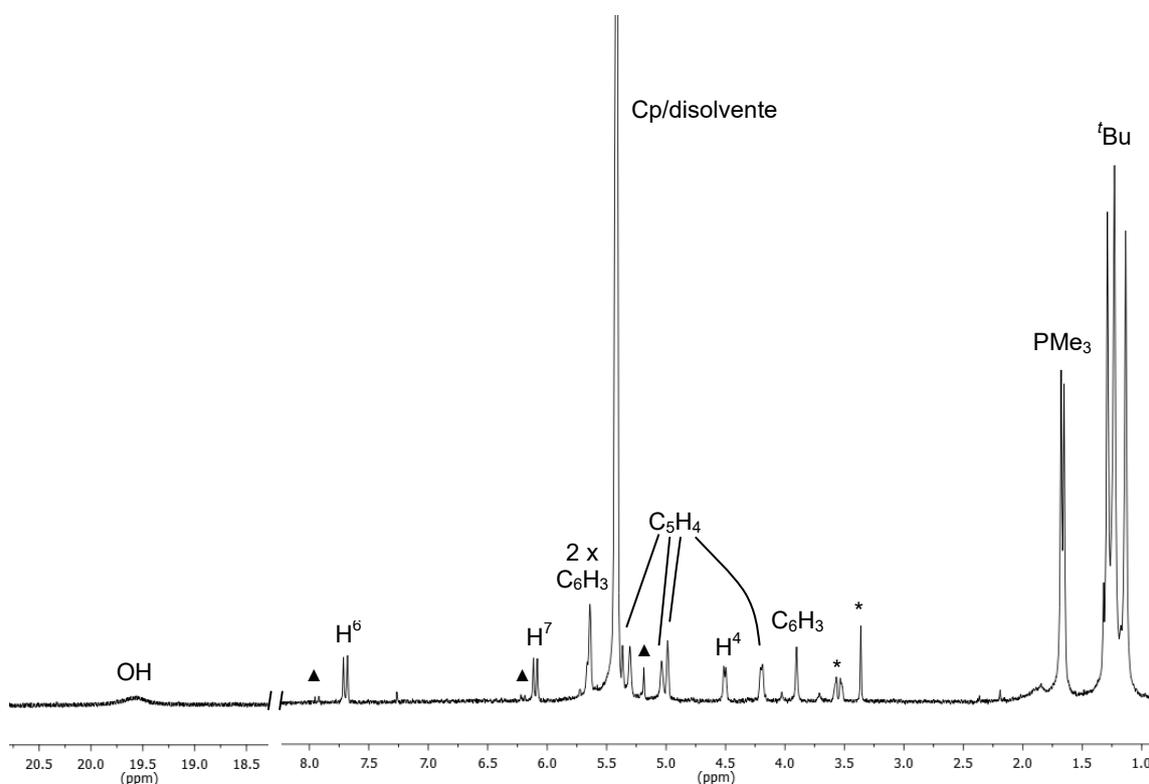


Figura 2.37. Espectro de R.M.N. de ¹H a 193K de *syn-21* en CD₂Cl₂ con trazas del isómero *anti-21* (▲) y diglyme (*).

El protón involucrado en la tautomería *ceto/enólica* se muestra a 4.51 ppm ($J_{HP} = 7$ Hz) para *syn-21*, y a 4.16 ppm ($J_{HP} = 9$ Hz) para *anti-21*. La asignación del C(4), unido a dicho átomo de hidrógeno, se realizó inequívocamente con los registros de R.M.N. de ¹³C{¹H} de las muestras enriquecidas en ¹³C (utilizando como reactivo AM marcado isotópicamente en las posiciones CH) (Figura 2.38).

Así, para ambos isómeros, dicha resonancia aparece a *ca.* 55 ppm como corresponde a un C(sp^3). Además, la señal se muestra como un doblete de dobletes, $^1J_{CC} = 45$ Hz y $^2J_{CP} = 17$ Hz, el primero, por acoplamiento con el C(1) unido al fósforo, tiene un valor que es adecuado entre carbonos sp^3 y sp^2 , y es significativamente más pequeño que un acoplamiento entre carbonos sp^2-sp^2 (65 Hz). Lo que confirma la naturaleza trigonal plana y tetraédrica para los átomos C(1) y C(4) respectivamente. Finalmente, la resonancia correspondiente al C(1) aparece como un singulete ancho a 98 ppm (Figura 2.38). Ello contrasta con lo observado en P-iluros, para los que la $^1J_{PC}$ es del orden de 100 Hz,⁶⁷ y debe atribuirse a que el átomo de fósforo del ligando fosfinideno se encuentra unido a dos metales, que modifican de modo significativo los valores de la $^1J_{PC}$.

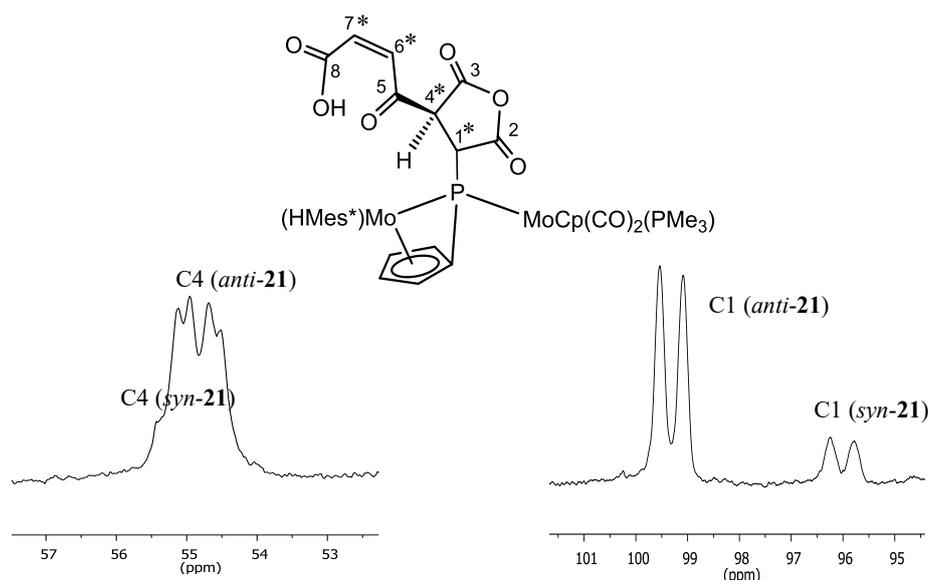
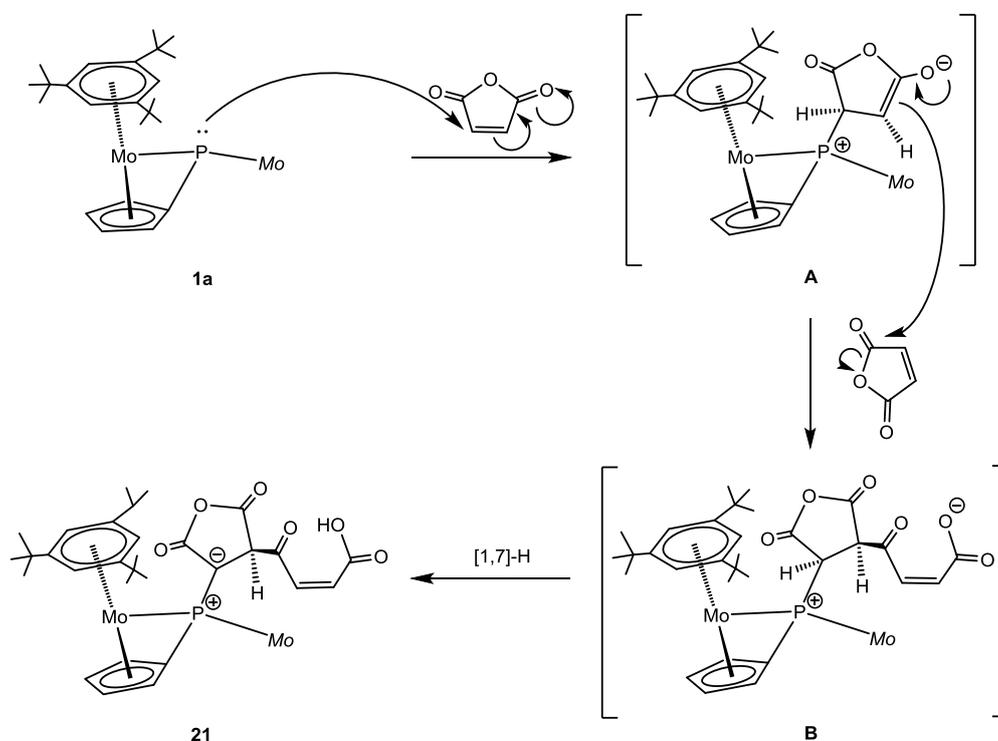


Figura 2.38. Representación del compuesto genérico **21** con las posiciones enriquecidas en ^{13}C señaladas con asterisco. Espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en THF-d^8 a 203K del bruto de la reacción con marcaje isotópico y llevada a cabo a -80°C , zonas correspondientes a las posiciones C4 y C1.

2.4.2.2. Mecanismo de formación de la especie 21.

Por último, considerando la naturaleza del precursor **1a** y la funcionalidad del AM, se puede proponer un mecanismo para la formación de los isómeros **21**. Así, como recoge el esquema siguiente, el primer paso sería el ataque nucleofílico del ligando fosfinideno piramidal, *vía* su par de electrones libre, a uno de los carbonos olefínicos del anhídrido maleico, para generar un intermedio zwitteriónico **A**, con un gran carácter carbaniónico. El paso siguiente sería el ataque de éste al carbono electrofílico de un CO de una segunda molécula de AM, que conduciría al intermedio **B** de tipo betaína, que rápidamente evolucionaría al producto final *vía* una reorganización sigmatrópica [1,7]-H. La génesis de los isómeros *syn*-**21** y *anti*-**21** responde a diferente aproximación espacial entre el precursor **1a** y la primera molécula de AM para formar el intermedio **A**, ya que dos estereoisómeros son posibles debido a la naturaleza quiral de los átomos involucrados en el enlace P(1)-C(1).

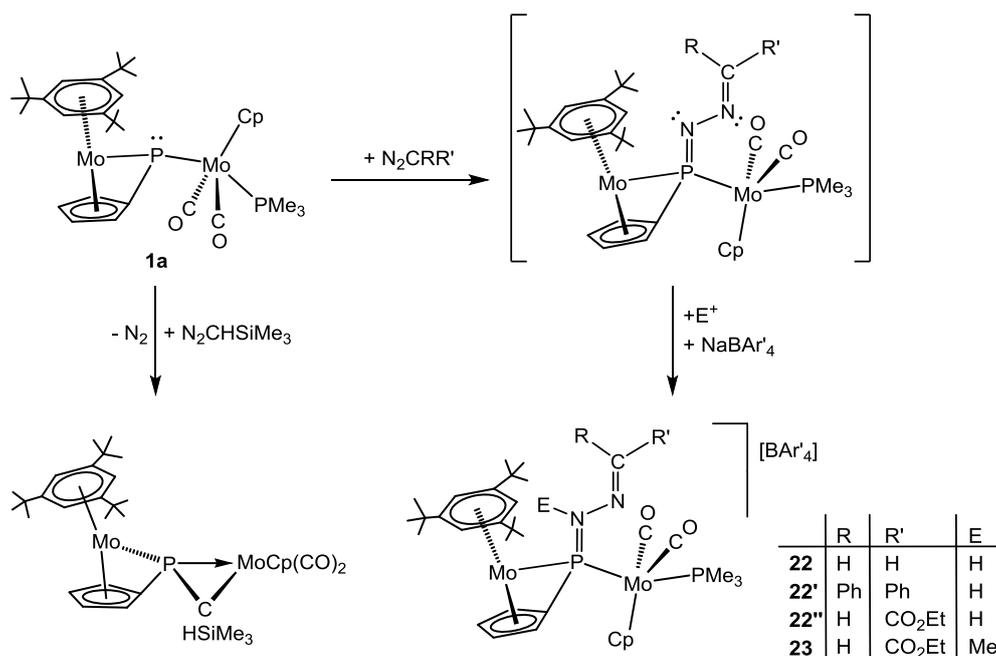


Esquema 2.20. Mecanismo para la formación de los isómeros de tipo **21**,
 $[Mo = MoCp(CO)_2(PMe_3)]$.

En definitiva, la formación de los isómeros *syn-21* y *anti-21* supone un proceso de dimerización del AM, no documentado con anterioridad, con formación del primer aducto de tipo iluro entre un fosfinideno (dador) y un carbeno (aceptor). Además, el fragmento carbenoide experimenta un cambio estructural al pasar de la disolución al estado sólido, que implica un tautomerismo *ceto-enólico* acompañado de una fuerte piramidalización del carbono unido al átomo de fósforo. Esta piramidalización está desfavorecida termodinámicamente en disolución, pero es posible en estado sólido gracias a interacciones de apilamiento $\pi\cdots\pi$ que generan un ordenamiento 1D de las moléculas en el cristal. Estos resultados indican un comportamiento hasta ahora desconocido de los complejos dinucleares con ligandos μ -PR, y amplía las posibilidades sintéticas de estos compuestos, que pueden conducir a nuevas especies y situaciones coordinativas no predecibles, como en el caso que se acaba de discutir.

2.4.3. Reacciones de **1a** con diazoalcanos.

Los resultados que se han discutido en las secciones anteriores, evidencian que los complejos de tipo **1** tienen un ligando fosfinideno con un marcado carácter nucleofílico y su reactividad se basa fundamentalmente en el ataque del par de electrones no compartido del átomo de fósforo sobre el centro electrofílico del reactivo al que se enfrentan. En el caso de las reacciones con diazoalcanos, se pone de manifiesto la facilidad de la especie **1a** para formar uniones P=N. Como recoge el Esquema 2.21, los productos iniciales son muy reactivos y evolucionan rápidamente a mezclas complejas en las que no hemos podido identificar ni aislar ningún derivado. Sin embargo, dada la naturaleza nucleofílica de los compuestos iniciales, tras añadir al bruto de reacción una fuente de H⁺ o de Me⁺, se pueden generar productos catiónicos más estables.

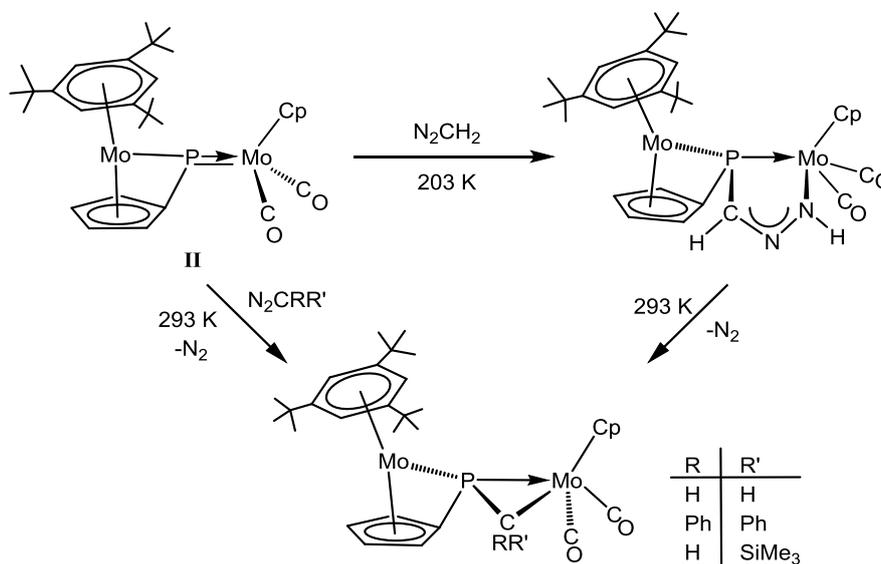


Esquema 2.21. Esquema general de las reacciones de **1a** frente a diazoalcanos y formación de los complejos catiónicos de tipo **22-23**.

En el caso de los derivados del CH_2N_2 y Ph_2CN_2 , sólo se aíslan los complejos protonados $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{H})\text{NCH}_2\}\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAR}'_4]$ (**22**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{H})\text{NPh}_2\}\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAR}'_4]$ (**22'**). Estas especies son, presumiblemente, el resultado de las reacciones con las trazas de agua, que inevitablemente se encuentran en el medio de reacción acompañando a la sal $\text{Na}[\text{BAR}'_4]$, que se utiliza para proporcionar el adecuado contraión. Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo frente a diazoalcanos con sustituyentes más aceptores, o más dadores y voluminosos, la reactividad y evolución del producto inicial es diferente. Así, la reacción de **1a** con $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Et}$, conduce a una especie menos básica, que no reacciona con las trazas de agua del medio, y si lo hace con un ácido más fuerte, una fuente externa de H^+ o Me^+ . Ello conduce respectivamente, a los complejos catiónicos $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{H})\text{NC}(\text{H})\text{CO}_2\text{Et}\}\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAR}'_4]$ (**22''**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{Me})\text{NC}(\text{H})\text{CO}_2\text{Et}\}\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAR}'_4]$ (**23**). La diferencia de comportamiento del derivado del diazoacetato de etilo podría estar

relacionada con la presencia de grupos aceptores, que rebajan la basicidad del nitrógeno.

La influencia de las características electrónicas y estéricas de los grupos R y R' del N₂CRR', son más significativas en la reacción de **1a** frente a un diazoalcano más básico y voluminoso, como el N₂CHSiMe₃. La reacción es muy lenta y conduce, tras 15 horas, al complejo [Mo₂Cp{μ-η²:κ¹_P,η⁵-P(CHSiMe₃)C₅H₄CO)₂(η⁶-HMes*)}], lo que requiere la pérdida de nitrógeno y del ligando PMe₃.⁷³ Este complejo ha sido sintetizado previamente en nuestro grupo de investigación utilizando como precursor el complejo **II** (Esquema 2.22).



Esquema 2.22. Reacciones de la especie **II** con diazoalcanos.

Como ilustra el esquema anterior, la especie **II**, con el ligando fosfinideno plano trigonal, reacciona a temperatura ambiente con diferentes N₂CRR', para generar derivados con un ligando fosfalqueno puente y la consecuente pérdida de N₂. Además, la reacción con diazometano a 203 K conduce al complejo [Mo₂Cp{μ-κ²_{P,N}:κ¹_P,η⁵-P(CHN₂H)C₅H₄}(CO)₂(η⁶-HMes*)}], lo que implica la formación de un enlace P-C y una transposición [1,3-H]. Esta última es muy rápida y reversible a temperatura ambiente y no tiene precedentes.⁷³

⁷³ Albuérne, I.G.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10680.

2.4.3.1. Caracterización estructural de los complejos de tipo 22 y 23.

Las estructuras en estado sólido de los complejos **22'** y **23** se han determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.39 se muestran los diagramas ORTEP correspondientes y en las Tablas 2.21 y 2.22 se recogen una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos.

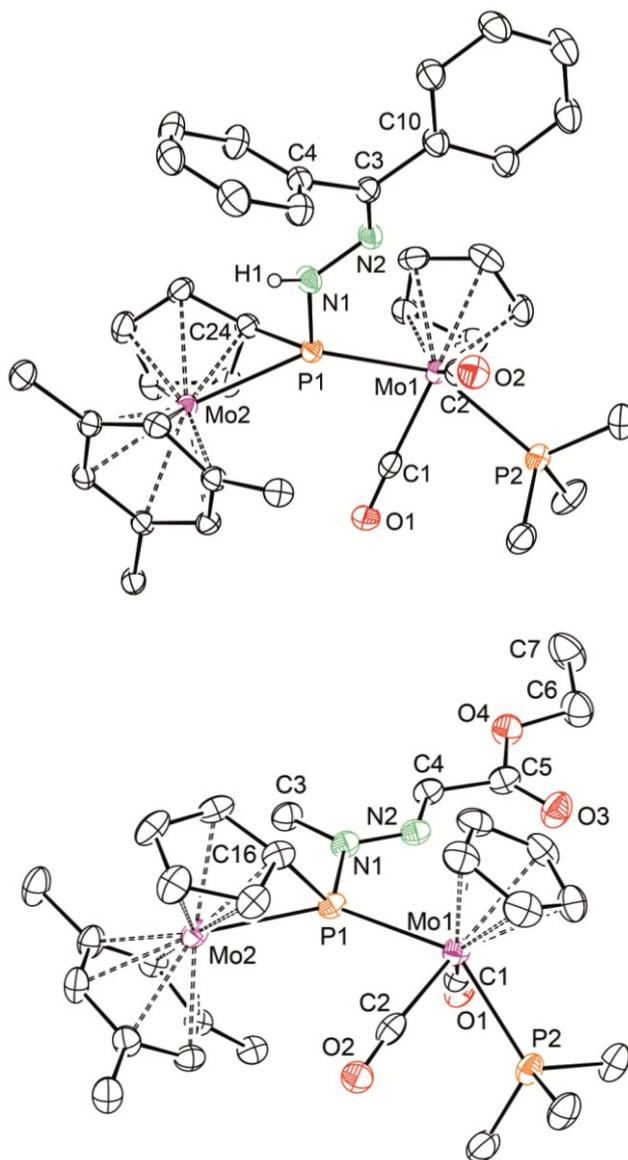


Figura 2.39. Estructuras en estado sólido de los cationes: **22'** (superior) y **23** (inferior). Para mayor claridad, se han omitido los grupos Me de los anillos y todos los H excepto el H1 en el complejo **22'**.

22'		23	
Mo(1)-C(1)	1.980(4)	Mo(1)-C(1)	1.984(5)
Mo(1)-C(2)	1.983(4)	Mo(1)-C(2)	1.968(6)
Mo(1)-P(1)	2.4923(8)	Mo(1)-P(1)	2.4953(11)
Mo(2)-P(1)	2.5022(8)	Mo(2)-P(1)	2.5239(12)
Mo(2)-C(24)	2.196(3)	Mo(2)-C(16)	2.194(5)
P(1)-C(24)	1.791(3)	P(1)-C(16)	1.792(5)
P(1)-N(1)	1.709(3)	P(1)-N(1)	1.760(4)
N(1)-N(2)	1.374(4)	N(1)-N(2)	1.351(6)
N(1)-H(1)	0.79(8)	N(1)-HC(3)	1.462(6)

Tabla 2.21. Distancias más significativas en los complejos **22'** y **23**.

22'		23	
Mo(1)-P(1)-Mo(2)	139.71(4)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	136.35(4)
Mo(1)-P(1)-N(1)	112.84(11)	Mo(1)-P(1)-N(1)	110.18(13)
Mo(2)-P(1)-N(1)	107.15(11)	Mo(2)-P(1)-N(1)	113.24(13)
Mo(2)-P(1)-C(24)	58.78(10)	Mo(2)-P(1)-C(16)	58.20(16)
P(1)-Mo(1)-C(2)	77.68(10)	P(1)-Mo(1)-C(2)	81.25(13)
P(1)-Mo(1)-C(1)	80.43(10)	P(1)-Mo(1)-C(1)	77.57(13)
C(1)-Mo(1)-C(2)	107.01(14)	C(1)-Mo(1)-C(2)	105.4(2)
P(2)-Mo(1)-P(1)	137.60(3)	P(2)-Mo(1)-P(1)	137.05(4)
P(1)-N(1)-N(2)	121.9(2)	P(1)-N(1)-N(2)	115.7(3)
P(1)-N(1)-H(1)	115(6)	P(1)-N(1)-C(3)	124.4(3)
H(1)-N(1)-N(2)	121(6)	C(3)-N(1)-N(2)	119.4(4)

Tabla 2.22. Ángulos más significativos en los complejos **22'** y **23**.

Los cationes **22'** y **23** presentan una disposición de los fragmentos de tipo **K** (ver Figura 2.13, pág. 64) y el ángulo diedro P2-Mo1-P1-Mo2 tiene valores de 71.2° y 66.9° respectivamente. Por otro lado, el P(1) del ligando puente tiene un entorno de pirámide trigonal distorsionada, con los dos átomos de Mo y N(1) definiendo un plano con él [$\Sigma(X-P-Y) \approx 359.7^\circ$], mientras que el átomo carbono del anillo ciclopentadienilideno ocupa el vértice de la pirámide trigonal [Mo(2)-P(1)-C(9) $\approx 58^\circ$]. Las distancias P-N de 1.709(3) y 1.760(4) Å son más largas que la encontrada para un enlace doble P=N en el compuesto catiónico [FeCp(CO)₂{ κ^1 -P(NⁱPr)=N-N=(CPh₂)}][AlCl₄] [1.575(1) Å]⁷⁴ o en el compuesto neutro [Mn₂{ μ - κ^1 : κ^1 -P(NⁱPr)=N-N=(CPh₂)}(CO)₈] [1.593(1) Å].¹² Si consideramos que se pueden proponer dos formas resonantes para describir la unión P-N, las distancias encontradas para este enlace en los cationes **22'** y **23** parecen indicar una mayor contribución de la forma canónica **B** (Figura 2.40). Además las distancias N-N, de 1.374(4) y 1.351(6) Å, son muy similares a la encontrada en el complejo de hierro con un ligando puente análogo: [Fe₂Cp₂(μ -PCyNHNCH₂)(μ -CO)(CO)₂][BF₄] [1.388(2) Å].^{4c}

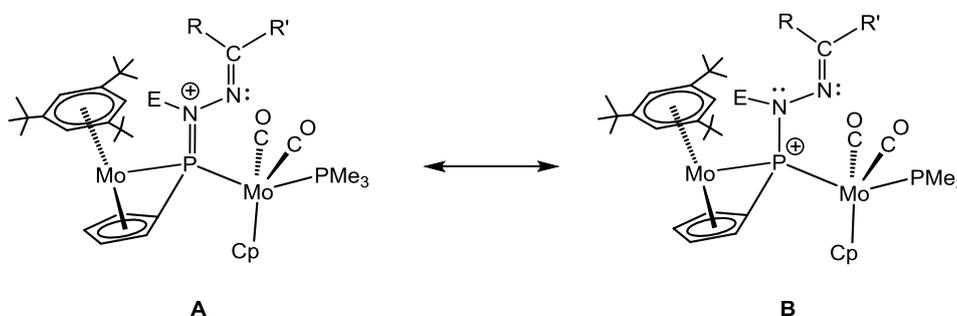


Figura 2.40. Formas canónicas para describir el enlace P-N en los cationes de tipo **22** y **23**.

Los datos espectroscópicos de estos compuestos en disolución (Tabla 2.23) son muy similares entre sí y coherentes con las estructuras encontradas en estado sólido. En los espectros de I.R. de los compuestos de tipo **22** y **23**, la intensidad relativa de las bandas de tensión C-O, confirman la retención de la

⁷⁴ Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem Commun.* **2005**, 5890.

disposición transoide en el fragmento dicarbonilo y su posición es coherente con la naturaleza catiónica de estas especies. En los registros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, la resonancia del ligando puente se muestra a valores de δ_{P} adecuados, y las constantes de acoplamiento ($J_{\text{PP}} \approx 30$ Hz) son coherentes con lo esperado para un rotámero de tipo **K** como se encuentra en la fase sólida.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{P}}[J_{\text{PP}}(\text{Hz})]^{\text{b}}$	$\delta_{\text{H}}[J_{\text{HP}}]\{J_{\text{HH}}\}^{\text{b}}$
22	1969 (m)	$\mu\text{-PR}_2$: 104.6 [30]	CH_2 : 6.53 {11}, 6.10 {11}
	1889 (mf)	PMe_3 : 18.5 [30]	NH: 5.91 [16]
22'	1968 (m)	$\mu\text{-PR}_2$: 105.6 [30]	NH: 5.90 [20]
	1889 (mf)	PMe_3 : 18.4 [30]	
22''	1970 (m)	$\mu\text{-PR}_2$: 113.5 [31]	CH: 6.98 [1]
	1890 (mf)	PMe_3 : 17.9 [31]	NH: 6.54 [18]
23	1966 (m)	$\mu\text{-PR}_2$: 144.9 [29]	CH: 6.60
	1887 (mf)	PMe_3 : 18.6 [29]	NCH_3 : 3.37 [5]

^a CH_2Cl_2 , ^b CD_2Cl_2

Tabla 2.23. Datos espectroscópicos de IR (cm^{-1}), R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de ^1H (ppm) de las especies de tipo **22** y **23**.

La información más relevante que proporcionan los espectros de R.M.N. de ^1H (Tabla 2.23), además de la inequivalencia de los protones del grupo C_5H_4 , es, según la especie, la presencia de un grupo CH_2 o CH . Estos grupos se muestran a un desplazamiento químico, entre 6-7 ppm, adecuado para protones enlazados a un átomo de carbono con hibridación sp^2 . En el registro del compuesto **22** (Figura 2.41), el fragmento CH_2 se muestra como dos dobletes, sistema AB, con una J_{HH} de 11 Hz, un valor más alto que el esperado para un acoplamiento geminal en olefinas (0-3 Hz) y más próximo al encontrado en los alenos (9 Hz).⁷⁵ Además, para los compuestos de tipo **22** se observa un doblete,

⁷⁵ Pretsch, E.; Seibl, J.; Simon, W.; Clerc, T. “*Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*”, 3^a ed. Springer-Verdag Ibérica, Barcelona, **1988**.

próximo a 6 ppm, correspondiente al grupo NH, con una constante $J_{HP} \approx 18$ Hz. Por otro lado, en el espectro de la especie **23**, la resonancia del grupo N-CH₃ aparece a 3.37 ppm como un doblete ($J_{HP} = 5$ Hz).

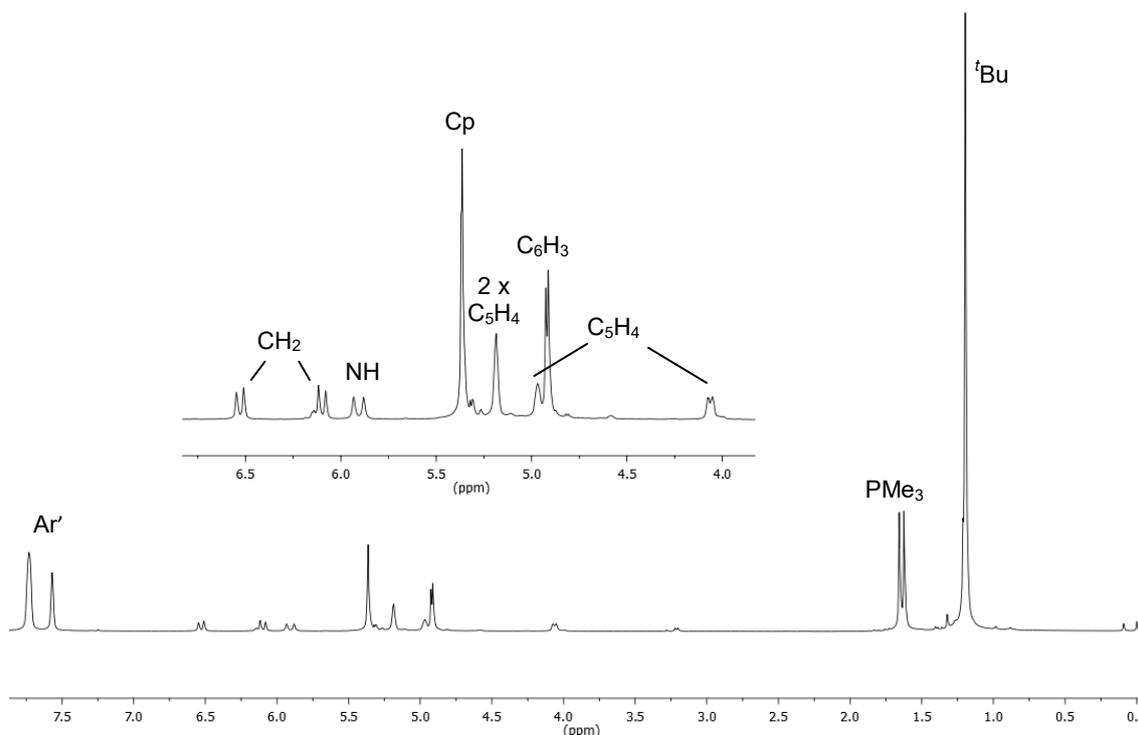


Figura 2.41. Espectro de R.M.N. de ^1H en CD_2Cl_2 de la especie **22**.

Finalmente, en los espectros de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 2.42 para la especie **22''**), las resonancias más significativas son las de los grupos N-CH₂ o N-CHR, según el caso, que se muestran a $\delta_{\text{C}} \approx 130$ ppm, una posición esperada para un carbono sp^2 ,⁷⁵ y con una constante de acoplamiento $J_{\text{CP}} \approx 10$ Hz. Además, en el registro correspondiente al compuesto **22'** se observa una señal a 148.5 ppm, un desplazamiento adecuado para un carbono cuaternario N=CPh₂. Cabe destacar en la figura siguiente los acoplamientos $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ que muestran las señales de los ligandos CO unidos al centro metálico, que aparecen como falsos tripletes a 235.7 ($J_{\text{CP}} = 28$ Hz) y 231.8 ($J_{\text{CP}} = 28$ Hz) ppm, y la señal del C¹ del grupo C₅H₄, $\delta = 92.9$ ppm, que al igual que las anteriores muestra acoplamiento con los dos átomos de fósforo de la molécula, en este caso, con J_{CP} muy distintas ($^1J_{\text{CP}} = 61$, $^3J_{\text{CP}} = 29$ Hz).

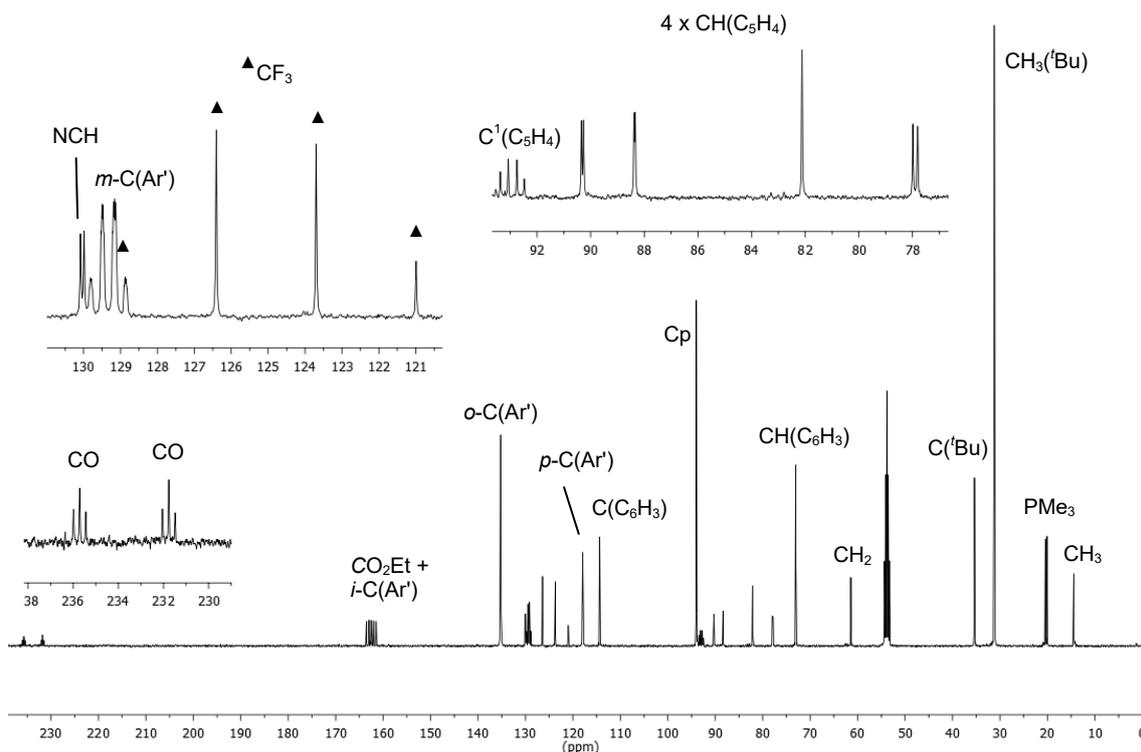


Figura 2.42. Espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2 de la especie **22''**.

2.4.3.2. Mecanismos de formación de los derivados con diazoalcanos.

Los diazoalcanos son heterocumulenos que poseen pares de electrones libres y enlaces múltiples, y como se puede deducir, de las cuatro formas resonantes con las que se puede representar su estructura electrónica (Figura 2.43), pueden actuar como electrófilos o como nucleófilos.⁷⁶

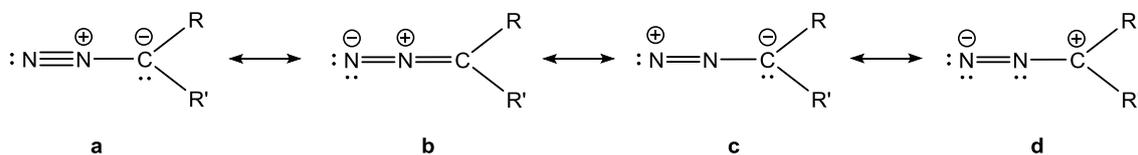
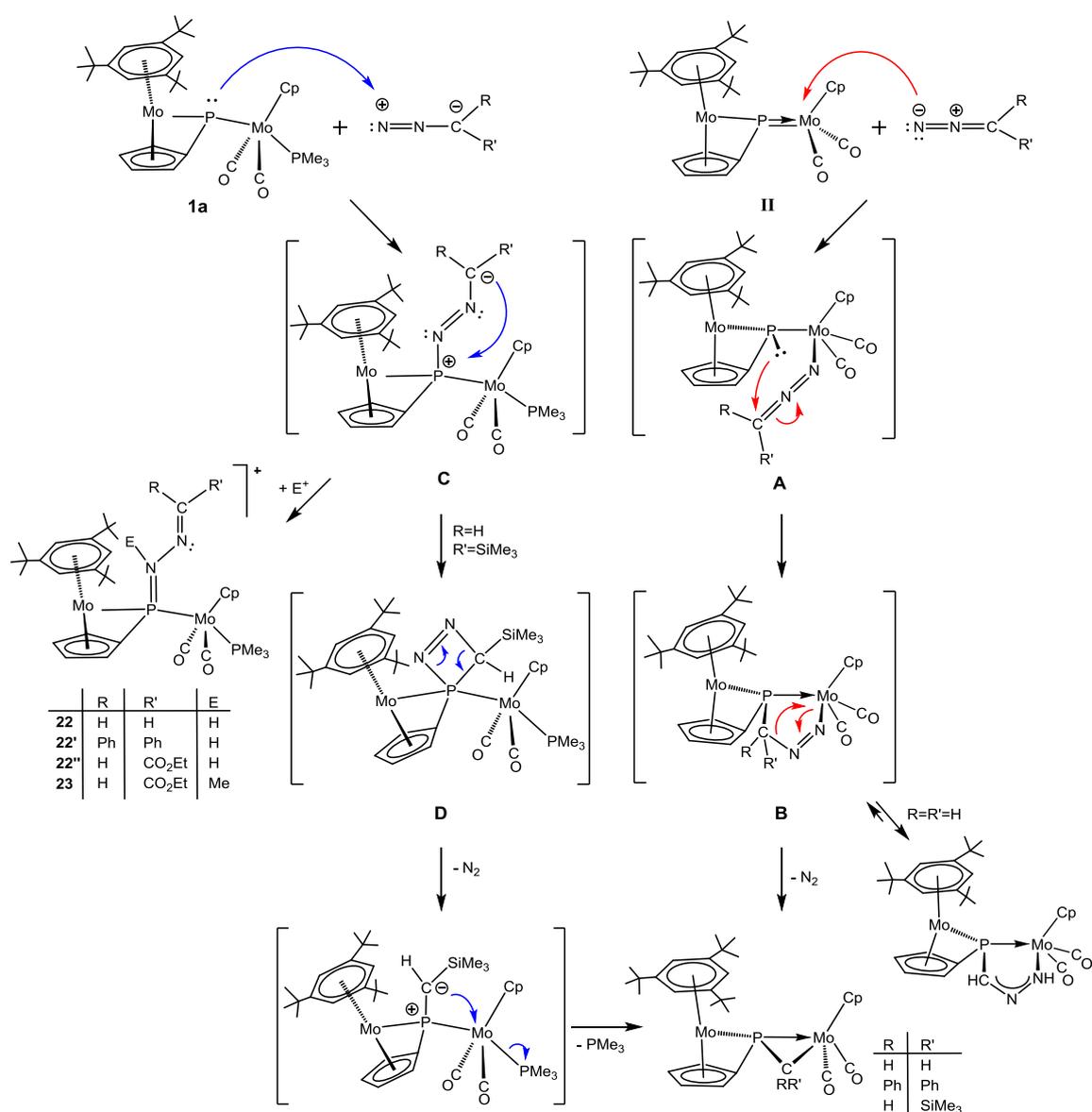


Figura 2.43. Formas resonantes de una molécula de diazoalcano.

⁷⁶ Dartiguenave, M.; Menu, M.J.; Deydier, E.; Dartiguenave, Y.; Siebald, H. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 623.

Los resultados de las reacciones que ilustran los Esquemas 2.21 y 2.22, reflejan la diferencia del comportamiento del ligando ciclopentadienil fosfinideno, dependiendo de su disposición en la unidad dimetálica, piramidal en el derivado **1a** y plano trigonal en el complejo **II**, y como la naturaleza estérica y electrónica del diazoalcano determinan el tipo de producto que se genera. Todo ello se conjuga considerando las diferentes formas resonantes que recoge la Figura 2.43 y permite proponer los mecanismos de reacción que recoge el esquema siguiente para la formación de los diferentes complejos aislados.



Esquema 2.23. Mecanismo de las reacciones de **1a** y **II** con N_2CRR' .

Así, en el caso de los derivados del fosfinideno **II**, el mecanismo que se propone supone un primer ataque nucleofílico del N_2CRR' , por su nitrógeno terminal (forma resonante **b** de la Figura 2.43) al átomo de molibdeno del fragmento dicarbonilo. El intermedio **A**, con un ligando fosfinideno piramidal muy nucleofílico y un carbono electrofílico del fragmento diazoalqueno, podría experimentar una ciclación dipolar 3+2, para transformarse en el intermedio **B**. Este último, tras la eliminación de N_2 , evolucionaría al producto final fosfalqueno. En el caso de la reacción con diazometano, si el proceso se realiza en frío, se identifica la especie derivada de una transposición $[1,3-H]$ en el intermedio **B**.

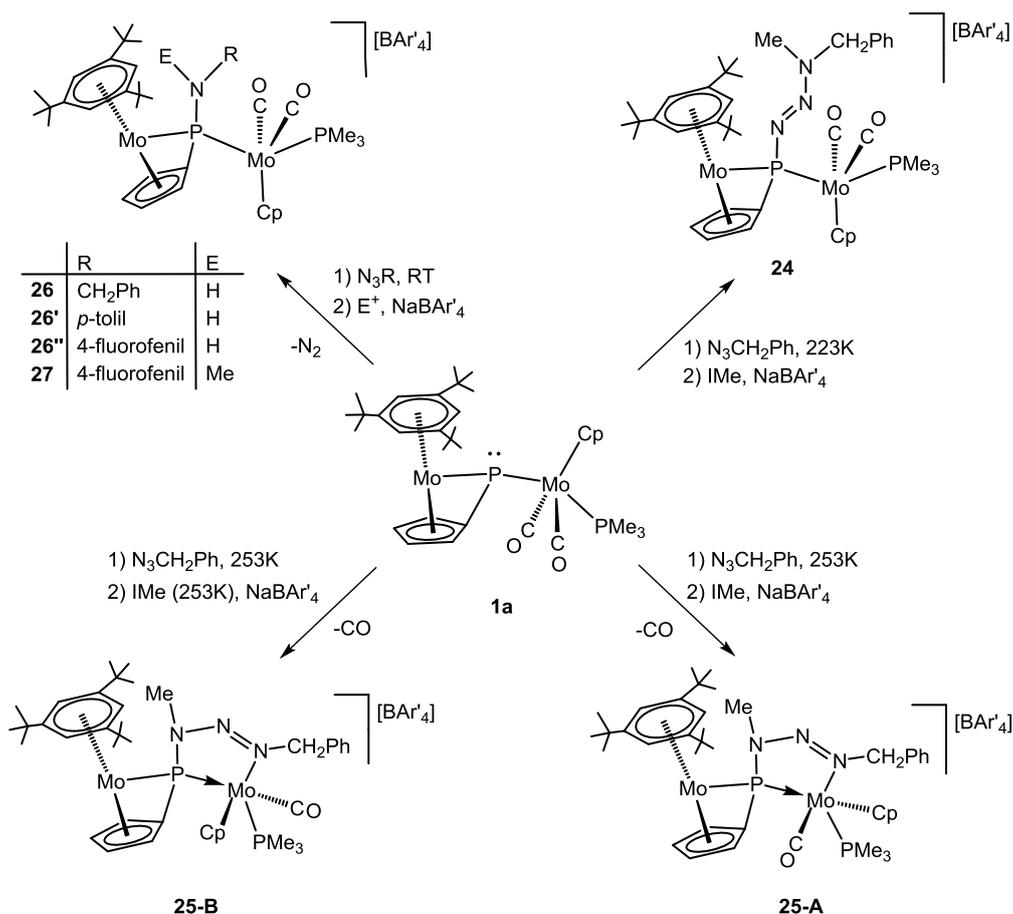
Todo ello contrasta con el comportamiento de los diazoalcanos frente al complejo **1a**, en el que el ligando fosfinideno tiene un fuerte comportamiento nucleofílico. Así, tras un ataque del fósforo a la posición electrofílica del N_2CRR' (forma resonante **c** Figura 2.43), se generaría el intermedio **C**. Esta especie no se puede aislar y se estabiliza por reacción con un electrófilo, como H^+ o Me^+ , para transformarse en los complejos catiónicos de tipo **22** y **23**. Sin embargo, en el caso de la reacción con $N_2C(H)SiMe_3$, se aísla el fosfalqueno análogo a los sintetizados a partir del precursor **II**. En este caso, la evolución de **C** podría estar relacionada con la mayor densidad de carga negativa del átomo de carbono, que facilitaría el ataque nucleofílico al fósforo y formación del fosfadiazacido **D**. Este fosfadiazacido, tras la eliminación secuencial de N_2 y PMe_3 , se transformaría en el fosfalqueno final.

2.4.4. Reacciones de **1a** con azidas orgánicas.

Las reacciones de complejos con ligandos fosfinideno frente a azidas orgánicas son interesantes en el contexto de la formación de enlaces P-N y la reacción de Staudinger, para generar ligandos coordinados fosfatriazadieno

(RPN₃R'),⁷⁷ ligandos iminofosfinideno e incluso complejos con anillos de cuatro miembros “N₃P”.⁷⁸

Como ocurre en el caso de las reacciones con diazoalcanos, el complejo **1a** también reacciona en condiciones suaves con diferentes azidas orgánicas. El Esquema 2.24 recoge los resultados de las reacciones con bencilazida, *p*-tolilazida y 4-fluorofenil azida.



Esquema 2.24. Reactividad del complejo **1a** frente a azidas.

Las reacciones son instantáneas, y como recoge el esquema anterior, para aislar derivados estables es necesaria la adición de un agente electrófilo, H⁺ o Me⁺, al medio de reacción. Estos procesos también son instantáneos y conducen

⁷⁷ a) Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta.* **1919**, *2*, 635. b) Gololobov, Y.G. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437.

⁷⁸ Seild, M.; Kuntz, C.; Bodensteiner, M.; Timoshkin, A.Y.; Scheer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2771.

a derivados catiónicos cromatografiados, que se pueden aislar puros y en buenos rendimientos. La naturaleza de los productos finales depende de la temperatura de la reacción y del electrófilo. Así, se puede producir:

- ✓ Simplemente la adición de azida al ligando fosfinideno y la posterior metilación en el N unido al carbono,
- ✓ La formación de un fosfometalaciclo con descarbonilación,
- ✓ La pérdida de N₂ con formación de un ligando amino fosfinideno sencillo.

Como ilustra el esquema, sólo con bencilazida y cuando añadimos un agente metilante es posible ajustar las condiciones para la génesis de los complejos de tipo **24** y **25**. La adición de una fuente de H⁺ conduce siempre a la formación de los derivados de tipo **26** independientemente de la N₃R y la temperatura de reacción. Por otro lado, el producto de la reacción con 4-fluorofenil azida no sólo se protona, también se puede preparar el derivado metilado **27**.

2.4.4.1. Caracterización estructural del complejo **24**.

El complejo **1a** reacciona instantáneamente a -50°C con bencilazida y tras la adición de IMe e intercambio de anión con Na[BAr'₄], se genera el compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-P{N₃(Me)CH₂C₆H₅}C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**24**). Esta especie posee un ligando puente triazafosfadieno, resultado de la interacción P-N del ligando fosfinideno con el nitrógeno terminal de la azida, y posterior metilación del nitrógeno unido al grupo bencilo. Los únicos ejemplos encontrados con este tipo de ligandos, son los complejos de hierro [Fe₂Cp₂{μ-P(N₃CH₂Ph)R}(μ-CO)(CO)₂] (R = Cy, Ph),^{4g} térmicamente inestables. Sin embargo, la especie **24** es térmicamente estable, no se observa pérdida de nitrógeno a temperatura ambiente, y su estructura en estado sólido se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.44 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura del catión y en la Tabla 2.24 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos.

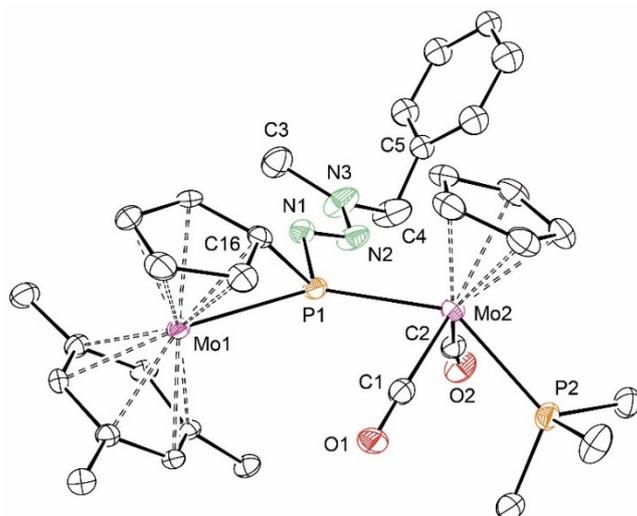


Figura 2.44. Estructura molecular en estado sólido del catión del complejo: **24**.
Para mayor claridad, se han omitido los grupos Me de los anillos y todos los H.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(2)-C(1)	2.008(7)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	139.97(6)
Mo(2)-C(2)	1.972(6)	Mo(2)-P(1)-N(1)	115.35(18)
Mo(2)-P(1)	2.5078(14)	Mo(1)-P(1)-N(1)	104.66(18)
Mo(1)-P(1)	2.5512(14)	Mo(1)-P(1)-C(16)	57.63(17)
Mo(1)-C(16)	2.195(5)	P(1)-Mo(2)-C(2)	79.13(17)
P(1)-C(16)	1.784(6)	P(1)-Mo(2)-C(1)	80.97(18)
P(1)-N(1)	1.737(5)	C(1)-Mo(2)-C(2)	107.1(3)
N(1)-N(2)	1.262(8)	P(2)-Mo(2)-P(1)	138.54(5)
N(2)-N(3)	1.313(8)	P(1)-N(1)-N(2)	113.3(4)
N(3)-C(3)	1.439(10)	N(1)-N(2)-N(3)	114.3(5)
N(3)-C(4)	1.459(9)	C(3)-N(3)-C(4)	120.1(7)
C(4)-C(5)	1.459(11)	N(3)-C(4)-C(5)	111.6(8)

Tabla 2.24. Distancias y ángulos más representativos del catión **24**.

La estructura molecular en estado sólido del catión **24** es muy similar a la encontrada para los compuestos de tipo **22** y **23** discutidos anteriormente. El valor determinado para el ángulo diedro P(2)-Mo(1)-P(1)-Mo(2) de 65.8° es coherente con una disposición de los fragmentos metálicos de tipo **K**. Al igual que en los complejos **22'** y **23**, el átomo P(1) presenta un entorno de pirámide trigonal distorsionada, con los dos átomos de Mo y N(1) coplanares con él [$\Sigma(X-P-Y) = 359.98^\circ$], mientras que el vértice, ocupado por el átomo C(16) del ligando ciclopentadienilideno, debido a su simultánea unión al metal y al fósforo [Mo(1)-P(1)-C(16) = 57.6°], es responsable del entorno distorsionado del átomo de fósforo. Por otro lado, mientras que la distancia P(1)-N(1) de $1.737(5)$ Å es muy similar a la encontrada en los complejos **22'** y **23**, y adecuada para un enlace sencillo, la distancia N(1)-N(2), de $1.262(8)$ Å, denota una interacción más fuerte entre dichos átomos y coherente con una formulación de un doble enlace N=N. Sin embargo, la distancia N(2)-N(3), de $1.313(8)$, Å es significativamente más débil que la anterior, similar a la encontrada en los complejos **22'**, **23** y en el complejo de hierro [Fe₂Cp₂(μ-PCyNHCH₂)(μ-CO)(CO)₂][BF₄] [$1.388(2)$ Å],^{4c} y del orden de lo esperado para una interacción sencilla.

Los datos espectroscópicos en disolución están en concordancia con la estructura encontrada en estado sólido. El espectro de I.R., en la zona de tensión C-O, presenta dos bandas cuya intensidad relativa confirma la disposición transoide de los ligandos carbonilo [I.R. (CH₂Cl₂): 1963 (m), 1885 (mf) cm⁻¹],³⁵ y a números de onda ligeramente más bajos que los correspondientes de los cationes de tipo **22** y **23** (Tabla 2.22). Ello puede estar relacionado con una localización de la carga positiva más alejada del fragmento metálico. El registro de R.M.N. de ³¹P{¹H} (Figura 2.45) muestra la resonancia del ligando puente a un $\delta_P = 124.4$ ppm, similar al de los complejos catiónicos derivados de los diazoalcanos de tipo **22** y **23**, y con una J_{PP} de 24 Hz, conforme a la disposición entre los fragmentos metálicos de tipo **K** que se observa en la fase sólida.

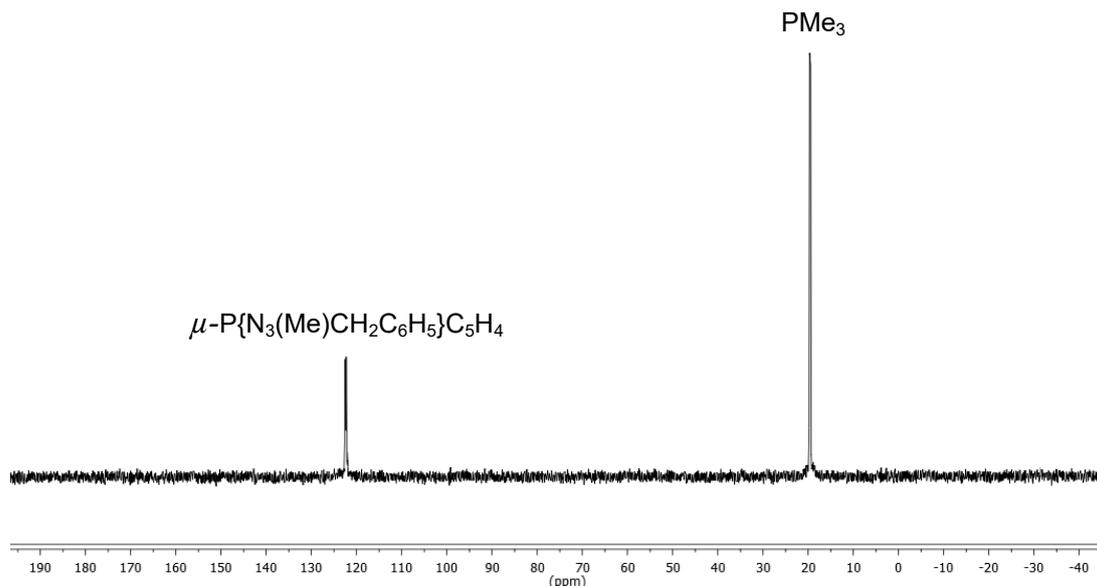


Figura 2.45. Espectro de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2 del complejo **24**.

En el espectro de R.M.N. de ^1H de la especie **24** en CD_2Cl_2 a 233 K, destaca la señal correspondiente al ligando metilo unido al nitrógeno, que aparece como un singlete a 2.92 ppm, y los protones del grupo CH_2 de la bencilazida que muestran sus respectivas resonancias a 5.07 y 4.88 ppm. Ninguna de estas señales muestra acoplamiento con el átomo de fósforo, dada la alejada disposición relativa que se observa en la estructura en estado sólido. Por último, en el registro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se observan, también como singletes, las señales del metilo y del CH_2 a $\delta_{\text{C}} = 34.3$ ppm y 60 ppm respectivamente.

2.4.4.2. Caracterización estructural de los complejos de tipo **25**.

El complejo **1a** reacciona instantáneamente a -20°C con bencilazida, y cuando la adición de IMe e intercambio de anión con $\text{Na}[\text{BAr}'_4]$ se realiza a temperatura ambiente se genera el compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}, \eta^5\text{:}\kappa^2_{\text{N,P}}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PN}(\text{Me})\text{N}=\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**25-A**). Sin embargo, si la metilación se realiza directamente a -20°C obtenemos el isómero **25-B** (Esquema 2.24). La formación de ambos isómeros supone, además de la interacción P-N, la formación del fosfometalaciclo que requiere la eliminación de

un ligando CO de la esfera de coordinación del fragmento metálico. La estructura en estado sólido del complejo **25-A** se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.46 se muestra el diagrama ORTEP del catión y la Tabla 2.25 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos.

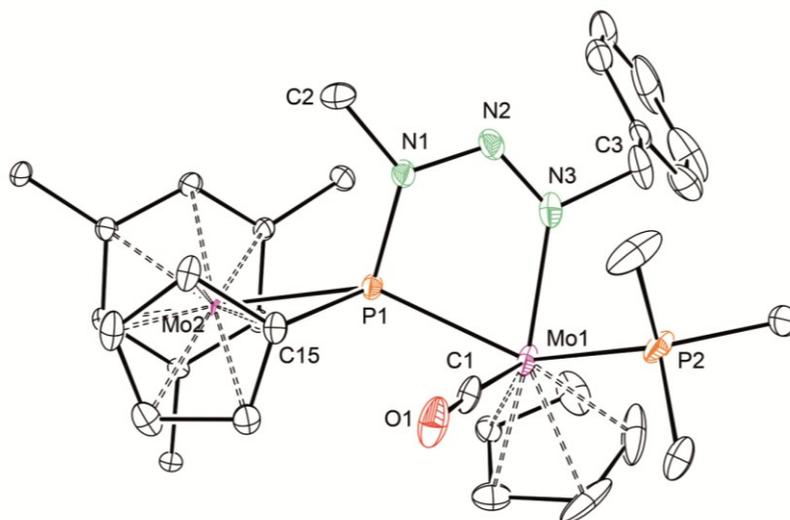


Figura 2.46. Estructura en estado sólido del catión: **25-A**. Para mayor claridad, se han omitido los grupos Me de los anillos y todos los H.

Como se puede observar en la Figura 2.46, los dos fragmentos metálicos están unidos por un ligando fosfazida con el átomo de nitrógeno N(3) unido a uno de los átomos de Mo. La disposición relativa de los anillos C_5H_5 y C_5H_4 es *anti*, con un ángulo de torsión P(2)-Mo(2)-P(1)-Mo(1) de 153.5° , y los dos átomos de fósforo mantienen la disposición *trans* que tenían en el precursor. El átomo de fósforo exhibe un entorno de coordinación de pirámide trigonal distorsionada, con los átomos Mo(1), Mo(2), P(1) y N(1) prácticamente coplanares (suma de los ángulos alrededor del átomo de fósforo: 358.57°). La posición apical está ocupada por el carbono *ipso* C(15) del grupo ciclopentadienilideno unido al fósforo y coordinado en modo η^5 al átomo de Mo(1), y el ángulo Mo(1)-P(1)-C(15) de $59.14(14)^\circ$ indica una situación de enlace en el fósforo como las discutidas previamente.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-C(1)	1.918(5)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	143.44(5)
Mo(1)-N(3)	2.184(4)	Mo(1)-P(1)-N(1)	98.65(13)
Mo(1)-P(1)	2.4445(12)	Mo(2)-P(1)-N(1)	116.48(13)
Mo(2)-P(1)	2.5048(11)	Mo(2)-P(1)-C(15)	59.14(14)
Mo(2)-C(15)	2.207(4)	P(1)-Mo(1)-N(3)	73.32(10)
P(1)-C(15)	1.782(4)	P(1)-Mo(1)-C(1)	75.39(14)
P(1)-N(1)	1.749(4)	C(1)-Mo(1)-N(3)	109.69(19)
N(1)-C(2)	1.467(6)	P(2)-Mo(1)-P(1)	129.38(4)
N(1)-N(2)	1.335(5)	P(1)-N(1)-N(2)	118.9(3)
N(2)-N(3)	1.288(5)	N(1)-N(2)-N(3)	114.7(4)
N(3)-C(3)	1.494(6)	N(2)-N(3)-Mo(1)	127.1(3)

Tabla 2.25. Distancias y ángulos más representativos del complejo **25-A**.

Las longitudes de los enlaces Mo-P se aproximan a los valores esperados para un enlace sencillo [Mo(2)-P(1) = 2.5048(11) Å] y un enlace dativo [Mo(1)-P(1) = 2.4445(12) Å]. El anillo de fosfotriazametaciclo de cinco miembros no tiene precedentes en la literatura científica. Cabe mencionar, que el grupo del Prof. Scheer ha estudiado recientemente la reacción del derivado [Cp*P{W(CO)₅}₂] frente a N₃Cy, con formación el complejo [Cp*P{W(CO)₅}N(Cy)NN{W(CO)₅}], en el que está presente un anillo N₃P de cuatro miembros.⁷⁸ La distancia P(1)-N(1) de 1.749(4) Å es adecuada para un enlace sencillo, mientras que las distancias N(1)-N(2) y N(2)-N(3) de 1.335(5) y 1.288(5) Å, presentan valores intermedios entre lo que se espera para un enlace sencillo y doble. Ello es indicativo de cierta deslocalización de electrones a través del sistema N-N-N del anillo.

Los datos espectroscópicos más significativos de los isómeros **25** en disolución (Tabla 2.26) son coherentes con la estructura molecular encontrada para **25-A** en estado sólido. Los espectros de I.R. muestran, en la zona de tensión CO, sólo una banda, como corresponde a un fragmento monocarbonilo. En lo que se refiere a los registros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, tanto los valores de δ_{P} del ligando puente como los de las constantes J_{PP} son anómalos y están sujetos a la singularidad del anillo y a las diferentes contribuciones de distinto signo que se derivan del mismo. El carácter catiónico de la molécula, así como la deslocalización electrónica y naturaleza del fosfatriazametalacido, marcan las diferencias con el resto de complejos con anillos fosfometalacido, especies **13-18**, que se han discutido en las secciones previas.

Especie	$\delta_{\text{P}}[J_{\text{PP}}(\text{Hz})]$	$\delta_{\text{H}}[J_{\text{HP}}(\text{Hz})]$	$\delta_{\text{C}}[J_{\text{CP}}(\text{Hz})]$
25-A	$\mu\text{-PRR}'$: 227.7 [35] PMe ₃ : 13.3 [35]	C ₅ H ₄ : 5.38, 5.21, 5.02, 4.02 NMe: 3.65 [1]	MoC≡O: 230 [sa] CH ₂ : 74.9 NMe: 40.9
25-B	$\mu\text{-PRR}'$: 208.2 [17] PMe ₃ : 7.2 [17]	C ₅ H ₄ : 5.37, 5.00, 4.91, 3.71 NMe: 3.80 [1]	MoC≡O: 258.4 [37][29] CH ₂ : 74.2 [7] NMe: 41.3

Tabla 2.26. Selección de datos espectroscópicos de los registros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm) en CD₂Cl₂.

Las estructuras que se proponen para los dos isómeros **25-A** y **25-B** en disolución (Figura 2.47) se sustentan en la información que proporcionan diferentes experimentos de R.M.N. de ^1H (Figuras 2.48 y 2.49). Las correlaciones que se observan en los espectros de R.M.N. ^1H - ^1H NOESY para **25-A** (Figura 2.48), revelan que los anillos Cp y HMes* están próximos, y que el grupo bencilo, unido al nitrógeno enlazado al átomo metálico, está orientado hacia el anillo Cp. Por su parte, en los registros de **25-B**, no se observa correlación entre los anillos HMes* y Cp, lo que indica una gran distancia entre

ellos, y tampoco se observa correlación entre el grupo bencilo y el anillo ciclopentadienilo.

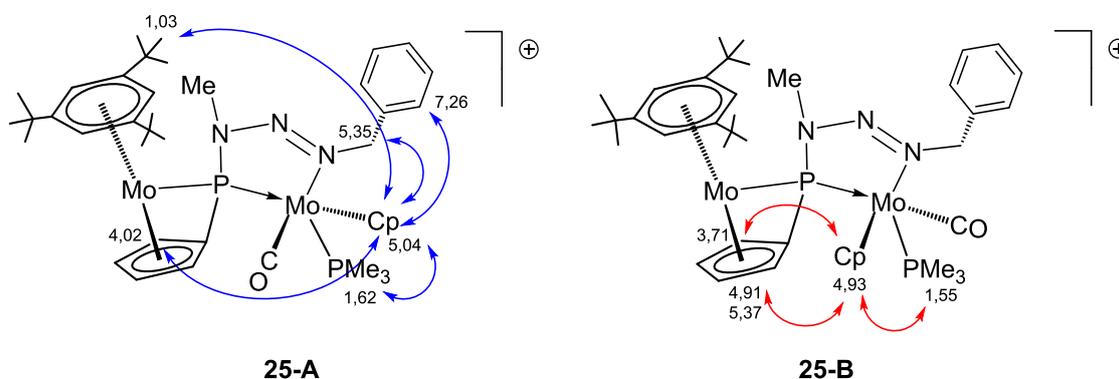


Figura 2.47. Indicadas con doble flecha las correlaciones más significativas observadas en los espectros 2D de R.M.N. de ^1H - ^1H NOESY (los números corresponden a los desplazamientos químicos de los protones implicados).

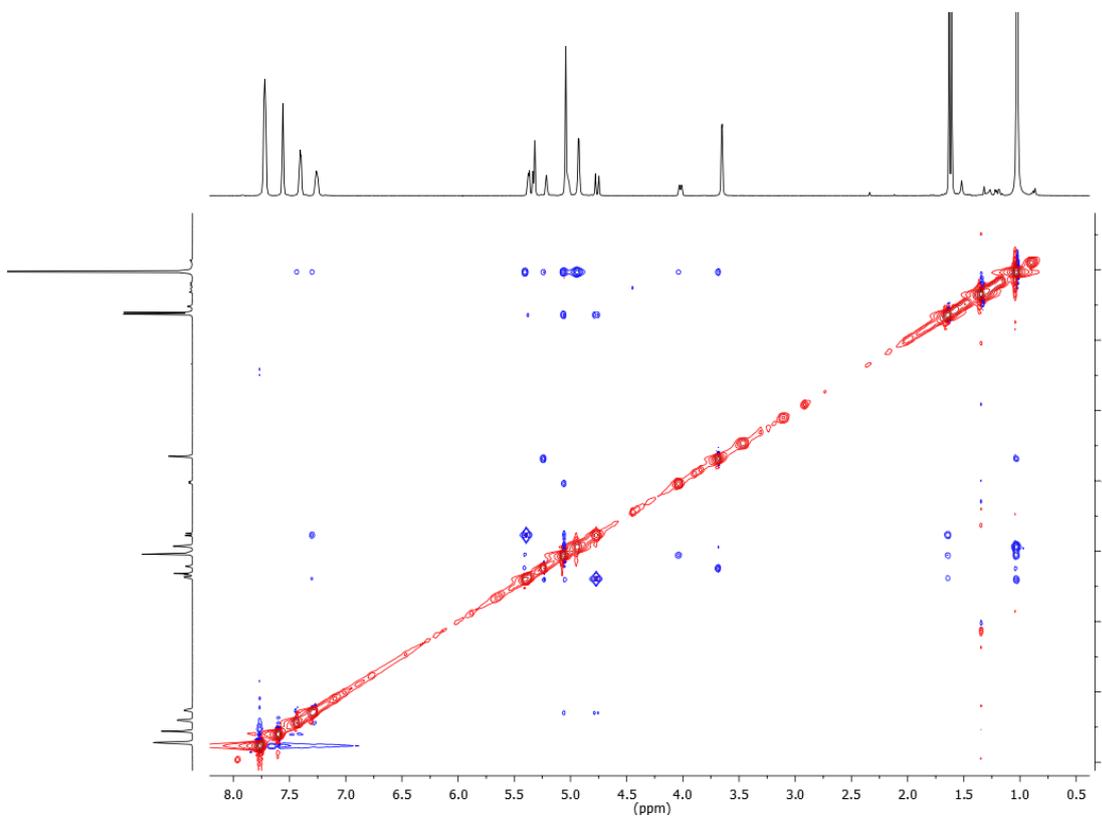


Figura 2.48. Espectro de R.M.N. de ^1H - ^1H NOESY del compuesto **25-A** en CD_2Cl_2 .

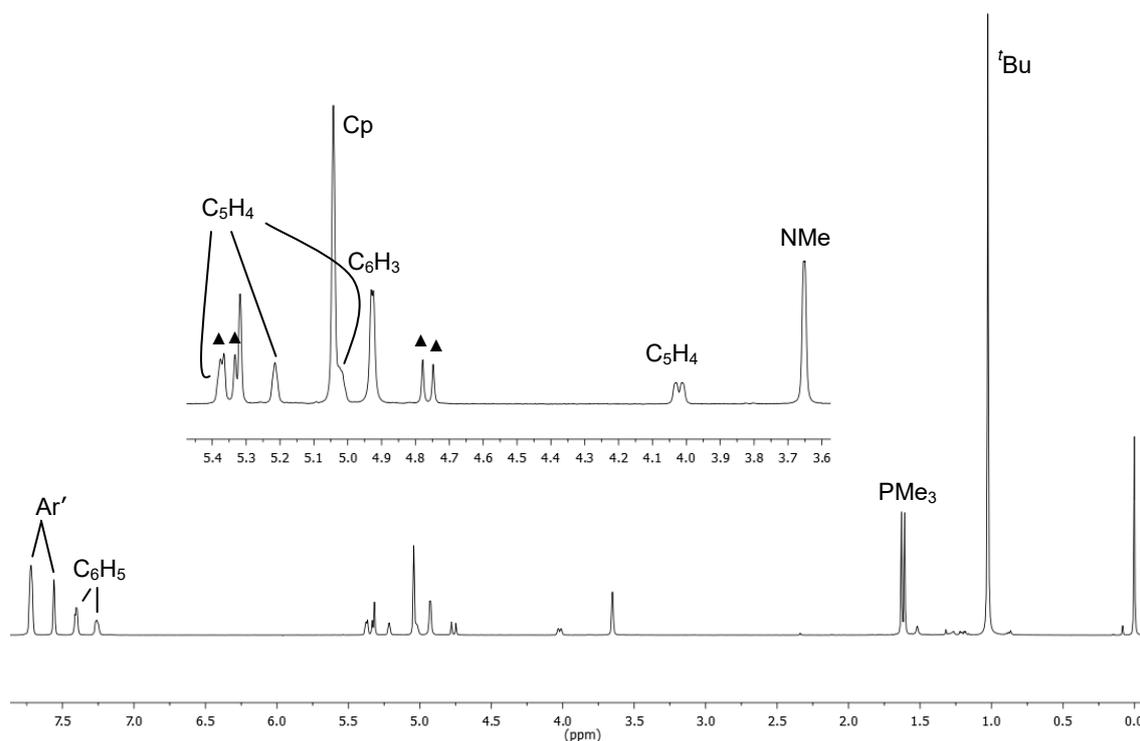
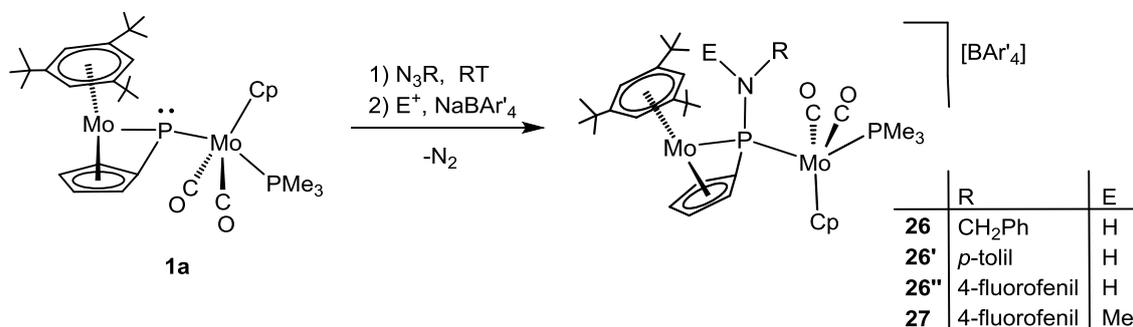


Figura 2.49. Espectro de R.M.N. de ^1H de la especie **25-A** en CD_2Cl_2 .
Resonancias del grupo CH_2 (\blacktriangle).

2.4.4.3. Caracterización estructural de los complejos de tipo 26 y 27.

El compuesto **1a** reacciona a temperatura ambiente con diferentes azidas generando los correspondientes complejos con un ligando iminofosfinideno. Ello supone la pérdida de una molécula de N_2 en la cadena orgánica del precursor. Estos complejos son muy inestables e imposibles de caracterizar ya que reaccionan con las trazas de H_2O que se encuentran inevitablemente en los disolventes utilizados y en los propios reactivos. Afortunadamente se pueden estabilizar añadiendo un agente electrófilo (H^+ o Me^+) al medio de reacción. De este modo, tras la correspondiente cromatografía de la mezcla de reacción, se obtienen las especies $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-}\{\text{N}(\text{H})\text{R}\}\text{PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMe}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ (**26**), *p*-tolil (**26'**), 4-fluorofenil (**26''**)] y $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_4\text{F}\}\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMe}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$

(27) (Esquema 2.25). Todas ellas en buenos rendimientos, como corresponde a procesos muy selectivos.



Esquema 2.25. Reacciones de **1a** con azidas a temperatura ambiente.

Los datos espectroscópicos de estas especies en disolución son coherentes con las estructuras propuestas en el esquema anterior, y análogos a los ya discutidos anteriormente para el catión **24**.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{P}}[J_{\text{PP}}(\text{Hz})]^{\text{b}}$	$\delta_{\text{H}}[J_{\text{HP}}]\{J_{\text{HH}}\}^{\text{b}}$
26	1965(m), 1888 (mf)	μ -PRR': 101.1 [sa] PMe ₃ : 18.8 [30]	C ₅ H ₄ : 5.15 (2H), 4.94, 3.91 CH ₂ : 4.22 [14]{14}{8} 4.00 [14]{14}{5} NH: 2.15 [m]
26'	1963(m), 1888 (mf)	μ -PRR': 87.2 [22] PMe ₃ : 19.6 [22]	C ₅ H ₄ : 5.24, 5.21, 5.12, 3.88 NH: 4.13 [13]
26''	1964 (m), 1889 (mf)	μ -PRR': 88.7 [22] PMe ₃ : 19.5 [22]	C ₅ H ₄ : 5.23 (2H), 5.08, 3.92 NH: 4.09 [13]
27	1960 (m), 1883 (mf)	μ -PRR': 105.8 [25] PMe ₃ : 19.4 [25]	C ₅ H ₄ : 5.18, 5.15, 4.90, 3.88 NCH ₃ : 3.32 [10]

^a CH₂Cl₂, ^b CD₂Cl₂

Tabla 2.27. Selección de datos espectroscópicos de IR (cm⁻¹) y R.M.N. de ³¹P{¹H} y ¹H (ppm) de las especies de tipo **26** y **27**.

En los espectros de R.M.N. de ^1H , a diferencia del registro del complejo **24**, destacan las señales del H^+ o del Me^+ unido al átomo de nitrógeno, que se muestran en general como dobletes, con constantes J_{HP} entre 10 y 14 Hz. Estos acoplamientos confirman la pérdida de N_2 y la cercanía de dichos protones al átomo de fósforo. La diferencia de desplazamiento de los protones unidos al átomo de nitrógeno es consecuencia del efecto desapantallante del grupo aromático unido al nitrógeno en los compuestos **26'** y **26''**. Por otro lado, los espectros de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ nos permitieron asignar las diferentes J_{HH} y J_{HP} que presentan las resonancias de los protones del CH_2 del grupo bencilo del complejo **26**. Así, las constantes de acoplamiento $^3J_{\text{HH}}$, de dichos protones con el NH , son de 8 y 5 Hz. En los espectros de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, además de las señales esperadas (Figura 2.50), cabe destacar los acoplamientos $^2J_{\text{CP}}$ de entre 12 y 14 Hz encontrados para las señales del carbono unido directamente al átomo de nitrógeno [$\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$ en la figura].

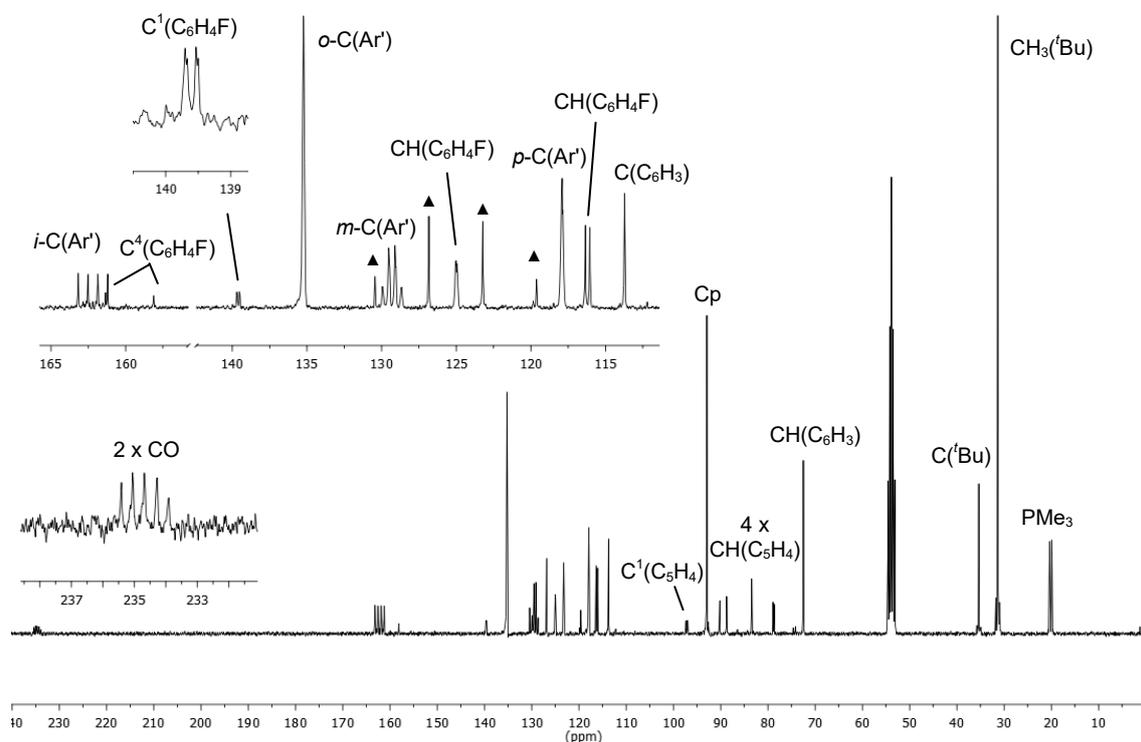


Figura 2.50. Espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la especie **26''** en CD_2Cl_2 .

Resonancias de los grupos CF_3 (▲).

2.4.4.4. Mecanismos de formación de los derivados de 1a con azidas.

Al igual que los diazoalcanos, las azidas son heterocumulenos que poseen pares de electrones libres y enlaces múltiples. En consecuencia, si consideramos las cuatro formas resonantes, que pueden representar su estructura electrónica (Figura 2.51), no puede sorprender que, dependiendo de las condiciones, puedan actuar como electrófilos o como nucleófilos.

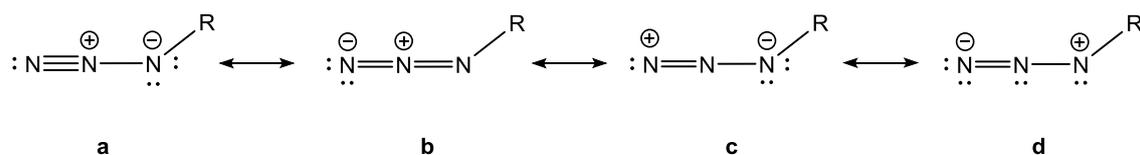
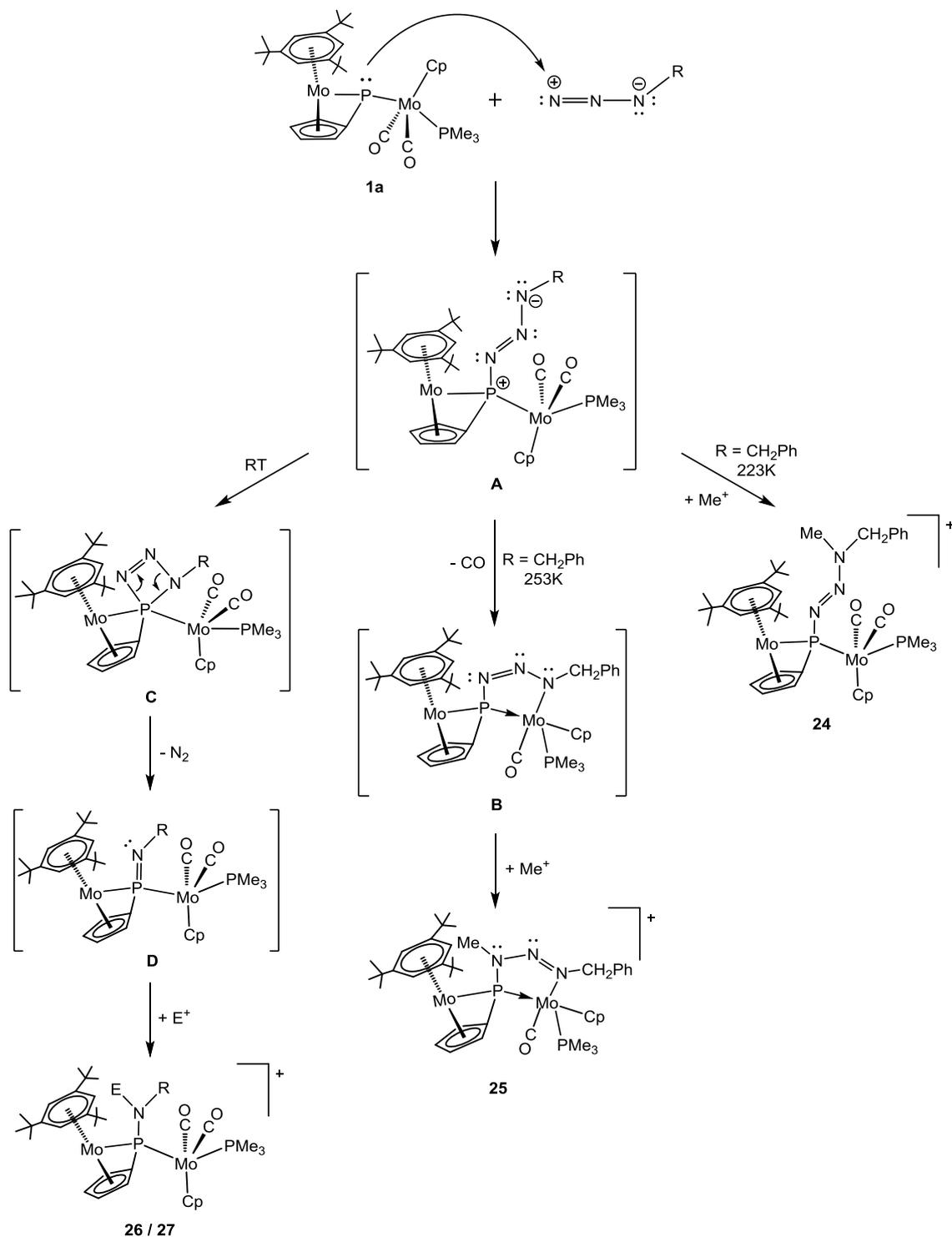


Figura 2.51. Formas resonantes de una azida orgánica.

Teniendo en cuenta lo anterior, la formación del complejo **24** se puede considerar como el resultado del ataque nucleofílico del ligando fosfinideno sobre el átomo de nitrógeno terminal de la bencilazida (forma **c** de la Figura 2.51) (Esquema 2.26). Ello conduciría a una especie zwitteriónica **A**, con un átomo de nitrógeno muy básico que reaccionaría rápidamente a -50° con IMe, para generar el catión **24**. Sin embargo, a una temperatura de -20° ese átomo de nitrógeno podría atacar al centro metálico. La estabilidad termodinámica que se deriva de la formación del metalaciclo facilitaría la eliminación del CO. El nitrógeno unido al fósforo en la especie neutra **B**, sería entonces el más básico y se podría metilar instantáneamente para generar los isómeros **25-A**, cuando la metilación se realiza a temperatura ambiente, y **25-B**, cuando se lleva a cabo directamente a -20°C . Parece bastante plausible considerar que la formación de uno u otro rotámero es función de la rotación del fragmento dicarbonilo antes de la formación del fosfmetalaciclo. La formación de los complejos de tipo **26** y **27** también se puede entender a partir del intermedio **A**, pero en este caso, el segundo ataque nucleofílico se produciría sobre el átomo de fósforo dando lugar a un intermedio de muy baja estabilidad, con un anillo de cuatro miembros tensionado (**C**). De modo análogo a la reacción de Staudinger,⁷⁷ que permite la síntesis de iminofosfinas mediante la reacción de fosfinas con azidas, la pérdida

de N_2 en la especie **C** conduciría al iminofosfinideno **D**. Esta especie, con gran basicidad en el átomo de nitrógeno, es de esperar que sea muy reactiva, y tras la adición de un electrófilo al medio de reacción conduce instantáneamente a los complejos catiónicos de tipo **26** y **27**.



Esquema 2.26. Mecanismos de formación de los distintos derivados del complejo **1a** en sus reacciones con azidas.

2.5. REACCIONES CON CS₂ y SCNPh.

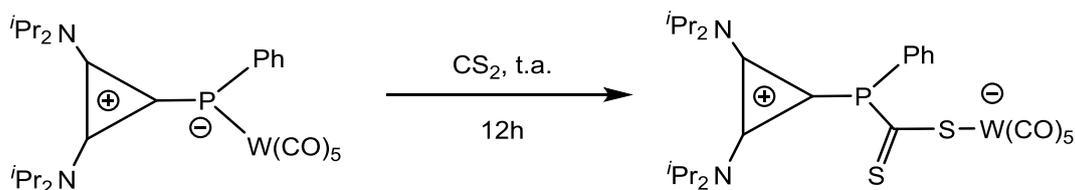
El CS₂ y el SCNPh, al igual que las azidas o los diazo derivados pueden considerarse reactivos de tipo cumuleno. La decisión de discutirlos en una sección independiente está relacionada con el tipo de derivados que se generan en las reacciones frente a los complejos fosfinideno [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹,η⁵-PC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂] (II) y [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹,η⁵-PC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (1a). Antes de discutir los resultados de las mismas, resulta de ayuda realizar una revisión del comportamiento químico de estos reactivos frente a otras especies de fósforo.

En general, el comportamiento químico del CS₂ frente a especies de fósforo, es electrofílico,⁷⁹ el átomo de fósforo actúa como una base coordinándose al átomo de carbono del CS₂. Así, el complejo mononuclear [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂(PPh₂)(CO)] reacciona con disulfuro de carbono para generar los complejos [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂{κ¹_S-SC(S)(PPh₂)}(CO)] y [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂{κ²_{S,S}-SCS(PPh₂)}]. En ambos casos se produce la inserción del CS₂ en el enlace Nb-P y la formación de un ligando difenilfosfinoditioformiato unido, respectivamente, por uno o por los dos átomos de azufre al átomo metálico.⁸⁰ Además, el segundo de los dos complejos se genera por descarboxilación del primero. Una situación análoga tiene lugar en la reacción que recoge el esquema siguiente, para la que se propone el ataque nucleofílico del fósforo al átomo de carbono del disulfuro.⁸¹

⁷⁹ a) Yih, K.H.; Lin, Y.C.; Cheng, M.C.; Wang, Y. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1305. b) Yih, K.H.; Lin, Y.C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 134.

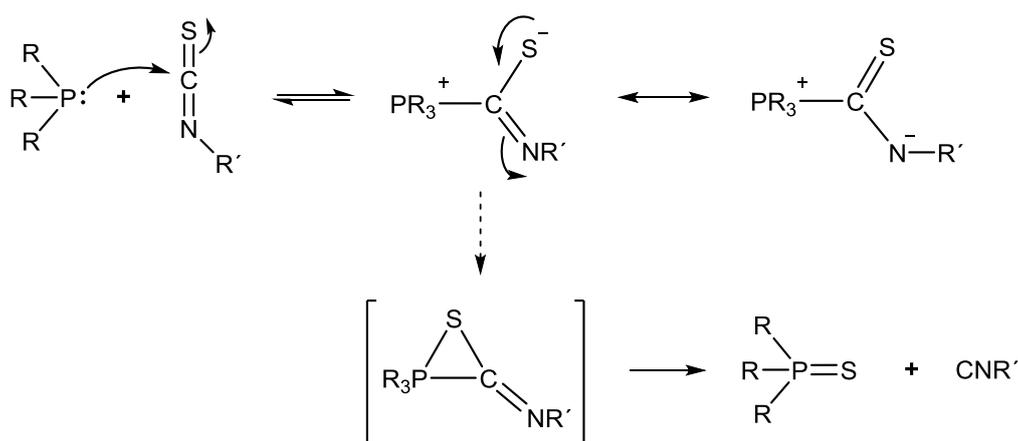
⁸⁰ Antiñolo, A.; García-Yuste, S.; Otero, A.; Pérez-Flores, J.C.; Reguillo-Carmona, R.; Rodríguez, A.M.; Villaseñor, E. *Organometallics* **2006**, 25, 1310.

⁸¹ Huy, N.H.T.; Donnadieu, B.; Bertrand, G.; Mathey, F. *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 1225.



Esquema 2.27. Inserción de CS₂ en un enlace P-W.

En cuanto a los isotiocianatos, aunque se comportan como electrófilos por el átomo de carbono, las reacciones con los derivados de fósforo no siempre son viables y requieren una fuerte basicidad en el átomo de fósforo. Como recoge el esquema siguiente (Esquema 2.28), las fosfinas terciarias reaccionan con isotiocianatos actuando como extractoras de azufre. En esta reacción se forma un intermedio zwitteriónico que descompone generando el sulfuro de fosfina y el correspondiente isocianuro, posiblemente a través de una especie no zwitteriónica con un anillo de tres miembros C-P-S. La formación del derivado zwitteriónico está sujeta a un equilibrio que depende de la naturaleza de los sustituyentes “R” en la fosfina, del disolvente y de la temperatura. La mayor basicidad del átomo de fósforo en amino-fosfinas [PR_(3-x)(R'₂N)_x], facilita la formación y estabilización del zwitterión correspondiente debido a la deslocalización del par de electrones del átomo de nitrógeno.⁸²



Esquema 2.28. Reacción de adición de fosfinas terciarias a isotiocianatos.

⁸² Cauzzi, D.; Delferro, M.; Graiff, C.; Pattacini, R.; Predieri, G.; Tiripicchio, A *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 753.

El grupo del Prof. Malisch estudió la reactividad de la especie organometálica mononuclear $[\text{WCp}^*\{\text{PMes}^*(\text{H})\}(\text{CO})_2]$, en la que está presente un ligando fosfuro plano trigonal, frente a diferentes cumulenos, entre ellos los isotiocianatos. En una relación estequiométrica de ambos reactivos se generan los derivados de tipo fosfatiametalaciclobuteno $[\text{WCp}^*\{\kappa_{\text{P}}, \kappa_{\text{S}}\text{-Mes}^*\text{PC}\{\text{N}(\text{H})\text{R}\}\text{S}\}(\text{CO})_2]$, fruto del ataque nucleofílico al carbono del isotiocianato y cierre del anillo por coordinación del azufre al metal, todo ello acompañado de una transposición $[1,3]\text{-H}$ al átomo de nitrógeno.⁸³ Sin embargo, las reacciones similares con el derivado piramidal de hierro $[\text{FeCp}\{\text{P}^t\text{Bu}(\text{H})\}(\text{CO})_2]$, conducen al producto de cicloadición 3+2, por incorporación de un carbonilo y formación de un azafosfometalaciclo de 5 miembros.⁸⁴ Ello contrasta con el resultado de la reacción del complejo $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Cl}(\text{PHCy})]$ con SCNPh , en la que se produce la inserción del cumuleno en el enlace Zr-P, coordinándose el metal simultáneamente al N y al S como consecuencia de la formación del azatiazirconabuteno correspondiente.⁸⁵

En lo que se refiere a la reactividad de especies dinucleares con ligandos puente fosfinideno, los únicos antecedentes son los estudios recientes con derivados de metales del grupo 3 o lantánidos como el complejo $[\text{Sc}_2(\mu\text{-PXyl})_2\text{L}_2]$ (L_2 = ligando di-imino bidentado)⁸⁶ o las especies $[\text{L}_3\text{Ln}_3(\mu\text{-Me})_2(\mu_3\text{-Me})(\mu_3\text{-}\eta^1\text{C}:\eta^2_{\text{P,C}}:\eta^2_{\text{P,C}}\text{-PC}_6\text{H}_4\text{-O})]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$)⁸⁷ que al enfrentarse a moléculas insaturadas, tales como alenos, CS_2 , nitrilos e isocianuros, experimentan cicloadiciones, desulfuraciones, reacciones de inserción, acoplamiento C-C, etc. Entre ellas destaca la reacción que recoge el esquema siguiente (Esquema 2.29), en la que tienen lugar diferentes procesos para generar los singulares productos con rendimientos entre el 88-90%.

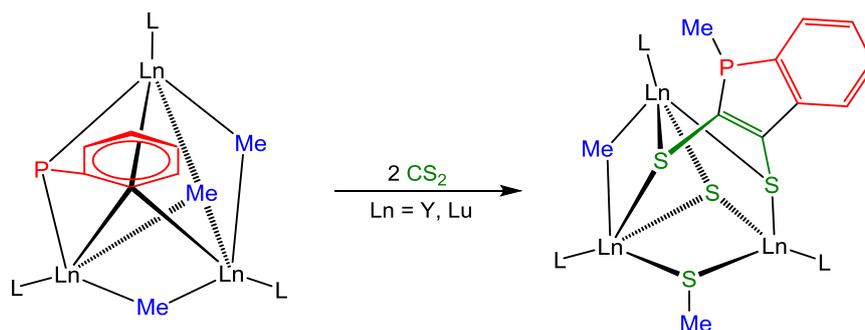
⁸³ Malisch, W.; Grün, K.; Fey, O.; Abd El Baky, C. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 285.

⁸⁴ Malisch, W.; Thirase, K.; Reising, J. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 568, 247.

⁸⁵ Segerer, U.; Hey-Hawkins, E. *Polyhedron* **1997**, 16, 2537.

⁸⁶ Lv, Y.; Kefalidis, C. E.; Zhou, J.; Maron, L.; Leng, X.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14784.

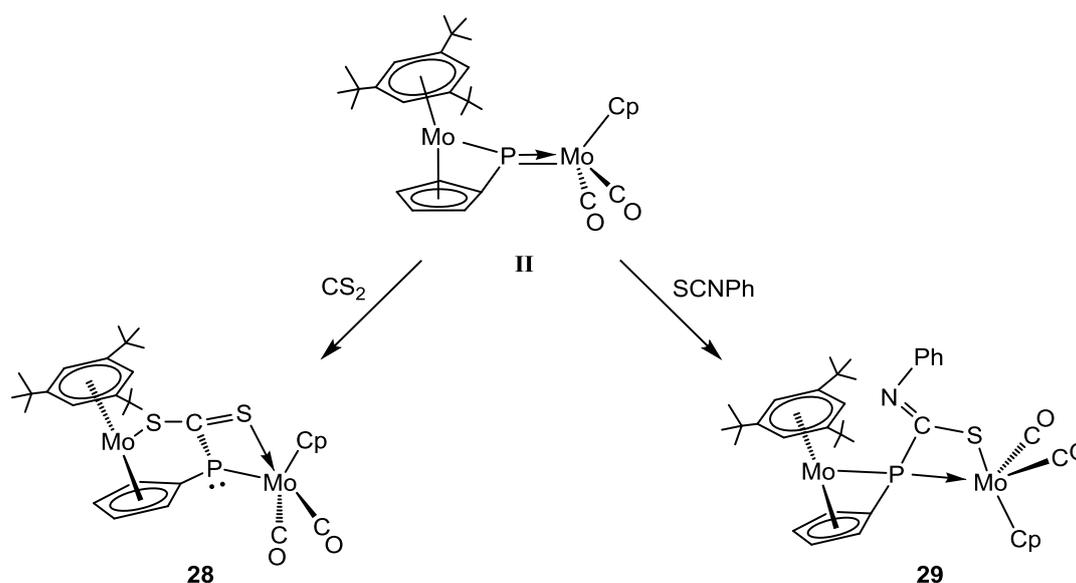
⁸⁷ Tian, H.; Hong, J.; Wang, K.; Rosal, I.; Maron, L.; Zhou, X.; Zhang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 102.



Esquema 2.29. Reacción de las especies $[L_3Ln_3(\mu\text{-Me})_2(\mu_3\text{-Me})(\mu_3\text{-}\eta^1\text{C}:\eta^2\text{P,C}:\eta^2\text{P,C-PC}_6\text{H}_4\text{-o})]$ ($Ln = Y, Lu$) con CS_2 .

2.5.1. Reacciones del complejo II con CS_2 y SCNPh.

El compuesto $[Mo_2Cp(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(CO)_2]$ (**II**) no reacciona con CO_2 (ca. 4 atm, en tolueno a 90°C), ni con *p*-tolilisocianato en tolueno a 90°C . Sin embargo, reacciona fácilmente con CS_2 a temperatura ambiente, para generar el derivado $[Mo_2Cp\{\mu\text{-}\kappa^2\text{P,S}:\kappa^1\text{S},\eta^5\text{-P}(CS_2)C_5H_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(CO)_2]$ (**28**), y con fenilisotiocianato para dar el derivado $[Mo_2Cp\{\mu\text{-}\kappa^2\text{P,S}:\kappa^1\text{P},\eta^5\text{-SC}(NPh)PC_5H_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(CO)_2]$ (**29**), ambos con buen rendimiento (Esquema 2.30).⁷³



Esquema 2.30. Reactividad de **II** con CS_2 y SCNPh.

Los compuestos **28** y **29** son el resultado formal de una cicloadición [2+2] de un enlace C=S al enlace Mo=P presente en el complejo precursor. En la reacción con CS₂, se observa una coordinación adicional del otro átomo de azufre al Mo del fragmento metaloceno, con la escisión correspondiente del enlace Mo-P. El ligando generado es un aducto fosfinideno-disulfuro de carbono (RP·CS₂), que tiene como único precedente el ligando encontrado en la especie [LSc(μ-κ²_{P,S}:κ²_{S,S}-S₂CPXyl)]₂ [L = MeC{N(DIPP)}-C(H)C(Me){N(CH₂CH₂NⁱPr₂)}], recientemente preparado a partir del complejo [L₂Sc₂{μ-P(Xyl)}₂] y CS₂.⁸⁶ Cabe matizar que el ligando multidentado formado en este complejo de escandio (μ-P,S:S,S) es ligeramente diferente al del compuesto **28** (μ-P,S:S, excluyendo la coordinación del anillo C₅).

En el complejo **29**, el ligando que se genera es un aducto de fosfinideno-isotiocianato (RP·C(S)NPh), que no tiene precedentes. Sin embargo, el metalacilo PCSMo se puede considerar análogo a los encontrados en los productos que se generan en las reacciones de los complejos mononucleares [ML(PR₂)(CO)₂] (M = Mo, W; L = Cp, Cp*; R = Ph, H, ^tBu) con diferentes isotiocianatos.^{83,88}

2.5.1.1. Caracterización estructural del compuesto **28**.

La estructura en estado sólido del complejo **28** se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.52 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura y en la Tabla 2.28 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos del compuesto.

⁸⁸ a) Malisch, W.; Abd El Baky, C.; Grün, K.; Reising, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 1945. b) Pfister, H.; Malisch, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C11.

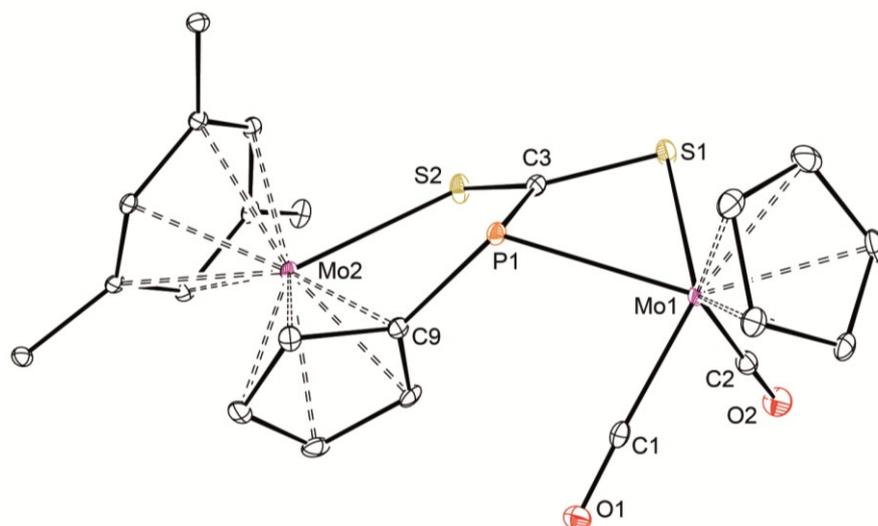


Figura 2.52. Estructura en estado sólido del complejo **28**. (Para mayor claridad, se han omitido los grupos Me de los anillos y todos los H).

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-C(1)	1.960(2)	Mo(1)-P(1)-C(9)	118.25(6)
Mo(1)-C(2)	1.935(2)	Mo(1)-P(1)-C(3)	84.01(6)
Mo(1)-P(1)	2.5665(5)	C(3)-P(1)-C(9)	96.12(9)
Mo(1)-S(1)	2.5240(5)	P(1)-Mo(1)-S(1)	68.39(2)
Mo(2)-S(2)	2.5406(5)	C(1)-Mo(1)-C(2)	77.19(8)
P(1)-C(9)	1.818(2)	C(1)-Mo(1)-P(1)	78.62(6)
P(1)-C(3)	1.772(2)	C(2)-Mo(1)-P(1)	115.69(6)
C(3)-S(1)	1.705(2)	P(1)-C(3)-S(1)	110.7(1)
C(3)-S(2)	1.692(2)	P(1)-C(3)-S(2)	124.0(1)
		S(1)-C(3)-S(2)	124.8(1)

Tabla 2.28. Distancias y ángulos más significativos en la especie **28**.

La estructura cristalina del complejo **28** confirma la presencia de un ligando puente RPCS_2 unido a ambos centros metálicos. El entorno alrededor del átomo C(3) es plano [$\Sigma(\text{X-C(3)-Y}) = 359.5^\circ$], permitiendo así la deslocalización de cualquier interacción π , mientras que el átomo de fósforo muestra una piramidalización significativa [$\Sigma(\text{X-P-Y}) = 298.4^\circ$], que podría ser consecuencia de la presencia de un par de electrones en la cuarta posición de coordinación. Las longitudes Mo(1)-P(1) y Mo(2)-S(2) de 2.5665(5) y 2.5406(5) Å, son adecuadas para interacciones de enlace sencillo, y la longitud P(1)-C(3) de 1.772(2) Å es adecuada para lo esperado para un enlace P-C(sp^2) (normalmente de 1.80 Å).⁸⁹ Las longitudes C-S son similares entre sí y cercanas a 1.70 Å, una distancia intermedia entre los valores de referencia para enlaces sencillos (1.78 Å) y dobles (1.62 Å) entre estos átomos.⁹⁰ Ello sugiere la deslocalización completa de un solapamiento de tipo π en el esqueleto S-C-S [ángulo $124.8(1)^\circ$], tal y como se encuentra en los aductos $\text{R}_3\text{P}\cdot\text{CS}_2$ y muchos de sus complejos metálicos.⁹¹

Los datos espectroscópicos del complejo **28** en disolución son coherentes con la estructura molecular encontrada en estado sólido. En la zona de tensión C-O del espectro de I.R. aparecen dos bandas con intensidades relativas adecuadas para un fragmento *cis*-dicarbonílico [I.R.(tolueno):1934 (mf), 1851 (f) cm^{-1}].³⁵ El espectro de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singulete a 18.6 ppm, unos 500 ppm más apantallada que la señal del complejo precursor **II**,^{3d} y es acorde a lo esperado para un ligando fosfinideno piramidal unido a un solo metal y que posee un par de electrones libres.⁹² El espectro de R.M.N. de ^1H , además de las señales esperadas, muestra cuatro multipletes correspondientes a las señales de los protones inequivalentes del grupo C_5H_4 unido al átomo de fósforo (Figura 2.53).

⁸⁹ Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A.E.; Revés, M.; Echevarría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2832.

⁹⁰ Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.

⁹¹ Galindo, A.; Miguel, D.; Perez, J. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193*, 643.

⁹² Rosenberg, L. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 606.

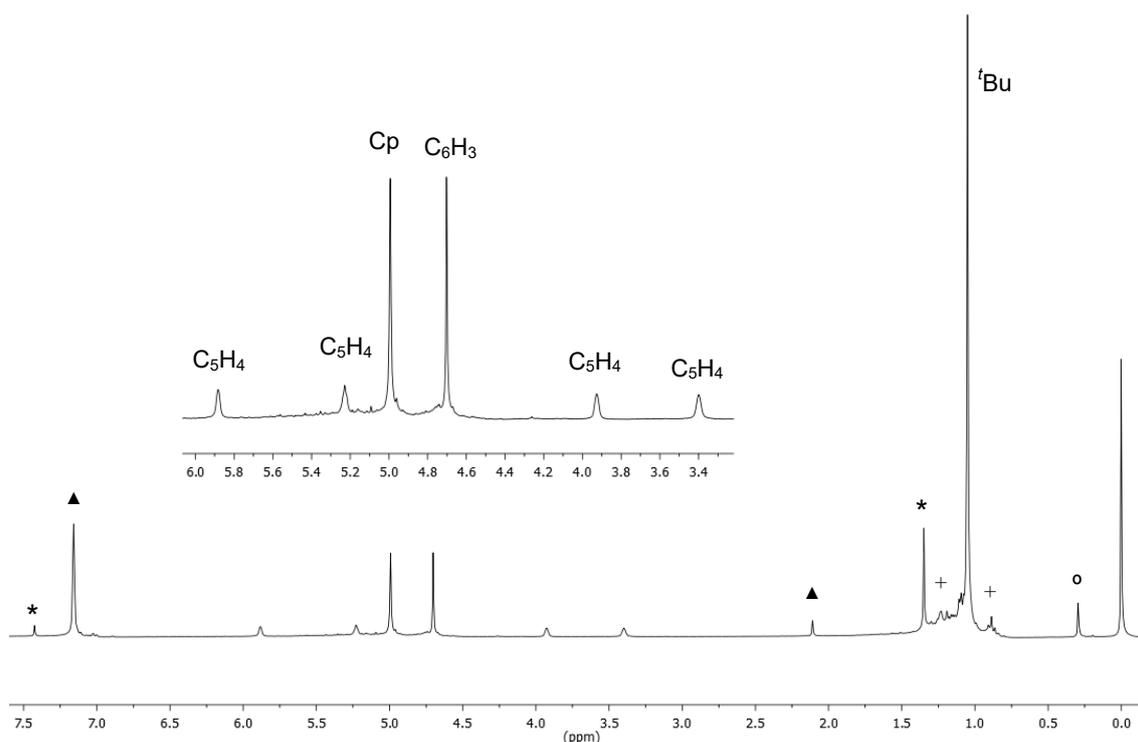


Figura 2.53. Espectro de R.M.N. de ^1H en C_6D_6 de la especie **28** con trazas de hexano (+), tolueno (\blacktriangle), grasa ($^\circ$) y HMes* libre (*).

La inequivalencia y los diferentes acoplamientos P-C de las resonancias de los carbonilos del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ en el espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [δ_{C} : 250.6 (s) y 248.7 ($^2J_{\text{CP}} = 9$ Hz)] confirman la retención de la coordinación $\kappa^2_{\text{P,S}}$ del ligando puente a dicho fragmento. Como era de esperar, la señal del átomo de carbono C(3) aparece como un doblete ($^1J_{\text{CP}} = 58$ Hz) fuertemente desapantallado, a un desplazamiento de 250.3 ppm.

2.5.1.2. Caracterización estructural del compuesto **29**.

La estructura en estado sólido del complejo **29** se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.54 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura molecular y en la Tabla 2.29 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos del compuesto.

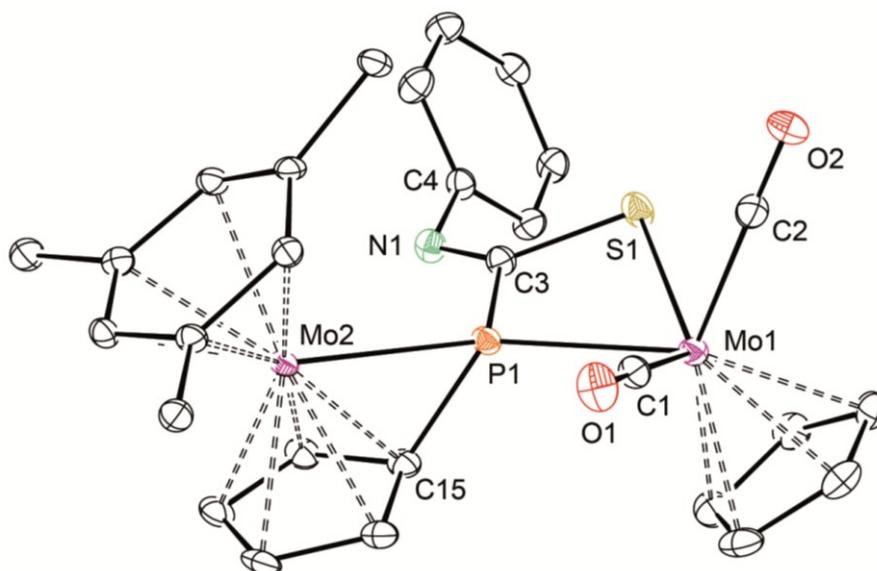


Figura 2.54. Estructura en estado sólido del complejo **29**. (Para mayor claridad, se han omitido los grupos Me de los anillos y todos los H).

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-C(1)	1.966(3)	Mo(2)-P(1)-C(15)	58.27(9)
Mo(1)-C(2)	1.960(3)	Mo(1)-P(1)-C(3)	95.2(1)
Mo(1)-P(1)	2.4523(8)	C(3)-P(1)-C(15)	110.7(1)
Mo(1)-P(2)	2.5274(8)	P(1)-Mo(1)-S(1)	66.76(3)
Mo(2)-P(1)	2.5296(7)	C(1)-Mo(1)-C(2)	77.9(1)
P(1)-C(15)	1.780(3)	C(1)-Mo(1)-P(1)	78.9(1)
P(1)-C(3)	1.821(3)	C(2)-Mo(1)-P(1)	111.0(1)
C(3)-S(1)	1.766(3)	P(1)-C(3)-S(1)	99.6(2)
C(3)-N(1)	1.276(4)	P(1)-C(3)-N(1)	128.5(2)
N(1)-C(4)	1.420(4)	S(1)-C(3)-N(1)	131.8(2)
		C(3)-N(1)-C(4)	118.4(3)

Tabla 2.29. Distancias y ángulos más significativos en la especie **29**.

Como se observa en la Figura anterior, en el complejo **29** el ligando puente es el resultado de la cicloadición de un enlace C=S de la molécula de isotiocianato al enlace Mo=P del complejo **II**, con la formación del fosfatiametalacilo. Como resultado, el átomo de Mo(1) tiene una disposición de los ligandos a su alrededor de tipo banqueta de piano de cuatro patas, con los dos carbonilos en disposición *cis*, al igual que en el derivado **28**. Las distancias entre los átomos del anillo de MoPCS, son comparables a las encontradas en el derivado [WCp*{ $\kappa^2_{P,S}$ -PR'BuC(NMe)S}(CO)₂] [R = C(S)NHMe],^{88b} o en el derivado de renio [Re₂{ μ - κ^1_P : $\kappa^2_{P,S}$ P(E)C(NPh)S}₂(CO)₆] [E = C(NMe₂)₂],⁹³ y son consistentes con la asignación de enlaces sencillos entre los átomos involucrados en el ciclo. Por el contrario, la longitud C(3)-N(1) exocíclica, de 1.276(4) Å, corresponde a un doble enlace C=N, cuyo valor de referencia es 1.27 Å.⁹⁰

Observamos, sin embargo, que la longitud Mo(1)-P(1) en **29** es ca. 0.1 Å menor que la correspondiente distancia en **28**, lo cual es consistente con la ausencia de un par de electrones libres en el átomo P(1) y la formulación de un enlace dativo al átomo metálico. El entorno químico del P(1) en **29** se desvía significativamente de la geometría tetraédrica habitual esperada para un ligando PR₂ puente a dos centros metálicos, ya que en este caso los átomos de Mo(1), Mo(2) y C(3) son casi coplanares con el átomo de P [$\Sigma(X-P-Y) \approx 358^\circ$] mientras que el átomo de ciclopentadienilideno C(15) define un ángulo de 58.27(9)° con ese plano. Esta geometría de pirámide trigonal distorsionada alrededor del átomo de fósforo también se presenta en otros derivados del complejo **II**.^{3e,3h,3l} Además, los factores que la determinan ya han sido comentados previamente para derivados del complejo **1a** (Sección 2.2.1.). Finalmente observamos que los anillos Cp y C₅H₄ están en una conformación *sin*, en contraste con la disposición *anti* del derivado **28**. Esto no es sorprendente teniendo en cuenta que los complejos [Mo₂Cp{ μ - $\kappa^2_{P,C}$: κ^1_P : η^5 -P(CR'CR')C₅H₄}(CO)₂(η^6 -HMes*)}],^{3l} que se generan en las reacciones de la especie **II** con alquinos, en disolución y a temperatura ambiente, presentan un proceso dinámico de interconversión

⁹³ Weber, L.; Uthmann, S.; Bogge, H.; Muller, A.; Stammer, H.-G.; Neumann, B. *Organometallics* **1998**, *17*, 3593.

sin/anti, que indica la existencia de barreras de baja energía para este cambio conformacional.

Los datos espectroscópicos de **29** en disolución son consistentes con la estructura encontrada en el estado sólido. Las propiedades espectroscópicas del fragmento MoCp(CO)₂ son, al igual que en **28**, adecuadas para un fragmento *cis* dicarbonílico [I.R.(tolueno): 1948 (mf), 1870 (f) cm⁻¹].³⁵ El espectro de R.M.N. de ³¹P{¹H} muestra un singlete a 26.4 ppm, un desplazamiento muy próximo al de **28** (18.6 ppm), aunque en este caso no hay un par de electrones libre en el átomo de P, sigue siendo adecuado para ligandos PR₂ que se coordinan a dos átomos metálicos sin enlace M-M.³⁹ En el espectro de R.M.N. de ¹³C{¹H}, Figura 2.55, cabe destacar la señal del átomo de carbono del isotiocianato que aparece como un doblete ($J_{CP} = 7$ Hz) a un desplazamiento de 190.7 ppm, comparable al encontrado en los complejos [MCp*{ $\kappa^2_{P,S}$ -PR^tBuC(NR')S}(CO)₂] (M = Mo, W) ($\delta_C = 183$ -190 ppm).^{88b}

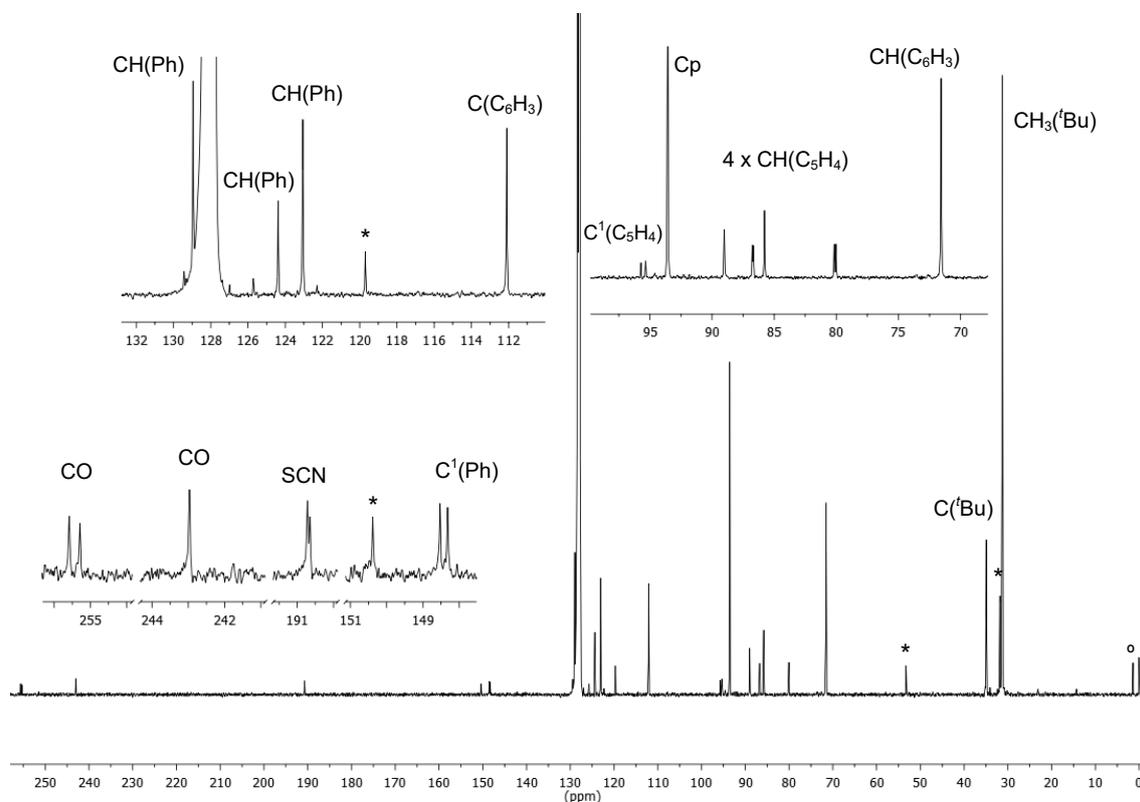
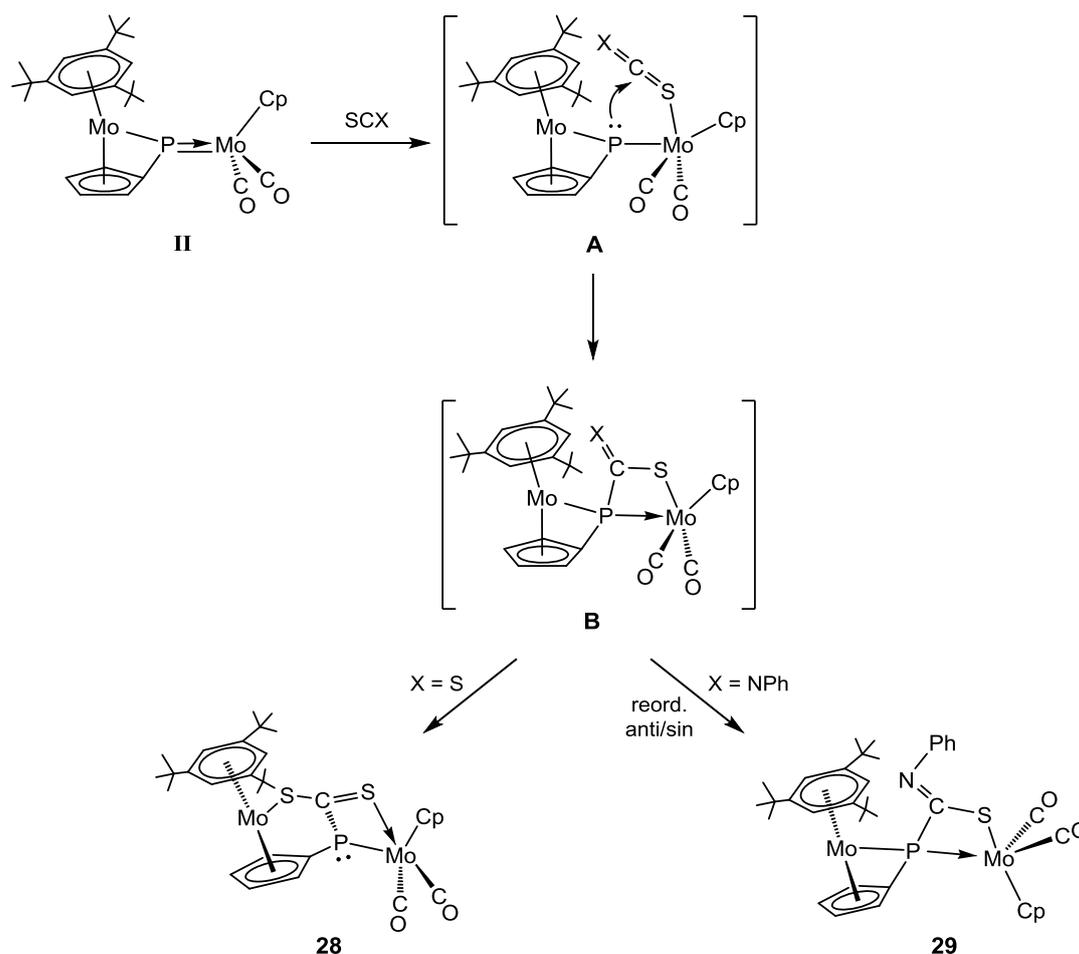


Figura 2.55. Espectro de R.M.N. de ¹³C{¹H} en C₆D₆ de la especie **29** con trazas de grasa (°) y HMe* libre (*).

2.5.1.3. Mecanismo de formación de los complejos **28** y **29**.

Los compuestos **28** y **29** derivan formalmente de las reacciones de cicloadición del doble enlace C=S del heterocumuleno al doble enlace Mo=P de **II**. Sin embargo, es poco probable que estas reacciones tengan lugar de manera concertada. El hecho de que **II** no sea reactivo frente a los heterocumulenos con enlaces dobles C=O (CO₂ y RNCO) apunta a un papel significativo del átomo de azufre en estas reacciones. La adición de ligandos (CO, CNR, PR₃) a **II** tiene lugar en el fragmento MoCp(CO)₂ de la molécula y provoca una piramidalización en el P (Capítulo 2.1, Síntesis de los compuestos de tipo **1**) que aumenta su carácter nucleófilo.^{3i,31,33,40} Por tanto, es razonable suponer que las reacciones de **II** con CS₂ y SCNPh se podrían iniciar por coordinación del reactivo orgánico al fragmento MoCp(CO)₂ a través del átomo de azufre (Esquema 2.31). Esto daría lugar a un intermedio piramidal **A**, con un átomo de P con mayor carácter nucleofílico, que podría evolucionar rápidamente, mediante la formación de enlaces P-C, para dar el producto de cicloadición **B**. En la reacción con CS₂, el intermedio **B** evolucionaría a través de la coordinación del segundo átomo de S al fragmento metaloceno, con escisión del enlace Mo-P correspondiente, para generar el complejo **28**. Sin embargo, en la reacción con SCNPh el compuesto **29** se podría formar con un rápido reordenamiento *anti/sin* del fragmento MoCp(CO)₂ en el intermedio **B**.



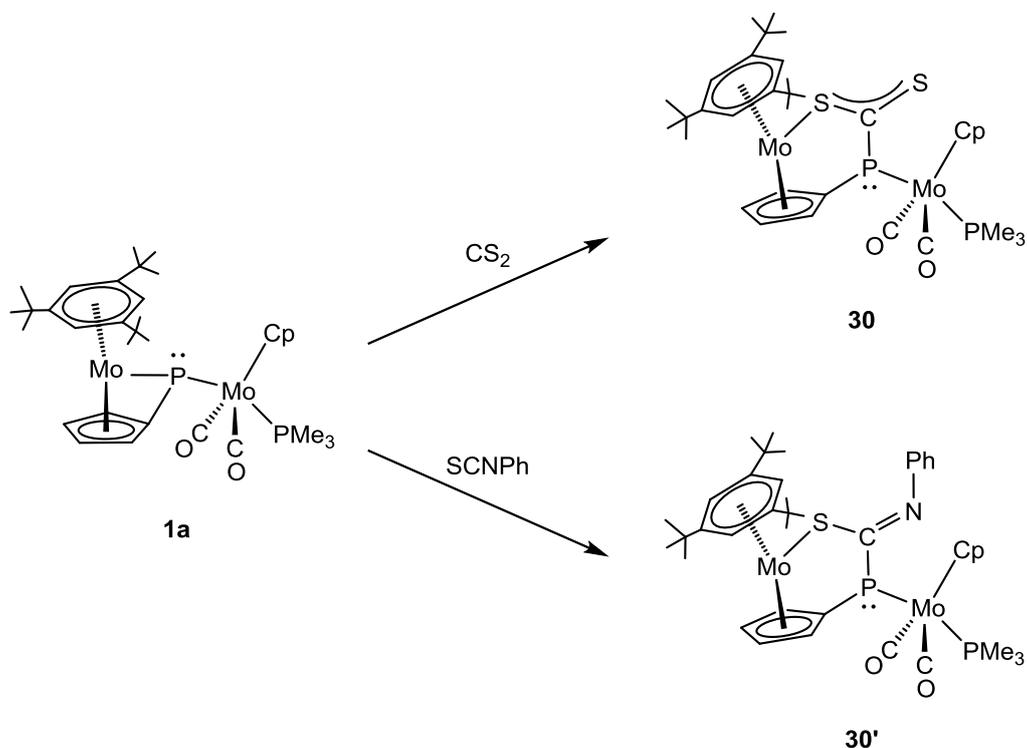
Esquema 2.31. Propuesta de mecanismo de formación de las especies **28** y **29**.

2.5.2. Reacciones del complejo **1a** con CS₂ y SCNPh.

Las reacciones del complejo **1a** con CS₂ y con SCNPh, tienen lugar en tolueno a temperatura ambiente y conducen cuantitativamente a los respectivos compuestos [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S, η⁵-{SC(S)}PC₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**30**) y [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S, η⁵-{SC(NPh)}PC₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**30'**) (Esquema 2.32).⁹⁴ Ambas reacciones son instantáneas y espectroscópicamente selectivas, tanto por RMN de ³¹P y ¹H como por I.R. no se observa la formación

⁹⁴ Alberne, I.G.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 3510.

de ninguna otra especie soluble. También se examinaron reacciones análogas de la especie **1a** con CO₂ (aproximadamente a 4 atm) y *p*-tolilisocianato, pero en estos casos no se observó reacción a temperatura ambiente, ni siquiera después de largos períodos de tiempo.



Esquema 2.32. Reacciones de la especie **1a** con CS₂ y SCNPh.

2.5.2.1. Caracterización estructural de las especies de tipo **30**.

La estructura en estado sólido de la especie **30** se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.56 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura molecular y la Tabla 2.30 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos del compuesto.

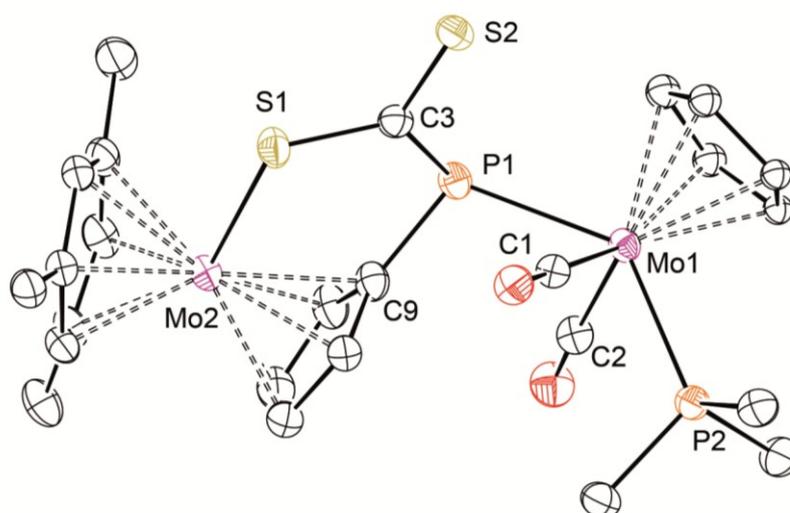


Figura 2.56. Estructura en estado sólido del complejo **30** (para mayor claridad, se omiten todos los H y los grupos Me del anillo).

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-C(1)	1.979(3)	Mo(1)-P(1)-C(9)	109.0(1)
Mo(1)-C(2)	1.950(4)	Mo(1)-P(1)-C(3)	114.8(1)
Mo(1)-P(1)	2.543(1)	C(3)-P(1)-C(9)	97.6(2)
Mo(1)-P(2)	2.464(1)	P(1)-Mo(1)-P(2)	134.34(3)
Mo(2)-S(1)	2.5231(9)	C(1)-Mo(1)-C(2)	106.7(1)
P(1)-C(9)	1.831(4)	C(1)-Mo(1)-P(1)	74.9(1)
P(1)-C(3)	1.804(3)	C(2)-Mo(1)-P(1)	78.9(1)
S(2)-C(3)	1.680(3)	P(1)-C(3)-S(1)	118.3(2)
S(1)-C(3)	1.703(3)	P(1)-C(3)-S(2)	121.2(2)
		S(1)-C(3)-S(2)	120.4(2)

Tabla 2.30. Distancias y ángulos más significativos de la especie **30**.

Como muestra la Figura 2.56, la molécula de **30** consta de dos centros metálicos unidos a un ligando fosfinidendioformiato puente ($\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-}\{\text{SC}(\text{S})\text{PC}_5\text{H}_4\}$), que formalmente actúa como un dador de $7e^-$. La naturaleza de este ligando no tiene precedentes en la literatura científica y sólo se puede comparar con ligandos fosfinoditioformiatos, que a su vez están poco estudiados, y se encuentran coordinados por el azufre en complejos mononucleares $[\text{M}(\text{SC}(\text{S})\text{PPh}_2)]$.^{79,80,81} El entorno de coordinación del átomo de Mo(1) es de tipo banqueta de piano de 4 patas, en la que los ligandos homólogos mantienen la disposición *trans* que tienen en el precursor, y el valor del ángulo entre los ligandos carbonilo, C(1)-Mo(1)-C(2) de $106.71(14)^\circ$, lo confirma. Por otro lado, el ligando Cp, respecto al anillo C_5H_4 , tiene una orientación *anti*.

En cuanto al átomo de fósforo, la suma de los ángulos Mo(1)-P(1)-C(9), Mo(1)-P(1)-C(3) y C(9)-P(1)-C(3) de 321.27° , claramente indica una disposición piramidal del mismo. Por otro lado, la suma de los ángulos alrededor del carbono C(3) [$\Sigma(\text{X-C}(3)\text{-Y}) \approx 360^\circ$], confirma la disposición trigonal plana que corresponde a un carbono sp^2 . En lo que se refiere a las distancias S(1)-C(3) y S(2)-C(3) de $1.702(3)$ y $1.680(3)$ Å respectivamente, son intermedias entre lo esperado para enlaces sencillos y dobles C-S, y análogas a las encontradas en el complejo $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{SC}(\text{S})\text{PRPh}\}]$ de $1.690(17)$ y $1.644(16)$ Å respectivamente.⁸¹ De hecho, lo esperado para enlaces C-S sencillo y doble es del orden de 1.78 y 1.62 Å, respectivamente.^{89,90}

La estructura de la especie **31** se optimizó mediante cálculos DFT y se encontró que era similar a la calculada para **30** (Figura 2.57 y Tabla 2.31), y ambas no discrepaban de la determinada en estado sólido para esta última. Aunque las distancias calculadas que implican a los átomos metálicos son un poco más largas que las experimentales. Además, según se deriva de las longitudes C-S de 1.673 y 1.741 Å el grado de deslocalización en el esqueleto S-C-S es algo menor de lo esperado.

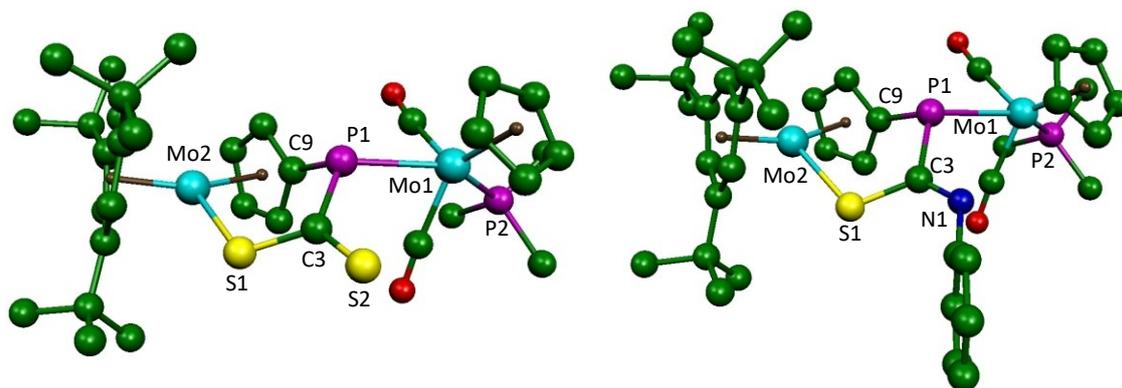


Figura 2.57. Estructura optimizada de los complejos **30** (izquierda) y **30'** (derecha), los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad.

Distancias	30 (exp.)	30	30'
Mo(1)-P(1)	2.543(1)	2.627	2.645
Mo(1)-P(2)	2.464(1)	2.490	2.484
Mo(2)-S(1)	2.5231(9)	2.601	2.606
P(1)-C(3)	1.831(4)	1.840	1.863
P(1)-C(9)	1.804(3)	1.830	1.829
C(3)-S(1)	1.680(3)	1.741	1.781
C(3)-S(2)	1.703(3)	1.673	
C(3)-N(1)			1.285

Tabla 2.31. Distancias de enlace (Å) determinados mediante cálculos DFT para las especies **30** y **30'**.

Sin embargo, el análisis de los orbitales moleculares de **30** revela la presencia de un enlace π significativamente deslocalizado sobre el esqueleto S-C-S, representado por el orbital HOMO-15 (Figura 2.58). Por el contrario, los

parámetros geométricos encontrados para el complejo **30'** con SCNPh sugieren una deslocalización mínima del enlace π sobre el esqueleto S-C-N, ya que las distancias encontradas son de 1.781 Å (C-S) y 1.285 Å (C-N), muy similares a los valores de referencia para enlaces sencillos (1.78 Å) y dobles (1.27 Å) entre los átomos correspondientes.^{89,90}

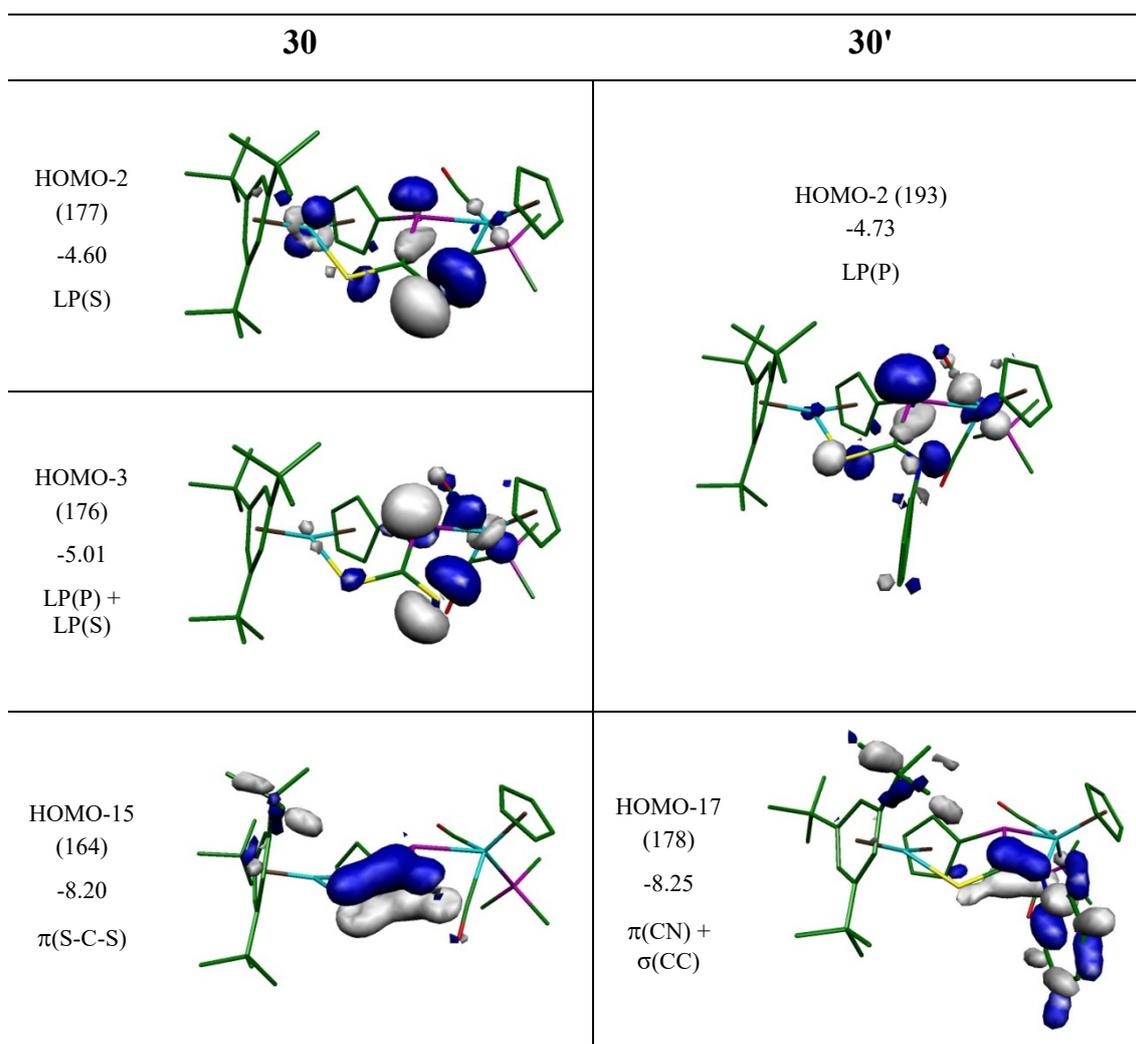


Figura 2.58. Orbitales ocupados más significativos para las especies de tipo **30** con sus energías (eV).

En cuanto a los orbitales frontera de estas moléculas, observamos que en el caso de **30**, el HOMO-2 y el HOMO-3 tiene una contribución significativa de los pares solitarios del P y del S (Figura 2.58), mientras que para el complejo **30'** sólo se encuentra un orbital frontera con estas características (HOMO-2). Por

otra parte, la carga negativa en el átomo de nitrógeno del complejo **30'** es significativamente mayor que la carga en el azufre no coordinado del complejo **30** (cargas NBO: -0.52 y -0.13e, respectivamente). Con estas consideraciones en mente, podemos esperar que bajo condiciones de control orbital el complejo **30** experimente un ataque electrofílico en cualquiera de las dos posiciones (P o S no coordinado), mientras que en el derivado **30'** ocurrirá en el átomo de fósforo. Sin embargo, un proceso que transcurra bajo un control de carga favorecería un ataque electrofílico específicamente en el átomo de nitrógeno de la especie **30'**.

Los datos espectroscópicos de ambas especies (Tabla 2.32) están en consonancia con la estructura determinada en estado sólido del complejo **30**. Como se aprecia en la tabla, los espectros de I.R., en la zona de tensión C-O de las dos especies, presentan dos bandas de intensidad relativa adecuada para una disposición *transoide* de los ligandos carbonilo.³⁵ El desplazamiento de las bandas de **30** a frecuencias ligeramente más altas refleja la menor densidad electrónica que tiene el átomo de Mo(1) cuando se produce la adición de CS₂. Por otro lado, en el espectro de I.R. de la especie **30'** en estado sólido, se observa claramente la banda correspondiente a la tensión C=N a 1512 cm⁻¹.

Especie	$\nu_{\text{CO}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{P}}[J_{\text{PP}}(\text{Hz})]^{\text{b}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{b}}$
30	1929 (m) 1850 (mf)	$\mu\text{-PRR}'$: 21.6 [18] PMe ₃ : 23.6 [18]	C ₅ H ₄ : 5.36 (2H), 4.51 (2H) HMes*: 4.77 (C ₆ H ₃), 1.19 (^t Bu)
30'	1922 (m) 1845 (mf)	$\mu\text{-PRR}'$: -22.6 [17] PMe ₃ : 24.3 [17]	C ₅ H ₄ : 5.83, 5.51, 5.16, 3.56 HMes*: 4.66 (C ₆ H ₃), 1.19 (^t Bu)

^aTolueno; ^bC₆D₆

Tabla 2.32. Datos espectroscópicos de I.R. (cm⁻¹) y R.M.N de ³¹P{¹H} y ¹H (ppm) más significativos de las especies **30** y **30'**.

En el espectro de R.M.N. de ³¹P{¹H} de las dos especies disueltas en C₆D₆, la señal del ligando puente aparece como un doblete, con valores J_{PP}

análogos, consistente con la retención en disolución de un entorno piramidal en el átomo de fósforo unido a un solo metal y con un par de electrones libres.⁹⁵ Estos desplazamientos son comparables a los de la resonancia del ligando fosforo del complejo de molibdeno [MoCp(PPh₂)(CO)₂(PMe₃)] (δ_P : -31.9 ppm).⁹⁶

Por otro lado, en los espectros de R.M.N. de ¹H se observan diferencias significativas en las señales del grupo C₃H₄, en el caso de la especie **30'** los cuatro protones son inequivalentes, mientras que el registro de **30** muestra solo dos resonancias, a 5.36 (2H) y 4.51 (2H) ppm. Cuando se registra el espectro a baja temperatura (223K), cada una de estas señales se desdobra en dos, que se muestran a 5.71 y 4.85 ppm y a 5.26 y 3.45 ppm respectivamente. Aunque no se midieron las temperaturas de coalescencia correspondientes, podemos estimar una barrera cinética de aproximadamente 50 kJ/mol para el correspondiente proceso dinámico,⁹⁷ que previsiblemente se corresponde con una inversión piramidal del fósforo. Esta propuesta es razonable porque, aunque las inversiones piramidales para las fosfinas terciarias por lo general presentan barreras cinéticas más altas (130 kJ/mol),⁹⁸ los ligandos de fósforo piramidales unidos a un solo centro metálico pueden sufrir una inversión mucho más rápida,⁹⁹ con barreras cinéticas comparables a la estimada para **30**, (45-55 kJ/mol para complejos de Pt del tipo [Pt(dppe)R(PPhR')], o 60 kJ/mol para el complejo [WCp(PⁱPr₂)(CO)₂(PMe₃)).¹⁰⁰

Los espectros de ¹³C{¹H} de las especies de tipo **30** disueltas en C₆D₆ (Figura 2.59) son coherentes con lo observado en los espectros de ¹H. El registro de la especie **30** muestra un doblete a 279.3 ppm ($J_{CP} = 60$ Hz) que se asigna al

⁹⁵ Rosenberg, L. *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 606.

⁹⁶ Malisch, W.; Maisch, R.; Colquhoun, I.J.; McFarlane, W. *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 220, C1.

⁹⁷ Günter, H. *NMR Spectroscopy*, John Wiley, Chichester, U.K., **1980**, 243.

⁹⁸ a) Baechler R.D.; Mislou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3090; b) Montgomery, C.D. *J. Chem. Educ.* **2013**, 90, 661.

⁹⁹ a) Pregosin, P.S. *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley VCH, Weinheim, Germany, **2012**, Cap 8. b) Glueck, D.S. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2171.

¹⁰⁰ a) Wicht, D.K.; Glueck, D.S.; Liable-Sands L.M.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1999**, 18, 5130. b) Malisch, W.; Maisch, R.; Meyer, A.; Greiss-inger, D.; Gross, E.; Colquhoun E. J.; McFarlane, W. *Phosphorus Sulfur*, **1983**, 18, 299.

carbono unido a los dos átomos de azufre y al fósforo. Esta resonancia aparece más desapantallada que la correspondiente en ligandos difenilfosfinoditioformiato, como la descrita para el complejo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\{\kappa^1_{\text{S}}\text{-SC(S)(PPh}_2)\}(\text{CO})]$ que aparece como un doblete a 264.0 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 47.62$ Hz).⁸⁰ Los cuatro carbonos (CH) del grupo C_5H_4 se muestran como dos señales a 92.6 y 82.3 ppm, debido a la equivalencia que establece el proceso dinámico ya comentado. Por la misma razón, las resonancias de los dos ligandos CO también son equivalentes, $\delta_{\text{C}} = 234.9$ ppm.

El registro correspondiente del complejo **30'** muestra las señales esperadas (Figura 2.59), además de las correspondientes a los dos ligandos CO no equivalentes, $\delta_{\text{C}} = 236.5$ y 234.0 ppm, aparece un doblete a 204.9 ppm ($J_{\text{CP}} = 25$ Hz) que se asigna al carbono unido al azufre. Este desplazamiento químico es comparable al encontrado para el carbono análogo en los complejos $[\text{MCp}(\text{CO})_2\text{P}\{\text{C(S)NHR}\}(\text{'Bu})\text{C(NR)S}]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$; $\text{R} = \text{Me, Et, 'Bu}$), ($\delta_{\text{C}} \approx 200$ ppm).⁸³ El carbono *ipso* del grupo fenilo unido al átomo de nitrógeno aparece como un doblete a $\delta_{\text{C}} = 155.6$ ppm, $J_{\text{CP}} = 13$ Hz, mientras que el del grupo C_5H_4 , aparece a $\delta_{\text{C}} = 103.0$ ppm y se muestra como un doblete de dobletes, $J_{\text{CP}} = 26$ y 3 Hz, debido al acoplamiento con los dos átomos de fósforo de la molécula. Ello confirma al menos una $^3J_{\text{CP}}$ entre dicho carbono y el átomo de fósforo del ligando PMe_3 , y por consiguiente la presencia en la molécula de un enlace directo entre el átomo de fósforo del ligando puente y el molibdeno del fragmento dicarbonilo.

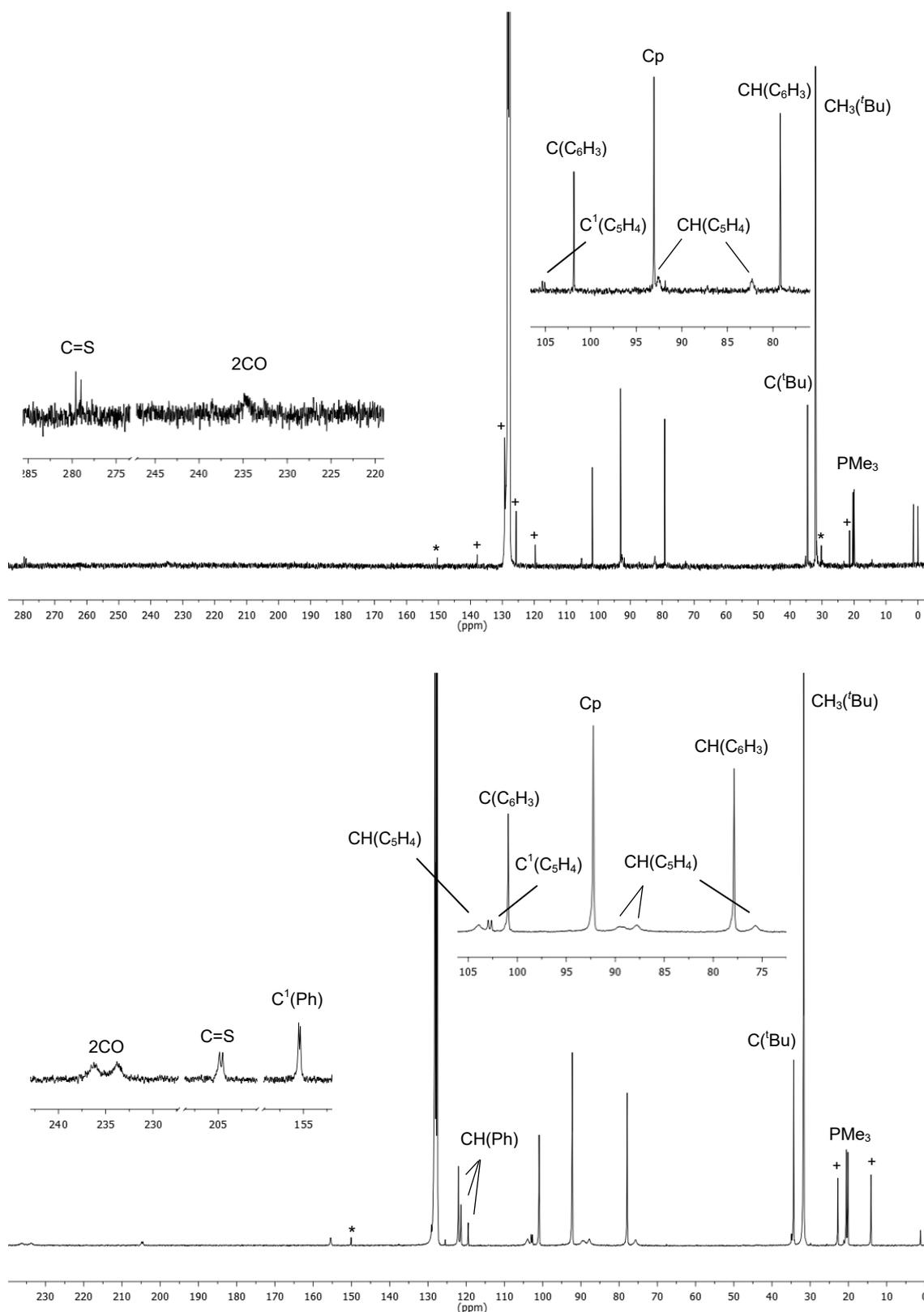
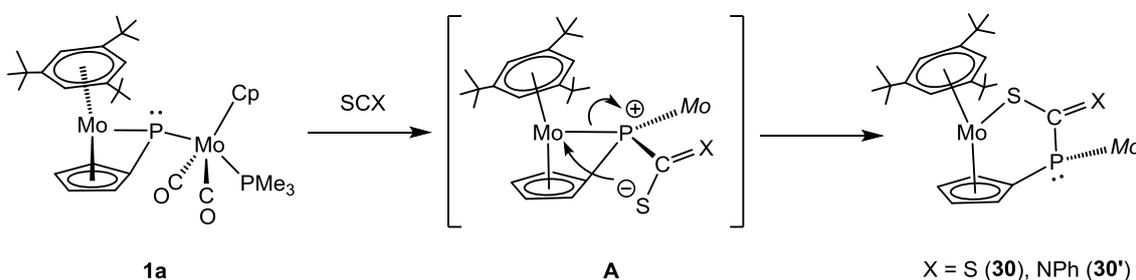


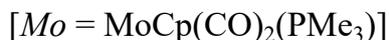
Figura 2.59. Espectros de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **30** (superior) y **30'** (inferior) en C_6D_6 con trazas de HMe^s* libre (*) y disolvente: tolueno o hexano (+).

2.5.2.2. Mecanismo de formación de las especies de tipo 30.

Los compuestos **30** y **30'** derivan formalmente de la inserción del enlace C=S del heterocumuleno en el enlace Mo-P del fragmento metaloceno, con la formación específica de un nuevo enlace P-C. Es poco probable que esta reacción ocurra en un solo paso. Como muestra el Esquema siguiente (Esquema 2.33), debido al fuerte carácter nucleofílico del complejo **1a**, parece razonable proponer como primer paso el ataque nucleofílico del átomo de fósforo al átomo de carbono electrofílico del heterocumuleno. Ello conduciría a un intermedio **A** con el nuevo enlace P-C colocado en el plano Mo(2)-P, de acuerdo con la posición de los orbitales frontera discutidos para **1a**.³³ La evolución posterior de este intermedio formando un nuevo enlace S-Mo y la simultánea escisión del enlace P-Mo correspondiente, liberaría en el átomo de P un par de electrones libres y su disposición piramidal.



Esquema 2.33. Mecanismo de formación de los compuestos de tipo **30**

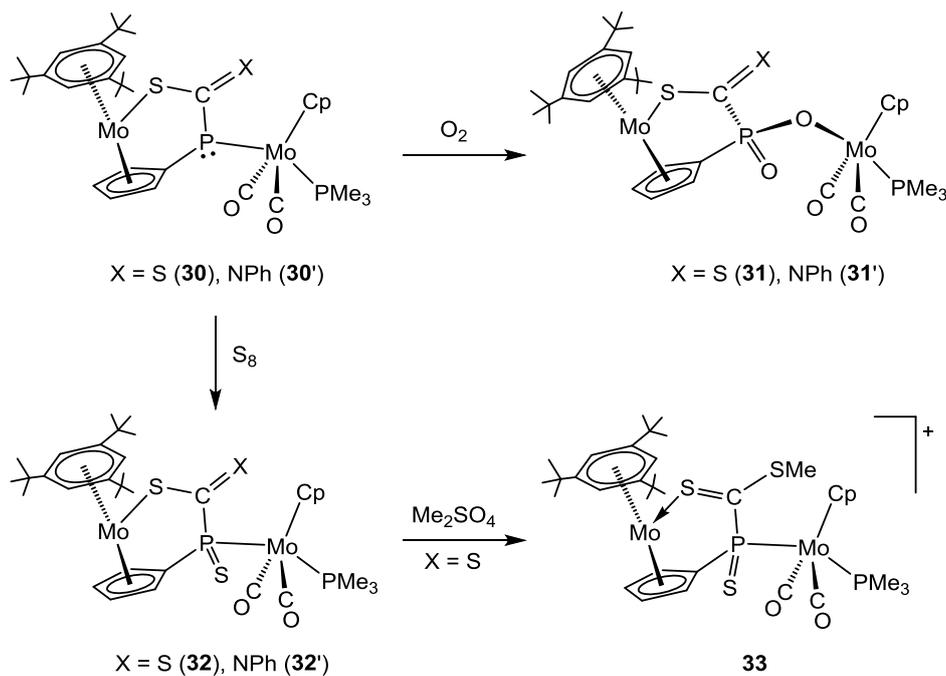


2.5.2.3. Reacciones de las especies de tipo 30 con oxígeno y azufre.

Los complejos de tipo **30** son muy sensibles al oxígeno, y la lenta difusión de aire, que ocurre en los periodos de cristalización, es suficiente para que se formen los derivados $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{S}, \eta^5\text{-OP(O)}(\text{CS}_2)\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**31**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{S}, \eta^5\text{-OP(O)}\{\text{C}(\text{NPh})\text{S}\}(\text{C}_5\text{H}_4)\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**31'**) respectivamente

(Esquema 2.34),⁹⁴ fruto de la adición de la molécula de oxígeno al par de electrones del átomo de fósforo del ligando puente e inserción en el enlace Mo-P. Esta transformación en disolución conduce a la formación simultánea de mucho residuo sólido insoluble. Los intentos de sintetizar los compuestos de tipo **31** a partir de los de tipo **30** en disolución usando fuentes de oxígeno más selectivas, tales como óxido de etileno u óxido nitroso no son limpias. Sin embargo, la reacción en estado sólido entre los derivados de tipo **30** y el oxígeno del aire es muy selectiva, como se describe en la parte experimental.

Como muestra el Esquema 2.34, los compuestos de tipo **30** también reaccionan fácilmente con azufre elemental (S₈). A diferencia de las reacciones con O₂, se produce la adición de un solo átomo de S para generar los derivados [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S, η⁵-SC(S)P(S)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**32**) y [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S, η⁵-SC(NPh)P(S)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**32'**).⁹³ Estas especies son bastantes sensibles a la manipulación, sobretodo el derivado **32'** que se caracteriza en el bruto de reacción tras la disolución en CD₂Cl₂. Sin embargo, se puede sintetizar un derivado catiónico muy estable, por reacción del compuesto **32** con Me₂SO₄. En la reacción se produce la metilación selectiva en el grupo C=S, y tras los intercambios aniónicos pertinentes, se aíslan los complejos catiónicos [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S, η⁵-SC(SMe)P(S)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**33-BAr'₄**) y [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S, η⁵-SC(SMe)P(S)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BPh₄] (**33-BPh₄**), estables y que pueden ser completamente caracterizados.



Esquema 2.34.

2.5.2.3.1. Caracterización estructural de los complejos oxidados 31.

La estructura en estado sólido del complejo **31'** se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.60 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura de la molécula y la Tabla 2.33 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos de la misma.

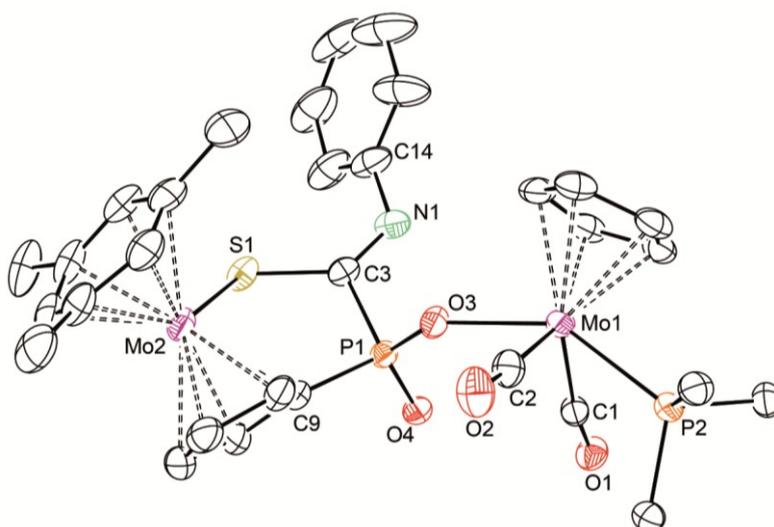


Figura 2.60. Estructura en estado sólido del complejo **31'** (para mayor claridad, se omiten todos los H y los grupos Me de los anillos).

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

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-C(1)	1.983(3)	P(2)-Mo(1)-O(3)	142.5(1)
Mo(1)-C(2)	1.997(3)	C(1)-Mo(1)-C(2)	108.6(1)
Mo(1)-P(2)	2.4741(7)	P(2)-Mo(1)-C(1)	77.5(1)
Mo(1)-O(3)	2.156(2)	P(2)-Mo(1)-C(2)	74.8(1)
Mo(2)-S(1)	2.5455(8)	O(4)-P(1)-C(9)	110.2(1)
P(1)-C(3)	1.824(3)	O(4)-P(1)-C(3)	110.6(1)
P(1)-C(9)	1.801(3)	O(4)-P(1)-O(3)	120.1(1)
P(1)-O(3)	1.511(2)	Mo(1)-O(3)-P(1)	136.6(1)
P(1)-O(4)	1.484(2)	P(1)-C(3)-S(1)	114.7(2)
C(3)-S(1)	1.755(3)	P(1)-C(3)-N(1)	115.4(2)
C(3)-N(1)	1.276(4)	S(1)-C(3)-N(1)	129.8(2)
N(1)-C(14)	1.374(7)	C(3)-N(1)-C(14)	130.5(4)

Tabla 2.33. Distancias y ángulos más significativos de la especie **31'**.

El átomo de fósforo del ligando fosfinato tiene una coordinación tetraédrica, con ángulos de enlace comprendidos entre 102.14° y 120.02°. El átomo C(3) unido al fósforo tiene un entorno de geometría trigonal plana

[$\Sigma(\circ) = 359.8^\circ$] como corresponde a la hibridación sp^2 . La interacción C(3)-S(1) de 1.763(4) Å es ligeramente más corta que la esperada para un enlace sencillo [$d_{C(sp^2)-S} \approx 1.82$ Å].¹⁰¹ Por otro lado, la distancia C(3)-N(1) de 1.266(6) Å es significativamente más corta que lo documentado para un enlace sencillo (1.38 Å),¹⁰¹ y más próxima a lo esperado para un enlace doble C=N (1.23 Å).¹⁰²

La distancia P(1)-O(4) de 1.485(3) Å es más apropiada para una interacción de orden dos entre ambos átomos, pero el oxígeno unido al metal, O(3), también muestra una separación P-O bastante corta de 1.511(2) Å. Aunque se conocen muy pocos complejos con este tipo de ligando y ninguno con metales del grupo 6, esta es una característica que se encuentra en los complejos con ligandos fosfinato ($d_{P-O} = 1.496$ y 1.534 Å en $[Zr_2Cp_2(\mu-O)_2(\mu-O_2PMePh)_2(\kappa^1-O_2PMePh)_2]$).¹⁰³ En lo que se refiere al entorno del átomo de Mo(1), los ligandos CO mantienen la disposición transoide, con un ángulo C(1)-Mo(1)-C(2) de 108.6(1)°.

Especie	ν_{CO} ^a	$\delta_P[J_{PP}(Hz)]$ ^b	δ_H ^b
31	1955 (m) 1867 (mf)	μ -PO ₂ RR': 13.0 PMe ₃ : 18.5	C ₅ H ₄ : 5.22 (2H), 4.78 (2H) HMes*: 4.94 (C ₆ H ₃), 1.31 (^t Bu)
31'	1958 (m) 1875 (mf)	μ -PO ₂ RR': 30.0 PMe ₃ : 19.6	C ₅ H ₄ : 5.98, 5.03, 4.72, 3.75 HMes*: 4.61 (C ₆ H ₃), 1.12 (^t Bu)

^a CH₂Cl₂; ^b CD₂Cl₂ (**31**), C₆D₆ (**31'**)

Tabla 2.34. Datos espectroscópicos de IR (cm⁻¹) y R.M.N de ³¹P{¹H} y ¹H (ppm) más significativos de las especies de tipo **31**.

Los datos espectroscópicos de las especies de tipo **31** (Tabla 2.34) están en consonancia con la estructura en estado sólido determinada para el derivado **31'**,

¹⁰¹ Allen, F.H.; Kennard, O.; Watson, D.G.; Brammer, L.; Orpen, A.G.; Taylor, R.J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.

¹⁰² Weast, R.C. "Handbook of Chemistry And Physics". Ed.: Weast, R.C.; CRC. Boca Raton. **1978**, F216.

¹⁰³ Zhang, R.; Li, C.; Wang Q.; Chunlin, M. *Struct. Chem.* **2010**, 21, 745.

aunque de nuevo indican la presencia de un proceso dinámico en el complejo derivado del CS₂. Como se aprecia en la tabla, los espectros de I.R. de las dos especies, en la zona de tensión CO, presentan dos bandas cuya intensidad relativa confirma la disposición *transoide* de los ligandos carbonilo.³⁵ Además, la posición de las mismas es similar, lo que confirma la analogía que ambos complejos presentan en el entorno inmediato de coordinación alrededor del átomo de Mo(1). Por otro lado, en el espectro en estado sólido de la especie **31'**, se observa claramente a 1538 cm⁻¹ la banda correspondiente a la tensión C=N, acorde con la distancia encontrada en la determinación difractiva.

Los espectros de R.M.N. de ³¹P{¹H} de ambas especies son similares y no se observa acoplamiento (³J_{PP}) entre los átomos de fósforo de los dos ligandos fósforo dadores. Ello es consecuencia de un ángulo de torsión de 89° y confirma su analogía estructural,¹⁰⁴ además el desplazamiento químico, δ_p, del ligando puente, en ambas especies es adecuado para un P(V). En lo que se refiere a los espectros de R.M.N. de ¹H, la especie **31'** muestra cuatro resonancias independientes para el grupo C₅H₄, de acuerdo con la estructura en estado sólido de la molécula, desprovista de cualquier elemento de simetría. Por el contrario, el espectro de la especie **31** (Figura 2.61) a temperatura ambiente muestra sólo dos resonancias a 5.22 y 4.78 ppm, correspondiendo cada una de ellas a 2 protones. En consonancia con esto, en el espectro de R.M.N. de ¹³C{¹H} se observan dos dobletes a 90.3 (J_{PC} = 10 Hz) y 84.1 (J_{PC} = 9 Hz) ppm para las señales del grupo C₅H₄, y un doblete a 233.1 ppm, con una J_{PC} = 27 Hz, para los dos ligandos CO. Todo esto es indicativo de la presencia en disolución de un proceso dinámico rápido como el que se propone en la Figura 2.62. Como se puede observar, un intercambio en el que los dos átomos de O del ligando puente alternan su disposición terminal con la unión al fragmento dicarbonilo, establece las equivalencias observadas. La barrera cinética de dicho proceso sería muy baja, puesto que las resonancias del grupo C₅H₄ no experimentaron cambios significativos al reducir la temperatura de la disolución hasta 203 K.

¹⁰⁴ Jameson, C.J. “³¹P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis”. Ed. by Verkade J.G. and Quin, L.D. VCH, Florida (USA) **1987**, Cap 16.

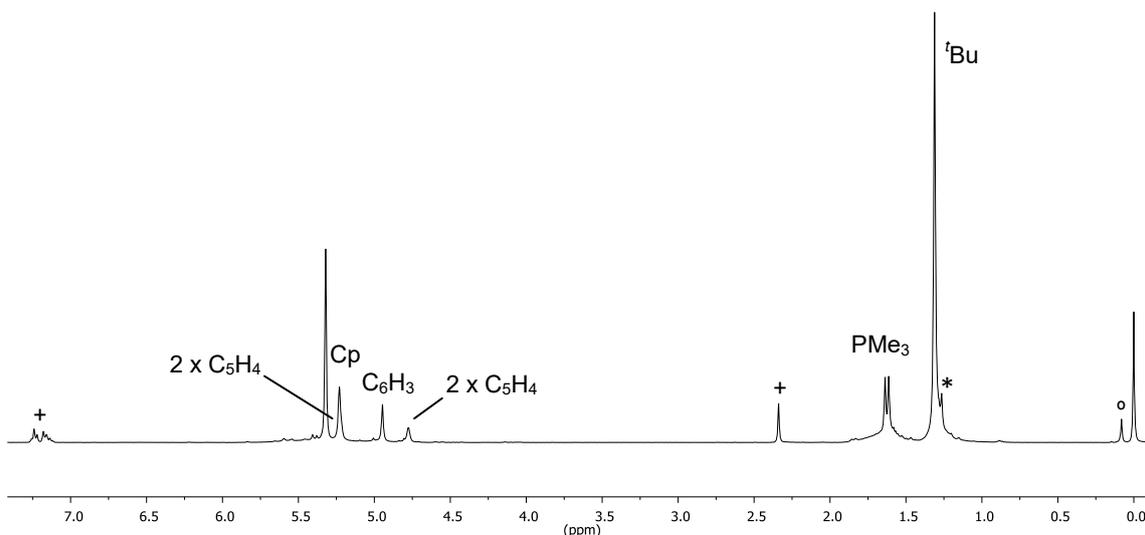


Figura 2.61. Espectro de R.M.N. de ^1H de la especie **31** en CD_2Cl_2 con trazas de tolueno ($^+$), HMes^* libre (*) y grasa ($^\circ$).

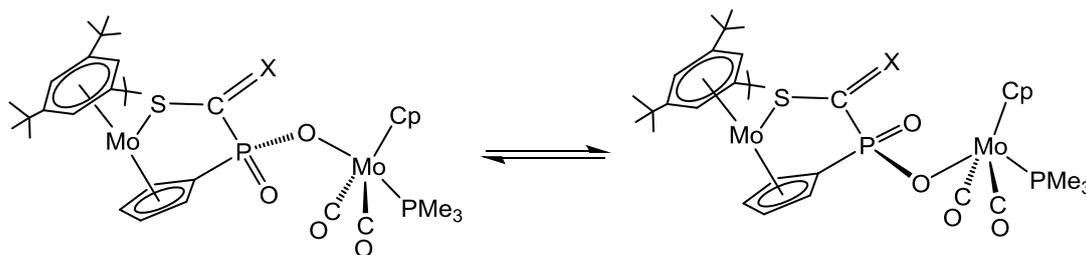


Figura 2.62. Representación simplificada del proceso dinámico propuesto para el complejo **31** en disolución.

2.5.2.3.2. Caracterización estructural de los derivados **32** y **33**.

La elevada sensibilidad al aire del compuesto **32** impidió el crecimiento de cristales adecuados para un estudio de difracción de rayos X, sin embargo la estructura en estado sólido de la especie metilada **33-BPh₄** se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.63 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura molecular y la Tabla 2.35 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos del compuesto.

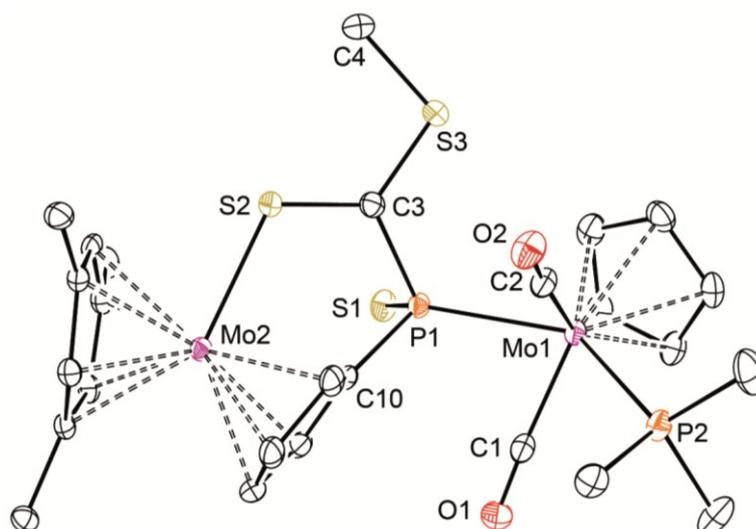


Figura 2.63. Estructura en estado sólido del catión **33-BPh₄** (para mayor claridad, se omiten todos los H y los grupos Me de los anillos).

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-C(1)	1.979(3)	P(1)-Mo(1)-P(2)	133.01(2)
Mo(1)-C(2)	1.976(3)	C(1)-Mo(1)-C(2)	109.0(1)
Mo(1)-P(1)	2.4797(7)	C(1)-Mo(1)-P(1)	75.2(1)
Mo(1)-P(2)	2.4740(7)	C(2)-Mo(1)-P(1)	80.0(1)
Mo(2)-S(2)	2.4547(7)	S(1)-P(1)-Mo(1)	116.5(4)
P(1)-C(3)	1.842(3)	S(1)-P(1)-C(10)	108.8(1)
P(1)-S(1)	1.987(1)	S(1)-P(1)-C(3)	104.5(1)
P(1)-C(10)	1.821(3)	P(1)-C(3)-S(2)	119.5(2)
S(2)-C(3)	1.646(3)	P(1)-C(3)-S(3)	116.6(2)
S(3)-C(3)	1.723(3)	P(1)-C(3)-S(2)	123.8(2)
S(3)-C(4)	1.794(3)	C(3)-S(3)-C(4)	102.6(1)

Tabla 2.35. Distancias y ángulos más significativos de la especie **33-BPh₄**.

Si se compara con el precursor **30**, el catión **33** es el resultado de la adición de un átomo de azufre al P del ligando puente [P(1)-S(1)= 1.987(1) Å] y un grupo metilo al átomo de S no coordinado del grupo CS₂ [S(3)-C(4)= 1.794(3) Å]. En la transformación el ligando puente mantiene su modo de coordinación a los fragmentos metálicos, aunque las distancias Mo(2)-S(2) y Mo(1)-P(1) en la especie **33-BPh₄**, de 2.4547(7) y 2.4797(7) Å respectivamente, son ligeramente más cortas. Por otro lado, el átomo C(3) mantiene el entorno plano, pero la interacción π en el grupo CS₂ está más localizada en el enlace C(3)-S(2), ya que la longitud correspondiente de 1.646(3) Å se aproxima a la longitud de referencia de un enlace doble (1.62 Å), mientras que la longitud C(3)-S(3) de 1.723(3) Å se aproxima más a la longitud esperada para un enlace sencillo (1.78 Å).⁹⁰ Se han caracterizado muy pocos complejos con ligandos (S)PR₂, y sólo dos de ellos poseen metales del grupo 6.¹⁰⁵ Al igual que en la especie **33-BPh₄**, estos compuestos también muestran distancias P-S cortas (1.97-2.03 Å), muy por debajo de la longitud de referencia para un enlace sencillo entre dichos átomos (2.12 Å),⁸⁹ lo cual es consistente con la multiplicidad de dichos enlaces.

Los datos espectroscópicos en disolución para los compuestos de tipo **32** son comparables a los observados para los derivados metilados de tipo **33** (Tabla 2.36), y están en consonancia con la estructura en estado sólido determinada para el derivado **33-BPh₄**. Como se aprecia en la tabla, los espectros de I.R. de las especies, en la zona de tensión CO, presentan dos bandas cuya intensidad relativa confirma la retención de la disposición *transoide* de los ligandos carbonilo.³⁵ Aunque la metilación no produce cambios en los espectros de R.M.N. de ³¹P, sí provoca un desplazamiento de aproximadamente 12 cm⁻¹ más alto, en la posición de las bandas de tensión CO del fragmento dicarbonilo. Si se comparan con las bandas del compuesto precursor **30** [I.R.(tolueno): 1929 (m), 1850 (mf) cm⁻¹], las correspondientes a los complejos de tipo **33** aparecen unos 30 cm⁻¹ más altas,

¹⁰⁵ a) Huy, N.H.T.; Donnadiou, B.; Bertrand, G.; Mathey, F. *Organometallics* **2010**, *29*, 1302. b) Lidner, E.; Kneissle, W.; Fawzi, R.; Steimann, M.; Mayer, H.A.; Gierling, K. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 973.

como consecuencia de la disminución de la capacidad dadora del átomo de fósforo del ligando puente.

Especie	$\nu_{\text{CO}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{P}}[J_{\text{PP}}(\text{Hz})]^{\text{b}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{b}}$
32	1949 (d) 1868 (mf)	μ -PSRR': 102.0 [sa] PMe ₃ : 22.2 [24]	C ₅ H ₄ : 6.22, 5.56, 4.43, 4.05 HMes*: 4.84 (C ₆ H ₃), 1.28 (^t Bu)
32'	1947 (d) 1866 (mf)	μ -PSRR': 83.8 [24] PMe ₃ : 22.2 [24]	C ₅ H ₄ : 6.17, 5.63, 4.64, 4.42 HMes*: 4.88 (C ₆ H ₃), 1.23 (^t Bu)
33- BAr'₄	1961 (m) 1881 (mf)	μ -PSRR': 107.4 [24] PMe ₃ : 19.5 [24]	C ₅ H ₄ : 6.39, 5.54, 4.38, 4.30 HMes*: 5.19 (C ₆ H ₃), 1.29 (^t Bu) SMe: 2.73
33- BPh₄	1960 (m) 1881 (mf)	μ -PSRR': 107.5 [24] PMe ₃ : 19.6 [24]	C ₅ H ₄ : 6.37, 5.50, 4.37, 4.28 HMes*: 5.18 (C ₆ H ₃), 1.30 (^t Bu) SMe: 2.71

^a CH₂Cl₂; ^b CD₂Cl₂

Tabla 2.36. Datos espectroscópicos de IR (cm⁻¹) y R.M.N de ³¹P{¹H} y ¹H (ppm) más significativos de las especies **32** y **33**.

En los espectros de R.M.N de ³¹P{¹H} el ligando puente aparece significativamente desapantallado ($\delta_{\text{P}} \approx 100$ ppm), un efecto atribuido a la presencia del enlace P=S, mientras que la $J_{\text{PP}} = 24$ Hz es consistente con la retención del enlace P(1)-Mo(1). Los espectros de R.M.N de ¹H muestran las señales esperadas, las correspondientes al grupo C₅H₄ aparecen como cuatro multipletes diferentes (Figura 2.64), lo que parece indicar que, en estas especies, no existen procesos dinámicos similares a los que presentan los compuestos **30** y **31**.

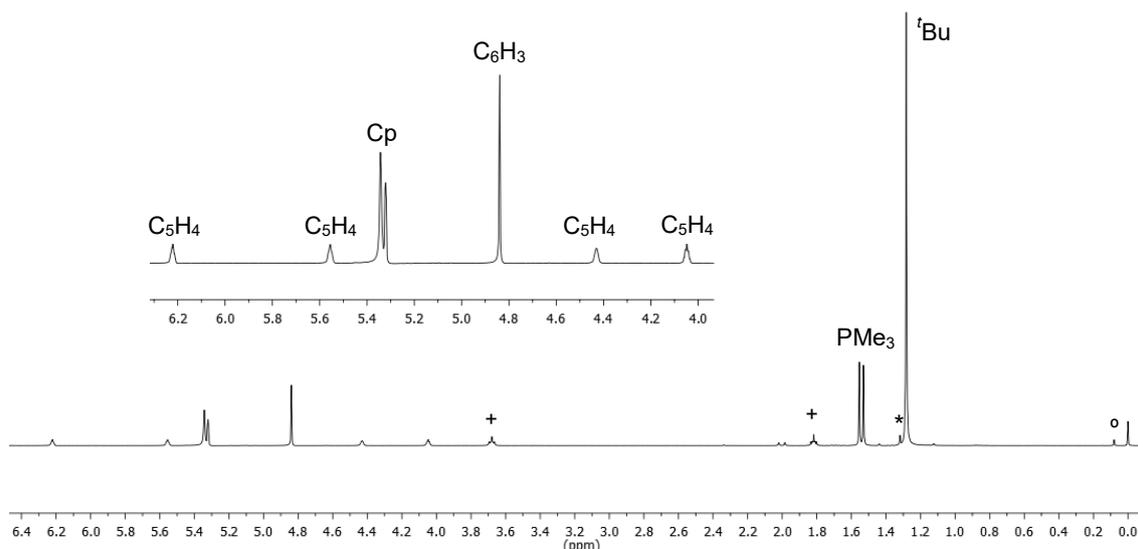


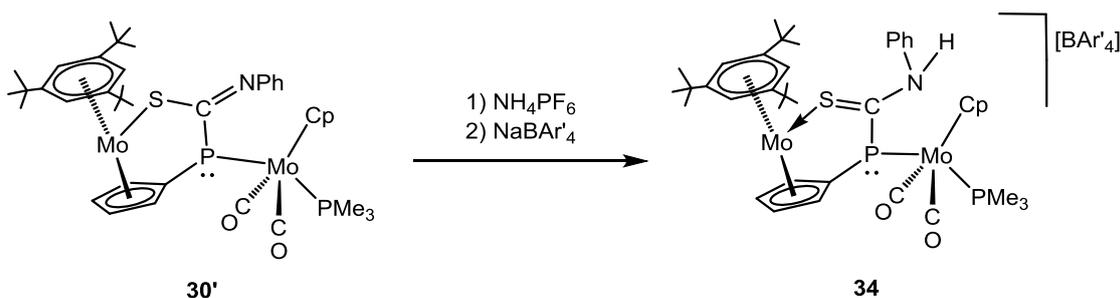
Figura 2.64. Espectro de R.M.N. de ^1H de la especie **32** en CD_2Cl_2 con trazas de THF^+ , HMeS^* libre (*) y grasa ($^\circ$).

La pérdida de la fuerte deslocalización π en el esqueleto S-C-S se refleja en la posición de la resonancia el grupo CS_2 en los espectros de R.M.N de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Mientras que en el precursor **30** ($\delta_{\text{C}} = 279.3$ ppm), y en el derivado neutro **32** ($\delta_{\text{C}} = 268.4$ ppm), la resonancia aparece muy desapantallada, en el registro del complejo **33-BAr'₄**, se muestra a un desplazamiento de 233 ppm, significativamente más bajo, en coherencia con una disminución de la interacción π en el esqueleto S-C-S.

2.5.2.4. Reacciones de protonación de las especies de tipo **30**.

El aducto con CS_2 (**30**) reacciona instantáneamente con un ácido fuerte como $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, pero los productos que se forman son muy inestables y no ha sido posible aislarlos y caracterizarlos. Sin embargo, el derivado con SCNPh (**30'**) reacciona con un ácido débil, $(\text{NH}_4)\text{PF}_6$, en tolueno a temperatura ambiente, para dar un complejo de tipo fosfanilitioformamida que, tras el correspondiente intercambio aniónico, se aísla como $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}}, \eta^5\text{-SC(NHPh)PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMeS}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**34**) (Esquema 2.35).⁹⁴ Este producto también se genera en pequeñas cantidades cuando se agita una disolución de **30'** en

diclorometano en presencia de Na[BAr'₄], debido a la reacción con trazas de agua presentes en el medio. La formación del compuesto **34** es consistente con el resultado de los cálculos DFT, discutido en la Sección 2.5.2.1., que predice que la especie **30** experimenta un ataque electrofílico específicamente en el átomo de nitrógeno en procesos que transcurren bajo un control de carga.



Esquema 2.35. Reacción de protonación del complejo **30'**.

Los datos espectroscópicos del compuesto **34** en disolución están en buen acuerdo con la estructura propuesta en el Esquema 2.35. En el espectro de I.R. las bandas de tensión C-O tienen la intensidad relativa esperada para un fragmento *trans* dicarbonílico [I.R.(CH₂Cl₂): 1944 (m), 1871 (mf) cm⁻¹],³⁵ y aparecen unos 24 cm⁻¹ más altas que las de su precursor neutro, como corresponde a su naturaleza catiónica. La señal del ligando puente en el espectro de R.M.N. de ³¹P{¹H} también experimenta un aumento en el desplazamiento de unos 50 ppm, además en el espectro de R.M.N. de ³¹P acoplado con ¹H no muestra acoplamiento H-P, lo que descarta la protonación en el átomo de P.

El espectro de R.M.N. de ¹³C{¹H} (Figura 2.65) a temperatura ambiente muestra una única resonancia para los dos ligandos carbonilo, un doblete de dobletes a $\delta_C = 231.5$ ppm, $J_{CP} = 28$ y 8 Hz, y sólo dos señales para los cuatro carbonos (CH) del grupo C₅H₄ ($\delta_C = 91.9$ y 83.7 ppm). Además en el espectro de R.M.N. de ¹H (Figura 2.66), este grupo aparece como una única señal a 4,86 ppm que integra para cuatro protones y que en el espectro bidimensional HSQC se correlaciona con las dos resonancias observadas en el espectro de ¹³C. Todo ello

sugiere la existencia de un proceso dinámico en disolución, que como en otros complejos, se debe a la inversión piramidal en el átomo de fósforo.

En el registro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ también se observa la resonancia del átomo de C del grupo SCNPh, que aparece como un doblete a 225.9 ppm con una J_{CP} de 51 Hz, lo que sugiere que se mantiene el entorno plano alrededor de ese átomo y solapamiento π en la cadena S-C-N. Así, en el complejo de $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}}\text{-PPh}_2\text{C}(\text{NHMe})\text{S}\}]$,¹⁰⁶ el único estructuralmente caracterizado con un ligando fosfaniltioformamida en coordinación $\mu\text{-P:S}$, las longitudes C-S (1.680 Å) y C-N (1.31 Å) tienen valores intermedios entre lo esperado para enlaces dobles y sencillos entre estos átomos,^{89,90} indicando una deslocalización parcial del enlace π sobre el esqueleto S-C-N del ligando puente.

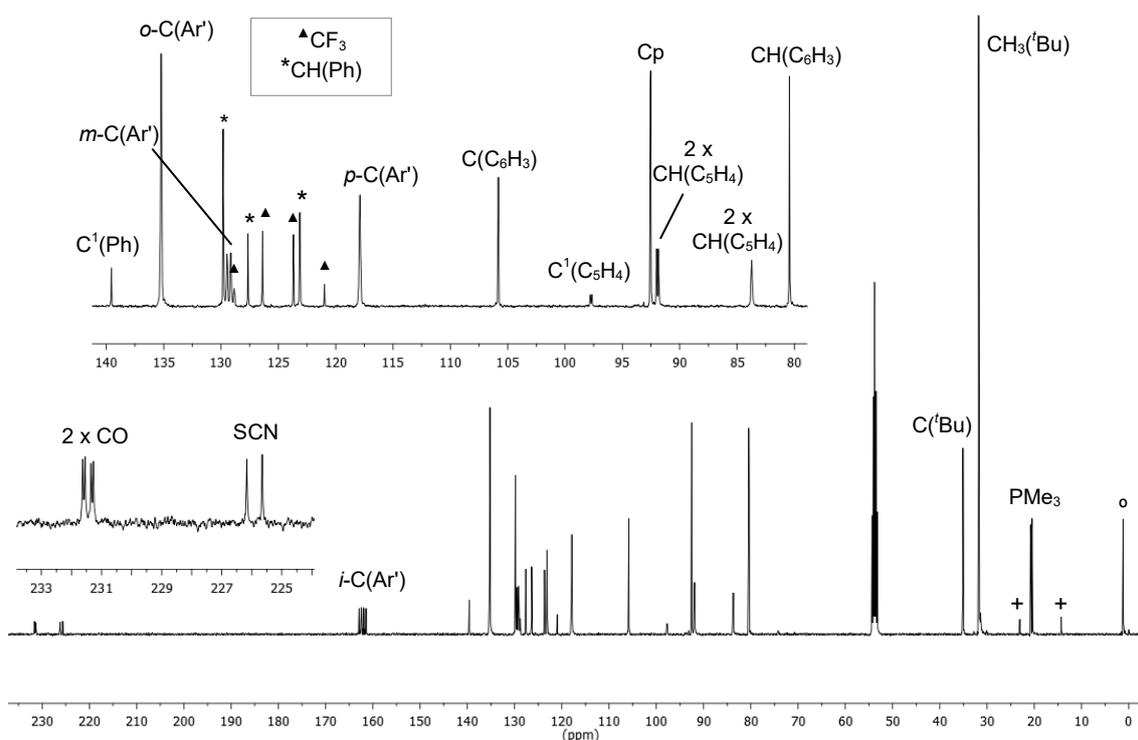


Figura 2.65. Espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **34** en CD_2Cl_2 con trazas de hexano (+) y grasa (°).

¹⁰⁶ Crespo, O.; Fernandez, E.J.; Jones, P.G.; Laguna, A.; Lopez-de-Luzuriaga, J.M.; Monge, M.; Olmos, M.E.; Perez, J. *Dalton Trans.* **2003**, 1076.

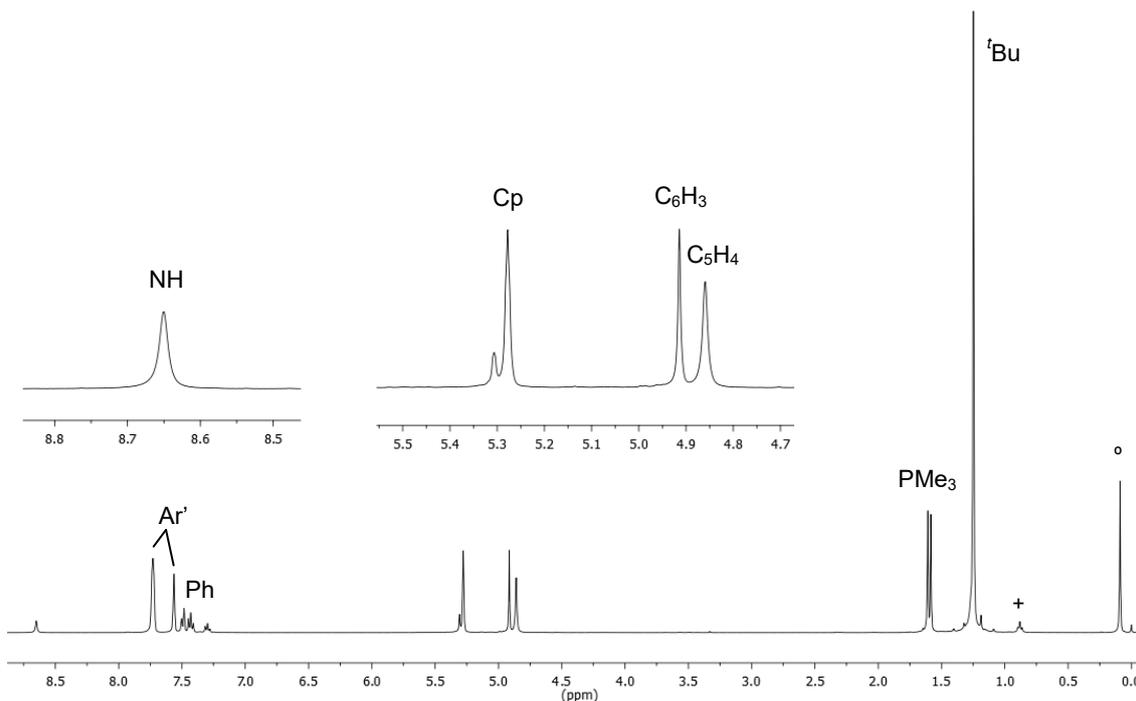
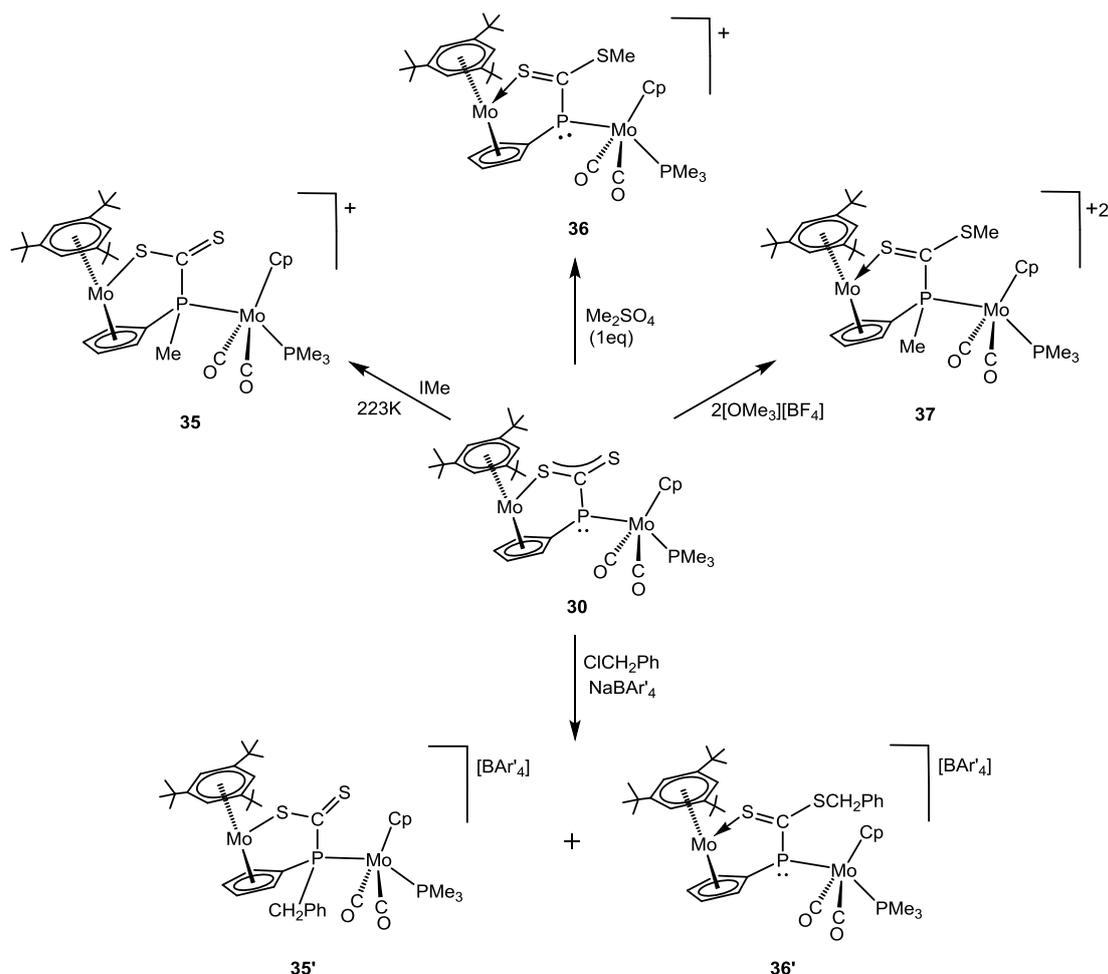


Figura 2.66. Espectro de R.M.N. de ^1H del complejo **34** en CD_2Cl_2 con trazas de hexano (+) y grasa (°).

2.5.2.5. Reacciones de alquilación de la especie **30**.

Como muestra el esquema siguiente, la especie **30** reacciona con diferentes agentes alquilantes como: IMe , Me_2SO_4 y $[\text{OMe}_3][\text{BF}_4]$ para generar diferentes productos catiónicos, fruto de la metilación en el átomo de fósforo (**35**), de la metilación en el átomo de azufre terminal (**36**) o de la doble metilación (**37**), respectivamente.⁹⁴ Sin embargo, la reacción de la especie **30** con ClCH_2Ph requiere la presencia de la sal $\text{Na}[\text{BAr}'_4]$ en el medio de reacción para favorecer la activación del enlace Cl-C y la formación de los compuestos **35'** y **36'** (Esquema 2.36).



Esquema 2.36. Reacciones de la especie **30** con diferentes agentes alquilantes.

2.5.2.5.1. Caracterización estructural de los complejos de tipo **35**.

El complejo **30** puede experimentar la metilación en el átomo de fósforo o en el átomo de azufre terminal del ligando puente, dependiendo del reactivo utilizado. La metilación en el átomo de fósforo tiene lugar preferentemente cuando se usa un reactivo blando como I Me . Esta reacción tiene lugar rápidamente a temperatura ambiente para generar, después de los intercambios de aniones pertinentes, los derivados $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(S)P(Me)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAR}'_4]$ (**35-BAR'**₄) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(S)P(Me)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BPh}_4]$ (**35-BPh**₄) en rendimientos cercanos al 60%. Inevitablemente también se generan pequeñas cantidades de los correspondientes derivados de tipo **36** (aproximadamente un 20%). En la

reacción con ClCH₂Ph se obtiene una mezcla en proporción (6:1) de los complejos

$$[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(S)P(CH}_2\text{Ph)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4] \quad (35')$$

y

$$[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(SCH}_2\text{Ph)PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4] \quad (36')$$

que se pueden separar por cromatografía.

La estructura en estado sólido de la especie metilada **35-BPh₄** se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.67 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura molecular y la Tabla 2.37 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos del compuesto.

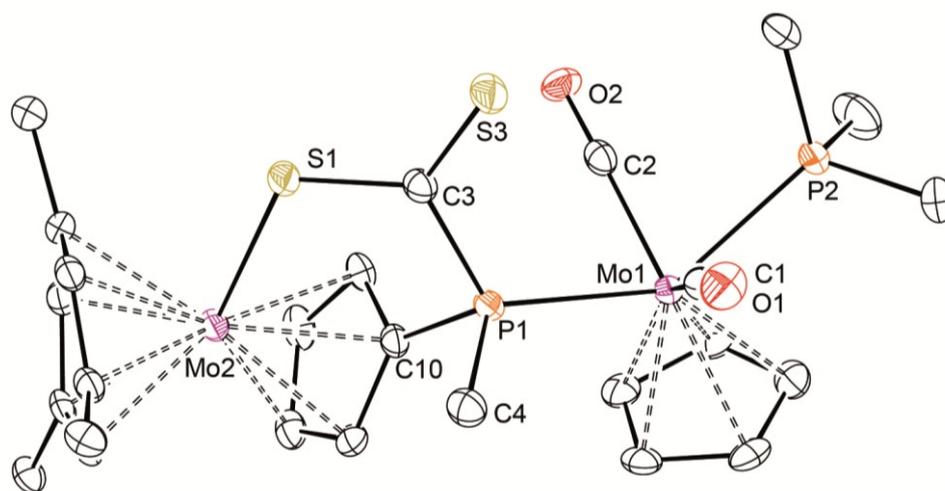


Figura 2.67. Estructura en estado sólido del catión **35-BPh₄** (para mayor claridad, se omiten todos los H y los grupos Me de los anillos).

El catión **35-BPh₄** es fruto de la adición de un Me⁺ al átomo de fósforo de la especie precursora **30**. A diferencia de **30**, donde el enlace π de la cadena principal S-C-S se encuentra completamente deslocalizado, en el complejo **35-BPh₄** parece estar parcialmente localizado, aunque la longitud S(2)-C(3) de 1,641(3) Å se acerca a la longitud de referencia para un enlace doble (1,62 Å), la longitud S(1)-C(3) de 1.706(3) Å sigue estando lejos de la longitud característica de un enlace sencillo (1.78 Å).^{89,90}

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-C(1)	1.992(4)	P(1)-Mo(1)-P(2)	133.59(3)
Mo(1)-C(2)	1.974(3)	C(1)-Mo(1)-C(2)	108.7(1)
Mo(1)-P(1)	2.4426(7)	C(1)-Mo(1)-P(1)	77.0(1)
Mo(1)-P(2)	2.4708(8)	C(2)-Mo(1)-P(1)	77.5(1)
Mo(2)-S(1)	2.5260(8)	Mo(1)-P(1)-C(3)	120.4(1)
P(1)-C(3)	1.842(3)	Mo(1)-P(1)-C(4)	117.4(1)
P(1)-C(4)	1.822(3)	Mo(1)-P(1)-C(10)	111.8(1)
P(1)-C(10)	1.800(3)	P(1)-C(3)-S(1)	115.0(2)
S(1)-C(3)	1.706(3)	P(1)-C(3)-S(2)	120.9(2)
S(2)-C(3)	1.641(3)	S(1)-C(3)-S(2)	124.0(2)

Tabla 2.37. Distancias y ángulos más significativos de la especie **35-BPh₄**.

El ligando puente puede compararse a un ligando de tipo fosfanilditioformiato ($RR'PCS_2^-$), accesible a través de reacciones de inserción de moléculas de CS_2 en los enlaces M-P de complejos mononucleares con ligandos fosfuro piramidales.^{79,80,85} Sin embargo, el número de especies binucleares con este tipo de ligando es muy limitado, sólo podemos citar el anión $[W_2\{\mu-\kappa^1_P:\kappa^1_S-P(CF_3)_2C(S)S\}(CO)_{10}]$,¹⁰⁷ donde las longitudes W-P y W-S de aproximadamente 2.52 y 2.47 Å son muy similares a las longitudes correspondientes en **35-BPh₄**, aunque en este caso la interacción π en el esqueleto S-C-S parece estar completamente deslocalizada dado que ambas longitudes C-S son cercanas a 1.67 Å.

¹⁰⁷ Hoge, B.; Thösen, C.; Herrmann, T.; Panne, P.; Pantenburg, I. *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 831.

Los datos espectroscópicos de los compuestos de tipo **35** en disolución (Tabla 2.38), son consistentes con la estructura determinada en estado sólido.

Especie	$\nu_{\text{CO}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{P}}[J_{\text{PP}}(\text{Hz})]^{\text{b}}$	$\delta_{\text{H}}[J_{\text{HP}}(\text{Hz})]^{\text{b}}$
35-BAr'₄	1971 (m) 1892 (mf)	μ -RR'PCS ₂ : 76.4 [20] PMe ₃ : 18.6 [20]	C ₅ H ₄ : 5.64, 5.60, 4.50, 4.35 HMes*: 5.01 (C ₆ H ₃), 1.29 (^t Bu) μ -PMe: 2.01 [9]
35-BPh₄	1973 (m) 1894 (mf)	μ -RR'PCS ₂ : 77.0 [20] PMe ₃ : 18.6 [20]	C ₅ H ₄ : 5.60, 5.56, 4.47, 4.31 HMes*: 4.99 (C ₆ H ₃), 1.29 (^t Bu) μ -PMe: 1.96 [9]
35'	1967 (m) 1884 (mf)	μ -RR'PCS ₂ : 108.2 [24] PMe ₃ : 19.6 [24]	C ₅ H ₄ : 6.38, 5.54, 4.38, 4.30 HMes*: 5.16 (C ₆ H ₃), 1.26 (^t Bu) μ -PCH ₂ : 4.44 [Sist. ABX]

^a CH₂Cl₂; ^b CD₂Cl₂

Tabla 2.38. Datos espectroscópicos de IR (cm⁻¹) y R.M.N de ³¹P{¹H} y ¹H (ppm) más significativos de las especies de tipo **35**.

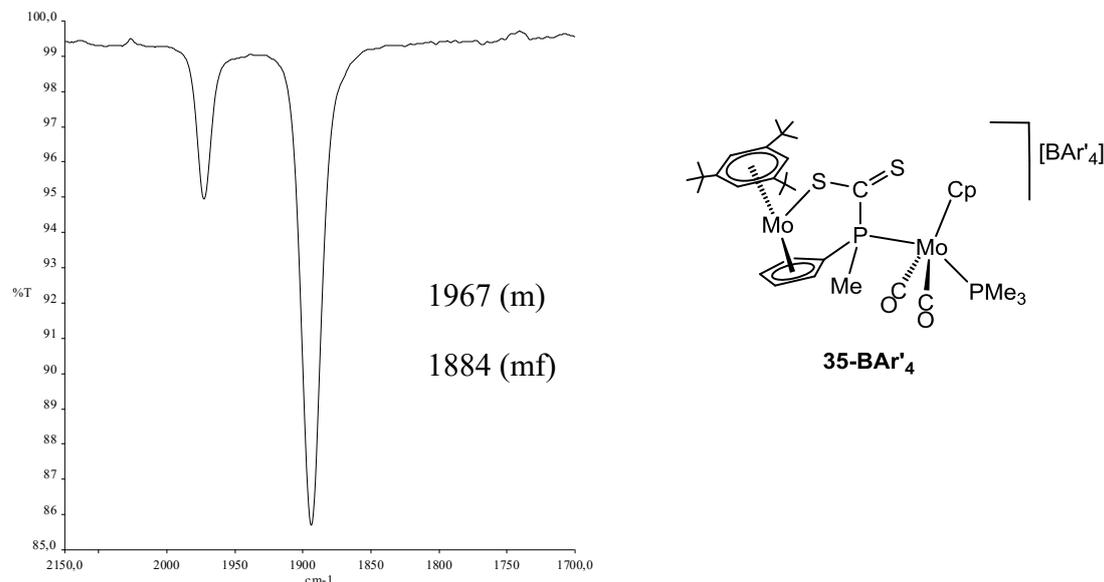


Figura 2.68. Espectro I.R de la zona de tensión CO del compuesto **35-BAr'₄** en CH₂Cl₂.

Los espectros de I.R. muestran dos bandas de tensión C-O con el mismo patrón que su precursor neutro **30**, pero desplazadas unos 40-50 cm^{-1} hacia frecuencias más altas (Figura 2.68), lo que indica una fuerte reducción de la densidad electrónica en el fragmento dicarbonilo. Este efecto es superior al observado en las reacciones con oxígeno o azufre.

En los registros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ la resonancia del ligando puente se muestran a valores de δ_{p} adecuados, y las constantes de acoplamiento ($J_{\text{PP}} = 20$ y 24 Hz) son coherentes con la disposición *trans* de los dos átomos de fósforo unidos al átomo de molibdeno. En los espectros de R.M.N. de ^1H destacan las señales de los grupos Me a un desplazamiento $\delta_{\text{H}} \approx 2$ ppm y con una constante de acoplamiento con el fósforo de 9 Hz, lo que confirma la unión directa de este grupo al P. Finalmente, en los espectros de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **35-BAr'₄** (Figura 2.69), el grupo CS_2 aparece como un doblete a un desplazamiento de 254.0 ppm ($J_{\text{CP}} = 12$ Hz), similar a la resonancia correspondiente del precursor neutro **30**, y que estaría relacionado con la presencia del enlace π en la cadena S-C-S.

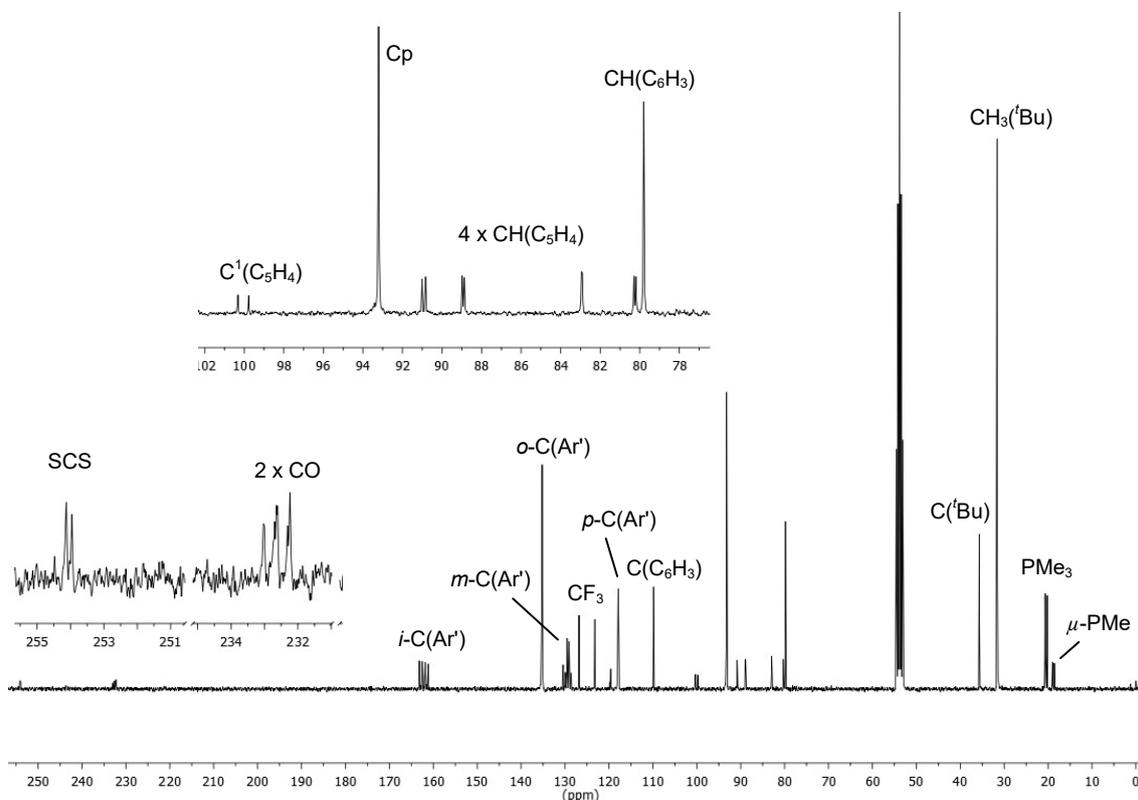
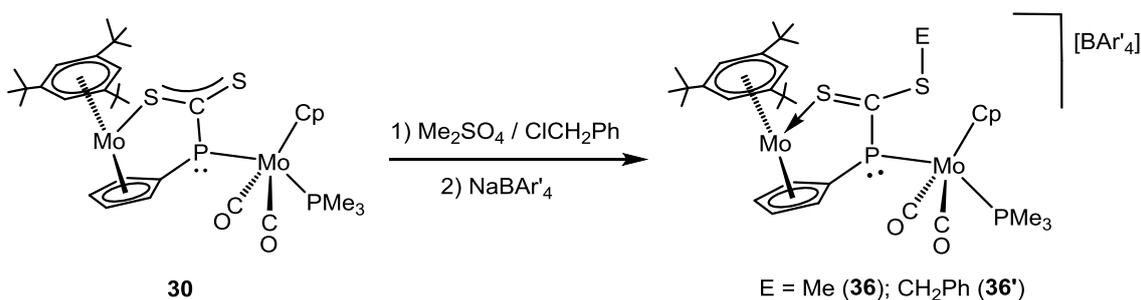


Figura 2.69. Espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la especie **35-BAr'₄** en CD_2Cl_2 .

2.5.2.5.2. Caracterización estructural de los complejos de tipo 36.

La reacción de **30** con un agente metilante más duro como el Me_2SO_4 genera exclusivamente el derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{S},\eta^5\text{-SC(SMe)PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**36-BAr}'_4**), producto de la metilación en el átomo de azufre. En la reacción con ClCH_2Ph se forma minoritariamente el complejo isoestructural $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{S},\eta^5\text{-SC(SCH}_2\text{Ph)PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**36'**).



Esquema 2.37.

Los datos espectroscópicos en disolución de los complejos de tipo **36** están en concordancia con la estructura propuesta en el esquema anterior (Tabla 2.39).

Especie	ν_{CO} ^a	$\delta_{\text{P}}[J_{\text{PP}}(\text{Hz})]$ ^b	$\delta_{\text{H}}[J_{\text{HP}}(\text{Hz})]$ ^b
36-BAr}'_4	1947 (m) 1873 (mf)	$\mu\text{-PRR}'$: 64.6 [13] PMe ₃ : 20.4 [13]	C ₅ H ₄ : 4.85 (2H), 4.70 (2H) HMes*: 5.05 (C ₆ H ₃), 1.26 (^t Bu) SMe: 2.76 [1]
36'	1947 (m) 1875 (mf)	$\mu\text{-PRR}'$: 67.8 [13] PMe ₃ : 20.3 [13]	C ₅ H ₄ : 4.85 (2H), 4.68 (2H) HMes*: 5.02 (C ₆ H ₃), 1.23 (^t Bu) SCH ₂ Ph: 4.55 [3]

^a CH₂Cl₂; ^b CD₂Cl₂

Tabla 2.39. Datos espectroscópicos de IR (cm⁻¹) y R.M.N de ³¹P{¹H} y ¹H (ppm) más significativos de las especies de tipo **36**.

Los espectros de I.R. de estos compuestos muestran dos bandas de tensión C-O con el patrón característico de un fragmento $M(\text{CO})_2$ en disposición *transoide*, pero a frecuencias más bajas que las de sus isómeros de tipo **35**, indicando así que la posición de la metilación no afecta en igual medida a la densidad electrónica del átomo metálico del fragmento dicarbonilo.

La resonancia correspondiente al grupo metilo en el espectro de R.M.N. de ^1H del complejo **36-BAr'**₄ confirma su unión al átomo de S, ya que aparece más desapantallada y con una J_{HP} muy pequeña, a diferencia de la resonancia correspondiente en el isómero del complejo **35-BAr'**₄ ($\delta_{\text{H}} = 2.10$ ppm, $J_{\text{HP}} = 9$ Hz). De forma similar, en el espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ aparece como un singulete a un desplazamiento de 21.7 ppm. La resonancia del grupo CS_2 aparece como un doblete a un desplazamiento de 243.4 ppm, $J_{\text{CP}} = 51$ Hz, lo que sugiere una fuerte interacción P-C.

Finalmente, dado que las estructuras de los complejos de tipo **36** están desprovistas de cualquier elemento de simetría, estos complejos deberían dar lugar a resonancias independientes para todos los grupos CH del grupo C_5H_4 y los ligandos carbonilo. Sin embargo, al igual que en el compuesto precursor **30**, los espectros de R.M.N. de ^1H (Figura 2.70) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 2.71) a temperatura ambiente muestran una resonancia para ambos carbonilos y dos resonancias para los cuatro grupos CH, como consecuencia de una rápida inversión piramidal en el átomo de P.

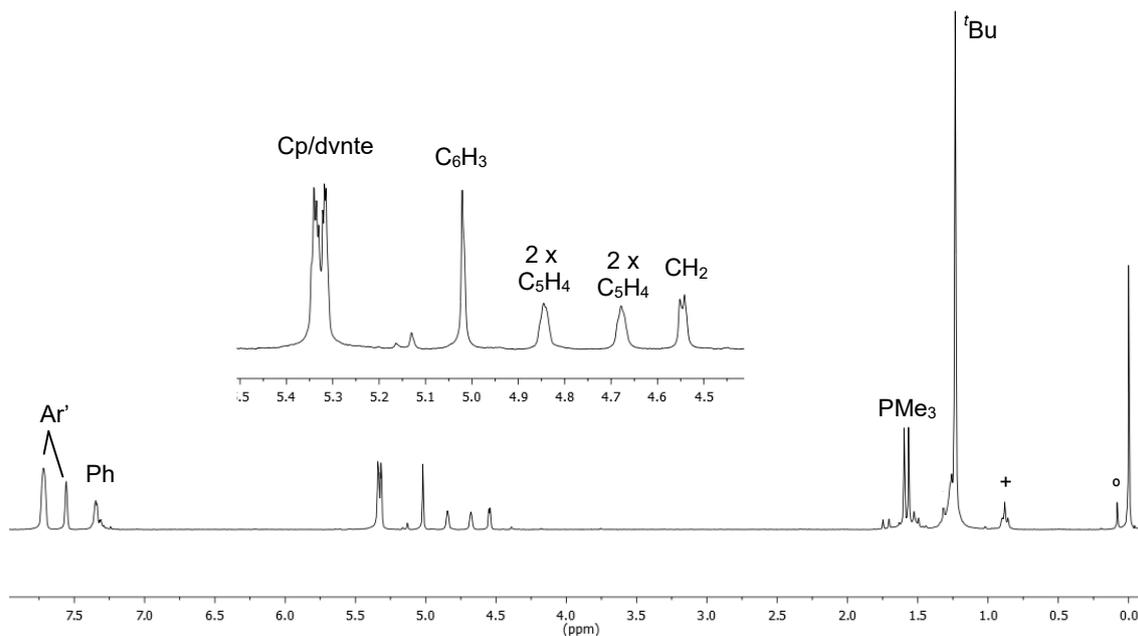


Figura 2.70. Espectro de R.M.N. de ^1H de la especie **36'** en CD_2Cl_2 con trazas de grasa ($^\circ$) y hexano (+).

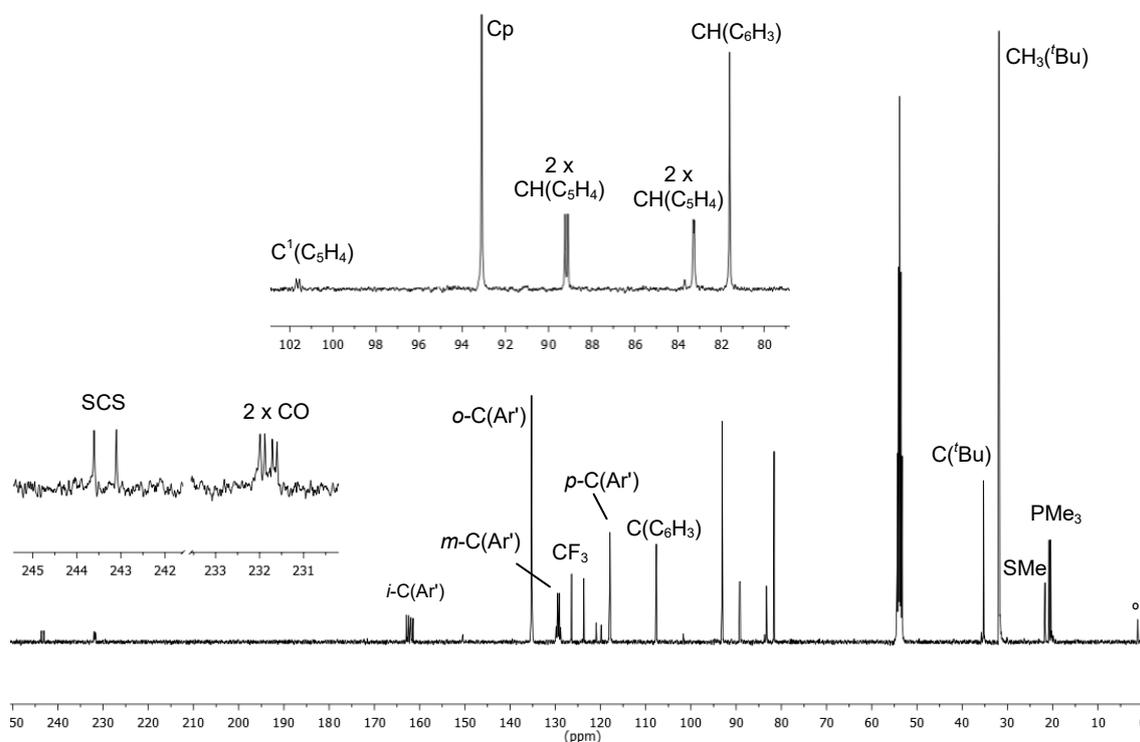
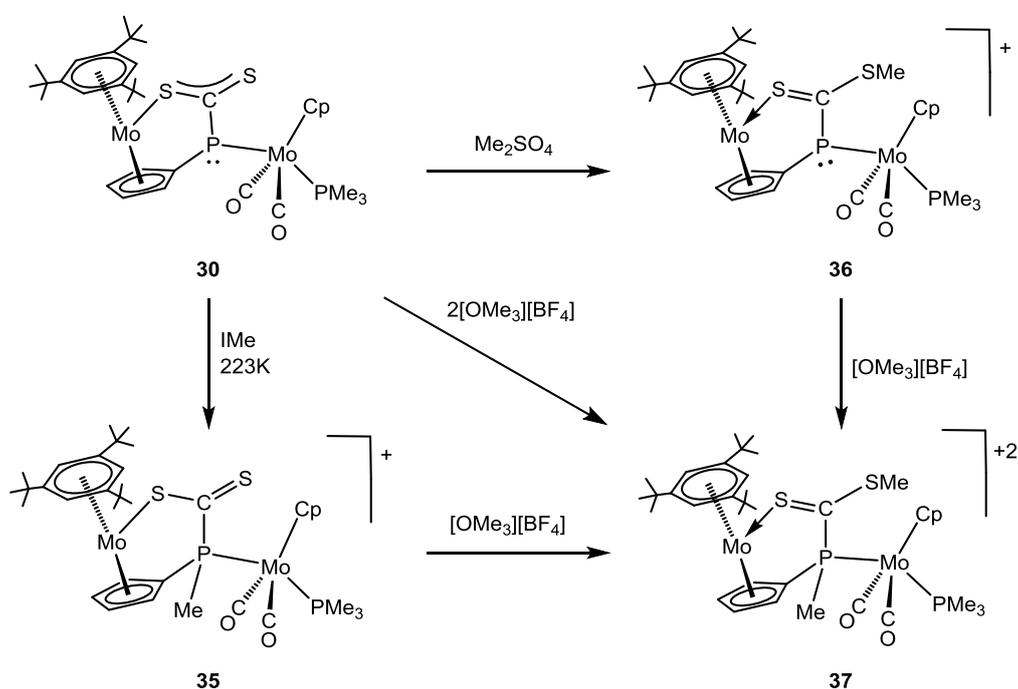


Figura 2.71. Espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la especie **36-BAr'4** en CD_2Cl_2 con trazas de grasa ($^\circ$).

2.5.2.5.3. Caracterización estructural del complejo 37.

La reacción de **30** con dos equivalentes de la sal de oxonio, $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$, dio lugar a la metilación tanto en el átomo de S como el de P, generando tras el intercambio aniónico, el complejo dicatiónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P};\kappa^1\text{S},\eta^5\text{-SC}(\text{SMe})\text{P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]([\text{BAr}'_4]_2)$ (**37**) con un rendimiento del 80%. Como era de esperar, el compuesto **37** también se obtiene cuando se hacen reaccionar los complejos **35** o **36** con la sal de oxonio anterior.



Esquema 2.38. Formación del catión **37**.

La estructura en estado sólido de la especie dicatiónica **37** se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.72 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura molecular y la Tabla 2.40 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos del compuesto.

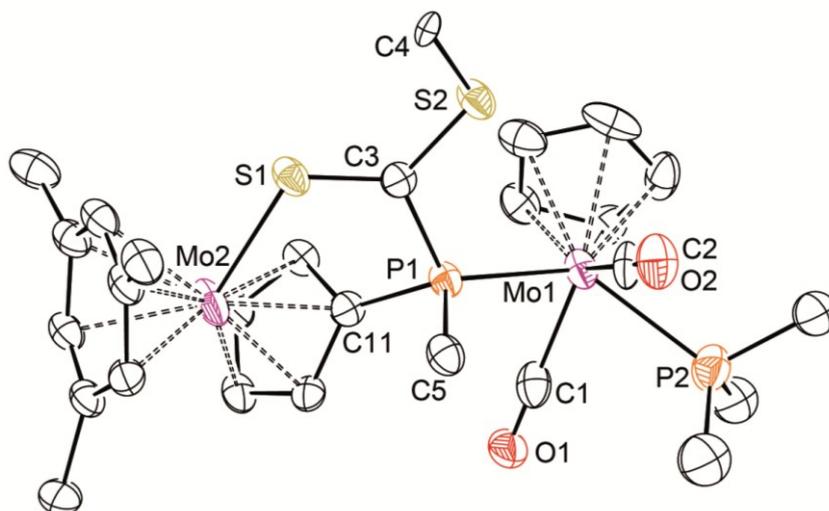


Figura 2.72. Estructura en estado sólido del catión **37** (para mayor claridad, se omiten todos los H y los grupos Me de los anillos).

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-C(1)	1.98(2)	P(1)-Mo(1)-P(2)	128.5(3)
Mo(1)-C(2)	2.00(2)	C(1)-Mo(1)-C(2)	110.8(6)
Mo(1)-P(1)	2.446(3)	C(1)-Mo(1)-P(1)	76.0(4)
Mo(1)-P(2)	2.47(1)	C(2)-Mo(1)-P(1)	75.9(4)
Mo(2)-S(1)	2.430(2)	Mo(1)-P(1)-C(11)	115.5(3)
P(1)-C(3)	1.85(1)	Mo(1)-P(1)-C(3)	118.9(5)
P(1)-C(5)	1.81(1)	Mo(1)-P(1)-C(5)	117.4(4)
P(1)-C(11)	1.817(6)	C(3)-P(1)-C(11)	96.4(6)
S(1)-C(3)	1.59(2)	P(1)-C(3)-S(1)	115.2(8)
S(2)-C(3)	1.68(2)	P(1)-C(3)-S(2)	115.1(9)
S(2)-C(4)	1.83(2)	S(1)-C(3)-S(2)	129.6(9)
		C(3)-S(2)-C(4)	100.5(8)

Tabla 2.40. Distancias y ángulos más significativos de la especie **37**.

El catión **37** es el resultado de la adición de dos grupos metilo al compuesto precursor **30**, uno al átomo de fósforo del ligando puente [P(1)-C(5) = 1.81(1) Å] y el otro grupo metilo al átomo de S no coordinado de ese ligando [S(2)-C(4) = 1.83(2) Å]. La planaridad del grupo CS₂ se conserva, pero las longitudes C-S de 1.59(2) y 1.68(2) Å, sugieren que el enlace π de la cadena S-C-S se encuentra parcialmente localizado. También observamos que, como se ha encontrado para **33-BPh₄**, las longitudes Mo(2)-S(1) y Mo(1)-P(1) de 2.430(2) y 2.446(3) Å respectivamente, se acortan significativamente (aproximadamente 0.09 Å) con respecto a las distancias correspondientes determinadas en el precursor neutro **30**.

El ligando puente [R₂PC(S)SR'] tiene pocos precedentes en la literatura científica, de hecho sólo se puede comparar con el encontrado en el complejo [Co₂Fe{ μ - κ^1 _P: κ^1 _S-PPh₂C(SMe)S}(μ_3 -S)(CO)₇], formado en la reacción de la especie [Co₂Fe(μ_3 -S)(CO)₈(PPh₂H)] con ⁿBuLi, CS₂ y IMe.¹⁰⁸ Curiosamente, las longitudes C-SCo = 1.651(9) Å y C-SMe = 1.699(9) Å determinadas en este derivado trimetálico, sugieren, al igual que en el compuesto **37**, que el enlace π de la cadena S-C-S se encuentra parcialmente localizado.

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **37** son totalmente consistentes con la estructura encontrada en estado sólido. La alta carga positiva del catión se refleja en el espectro de I.R., en el fuerte desplazamiento a frecuencias más altas de las bandas de tensión C-O [1981 (m), 1908 (mf) cm⁻¹], aproximadamente 55 cm⁻¹ más que las del complejo precursor **30**. El patrón observado en dicho espectro confirma la retención de la disposición *transoide* en el fragmento dicarbonílico. En el espectro de R.M.N de ³¹P{¹H} (Figura 2.73), el ligando puente aparece significativamente desapantallado (δ_p = 86.8 ppm), con una constante de acoplamiento de 20 Hz, consistente con la retención del enlace P(1)-Mo(1).

¹⁰⁸ King, J.D.; Mays, M.J.; Mo, C.-Y.; Solan, G.A.; Conole, G.; McPartlin, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *64*, 227.

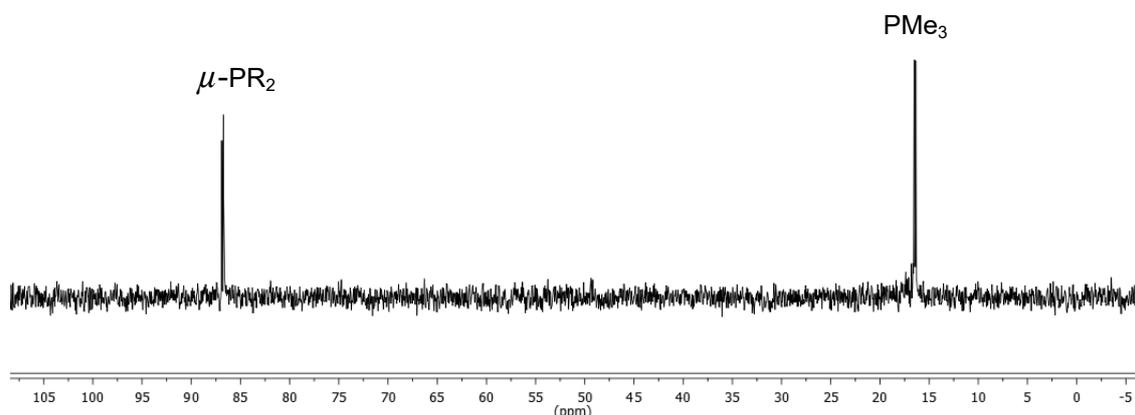


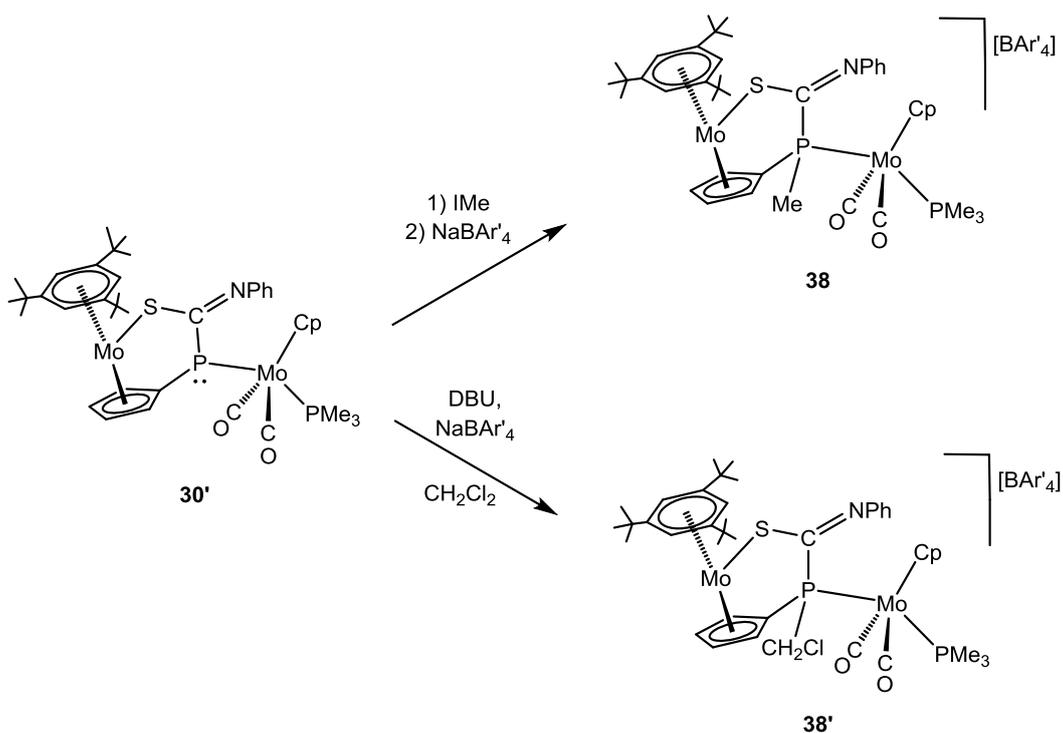
Figura 2.73. Espectro de R.M.N de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la especie **37** en CD_2Cl_2 .

La presencia de los grupos metilo se confirma en los espectros de R.M.N. de ^1H , donde encontramos dos señales que integran para 3H cada una de ellas, a un desplazamiento químico de 1.95 ($J_{\text{HP}} = 8 \text{ Hz}$) y 2.77 (s) ppm. La primera corresponde al metilo unido al átomo de fósforo y la segunda al metilo que está unido al átomo de azufre. En los espectros de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, el átomo de C del grupo CS_2 muestra su resonancia a 208.0 ppm como un doblete ($J_{\text{CP}} = 17 \text{ Hz}$). Este desplazamiento químico es consistente con el entorno plano trigonal que se observa en la estructura en estado sólido y es menor que los encontrados para otros derivados catiónicos del complejo **30**, posiblemente debido a la alta carga positiva del catión en este caso.

2.5.2.6. Reacciones de alquilación de la especie **30'**.

El complejo **30'**, a diferencia de lo comentado para el derivado de CS_2 , solamente se metila en el átomo de P independientemente del reactivo utilizado, generando tras el intercambio del contraión correspondiente, el compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(NPh)P(Me)C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAR}'_4]$ (**38**) (Esquema 2.39).⁹⁴ Además, es interesante observar que el complejo **30'** reacciona con diclorometano en presencia de $\text{Na}[\text{BAR}'_4]$, para generar el derivado

clorometilado $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{S},\eta^5\text{-SC(NPh)P(CH}_2\text{Cl)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}\text{(CO)}_2\text{(PMe}_3\text{)}][\text{BAr}'_4]$ (**38'**). La reacción se lleva a cabo en presencia de una base no coordinante tal como DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno), para evitar cualquier protonación competitiva por las trazas de agua presente en el disolvente.



Esquema 2.39.

La estructura en estado sólido de la especie **38'** se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.74 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura molecular y la Tabla 2.41 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos del compuesto.

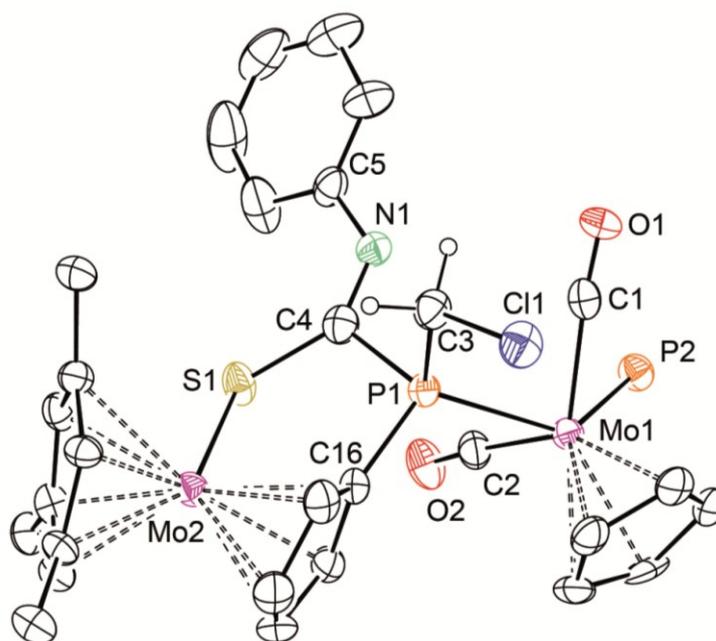


Figura 2.74. Estructura en estado sólido del catión **38'** (para mayor claridad, se omiten todos los H excepto los del carbono C(3) y los grupos Me de los anillos).

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-C(1)	2.01(1)	P(1)-Mo(1)-P(2)	130.9(1)
Mo(1)-C(2)	1.99(1)	C(1)-Mo(1)-C(2)	109.6(4)
Mo(1)-P(1)	2.455(3)	C(1)-Mo(1)-P(1)	76.1(3)
Mo(1)-P(2)	2.472(3)	C(2)-Mo(1)-P(1)	78.2(3)
Mo(2)-S(1)	2.529(3)	Mo(1)-P(1)-C(3)	117.9(3)
P(1)-C(3)	1.84(1)	Mo(1)-P(1)-C(4)	115.8(4)
P(1)-C(4)	1.85(1)	Mo(1)-P(1)-C(16)	115.2(3)
P(1)-C(16)	1.80(1)	P(1)-C(4)-S(1)	113.9(6)
S(1)-C(4)	1.75(1)	P(1)-C(4)-N(1)	112.4(7)
N(1)-C(4)	1.28(1)	S(1)-C(4)-N(1)	133.4(8)

Tabla 2.41. Distancias y ángulos más significativos de la especie **38'**.

La estructura del catión **38'** es similar a la encontrada para el derivado con CS₂ metilado en el fósforo (**35-BPh₄**). Ambos cationes son el resultado de la alquilación en el átomo de P y los fragmentos metálicos prácticamente no experimentan ninguna alteración en la reacción. El ligando puente que se genera (RR'PC(S)NR'') tiene pocos precedentes en la literatura científica, de hecho los únicos complejos caracterizados estructuralmente con estos ligandos (μ -P:S) son complejos de oro del tipo [Au₂{ μ - κ^1_P : κ^1_S -PR₂C(NR')S}]₂ (R = Ph, Cy; R' = Me, Ph).^{106,109}

El esqueleto S-C-N del derivado **38'**, muestra longitudes de enlace S(1)-C(4) y N(1)-C(4) de 1.75(1) y 1.28(1) Å, adecuadas para enlace sencillo y doble respectivamente. Además, se mantiene el entorno plano alrededor del átomo C(4) [$\Sigma(X-C(4)-Y) \approx 360^\circ$]. Por otro lado, en la molécula se mantiene la identidad de los fragmentos metálicos del precursor y el ligando Cp y el grupo C₅H₄ tienen una disposición relativa de tipo *sin*.

Especie	ν_{CO}^a	$\delta_P[J_{PP}(\text{Hz})]^b$	$\delta_H[J_{HP}(\text{Hz})]\{J_{HH}(\text{Hz})\}^b$
38	1972 (m) 1893 (mf)	μ -PRR'R'': 59.2 [20] PMe ₃ : 18.5 [20]	C ₅ H ₄ : 5.77, 5.57, 4.45, 4.06 HMes*: 4.80 (C ₆ H ₃), 1.21 (^t Bu) μ -PMe: 2.14 [9]
38'	1977 (m) 1901 (mf)	μ -PRR'R'': 77.7 [18] PMe ₃ : 18.5 [18]	C ₅ H ₄ : 5.88, 5.74, 4.50, 4.10 HMes*: 4.82 (C ₆ H ₃), 1.21 (^t Bu) μ -PCH ₂ Cl: 4.86 [\approx 0]{13} 4.19 [\approx 2]{13}

^a CH₂Cl₂; ^b CD₂Cl₂

Tabla 2.42. Datos espectroscópicos de IR (cm⁻¹) y R.M.N de ³¹P{¹H} y ¹H (ppm) más significativos de las especies de tipo **38**.

Los datos espectroscópicos de las especies de tipo **38** en disolución son coherentes con la estructura molecular encontrada en estado sólido para el

¹⁰⁹ Clajus, D.; Kramolowsky, R.; Siasios G.; Tiekink, E.R.T. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *281*, 64.

complejo **38'**. Así, en la zona de tensión C-O del espectro de I.R. aparecen dos bandas con intensidades relativas adecuadas para un fragmento *trans*-dicarbonílico.³⁵ Por otro lado, con respecto a su posición, debido a la disminución de densidad electrónica en el centro metálico, dichas bandas se desplazan a frecuencias más altas.

El espectro de R.M.N. de ^1H del derivado **38** (Figura 2.75) disuelto en CD_2Cl_2 muestra un doblete, a un desplazamiento químico de 2.14 ppm ($J_{\text{HP}} = 9$ Hz), que corresponde al grupo metilo unido directamente al átomo de fósforo del ligando puente, mientras que el espectro de la especie **38'** muestra un doblete a 4.86 ppm ($J_{\text{HH}} = 13$ Hz) y un doblete de dobletes a 4.19 ppm ($J_{\text{HH}} = 13$ Hz; $J_{\text{HP}} = 2$ Hz) correspondientes a los protones del grupo $\mu\text{-PCH}_2\text{Cl}$. Por otro lado, como se observa en la tabla anterior, todos los registros muestran cuatro multipletes independientes para los protones no equivalentes del grupo C_5H_4 . Por último en el espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la especie **38'**, el átomo de C del grupo SCNPh aparece como un doblete a 191.1 ppm ($J_{\text{CP}} = 66$ Hz), un desplazamiento químico ligeramente inferior al medido en el precursor neutro (205.9 ppm).

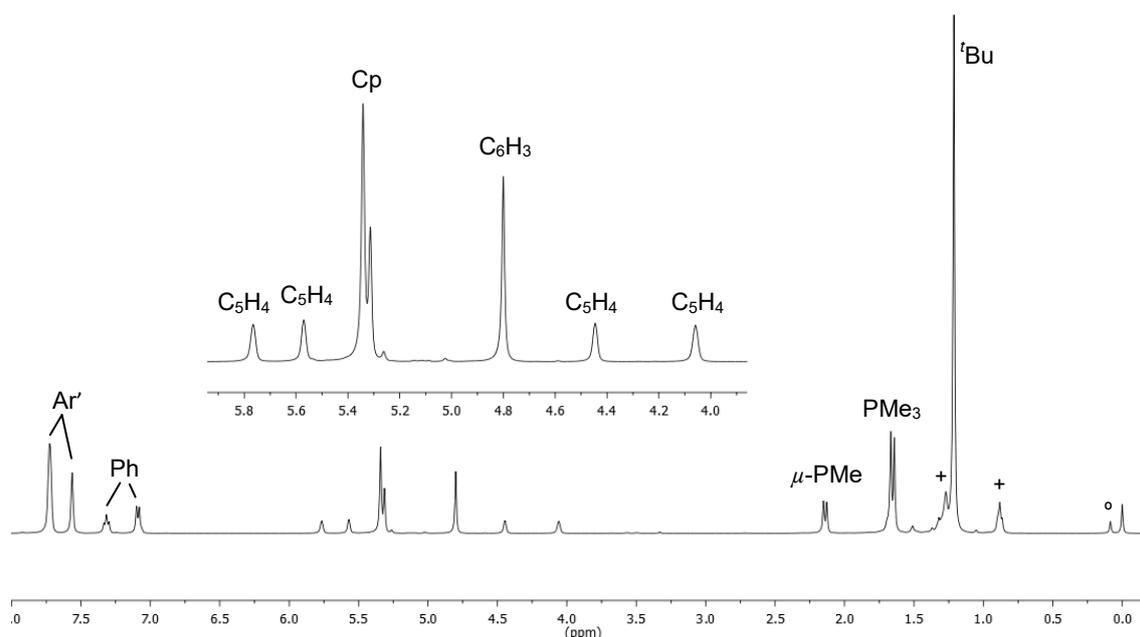


Figura 2.75. Espectro de R.M.N. de ^1H de la especie **38** en CD_2Cl_2 con trazas de hexano (+) y grasa (°).

En definitiva, el estudio que hemos realizado sobre el comportamiento químico de los aductos fosfinideno-cumuleno de tipo **30**, pone de manifiesto que son especies con elevada basicidad tanto en el átomo de fósforo puente como en los átomos de azufre o nitrógeno no coordinados, según el complejo derive de la reacción de **1a** con CS₂ o SCNPh respectivamente. Según el resultado de los cálculos DFT, son precisamente estas posiciones donde reside mayor densidad de carga negativa, y las que experimentan el ataque electrofílico bajo condiciones de control de carga. Además, la contribución más relevante en los orbitales ocupados más altos en energía de estos complejos, corresponde al par solitario del átomo de fósforo del ligando puente, lo que determina que esta sea la posición más vulnerable bajo condiciones de control orbital.

En el caso del derivado **30**, dependiendo de la dureza del reactivo utilizado, la metilación tiene lugar en el átomo de fósforo, en el de azufre o en ambos. Así, con un agente metilante blando, como el IMe, la adición del electrófilo se produce preferentemente en el átomo de fósforo, mientras que con un agente metilante más duro, como el Me₂SO₄, se genera exclusivamente el producto de metilación en el átomo de azufre. La utilización de un agente de Me⁺ más potente como el [OMe₃][BF₄] conduce a la formación de especies dicatiónicas, como consecuencia de la metilación en ambas posiciones.

En el caso del aducto con SCNPh (**30'**), es el átomo de fósforo del ligando puente el que experimenta la adición de un Me⁺, independientemente del agente de metilación utilizado, incluso con [OMe₃][BF₄]. Sin embargo, la especie es susceptible de protonarse exclusivamente en el átomo de nitrógeno. Ello confirma la posición del control de carga y que, posiblemente, son razones de tipo estérico las que impiden la metilación en dicha posición.

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 FT ESPECTRUM 100T del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo. Los espectros de infrarrojo en disolución se registraron en la zona comprendida entre 2200 y 1500 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a la tensión C-O de los derivados metálicos con 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 emulsión de nujol, empleando como soporte dos monocristales de CaF_2 o de NaCl, y registrándose la zona 4000-600 cm^{-1} (NaCl) o 4000-1000 cm^{-1} (CaF_2). El número de onda, correspondiente a las absorciones presentes en los espectros, ha sido expresado en cm^{-1} . Finalmente, cuando no se especifica la asignación, las absorciones corresponden a la tensión C-O.

3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de R.M.N. fueron realizados en los espectrómetros BRUKER AV-600, 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 de diámetro (con válvula de cierre tipo Young para los experimentos realizados a baja temperatura) y la señal del deuterio del disolvente para el mantenimiento y homogeneidad del campo magnético. Los valores del desplazamiento químico (δ) en los espectros de ^1H y ^{13}C se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) como referencia interna; los valores positivos indican desplazamientos a frecuencias más altas o a campos más bajos. Las constantes de acoplamiento se expresan en Hz. Para los registros de ^{31}P se ha tomado como

referencia externa la señal del H₃PO₄ acuoso al 85% contenido en un capilar inmerso a su vez en el disolvente pertinente. El criterio de signos es el mismo que el empleado para los espectros de ¹H. Todos los espectros de ³¹P y ¹³C se efectuaron con desacoplamiento total de protón y a temperatura ambiente salvo que se especifique lo contrario, y se expresan como ³¹P{¹H} y ¹³C{¹H}.

3.1.3. Análisis elemental.

Los análisis C, H, N y S se determinaron con un analizador Fisons EA-1108 del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación de la Universidad de Vigo. El criterio de concordancia ha sido, en general, la admisión de un error relativo máximo de un 1% en el tanto por ciento en carbono, respecto al teórico. Algunos de los nuevos compuestos sintetizados son inestables, por lo que no se pudieron obtener análisis elementales C, H, N y S satisfactorios. Sin embargo, en esos casos, su pureza puede ser deducida de los correspondientes datos espectroscópicos.

3.1.4. Difracción de Rayos X.

La determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X en monocristal de los diferentes complejos que se discuten en esta Memoria, fue realizada por la Dra. M^a de los Ángeles Álvarez Fidalgo. La toma de datos, reducción y corrección de absorción para los cristales de los compuestos **3**, **6b**, **7**, **12**, **13**, **14c**, **21**, **22'**, **23**, **24**, **25-A**, **28**, **29**, **30**, **31'**, **33-BPh₄**, **35-BPh₄**, **37** y **38'** se realizó en la Unidad de Rayos X de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, y se utilizó un difractor Oxford Diffraction Xcalibur Nova y radiación CuK_α (λ= 1.5418 Å).

3.1.5. Estudios teóricos.

Los cálculos teóricos realizados para los compuestos **1a**, **4**, *syn* y *anti*-**21**, **30** y **31'** fueron llevados a cabo por el Dr. Daniel García-Vivó en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo,

empleando el paquete de programas Gaussian03,¹¹⁰ en donde el método híbrido B3LYP fue aplicado con los tres parámetros Becke de intercambio funcional¹¹¹ y la correlación funcional Lee-Yang-Parr.¹¹² Los átomos metálicos se describen mediante el potencial efectivo de “core” de Hay y Wadt en combinación con la base doble- ζ LANL2DZ.¹¹³ Para el resto de elementos (P, O, C e H) se empleó la base 6-31G*.¹¹⁴

Las geometrías fueron optimizadas completamente mediante técnicas de gradiente sin ninguna restricción de simetría, partiendo de las coordenadas obtenidas del correspondiente análisis difractométrico en el caso de disponer de estructura cristalina o de datos de estructuras de compuestos similares, y comprobando mediante un cálculo de frecuencias que, efectivamente, se alcanzó un mínimo en la superficie de energía potencial. El análisis NBO se realizó con el programa NBO 3.1¹¹⁵ incorporado en el paquete Gaussian03, y los diagramas moleculares se realizaron con el programa Molekel.¹¹⁶

¹¹⁰ Gaussian 03, Revision B.02, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr., J.A.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; González, C.; and Pople, J.A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

¹¹¹ Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

¹¹² Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

¹¹³ Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

¹¹⁴ a) Hariharan, P.C.; Pople, J.A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213. b) Petersson, G.A.; Al-Laham, M.A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081. c) Petersson, G.A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T.G.; Al-Laham, M.A.; Shirley, W.A.; Mantzaris, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193.

¹¹⁵ Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

¹¹⁶ Portmann, S.; Lüthi, H.P.; MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool. *CHIMIA* **2000**, *54*, 766.

3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.

Todas las reacciones se han llevado a cabo en matraces tipo Schlenk, o matraces dotados con válvula de cierre tipo Young de 50 ml, bajo atmósfera de N₂ (99.995%) o Argón (99.999%). Se ha evitado en todo momento el contacto con oxígeno y la humedad atmosférica. Los disolventes se purificaron previamente, de acuerdo con los métodos establecidos en la bibliografía¹¹⁷ y se destilaron en atmósfera de N₂ inmediatamente antes de ser utilizados. El término éter se refiere a éter dietílico y el término hexano se refiere a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en un intervalo de temperaturas de 60-65°C.

Las reacciones que necesitan tratamiento térmico se llevaron a cabo en baños termostatados, para garantizar una mayor homogeneidad térmica en la mezcla de reacción. Cuando ha sido necesario enfriar por debajo de 0°C se han utilizado baños criogénicos con regulación de temperatura. Las reacciones fotoquímicas con luz vis-U.V. se llevaron a cabo con una lámpara de Hg de 400W (Applied Photophysics), utilizando matraces de cuarzo o vidrio Pyrex convencional, provistos con una camisa que permite la refrigeración externa.

Las cromatografías se llevaron a cabo en columnas rellenas de alúmina de actividad IV (2.5 x 10 cm). La desactivación de la alúmina se consigue por adición de la cantidad necesaria de agua destilada y desoxigenada sobre la alúmina comercial (Scharlau, Actividad I, 150 mesh) previamente desoxigenada. Las columnas utilizadas están provistas de camisa que permite la refrigeración externa bien circulando agua (T = 15°C) o una corriente de isopropanol, a la temperatura deseada regulada por un criostato. Si no se especifica, la cromatografía se realiza con refrigeración de agua.

¹¹⁷ a) Armarego, W.L.F.; Chai, C.L.L.; “*Purification of Laboratory Chemicals*”. 5ª Ed., Elsevier, Oxford **2003**. b) Willians, D.B.G; Lawton, M. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8351.

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

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

La especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**I**) utilizada como compuesto de partida, se sintetizó siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía.^{3d} El resto de los reactivos, salvo que se especifique lo contrario, se adquirieron de fuentes comerciales convencionales y se utilizaron sin ulterior purificación.

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

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

En un matraz de 100 ml se disuelven 200 mg (0.306 mmol) de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$ (I) en 5 ml de CH_2Cl_2 , se adicionan 46 μl (0.312 mmol) de HPF_6 y se agita durante 20 minutos a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo la disolución se lleva a sequedad, el residuo se redisuelve en 5 ml de THF y se transfiere mediante una cánula a un matraz que contiene aproximadamente 60 mg (1.530 mmol) de KH. La suspensión se agita durante 40 minutos y el disolvente se evapora a vacío. El residuo sólido se extrae con éter de petróleo (20 ml) y se filtra a través de una cánula. Tras llevar a sequedad se obtienen 190 mg (95 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (II) como un sólido microcristalino de color rojo, cuyos datos espectroscópicos coinciden con los descritos para la misma especie sintetizada previamente en nuestro grupo de investigación por otra ruta sintética.^{3d}

Datos espectroscópicos:

I.R. (tolueno): 1918 (mf), 1844 (f) cm^{-1} .

I.R. (hexano): 1930 (mf), 1858 (f) cm^{-1} .

I.R. (THF): 1914 (mf), 1840 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (121.56 MHz, THF/ D_2O): δ 509.4 (s, $\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4$) ppm.

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

En un matraz dotado de llave tipo Young se disuelven 20 mg (0.031 mmol) del compuesto II en 2 ml de tolueno. Sobre esta disolución de color rojo se añaden 4 μl de PMe_3 (0.039 mmol), e instantáneamente se produce un cambio

de color a verde-pardo. La especie que se genera es muy inestable lo que dificulta su purificación. La disolución se lleva a sequedad y el residuo sólido, que corresponde a la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**1a**), se redisuelve en C_6D_6 para realizar en un tubo valvulado los registros de RMN. En estos registros sólo se observan las señales de la especie **1a** y se estima que el rendimiento de la reacción es cuantitativo.

Datos espectroscópicos:

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

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

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

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

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **1a**, en este caso, se añaden 5 μl de PMe_2Ph (0.035 mmol). Instantáneamente se obtiene una disolución de color verde-pardo, que corresponde a la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (**1b**), que al igual que **1a** es muy inestable y se caracteriza de modo análogo.

Datos espectroscópicos:

I.R. (tolueno): 1917 (m), 1843 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (161.98 MHz, tolueno/ D_2O): δ 124.0 (d, $J_{\text{PP}} = 25$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 37.1 (d, $J_{\text{PP}} = 25$, PMe_2Ph) ppm.

^{31}P **R.M.N.** (161.98 MHz, tolueno/ D_2O): δ 124.0 (da, $J_{\text{PP}} = 25$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 37.1 (m, PMe_2Ph) ppm.

3.3.4. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (1c) y evolución a $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}]$ (2).

La síntesis y la caracterización de la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (1c) es similar a las dos anteriores de tipo 1. En este caso se añaden 5 μl de $\text{P}(\text{OMe})_3$ (0.042 mmol).

La especie 1c (0.031 mmol) cuando se disuelve en disolventes polares, como el THF, se transforma de forma cuantitativa en el compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}]$ (2). Tras llevar a sequedad la disolución y redissolver el residuo sólido en 1 ml de CH_2Cl_2 , se lleva a cabo una cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -10°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (9:1) se eluye una banda verde que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 20 mg (84%) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}]$ (2) como un sólido microcristalino de color verde.

Datos espectroscópicos de la especie 1c:

I.R. (tolueno): 1926 (m), 1863 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (161.98 MHz, tolueno/ D_2O): δ 197.9 [d, $J_{\text{PP}} = 34$, $\text{P}(\text{OMe})_3$], 124.6 (d, $J_{\text{PP}} = 34$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$) ppm.

^{31}P R.M.N. (161.98 MHz, tolueno/ D_2O): δ 197.9 [m, $\text{P}(\text{OMe})_3$], 124.6 (d, $J_{\text{PP}} = 34$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$) ppm.

Datos espectroscópicos de la especie 2:

I.R. (CH_2Cl_2): 1953 (m), 1872 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ 114.7 [d, $J_{\text{PP}} = 38$, $\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$], 35.0 [d, $J_{\text{PP}} = 38$, $\mu\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4$] ppm.

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 5.17 (s, 5H, Cp), 4.74 (m, 1H, C_5H_4), 4.57 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.57 (m, 1H, C_5H_4), 4.52 (m, 1H, C_5H_4), 4.30 (m, 1H, C_5H_4), 3.92 [d, $J_{\text{HP}} = 11$, 6H, $\text{P}(\text{OMe})_2$], 1.62 (d, $J_{\text{HP}} = 8$, 3H, PMe), 1.06 (s, 27H, ^tBu) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $C_{33}H_{48}Mo_2O_5P_2$	%C 50.91, %H 6.21
Encontrado	%C 50.75, %H 6.43

3.3.5. Síntesis del compuesto $[Mo_2Cp\{\mu-\kappa^1:\eta^5-(BH_3)PC_5H_4\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_2(PMe_3)]$ (3).

En un matraz dotado de llave tipo Young que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, preparado *in situ*, disuelto en 2 ml de tolueno, se añaden 40 μ l (0.40 mmol) de $BH_3.THF$ (1.0 M). La reacción es instantánea generándose una disolución de color verde oscuro. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido se extrae con tolueno y se filtra a través de una cánula. Evaporado el disolvente a vacío se obtienen 22 mg (96 %) del compuesto $[Mo_2Cp\{\mu-\kappa^1:\eta^5-(BH_3)PC_5H_4\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_2(PMe_3)]$ (3) como un sólido microcristalino de color verde. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión a baja temperatura (-4 °C) en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en tolueno.

Datos espectroscópicos:

I.R. (tolueno): 1940 (m), 1863 (mf) cm^{-1} .

I.R. (hexano): 1944 (m), 1869 (mf) cm^{-1} .

I.R. (nujol): 1936 (f), 1865 (f), 1853(mf) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ **R.M.N.** (121.51 MHz, C_6D_6): δ 52.3 [sa, $\mu-P(BH_3)$], 23.7 (d, $J_{PP} = 12$, PMe_3) ppm.

1H **R.M.N.** (300.13 MHz, C_6D_6): δ 5.63 (m, 1H, C_5H_4), 5.07 (s, 5H, Cp), 5.00, 4.83 (2 x m, 2x 1H, C_5H_4), 4.67 (d, $J_{HP} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.32 (m, 1H, C_5H_4), 2.52 (da, $J_{BH} = 101$, 3H, BH_3), 1.28 (s, 27H, tBu), 0.92 (d, $J_{HP} = 9$, 9H, PMe_3) ppm.

$^1H\{^{11}B\}$ **R.M.N.** (400.54 MHz, C_6D_6): δ 5.63 (m, 1H, C_5H_4), 5.07 (s, 5H, Cp), 5.00, 4.83 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 4.67 (d, $J_{HP} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.32 (m, 1H, C_5H_4), 2.52 (d, $J_{HP} = 5$, 3H, BH_3), 1.28 (s, 27H, tBu), 0.92 (d, $J_{HP} = 9$, 9H, PMe_3) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ **R.M.N.** (128.51 MHz, C_6D_6): δ -22.6 (sa, 1B, BH_3) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $C_{33}H_{51}BMo_2O_2P_2$	%C 53.25, %H 6.91
Encontrado	%C 52.80, %H 6.78

3.3.6. Síntesis de $[Mo_2Cp(\mu-\kappa^1:\kappa^1,\eta^5-HPC_5H_4)(\eta^6-HMes^*)(CO)_2(PMe_3)][BAr'_4]$ (**4-BAr'_4**).

En un matraz dotado de llave tipo Young que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, preparado *in situ*, disuelto en 2 ml de tolueno, se añaden 32 mg (0.031 mmol) de $[H(OEt_2)_2]BAr'_4$. Instantáneamente se forma un precipitado verde, se evapora el disolvente y el residuo se disuelve en 2ml de CH_2Cl_2 y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV refrigerada a $-15^\circ C$. Con CH_2Cl_2 se eluye una banda verde que tras llevar a sequedad origina 31 mg (64 %) del compuesto $[Mo_2Cp(\mu-\kappa^1:\kappa^1,\eta^5-HPC_5H_4)(\eta^6-HMes^*)(CO)_2(PMe_3)][BAr'_4]$ (**4-BAr'_4**) como un sólido microcristalino de color verde. El sólido es muy sensible al aire y no se han podido obtener datos de análisis elemental C, H satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1967 (m), 1890 (mf) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ R.M.N. (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 18.5 (d, $J_{PP} = 24$, PMe_3), -31.9 [d, $J_{PP} = 24$, $\mu-P(H)C_5H_4$] ppm.

^{31}P R.M.N. (121.51 MHz, CH_2Cl_2/D_2O): δ 17.7 (m, PMe_3), -31.0 [dd, $J_{HP} = 301$, $J_{PP} = 24$, $\mu-P(H)C_5H_4$] ppm.

1H R.M.N. (300.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.73 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 5.29 (s, 5H, Cp), 5.25, 5.18 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 4.99 (d, $J_{HP} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.67, 4.54 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 3.82 [d, $J_{HP} = 301$, 1H, $\mu-P(H)$], 1.65 (d, $J_{HP} = 10$, 9H, PMe_3), 1.19 (s, 27H, tBu) ppm.

3.3.7. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-HPC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BF}_4]$ (**4-BF₄**).

En un matraz dotado de llave tipo Young que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\text{H})(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-HPC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BF}_4]_2$ (**5-BF₄**) preparado *in situ*, disuelto en 2 ml de CH_2Cl_2 , se añaden 0.5 ml de THF y se agita, observándose un cambio instantáneo en el color de la disolución que pasa de un color naranja a un color verdoso. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido se extrae con CH_2Cl_2 y se filtra a través de tierra de diatomeas. Se evapora el disolvente a vacío y se obtienen 25 mg (97%) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-HPC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BF}_4]$ (**4-BF₄**) como un sólido microcristalino de color verde que en disolución se encuentra espectroscópicamente puro. El sólido es muy sensible al aire y no se han podido obtener datos de análisis elemental C, H satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1966 (m), 1888 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$): δ 18.0 (d, $J_{\text{PP}} = 24$, PMe_3), -29.5 [d, $J_{\text{PP}} = 24$, $\mu\text{-P}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_4$] ppm.

^{31}P R.M.N. (121.51 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$): δ 18.0 (m, PMe_3), -29.5 [dd, $J_{\text{HP}} = 296$, $J_{\text{PP}} = 24$, $\mu\text{-P}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_4$] ppm.

^1H R.M.N. (300.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.34 (d, $J_{\text{HP}} = 1$, 5H, Cp), 5.25, 5.17 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 4.99 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.67, 4.56 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 3.82 [d, $J_{\text{HP}} = 300$, 1H, $\mu\text{-P}(\text{H})$], 1.70 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 9H, PMe_3), 1.20 (s, 27H, ^tBu) ppm.

3.3.8. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\text{H})(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-HPC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ [**BAr'₄**]₂ (**5-BAr'₄**).

En un matraz dotado de llave tipo Young, que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, preparado *in situ*, disuelto en 2 ml de tolueno, se añaden 64 mg (0.062 mmol) de $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAr}'_4$. Instantáneamente se forma un precipitado naranja que corresponde al compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\text{H})(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-HPC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]_2$ (**5-BAr'₄**), se decanta y se lava con

tolueno (2 ml) y hexano (2 x 2ml). El sólido es muy inestable y se transforma al manipularlo lo que dificulta su purificación, se desprotona con facilidad en disolventes ligeramente básicos, como el THF, para generar el compuesto monocatiónico **4-BAr'**₄.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1982 (m), 1907 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.56 MHz, CD₂Cl₂): δ 48.3 [d, *J*_{PP} = 22, μ-P(H)C₅H₄], 14.9 (d, *J*_{PP} = 22, PMe₃) ppm.

³¹P R.M.N. (121.56 MHz, CD₂Cl₂): δ 48.3 [ddd, *J*_{HP} = 325, *J*_{HP} = 27, *J*_{PP} = 22, μ-P(H)C₅H₄], 14.9 (m, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.73 (s, 8H, Ar'), 7.57 (s, 4H, Ar'), 6.05 (s, 3H, C₆H₃), 6.00, 5.66, 5.63 (3 x m, 3 x 1H, C₅H₄), 5.37 (s, 5H, Cp), 5.02 (m, 1H, C₅H₄), 4.86 [da, *J*_{HP} = 325, 1H, μ-P(H)], 1.69 (d, *J*_{HP} = 10, 9H, PMe₃), 1.25 (s, 27H, ^tBu), -7.79 [d, *J*_{HP} = 27, 1H, Mo(H)] ppm.

¹H{³¹P} R.M.N. (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.73 (s, 8H, Ar'), 7.57 (s, 4H, Ar'), 6.05 (s, 3H, C₆H₃), 6.00, 5.66, 5.63 (3 x m, 3 x 1H, C₅H₄), 5.37 (s, 5H, Cp), 5.02 (m, 1H, C₅H₄), 4.86 [s, 1H, μ-P(H)], 1.69 (s, 9H, PMe₃), 1.25 (s, 27H, ^tBu), -7.79 [s, 1H, Mo(H)] ppm.

3.3.9. Síntesis de [Mo₂Cp(H)(μ-κ¹:κ¹, η⁵-HPC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BF₄]₂ (5-BF₄**).**

En un matraz dotado de llave tipo Young, que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, preparado *in situ*, disuelto en 2 ml de tolueno, se añaden 10 μl (0.073 mmol) de HBF₄·Et₂O. Instantáneamente se forma un precipitado naranja que corresponde al compuesto [Mo₂Cp(H)(μ-κ¹:κ¹, η⁵-HPC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BF₄]₂ (**5-BF₄**) se decanta y se lava con tolueno (2 x 2ml). La especie **5-BF₄** se desprotona con facilidad al intentar filtrarlo y en disolventes como el éter etílico, para transformarse en el compuesto **4-BF₄**. La caracterización estructural se realiza en presencia de un ligero exceso de ácido.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1977 (m), 1900 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.56 MHz, CD₂Cl₂): δ 46.5 [d, $J_{PP} = 21$, μ-P(H)C₅H₄], 16.5 (d, $J_{PP} = 21$, PMe₃) ppm.

³¹P R.M.N. (121.56 MHz, CD₂Cl₂): δ 46.5 [ddd, $J_{HP} = 344$, $J_{HP} = 27$, $J_{PP} = 21$, μ-P(H)C₅H₄], 16.5 (ma, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.22 (m, 1H, C₅H₄), 6.10 (s, 3H, C₆H₃), 5.92, 5.77 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 5.54 (s, 5H, Cp), 5.42 (m, 1H, C₅H₄), 5.19 [d, $J_{HP} = 344$, 1H, μ-P(H)], 1.74 (d, $J_{HP} = 9$, 9H, PMe₃), 1.31 (s, 27H, ^tBu), -7.67 [d, $J_{HP} = 27$, 1H, Mo(H)] ppm.

¹H{³¹P} R.M.N. (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.22 (m, 1H, C₅H₄), 6.10 (s, 3H, C₆H₃), 5.92, 5.77 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 5.54 (s, 5H, Cp), 5.42 (m, 1H, C₅H₄), 5.19 [s, 1H, μ-P(H)], 1.74 (s, 9H, PMe₃), 1.31 (s, 27H, ^tBu), -7.67 [s, 1H, Mo(H)] ppm.

3.3.10. Síntesis de [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹, η⁵-MePC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**6a**).

En un matraz dotado con una llave tipo Young, se añaden 10 μl IMe (0.160 mmol) a una disolución en tolueno (2 ml), que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, preparado *in situ*. Instantáneamente aparece un precipitado verde, se lleva a sequedad y el residuo sólido se disuelve en CH₂Cl₂. Se añaden 27 mg (0.031 mmol) de NaBAr'₄ y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -15°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:2) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes a vacío origina 45 mg (90 %) del compuesto [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹, η⁵-MePC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**6a**) como un sólido microcristalino de color verde.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1960 (d), 1882 (f) cm⁻¹.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 18.8 (d, $J_{\text{PP}} = 27$, PMe_3), 12.6 [d, $J_{\text{PP}} = 27$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$] ppm.

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.74 (s, 8H, Ar'), 7.57 (s, 4H, Ar'), 5.26 (d, $J_{\text{HP}} = 1$, 5H, Cp), 5.22, 5.13, 4.92 (3 x m, 3 x 1H, C_5H_4), 4.82 (d, $J_{\text{HP}} = 5$, 3H, C_6H_3), 4.26 (m, 1H, C_5H_4), 1.82 (d, $J_{\text{HP}} = 8$, 3H, Me), 1.62 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 9H, PMe_3), 1.18 (s, 27H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.63 MHz, CD_2Cl_2): δ 234.5 (m, 2CO), 162.2 [c, $J_{\text{CB}} = 50$, $i\text{-C}(\text{Ar}')$], 135.3 [s, $o\text{-C}(\text{Ar}')$], 129.3 [c, $J_{\text{CF}} = 32$, $m\text{-C}(\text{Ar}')$], 125.1 [c, $J_{\text{CF}} = 272$, CF_3], 117.9 [s, $p\text{-C}(\text{Ar}')$], 113.7 [s, $i\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 95.9 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, $i\text{-C}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 92.9 (s, Cp), 90.8 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 88.1 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 83.9 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 83.6 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 72.3 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 35.2 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.2 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 22.8 (s, Me), 20.3 (d, $J_{\text{CP}} = 34$, PMe_3) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{66}\text{H}_{63}\text{BF}_{24}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{P}_2$	%C 49.27, %H 3.95
Encontrado	%C 48.94, %H 3.65

3.3.11. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-MePC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})][\text{BAr}'_4]$ (6b).

En un matraz dotado con una llave tipo Young, se añaden 10 μl IMe (0.160 mmol) a una disolución en tolueno (2 ml), que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1b**, preparado *in situ*. Instantáneamente aparece un precipitado verde, se lleva a sequedad y el residuo sólido obtenido se disuelve en CH_2Cl_2 . Se añaden 27 mg (0.031 mmol) de NaBAr'_4 y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -15°C . Con una mezcla CH_2Cl_2 /éter de petróleo (1:2) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes a vacío origina 39 mg (75 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-MePC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})][\text{BAr}'_4]$ (**6b**) como un sólido microcristalino de color verde. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión a baja temperatura (-20°C) de

capas de éter y hexano sobre una disolución concentrada del complejo en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1960 (d), 1883 (f) cm⁻¹.

I.R. (Nujol): 1963 (d), 1888 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 25.4 (d, *J*_{PP} = 27, PPh₂Me), 13.6 [d, *J*_{PP} = 27, μ-P(C₅H₄)] ppm.

¹H R.M.N. (400.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.73 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 7.65-7.50 (m, 5H, Ph), 5.23, 5.14 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 5.08 (s, 5H, Cp), 4.92 (m, 1H, C₅H₄), 4.83 (d, *J*_{HP} = 5, 3H, C₆H₃), 4.27 (m, 1H, C₅H₄), 1.97 (d, *J*_{HP} = 9, 3H, PPhMe₂), 1.95 (d, *J*_{HP} = 6, 3H, PPhMe₂), 1.84 (d, *J*_{HP} = 8, 3H, Me), 1.19 (s, 27H, ^tBu) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para C₇₁H₆₅BF₂₄Mo₂O₂P₂ %C 51.04, %H 3.92

Encontrado %C 50.75, %H 3.73

3.3.12. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-{P(C₅H₄)C(O)Me}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (7).

En un matraz dotado con una llave tipo Young, que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, disueltos en THF (2 ml), se añaden 4 μl (0.056 mmol) de cloruro de etanoilo. Instantáneamente se genera una disolución marrón que se lleva a sequedad y el residuo resultante se disuelve en 2 ml de CH₂Cl₂. Se añaden 27 mg (0.031 mmol) de NaBAr'₄, se agita 5 min, y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -10°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:1) se eluye una banda verde que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 42 mg (82 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-{P(C₅H₄)C(O)Me}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (7) como un sólido microcristalino de color verde. En CD₂Cl₂, la especie se encuentra en equilibrio con un isómero minoritario en proporción (9:1), mientras que en acetona deuterada sólo se observa la presencia de un isómero. Los

crisales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20°C) en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): ν(CO): 1960 (m), 1883 (mf)
 ν(C=O): 1662 (d)

I.R. (Nujol): ν(CO): 1962 (m), 1888 (mf)
 ν(C=O): 1669 (m)

Isómero mayoritario

³¹P{¹H} **R.M.N.** (121.49 MHz, CD₂Cl₂): δ 46.5 (d, *J*_{PP} = 23, μ-PC₅H₄), 19.2 (d, *J*_{PP} = 23, PMe₃) ppm.

³¹P{¹H} **R.M.N.** (121.49 MHz, *d*₆-acetona): δ 48.2 (d, *J*_{PP} = 23, μ-PC₅H₄), 19.2 (d, *J*_{PP} = 23, PMe₃) ppm.

¹H **R.M.N.** (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 5.26 (m, 1H, C₅H₄), 5.26 (s, 5H, Cp), 5.07 (m, 1H, C₅H₄), 4.96 (d, *J*_{HP} = 3, 3H, C₆H₃), 4.79, 4.44 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 2.43 [d, *J*_{HP} = 3, 3H, C(O)Me], 1.68 (d, *J*_{HP} = 10, 9H, PMe₃), 1.19 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹H **R.M.N.** (300.13 MHz, *d*₆-acetona): δ 7.79 (s, 8H, Ar'), 7.68 (s, 4H, Ar'), 5.57 (s, 5H, Cp), 5.49 (m, 1H, C₅H₄), 5.42 (m, 1H, C₅H₄), 4.61 (d, *J*_{HP} = 3, 3H, C₆H₃), 5.09, 4.61 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 2.52 [d, *J*_{HP} = 3, 3H, C(O)Me], 1.86 (d, *J*_{HP} = 10, 9H, PMe₃), 1.27 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} **R.M.N.** (75.47 MHz, CD₂Cl₂): δ 234.1 [m, 2CO], 213.4 [d, *J*_{CP} = 28, C(O)Me], 162.2 [c, *J*_{CB} = 50, *i*-C(Ar')], 135.2 [s, *o*-C(Ar')], 129.3 [c, *J*_{CF} = 32, *m*-C(Ar')], 125.0 [c, *J*_{CF} = 272, CF₃], 117.9 [s, *p*-C(Ar')], 113.9 [s, C(C₆H₃)], 93.6 (s, Cp), 91.5 [d, *J*_{CP} = 15, C¹(C₅H₄)], 91.0 [d, *J*_{CP} = 8, CH(C₅H₄)], 86.2 [d, *J*_{CP} = 3, CH(C₅H₄)], 85.5 [s, CH(C₅H₄)], 83.1 [d, *J*_{CP} = 14, CH(C₅H₄)], 74.2 [s, CH(C₆H₃)], 35.3 [s, C(CH₃)₃], 33.4 [d, *J*_{CP} = 47, C(O)Me], 31.2 [s, C(CH₃)₃], 20.1 (d, *J*_{CP} = 34, PMe₃) ppm.

Isómero Minoritario

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 20.4 (d, $J_{\text{PP}} = 12$, PMe_3), 13.5 (d, $J_{\text{PP}} = 12$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{67}\text{H}_{63}\text{BF}_{24}\text{Mo}_2\text{O}_3\text{P}_2$ %C 49.16, %H 3.88

Encontrado %C 48.88, %H 3.75

3.3.13. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}(\eta^6\text{-HMe}^*)\text{(CO)}_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (7').

En condiciones análogas a las descritas para la síntesis de 7, cuando se añaden 4 μl (0.034 mmol) de cloruro de benzoilo, instantáneamente se genera una disolución roja, que se lleva a sequedad y el residuo resultante se disuelve en 2 ml de CH_2Cl_2 . A continuación se añaden 27 mg (0.031 mmol) de NaBAr'_4 y tras 5 min de agitación, se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -10°C . Con una mezcla CH_2Cl_2 /éter de petróleo (3:1) se eluye una banda marrón que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 41 mg (77 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}(\eta^6\text{-HMe}^*)\text{(CO)}_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (7') como un sólido microcristalino de color marrón. Las disoluciones de esta especie en CD_2Cl_2 muestran la presencia de dos isómeros en proporción (5:1), mientras que en acetona deuterada estos se encuentran en proporción (8:1).

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 1965 (m), 1889 (mf)

$\nu(\text{C=O})$: 1701 (d)

Isómero mayoritario

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 27.7 (d, $J_{\text{PP}} = 15$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 20.3 (d, $J_{\text{PP}} = 15$, PMe_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, d_6 -acetona): δ 29.8 (d, $J_{\text{PP}} = 16$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 20.0 (d, $J_{\text{PP}} = 16$, PMe_3) ppm.

¹H R.M.N. (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.07 (m, 3H, Ph), 7.73 (s, 8H, Ar'), 7.57 (s, 4H, Ar'), 7.51 (m, 2H, Ph), 5.24 (m, 1H, C₅H₄), 5.16 (s, 5H, Cp), 4.94 (d, $J_{HP} = 4$, 3H, C₆H₃), 4.85, 4.39, 4.09 (3 x m, 3 x 1H, C₅H₄), 1.65 (d, $J_{HP} = 10$, 9H, PMe₃), 1.18 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} R.M.N. (75.47 MHz, CD₂Cl₂): δ 234.9 (dd, $J_{CP} = 29$, $J_{CP} = 21$, CO), 232.5 (dd, $J_{CP} = 29$, $J_{CP} = 24$, CO), 209.1 [d, $J_{CP} = 20$, C(O)Ph], 162.2 [c, $J_{CB} = 50$, *i*-C(Ar')], 138.4 [d, $J_{CP} = 32$, C¹(C₆H₅)], 135.3 [s, *o*-C(Ar')], 134.9 [s, *p*-CH(C₆H₅)], 129.8 [s, 2 x CH(C₆H₅)], 129.2 [s, 2 x CH(C₆H₅)], 129.2 [c, $J_{CF} = 32$, *m*-C(Ar')], 125.0 [c, $J_{CF} = 272$, CF₃], 117.9 [s, *p*-C(Ar')], 114.8 [s, C(C₆H₃)], 93.5 (s, Cp), 90.5 [d, $J_{CP} = 8$, CH(C₅H₄)], 88.3 [d, $J_{CP} = 20$, C¹(C₅H₄)], 85.2 [s, 2 x CH(C₅H₄)], 82.4 [d, $J_{CP} = 13$, CH(C₅H₄)], 75.0 [s, CH(C₆H₃)], 35.4 [s, C(CH₃)₃], 31.3 [s, C(CH₃)₃], 20.1 (d, $J_{CP} = 35$, PMe₃) ppm.

Isómero Minoritario

³¹P{¹H} R.M.N. (121.49 MHz, CD₂Cl₂): δ 20.7 (d, $J_{PP} = 8$, PMe₃), 7.5 (d, $J_{PP} = 8$, μ -PC₅H₄) ppm.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, *d*₆-acetona): δ 20.4 (d, $J_{PP} = 7$, PMe₃), 9.3 (d, $J_{PP} = 7$, μ -PC₅H₄) ppm.

¹H R.M.N. (300.13 MHz, CD₂Cl₂): señales identificables δ 5.34 (m, 1H, C₅H₄), 5.05 (s, 5H, Cp), 4.90 (s, 3H, C₆H₃), 4.74 (m, 1H, C₅H₄), 3.68 (m, 1H, C₅H₄), 1.50 (d, $J_{HP} = 10$, 9H, PMe₃), 1.20 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} R.M.N. (75.47 MHz, CD₂Cl₂): señales identificables δ 93.0 (s, Cp), 89.8 [d, $J_{CP} = 12$, CH(C₅H₄)], 84.1 [d, $J_{CP} = 5$, CH(C₅H₄)], 82.8 [s, CH(C₅H₄)], 31.7 [s, C(CH₃)₃], 20.5 (d, $J_{CP} = 34$, PMe₃) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para C₇₂H₆₅BF₂₄Mo₂O₃P₂ %C 50.90, %H 3.86

Encontrado %C 50.84, %H 3.81

3.3.14. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{O},\eta^5\text{-}\{\text{OC}(\text{Me})\text{P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**8**).

Se añaden 9 mg (0.062 mmol) de $[\text{OMe}_3][\text{BF}_4]$ a una disolución en CH_2Cl_2 (2 ml), que contiene 40 mg (0.024 mmol) del compuesto **7**. Tras 90 min de agitación, la disolución adquiere un color morado, se lleva a sequedad y el residuo sólido obtenido se lava con tolueno (2 x 2ml). Posteriormente se extrae con 2 ml de CH_2Cl_2 y se filtra a través de una cánula. Tras evaporar el disolvente se aíslan 33 mg (79 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{O},\eta^5\text{-}\{\text{OC}(\text{Me})\text{P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**8**) como un sólido aceitoso de color morado. No se han podido obtener datos de análisis elemental C, H satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1976 (m), 1899 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2): δ 71.8 (d, $J_{\text{PP}} = 20$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 16.2 (d, $J_{\text{PP}} = 20$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (400.54 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.57 (s, 4H, Ar'), 6.36 (m, 1H, C_5H_4), 5.62 (m, 1H, C_5H_4), 5.56 (s, 5H, Cp), 5.06 (s, 3H, C_6H_3), 5.02 (m, 1H, C_5H_4), 4.37 (m, 1H, C_5H_4), 2.52 [d, $J_{\text{HP}} = 7$, 3H, $\text{C}(\text{O})\text{Me}$], 2.16 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 3H, PMe), 1.76 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 9H, PMe_3), 1.26 (s, 27H, tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ R.M.N. (75.47 MHz, CD_2Cl_2): δ 230.7 (m, 2CO), 162.2 [c, $J_{\text{CB}} = 50$, $i\text{-C}(\text{Ar}')$], 135.2 [s, $o\text{-C}(\text{Ar}')$], 129.3 [c, $J_{\text{CF}} = 32$, $m\text{-C}(\text{Ar}')$], 125.1 [c, $J_{\text{CF}} = 272$, CF_3], 121.3 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 119.8 [s, $\text{C}(\text{O})\text{Me}$], 117.9 [s, $p\text{-C}(\text{Ar}')$], 107.3 [d, $J_{\text{CP}} = 39$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 94.1 (s, Cp), 91.7 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 89.2 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 88.6 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 82.5 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 80.7 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 36.2 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.0 [d, $J_{\text{CP}} = 30$, $\text{C}(\text{O})\text{Me}$], 31.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 20.4 (d, $J_{\text{CP}} = 35$, PMe_3), 12.8 (d, $J_{\text{CP}} = 26$, PMe) ppm.

3.3.15. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{O},\eta^5\text{-}\{\text{OC}(\text{Ph})\text{P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**8'**).

Se añaden 9 mg (0.062 mmol) de $[\text{OMe}_3][\text{BF}_4]$ a una disolución en CH_2Cl_2 (2 ml), que contiene 40 mg (0.024 mmol) del compuesto **7'**. La disolución se vuelve azul tras 20 min de agitación y se lleva a sequedad. El residuo sólido obtenido se lava con Et_2O , posteriormente se extrae en CH_2Cl_2 y se filtra a través de una cánula. Tras llevar a sequedad se aíslan 27 mg (63 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{O},\eta^5\text{-}\{\text{OC}(\text{Ph})\text{P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**8'**) como un sólido aceitoso de color azul. No se han podido obtener datos de análisis elemental C, H satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1980 (m), 1905 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 67.1 (d, $J_{\text{PP}} = 19$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 16.9 (d, $J_{\text{PP}} = 19$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (300.13 MHz, CD_2Cl_2): 7.72 (s, 16H, Ar'), 7.56 (s, 8H, Ar'), 7.54-7.43 (5H, Ph), 6.86 (m, 1H, C_5H_4), 5.97 (m, 1H, C_5H_4), 5.47 (s, 5H, Cp), 5.33 (s, 3H, C_6H_3), 5.03 (m, 1H, C_5H_4), 4.28 (m, 1H, C_5H_4), 2.48 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 3H, PMe), 1.50 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 9H, PMe_3), 1.25 (s, 27H, ^tBu) ppm.

3.3.16. Protonación del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**7**).

Se añaden 4 μl (0.029 mmol) de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ a una disolución en CH_2Cl_2 (2 ml), que contiene 40 mg (0.024 mmol) del compuesto **7**. Instantáneamente la disolución adquiere un color morado, se lleva a sequedad y el residuo sólido se lava con tolueno (2 x 2ml). Posteriormente se disuelve en 2 ml de CH_2Cl_2 y se filtra a través de una cánula. En los espectros de RMN se identifica una mezcla en proporción (5:1) de los compuestos protonados $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{O},\eta^5\text{-}\{\text{OC}(\text{Me})\text{P}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_4\}\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**9**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\text{H})\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-}\{\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**10**). En los

experimentos de RMN a baja temperatura no se observa variación en la proporción entre ambas especies.

Datos espectroscópicos de 9 y 10 en proporción 5:1:

I.R. (CH₂Cl₂): 1985 (m), 1907 (mf) cm⁻¹.

Datos espectroscópicos de la especie 9:

³¹P{¹H} **R.M.N.** (124.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 38.8 (d, *J*_{PP} = 18, μ-PC₅H₄), 15.8 (d, *J*_{PP} = 18, PMe₃) ppm.

³¹P **R.M.N.** (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 38.8 (dd, *J*_{HP} = 408, *J*_{PP} = 18, μ-PC₅H₄), 15.8 (m, PMe₃) ppm.

¹H **R.M.N.** (400.54 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 7.26 (d, *J*_{HP} = 408, 1H, PH), 6.41 (m, 1H, C₅H₄), 5.61 (s, 5H, Cp), 5.41 (m, 1H, C₅H₄), 5.07 (s, 3H, C₆H₃), 5.03 (m, 1H, C₅H₄), 4.52 (m, 1H, C₅H₄), 2.57 [d, *J*_{HP} = 7, C(O)Me], 1.77 (d, *J*_{HP} = 10, 9H, PMe₃), 1.27 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} **R.M.N.** (100.72 MHz, CD₂Cl₂): δ 229.6 (m, CO), 162.2 [c, *J*_{CB} = 50, *i*-C(Ar')], 135.2 [s, *o*-C(Ar')], 129.1 [c, *J*_{CF} = 32, *m*-C(Ar')], 125.0 [c, *J*_{CF} = 272, CF₃], 121.7 [sa, C(O)Me], 119.8 [s, C(C₆H₃)], 117.9 [s, *p*-C(Ar')], 99.0 [d, *J*_{CP} = 55, C¹(C₅H₄)], 93.9 (s, Cp), 91.5 [sa, CH(C₅H₄)], 90.0 [m, 2 x CH(C₅H₄)], 84.0 [d, *J*_{CP} = 8, CH(C₅H₄)], 81.2 [s, CH(C₆H₃)], 36.2 [s, C(CH₃)₃], 32.3 [d, *J*_{CP} = 30, C(O)Me], 31.0 [s, C(CH₃)₃], 20.5 (d, *J*_{CP} = 35, PMe₃) ppm.

Datos espectroscópicos de la especie 10:

³¹P{¹H} **R.M.N.** (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 119.8 (d, *J*_{PP} = 18, μ-PC₅H₄), 17.6 (d, *J*_{PP} = 18, PMe₃) ppm.

³¹P **R.M.N.** (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 119.8 (m, μ-PC₅H₄), 17.6 (m, PMe₃) ppm

¹H **R.M.N.** (400.54 MHz, CD₂Cl₂): señales identificables δ 5.48 (s, 5H, Cp), 2.65 [d, *J*_{HP} = 3, C(O)Me], 1.29 (s, 27H, ^tBu), -7.79 (d, *J*_{HP} = 23, MoH) ppm.

¹³C{¹H} **R.M.N.** (75.47 MHz, CD₂Cl₂): señales identificables δ 94.4 (s, Cp), 34.6 [d, *J*_{CP} = 40, C(O)Me], 31.1 [s, C(CH₃)₃], 20.3 (d, *J*_{CP} = 35, PMe₃) ppm.

3.3.17. Protonación del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1,\eta^5-\{\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\}][\text{BAr}'_4]$ (**7'**).

Se añaden 4 μl (0.029 mmol) de $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ a una disolución en CH_2Cl_2 (2 ml), que contiene 40 mg (0.024 mmol) del compuesto **7'**. La disolución se vuelve verde instantáneamente, se lleva a sequedad y el residuo sólido se lava con tolueno. Posteriormente se disuelve en 2 ml de CH_2Cl_2 y se filtra a través de una cánula. Mediante RMN de ^1H se identifica que en la disolución sólo está presente una mezcla de los compuestos protonados $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{O}},\eta^5-\{\text{OC}(\text{Ph})\text{P}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\}][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**9'**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\text{H})\{\mu-\kappa^1:\kappa^1,\eta^5-\{\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\}][\text{BAr}'_4][\text{BF}_4]$ (**10'**) en proporción (3:1). En los experimentos de RMN a baja temperatura no se observa variación en la proporción entre ambas especies.

Datos espectroscópicos de **9'** y **10'** en proporción 3:1:

I.R. (CH_2Cl_2): 1985 (m), 1909 (mf) cm^{-1} .

Datos espectroscópicos de la especie **9'**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (124.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 30.9 (d, $J_{\text{PP}} = 17$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 16.5 (d, $J_{\text{PP}} = 17$, PMe_3) ppm.

^{31}P **R.M.N.** (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 30.9 (dd, $J_{\text{HP}} = 401$, $J_{\text{PP}} = 17$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 16.5 (m, PMe_3) ppm.

^1H **R.M.N.** (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.11-7.47 (5H, Ph), 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.66 (d, $J_{\text{HP}} = 401$, 1H, PH), 7.56 (s, 4H, Ar'), 6.75 (m, 1H, C_5H_4), 5.80 (m, 1H, C_5H_4), 5.42 (s, 5H, Cp), 5.34 (s, 3H, C_6H_3), 5.28 (m, 1H, C_5H_4), 4.52 (m, 1H, C_5H_4), 1.59 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 9H, PMe_3), 1.25 (s, 27H, ^tBu) ppm.

Datos espectroscópicos de la especie hidruro **10'**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 105.2 (d, $J_{\text{PP}} = 13$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 17.9 (d, $J_{\text{PP}} = 13$, PMe_3) ppm.

^{31}P **R.M.N.** (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 105.2 (m, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 17.9 (m, PMe_3) ppm

^1H **R.M.N.:** (400.54 MHz, CD_2Cl_2) señales identificables δ 5.25 (s, 5H, Cp), 1.73 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 9H, PMe_3), 1.27 (s, 27H, ^tBu), -7.68 (d, $J_{\text{HP}} = 22$, MoH) ppm.

3.3.18. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P(S)C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (11).

En un matraz dotado de llave tipo Young se preparan *in situ* aproximadamente 0.031 mmol del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (1a), disuelto en 2 ml de tolueno, la disolución se enfría hasta alcanzar -50°C . A continuación, se adicionan 1.5 ml (0.093 mmol) de una disolución 7.8×10^{-3} M de azufre en tolueno. Instantáneamente se observa un cambio de color y la disolución adquiere un color verde oscuro. A continuación y a temperatura ambiente, se lleva a sequedad, se disuelve el residuo en 2 ml de tolueno y se filtra vía cánula. Tras evaporar a vacío el disolvente, se aíslan 19 mg (80%) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P(S)C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (11) como un sólido microcristalino de color pardo-amarillento. El sólido es muy sensible al aire y no se han podido obtener datos de análisis elemental C, H satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

I.R. (tolueno): 1947 (m), 1865 (mf) cm^{-1} .

I.R. (nujol): 1952 (m), 1944 (m), 1876 (f), 1857(mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.51 MHz, C_6D_6): δ 74.1 (d, $J_{\text{PP}} = 27$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 22.2 (d, $J_{\text{PP}} = 27$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (300.13 MHz, C_6D_6): δ 6.93, 5.52, 5.11 (3 x m, 3 x 1H, C_5H_4), 4.92 (s, 5H, Cp), 4.84 (s, 3H, C_6H_3), 4.33 (m, 1H, C_5H_4), 1.31 (s, 27H, ^tBu), 0.81 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 9H, PMe_3) ppm.

3.3.19. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P(SMe)C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (12).

En un matraz dotado con una llave tipo Young, se añaden 10 μl IMe (0.160 mmol), a una disolución en tolueno (2 ml), que contiene aproximadamente 0.025 mmol del compuesto 11 preparado *in situ*. Instantáneamente se genera un precipitado verde, se lleva a sequedad y el sólido resultante se disuelve en 2 ml de CH_2Cl_2 . Se añaden 22 mg (0.025 mmol) de NaBAr'_4 y tras agitar 15 min a

temperatura ambiente se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -15°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:1) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes a vacío origina 38 mg (75%) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹, η⁵-P(SMe)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**12**) como un sólido microcristalino de color verde. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión a baja temperatura (-20 °C) de capas de éter y hexano sobre una disolución concentrada del complejo en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1965 (m), 1889 (mf) cm⁻¹.

I.R. (nujol): 1974 (m), 1902 (f), 1895 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.51 MHz, CD₂Cl₂): δ 71.2 (d, *J*_{PP} = 27, μ-PC₅H₄), 19.2 (d, *J*_{PP} = 27, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (400.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 5.35 (d, *J*_{HP} = 2, 5H, Cp), 5.22, 5.18, 4.98 (3 x m, 3 x 1H, C₅H₄), 4.94 (d, *J*_{HP} = 4, 3H, C₆H₃), 4.16 (m, 1H, C₅H₄), 2.31 (d, *J*_{HP} = 9, 3H, Me), 1.66 (d, *J*_{HP} = 10, 9H, PMe₃), 1.21 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} R.M.N. (100.63 MHz, CD₂Cl₂): δ 235.3, 231.5 (2 x m, 2 x CO), 162.2 [c, *J*_{CB} = 50, *i*-C(Ar')], 135.2 [s, *o*-C(Ar')], 129.3 [c, *J*_{CF} = 32, *m*-C(Ar')], 125.1 [c, *J*_{CF} = 272, CF₃], 117.9 [s, *p*-C(Ar')], 114.5 [s, *i*-C(C₆H₃)], 95.0 [sa, *i*-C(C₅H₄)], 93.4 (s, Cp), 90.5 [sa, CH(C₅H₄)], 88.5 [s, CH(C₅H₄)], 86.9 [s, CH(C₅H₄)], 81.7 [sa, CH(C₅H₄)], 73.3 [s, CH(C₆H₃)], 35.6 [s, C(CH₃)₃], 31.3 [s, C(CH₃)₃], 24.4 (sa, SMe), 20.1 (d, *J*_{CP} = 34, PMe₃) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para C ₆₆ H ₆₃ BF ₂₄ Mo ₂ O ₂ P ₂ S	%C 48.31, %H 3.87, %S 1.95
Encontrado	%C 48.04, %H 3.65, %S 1.70

3.3.20. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PC}_2\text{H}_4\text{S}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**13**).

En un matraz dotado de llave tipo Young que contiene aproximadamente 0.062 mmol del compuesto **1a**, preparado *in situ*, disuelto en 2 ml de tolueno, se adicionan 12 μl (0.186 mmol) de sulfuro de etileno. La mezcla se agita durante 60 minutos, tras los cuales, se lleva la disolución a sequedad y el residuo sólido se disuelve en 1 ml de CH_2Cl_2 y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV. Con una mezcla CH_2Cl_2 /éter de petróleo (1:3) se eluye una banda rosa que tras evaporar los disolventes a vacío origina 25mg (56 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PC}_2\text{H}_4\text{S}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**13**) como un sólido microcristalino de color rosado.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1938 (mf), 1858 (f) cm^{-1} .

I.R. (hexano): 1948 (mf), 1872 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ **R.M.N.** (161.98 MHz, C_6D_6): δ 88.0 [s, $\mu\text{-P(C}_5\text{H}_4)$] ppm.

^{31}P **R.M.N.** (121.51 MHz, tolueno/ D_2O): δ 88.6 [d, $J_{\text{HP}} = 47$, $\mu\text{-P(C}_5\text{H}_4)$] ppm.

^1H **R.M.N.** (300.09 MHz, C_6D_6): δ 5.09 (s, 5H, Cp), 4.88, 4.74 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 4.66 (dd, $J_{\text{HP}} = 3$, 3H, C_6H_3), 4.59, 4.30 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 3.09 [dddd, $J_{\text{HP}} = 47$, $J_{\text{HH}} = 12$, $J_{\text{HH}} = 6$, $J_{\text{HH}} = 2$, H^3 , CH_2], 2.01 [dt, $J_{\text{HH}} = 12$, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 6$, H^2 , CH_2], 1.80 [tdd, $J_{\text{HH}} = 12$, $J_{\text{HP}} = 6$, $J_{\text{HH}} = 2$, H^1 , CH_2], 1.54 [m, H^4 , CH_2], 1.12 (s, 27H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ **R.M.N.** (100.63 MHz, C_6D_6): δ 254.5 (d, $J_{\text{CP}} = 29$, CO), 241.3 (s, CO), 111.3 [sa, $\text{C(C}_6\text{H}_3)$], 97.6 [d, $J_{\text{CP}} = 26$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 93.6 (s, Cp), 90.7, 85.9, 84.8, 84.7 [4 x s, 4 x $\text{CH(C}_5\text{H}_4)$], 70.5 [s, $\text{CH(C}_6\text{H}_3)$], 37.4 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, C^1H_2], 35.1 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, C^2H_2], 35.0 [s, $\text{C(CH}_3)_3$], 31.4 [s, $\text{C(CH}_3)_3$] ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{PS}$ %C 53.78, %H 6.07, %S 4.49

Encontrado %C 53.34, %H 5.85, %S 4.26

3.3.21. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^6\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{Et})=\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**14a**).

En un matraz dotado de llave tipo Young que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, preparado *in situ*, disuelto en 0.5 ml de THF, se añaden 6 μl (~ 0.062 mmol) de 3-hexin-2-ona. La reacción es instantánea generándose una disolución de color verde oscuro. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido se disuelve en 2 ml de THF y se filtra a través de tierra de diatomeas. Tras evaporar el disolvente a vacío se obtienen 22 mg (84 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^6\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{Et})=\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**14a**) como un sólido microcristalino de color verde.

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): $\nu(\text{CO})$: 1814 (f)

$\nu(\text{C}=\text{O})$: 1677 (m), 1532 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, d_8 -THF): δ 106.1 [sa, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 30.8 (sa, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (400.54 MHz, d_8 -THF): δ 5.34, 5.17, 5.15 (3 x m, 3 x 1H, C_5H_4), 4.99 (s, 5H, Cp), 4.77 (d, $J_{\text{HP}} = 2$, 3H, C_6H_3), 4.63 (m, 1H, C_5H_4), 2.51, 2.22 (2 x ddc, 2 x 1H, $J_{\text{HH}} = 13$, $J_{\text{HH}} = 8$, $J_{\text{HP}} = 7$, CH_2), 2.06 (s, 3H, $\text{C}(\text{O})\text{Me}$), 1.28 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 9H, PMe_3), 1.20 (s, 27H, ^tBu), 1.09 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 8$, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, THF-d^8): δ 289.5 (dd, $J_{\text{CP}} = 30$, $J_{\text{CP}} = 11$, C_α), 257.2 (t, $J_{\text{CP}} = 31$, MoCO), 207.8 [d, $J_{\text{CP}} = 23$, $\text{C}(\text{O})\text{Me}$], 170.6 (d, $J_{\text{CP}} = 42$, C_β), 162.4 (d, $J_{\text{CP}} = 8$, C_γ), 110.2 [sa, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 93.6 (s, Cp), 92.8 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 90.8 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 87.9 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 86.2 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 86.1 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 70.5 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 35.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.9 [s, $\text{C}(\text{O})\text{Me}$], 31.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 24.7 (s, CH_2), 20.1 (d, $J_{\text{CP}} = 30$, PMe_3), 16.9 (s, CH_3) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{Mo}_2\text{O}_3\text{P}_2$

%C 56.66, %H 6.83

Encontrado

%C 56.87, %H 6.91

3.3.22. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{Et})=\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (**14c**).

En un matraz dotado de llave tipo Young que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1c**, preparado *in situ*, disuelto en 2 ml de tolueno, se añaden 6 μl (~ 0.062 mmol) de 3-hexin-2-ona. La reacción es instantánea generándose una disolución de color verde oscuro. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido se disuelve en 2 ml de CH_2Cl_2 y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -20°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (9:1) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes a vacío origina 21 mg (77 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{Et})=\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (**14c**) como un sólido microcristalino de color verde. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20°C) en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 1831 (f)

$\nu(\text{C}=\text{O})$: 1683 (m), 1532 (m) cm^{-1} .

I.R. (Nujol): $\nu(\text{CO})$: 1837 (f)

$\nu(\text{C}=\text{O})$: 1686 (m), 1526 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2): δ 194.4 [d, $J_{\text{PP}} = 8$, $\text{P}(\text{OMe})_3$], 101.0 [d, $J_{\text{PP}} = 8$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$] ppm.

^1H R.M.N. (400.54 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.29, 5.15 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 5.14 (s, 5H, Cp), 5.10 (m, 1H, C_5H_4), 4.76 (sa, 3H, C_6H_3), 4.57 (m, 1H, C_5H_4), 3.45 (d, $J_{\text{HP}} = 11$, 9H, OMe), 2.54, 2.45 (2 x ddc, 2 x 1H, $J_{\text{HH}} = 13$, $J_{\text{HH}} = 8$, $J_{\text{HP}} = 7$, CH_2), 2.08 (s, 3H, $\text{C}(\text{O})\text{Me}$), 1.16 (s, 27H, ^tBu), 1.06 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 8$, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, C_6D_6): δ 282.7 (dd, $J_{\text{CP}} = 37$, $J_{\text{CP}} = 11$, C_α), 257.5 (dd, $J_{\text{CP}} = 42$, $J_{\text{CP}} = 27$, MoCO), 206.8 (d, $J_{\text{CP}} = 21$, $\text{C}(\text{O})\text{Me}$), 169.3 (d, $J_{\text{CP}} = 42$, C_β), 162.7 (d, $J_{\text{CP}} = 9$, C_γ), 119.8 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 93.9 (s, Cp), 91.7 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 90.2 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 87.0 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 86.1 [s,

CH(C₅H₄)], 84.5 [d, $J_{CP} = 17$, CH(C₅H₄)], 71.0 [sa, CH(C₆H₃)], 52.2 [d, $J_{CP} = 6$, P(OMe)₃], 35.0 [s, C(CH₃)₃], 31.7 [s, C(O)Me], 31.3 [s, C(CH₃)₃], 23.9 (s, CH₂), 16.6 (s, CH₃) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para C₃₉H₅₆Mo₂O₆P₂ %C 53.55, %H 6.45

Encontrado %C 53.68, %H 6.39

3.3.23. Síntesis de [Mo₂Cp{ μ - κ^1 , η^5 : κ^1 , η^1 -(C₅H₄)PC(Me)=C(CO₂Me)C(O)}(η^6 -HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (15a).

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **14a**, en este caso, se añaden 7 μ l (~ 0.062 mmol) de 2-butinoato de metilo, y se obtienen 22 mg (86 %) del compuesto [Mo₂Cp{ μ - κ^1 , η^5 : κ^1 , η^1 -(C₅H₄)PC(Me)=C(CO₂Me)C(O)}(η^6 -HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**15a**) como un sólido microcristalino de color verde pardo.

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): ν (CO): 1813 (f)

ν (C=O): 1721 (m), 1531(m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, C₆D₆): δ 110.3 [d, $J_{PP} = 6$, μ -P(C₅H₄)], 30.7 (d, $J_{PP} = 6$, PMe₃) ppm

¹H R.M.N. (400.13 MHz, C₆D₆): δ 5.10 (s, 5H, Cp), 4.84, 4.81, 4.79, 4.68 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 4.55 (sa, 3H, C₆H₃), 3.51 (s, 3H, OMe), 2.28 [d, $J_{HP} = 7$, C γ (Me)], 1.43 (d, $J_{HP} = 9$, 9H, PMe₃), 1.01 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, C₆D₆): δ 283.9 (dd, $J_{CP} = 30$, $J_{CP} = 12$, C α), 257.5 (t, $J_{CP} = 31$, MoCO), 170.0 (d, $J_{CP} = 30$, CO₂Me), 163.4 (d, $J_{CP} = 49$, C β), 157.3 (d, $J_{CP} = 3$, C γ), 119.7 [s, C(C₆H₃)], 93.1 (s, Cp), 92.9 [d, $J_{CP} = 11$, C¹(C₅H₄)], 89.9 [d, $J_{CP} = 4$, CH(C₅H₄)], 86.9 [d, $J_{CP} = 10$, CH(C₅H₄)], 86.7 [s, CH(C₅H₄)], 85.3 [d, $J_{CP} = 18$, CH(C₅H₄)], 69.8 [sa, CH(C₆H₃)], 51.1 (s, OMe), 34.6 [s, C(CH₃)₃], 31.7 [d, $J_{CP} = 33$, C γ (Me)], 31.3 [s, C(CH₃)₃], 20.2 (d, $J_{CP} = 30$, PMe₃) ppm.

3.3.24. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4)\text{PC(Me)=C(CO}_2\text{Me)C(O)}\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}\text{(CO)}_2\{\text{P(OMe)}_3\}]$ (**15c**).

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **14c**, en este caso, se añaden 7 μl (~ 0.062 mmol) de 2-butinoato de metilo, y tras la cromatografía se aíslan 21 mg (78 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4)\text{PC(Me)=C(CO}_2\text{Me)C(O)}\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}\text{(CO)}_2\{\text{P(OMe)}_3\}]$ (**15c**) como un sólido microcristalino de color verde pardo.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 1830 (f)

$\nu(\text{C=O})$: 1721 (m), 1544(m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 192.9 [d, $J_{\text{PP}} = 10$, P(OMe)_3], 101.7 [d, $J_{\text{PP}} = 10$, $\mu\text{-P(C}_5\text{H}_4)$] ppm.

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.28 (m, 1H, C_5H_4), 5.26 (m, 1H, C_5H_4), 5.12 (s, 5H, Cp), 5.08 (m, 1H, C_5H_4), 4.77 (sa, 3H, C_6H_3), 4.58 (m, 1H, C_5H_4), 3.63 (s, 3H, CO_2Me), 3.45 (d, $J_{\text{HP}} = 11$, 9H, P(OMe)_3), 2.15 [d, $J_{\text{HP}} = 7$, $\text{C}_\gamma(\text{Me})$], 1.16 (s, 27H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, C_6D_6): δ 278.2 (dd, $J_{\text{CP}} = 37$, $J_{\text{CP}} = 11$, C_α), 257.7 (dd, $J_{\text{CP}} = 42$, $J_{\text{CP}} = 27$, MoCO), 169.3 (d, $J_{\text{CP}} = 30$, CO_2Me), 162.6 (d, $J_{\text{CP}} = 48$, C_β), 158.5 (d, $J_{\text{CP}} = 4$, C_γ), 111.2 [sa, $\text{C(C}_6\text{H}_3)$], 93.6 (s, Cp), 91.6 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 90.2 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{CH(C}_5\text{H}_4)$], 86.8 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{CH(C}_5\text{H}_4)$], 86.5 [s, $\text{CH(C}_5\text{H}_4)$], 83.9 [d, $J_{\text{CP}} = 17$, $\text{CH(C}_5\text{H}_4)$], 71.1 [sa, $\text{CH(C}_6\text{H}_3)$], 52.3 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, P(OMe)_3], 51.5 (s, OMe), 35.0 [s, $\text{C(CH}_3)_3$], 31.3 [s, $\text{C(CH}_3)_3$], 17.9 [s, $\text{C}_\gamma(\text{Me})$] ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{Mo}_2\text{O}_7\text{P}_2$

%C 52.06, %H 6.21

Encontrado

%C 52.25, %H 6.42

3.3.25. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH=C}(p\text{-tolil)C(O)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (16a).

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **14a**, en este caso, se añaden 8 μl (~ 0.062 mmol) de *p*-tolilacetileno y se obtienen 20 mg (76 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH=C}(p\text{-tolil)C(O)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**16a**) como un sólido microcristalino de color verde.

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): $\nu(\text{CO})$: 1812 (fa)

$\nu(\text{C=O})$: 1543 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ 99.3 [d, $J_{\text{PP}} = 6$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 29.8 (d, $J_{\text{PP}} = 6$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (400.13 MHz, C_6D_6): δ 7.68 (d, $J_{\text{HP}} = 8$, 2H, C_6H_4), 7.09 (d, $J_{\text{HP}} = 8$, 2H, C_6H_4), 7.18 (m, 1H, C_γH), 5.23 (s, 5H, Cp), 4.95 (m, 2H, C_5H_4), 4.88 (m, 1H, C_5H_4), 4.61 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.59 (m, 1H, C_5H_4), 2.13 (s, 3H, Me), 1.24 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 9H, PMe_3), 1.00 (s, 27H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.63 MHz, C_6D_6): δ 288.8 (dd, $J_{\text{CP}} = 31$, $J_{\text{CP}} = 11$, C_α), 258.4 (m, MoCO), 166.8 (d, $J_{\text{CP}} = 36$, C_β), 148.7 (d, $J_{\text{CP}} = 9$, C_γH), 136.5 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_4)$], 134.7 [d, $J_{\text{CP}} = 21$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 129.0 (s, 2CH, C_6H_4), 128.7 (s, 2CH, C_6H_4), 108.2 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 93.0 (s, Cp), 92.1 [d, $J_{\text{CP}} = 2$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 89.6 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 85.3 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 84.0 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 82.5 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 70.1 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 34.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 21.2 (s, Me), 20.4 (d, $J_{\text{CP}} = 30$, PMe_3) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{P}_2$

%C 59.57, %H 6.67

Encontrado

%C 59.43, %H 6.39

3.3.26. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH=C}(p\text{-tolil)C(O)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P(OMe)}_3\}]$ (**16c**).

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **14c**, en este caso, se añaden 8 μl (~ 0.062 mmol) de *p*-tolilacetileno. En la cromatografía, con una mezcla CH_2Cl_2 /éter de petróleo (3:1) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes a vacío origina 18 mg (65 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH=C}(p\text{-tolil)C(O)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P(OMe)}_3\}]$ (**16c**) como un sólido microcristalino de color verde.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 1832 (fa)

$\nu(\text{C=O})$: 1603 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 195.0 [d, $J_{\text{PP}} = 9$, P(OMe)_3], 90.4 [d, $J_{\text{PP}} = 9$, $\mu\text{-P(C}_5\text{H}_4\text{)}$] ppm.

^1H R.M.N. (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.15 (d, $J_{\text{HP}} = 8$, 2H, C_6H_4), 7.05 (d, $J_{\text{HP}} = 8$, 2H, C_6H_4), 6.91 (dd, $J_{\text{HP}} = 10$, $J_{\text{HP}} = 2$, 1H, C_γH), 5.31 (m, 1H, C_5H_4), 5.22 (s, 5H, Cp), 5.06, 5.03 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 4.84 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.80 (m, 1H, C_5H_4), 3.43 [d, $J_{\text{HP}} = 11$, 9H, P(OMe)_3], 2.30 (s, 3H, Me), 1.17 (s, 27H, ^tBu) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{Mo}_2\text{O}_5\text{P}_2$	%C 56.38, %H 6.31
Encontrado	%C 56.55, %H 6.29

3.3.27. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH=C}\{\text{C(O)Me}\}\text{C(O)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**17a**).

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **14a**, en este caso, se añaden 5 μl (~ 0.062 mmol) de 3-butin-2-ona y se obtienen 22 mg (87 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH=C}\{\text{C(O)Me}\}\text{C(O)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**17a**) como un sólido microcristalino de color verde.

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): $\nu(\text{CO})$: 1817 (f)

$\nu(\text{C=O})$: 1675 (m), 1532 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ 94.3 [d, $J_{\text{PP}} = 8$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 28.7 (d, $J_{\text{PP}} = 8$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (400.13 MHz, C_6D_6): δ 7.48 (dd, $J_{\text{HP}} = 9$, $J_{\text{HP}} = 2$, 1H, C_γH), 5.13 (s, 5H, Cp), 4.91, 4.79, 4.67 (3 x m, 3 x 1H, C_5H_4), 4.59 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.50 (m, 1H, C_5H_4), 2.46 [s, 3H, $\text{C}(\text{O})\text{Me}$], 1.25 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 9H, PMe_3), 0.96 (s, 27H, $t\text{Bu}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, C_6D_6): δ 290.0 (dd, $J_{\text{CP}} = 30$, $J_{\text{CP}} = 11$, C_ω), 258.1 (t, $J_{\text{CP}} = 31$, MoCO), 200.9 [d, $J_{\text{CP}} = 21$, $\text{C}(\text{O})\text{Me}$], 167.9 (d, $J_{\text{CP}} = 33$, C_β), 150.4 (s, C_γH), 108.5 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 92.7 (s, Cp), 89.8 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 85.1 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 84.3 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 83.9 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, $\text{C}_1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 82.7 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 70.5 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 34.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.8 (s, Me), 31.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 20.3 (d, $J_{\text{CP}} = 30$, PMe_3) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{Mo}_2\text{O}_3\text{P}_2$ %C 55.64, %H 6.56

Encontrado %C 55.29, %H 6.74

3.3.28. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{C}(\text{O})\}\{\eta^6\text{-HMe}^*\}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (17c).

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **14c**, en este caso, se añaden 5 μl (~ 0.062 mmol) de 3-butin-2-ona. En la cromatografía, con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (9:1) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes a vacío origina 19 mg (76 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{C}(\text{O})\}\{\eta^6\text{-HMe}^*\}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (**17c**) como un sólido microcristalino de color verde.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 1854 (f)

$\nu(\text{C=O})$: 1676 (m), 1544 (d)

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 194.3 [d, $J_{\text{PP}} = 9$, P(OMe)₃], 85.3 [d, $J_{\text{PP}} = 9$, μ -P(C₅H₄)] ppm.

¹H R.M.N. (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.39 (dd, $J_{\text{HP}} = 9$, $J_{\text{HP}} = 2$, 1H, C₇H), 5.32 (m, 1H, C₅H₄), 5.19 (s, 5H, Cp), 4.99 (m, 2H, C₅H₄), 4.85 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C₆H₃), 4.82 (m, 1H, C₅H₄), 3.42 (d, $J_{\text{HP}} = 11$, 9H, OMe), 2.11 (s, 3H, Me), 1.14 (s, 27H, ^tBu) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para C₃₇H₅₂Mo₂O₆P₂ %C 52.49, %H 6.19

Encontrado %C 52.28, %H 6.41

3.3.29. Síntesis de [Mo₂Cp{ μ - $\kappa^1, \eta^5: \kappa^1, \eta^1$ -(C₅H₄)PCH=C(CO₂Me)C(O)}(η^6 -HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (18a).

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **14a**, en este caso, se añaden 6 μl (~ 0.062 mmol) de propiolato de metilo y se obtienen 21 mg (85 %) del compuesto [Mo₂Cp{ μ - $\kappa^1, \eta^5: \kappa^1, \eta^1$ -(C₅H₄)PCH=C(CO₂Me)C(O)}(η^6 -HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**18a**) como un sólido microcristalino de color verde.

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): $\nu(\text{CO})$: 1817 (f)

$\nu(\text{C=O})$: 1721 (m), 1531 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, C₆D₆): δ 95.0 [d, $J_{\text{PP}} = 7$, μ -P(C₅H₄)], 26.8 (d, $J_{\text{PP}} = 7$, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (400.13 MHz, C₆D₆): δ 7.42 (d, $J_{\text{HP}} = 8$, 1H, C₇H), 5.14 (s, 5H, Cp), 4.92, 4.81, 4.67 (3 x m, 3 x 1H, C₅H₄), 4.62 (d, $J_{\text{HP}} = 5$, 3H, C₆H₃), 4.51 (m, 1H, C₅H₄), 3.49 (s, 3H, OMe), 1.39 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 9H, PMe₃), 1.00 (s, 27H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, C_6D_6): δ 285.2 (m, C_α), 258.0 (t, $J_{\text{CP}} = 31$, MoCO), 167.5 (d, $J_{\text{CP}} = 28$, CO_2Me), 160.7 (d, $J_{\text{CP}} = 41$, C_β), 153.9 (s, C_γH), 108.7 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 92.7 (s, Cp), 92.4 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 89.7 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 85.1 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 84.2 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 82.5 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 70.6 [sa, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 51.1 (s, OMe), 34.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 20.3 (d, $J_{\text{CP}} = 30$, PMe_3) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{P}_2$	%C 54.55, %H 6.43
Encontrado	%C 54.57, %H 6.51

3.3.30. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5\text{:}\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}_s^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (18c).

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **14c**, en este caso, se añaden 6 μl (~ 0.062 mmol) de propiolato de metilo. En la cromatografía, con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (9:1) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes a vacío origina 20mg (75 %) del compuesto **18c** como un sólido microcristalino de color verde.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 1838 (f)

$\nu(\text{C}=\text{O})$: 1720 (m), 1544 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 192.9 [d, $J_{\text{PP}} = 9$, $\text{P}(\text{OMe})_3$], 93.3 [d, $J_{\text{PP}} = 9$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$] ppm.

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.49 (dd, $J_{\text{HP}} = 8$, $J_{\text{HP}} = 2$, 1H, C_γH), 5.40 (s, 5H, Cp), 5.00, 4.83, 4.64 (3 x m, 3 x 1H, C_5H_4), 4.61 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.47 (m, 1H, C_5H_4), 3.57 (d, $J_{\text{HP}} = 11$, 9H, OMe), 3.51 (s, 3H, OMe), 0.98 (s, 27H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, CD_2Cl_2): δ 276.2 (dd, $J_{\text{CP}} = 38$, $J_{\text{CP}} = 10$, C_α), 256.6 (dd, $J_{\text{CP}} = 41$, $J_{\text{CP}} = 28$, MoCO), 166.8 (d, $J_{\text{CP}} = 27$, CO_2Me), 160.8 (d, $J_{\text{CP}} = 39$, C_β), 154.8 (s, C_γH), 109.0 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 93.4 (s, Cp), 92.1 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 89.7 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 85.0 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 84.2 [s,

CH(C₅H₄), 82.5 [d, $J_{CP} = 15$, CH(C₅H₄)], 71.1 [sa, CH(C₆H₃)], 52.5 [d, $J_{CP} = 6$, P(OMe)₃], 51.1 (s, OMe), 34.3 [s, C(CH₃)₃], 31.3 [s, C(CH₃)₃] ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para C ₃₇ H ₅₂ Mo ₂ O ₇ P ₂	%C 51.51, %H 6.08
Encontrado	%C 51.57, %H 6.11

3.3.31. Reacción de la especie [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹,η⁵-PC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (1a) con *p*-benzoquinona.

En un matraz dotado con una llave tipo Young, se añaden 4 mg (0.037 mmol) de *p*-benzoquinona sublimada a una disolución en THF (2 ml), que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, sintetizado previamente en tolueno. Instantáneamente, se genera una disolución de color verde-amarillento que corresponde a la especie [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-P(OC₆H₄O)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**19**) muy inestable a la manipulación e identificada solamente por espectroscopia IR.

Cuando la reacción se lleva a cabo en 2ml de tolueno se genera instantáneamente un precipitado verde-amarillento, que se utiliza *in situ* en las reacciones que se describen a continuación para la síntesis de las especies de tipo **20**.

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): 1954 (d), 1877 (f) cm⁻¹.

3.3.32. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-P(OC₆H₄OH)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (20**).**

En un matraz dotado con una llave tipo Young que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **19** precipitado en 2 ml de tolueno, preparado *in situ*, se añaden 10 mg de NH₄PF₆ (0.061 mmol). Tras 10 minutos agitando se evapora el disolvente a vacío, el sólido resultante se disuelve en 2 ml de CH₂Cl₂ y se filtra vía cánula sobre 27 mg (0.031mmol) de NaBAr'₄. La

disolución se agita 5 min y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV refrigerada a -15°C. Con CH₂Cl₂ se eluye una banda verde que, tras llevar a sequedad, origina 43 mg (82 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹, η⁵-P(OC₆H₄OH)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)][BAR'₄] (**20**) como un sólido microcristalino de color verde.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1967 (m), 1892 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 188.0 [d, J_{PP} = 20, μ-P(C₅H₄)], 19.3 (d, J_{PP} = 20, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (400.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 6.99 (d, J_{HH} = 9, 2H, C₆H₄), 6.80 (d, J_{HH} = 9, 2H, C₆H₄), 5.29, 5.15 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 5.07 (s, 5H, Cp), 5.06 (m, 1H, C₅H₄), 4.97 (d, J_{HP} = 4, 3H, C₆H₃), 4.91 (s, 1H, OH), 3.80 (m, 1H, C₅H₄), 1.54 (d, J_{HP} = 10, 9H, PMe₃), 1.25 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} R.M.N. (100.63 MHz, CD₂Cl₂): δ 234.1 (m, 2CO), 162.2 [c, J_{CB} = 50, i-C(Ar')], 152.7 [s, C⁴(C₆H₄)], 148.6 [d, J_{CP} = 21, C¹(C₆H₄)], 135.2 [s, o-C(Ar')], 129.3 [c, J_{CF} = 32, m-C(Ar')], 125.0 [c, J_{CF} = 272, CF₃], 122.0 [d, J_{CP} = 3, 2 x CH(C₆H₄)], 117.9 [m, p-C(Ar')], 116.4 [s, 2 x CH(C₆H₄)], 114.5 [s, C(C₆H₃)], 93.3 [sa, C¹(C₅H₄)], 92.9 (s, Cp), 88.5 [s, CH(C₅H₄)], 88.4 [d, J_{CP} = 7, CH(C₅H₄)], 82.7 [s, CH(C₅H₄)], 75.7 [d, J_{CP} = 18, CH(C₅H₄)], 73.6 [s, CH(C₆H₃)], 35.4 [s, C(CH₃)₃], 31.4 [s, C(CH₃)₃], 20.0 (d, J_{CP} = 34, PMe₃) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para C₇₁H₆₅BF₂₄Mo₂O₄P₂ %C 50.08, %H 3.85

Encontrado: %C 50.20, %H 3.72

3.3.33. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹, η⁵-P(OC₆H₄OMe)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)][BAR'₄] (20'**).**

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **20**, en este caso, a la suspensión del precursor **19** (0.031 mmol), se añaden 10 μl de IMe (0.160 mmol) y tras 10 minutos agitando a temperatura ambiente se lleva a sequedad. El residuo sólido resultante se disuelve en 2 ml de CH₂Cl₂ y se agita 5

min en presencia de 27 mg (0.031mmol) de NaBAr'₄. A continuación, se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -15°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (2:1) se eluye una banda verde que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 29 mg (55 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-P(OC₆H₄OMe)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**20'**) como un sólido microcristalino de color verde.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1967 (m), 1892 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 187.8 [d, J_{PP} = 21, μ-P(C₅H₄)], 19.5 (d, J_{PP} = 21, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (400.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 7.04 (d, J_{HH} = 9, 2H, C₆H₄), 6.86 (d, J_{HH} = 9, 2H, C₆H₄), 5.29, 5.17 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 5.08 (s, 5H, Cp), 5.08 (m, 1H, C₅H₄), 4.97 (d, J_{HP} = 4, 3H, C₆H₃), 3.81 (m, 1H, C₅H₄), 3.77 (m, 3H, OMe), 1.55 (d, J_{HP} = 10, 9H, PMe₃), 1.26 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} R.M.N. (100.63 MHz, CD₂Cl₂): δ 237.9 (m, CO), 234.7 (m, CO), 162.2 [c, J_{CB} = 50, *i*-C(Ar')], 156.8 [s, *i*-C(C₆H₄)], 135.2 [s, *o*-C(Ar')], 129.3 [c, J_{CF} = 32, *m*-C(Ar')], 125.0 [c, J_{CF} = 272, CF₃], 121.8 [d, J_{CP} = 4, 2 x CH(C₆H₄)], 117.9 [s, *p*-C(Ar')], 115.0 [s, 2 x CH(C₆H₄)], 114.5 [s, C(C₆H₃)], 93.2 [sa, C¹(C₅H₄)], 92.9 (s, Cp), 88.6 [d, J_{CP} = 4, CH(C₅H₄)], 88.4 [d, J_{CP} = 8, CH(C₅H₄)], 82.7 [s, CH(C₅H₄)], 75.7 [d, J_{CP} = 18, CH(C₅H₄)], 73.6 [s, CH(C₆H₃)], 56.1 (s, OMe) 35.4 [s, C(CH₃)₃], 31.4 [s, C(CH₃)₃], 20.0 (d, J_{CP} = 34, PMe₃) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para C₇₂H₆₇BF₂₄Mo₂O₄P₂ %C 50.37, %H 3.93

Encontrado: %C 50.45, %H 4.06

3.3.34. Reacción de la especie [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹,η⁵-PC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (1a) con anhídrido maleico.

En un matraz dotado de llave tipo Young se preparan *in situ* aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, disuelto en 2 ml de THF. A la disolución anterior, a -80°C, se añaden 8 mg (0.083 mmol) de anhídrido maleico

y se deja que lentamente alcance temperatura ambiente, lo que va acompañado de un cambio de color de pardo a verdoso. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo sólido se lava con hexano (2 x 1 ml), se redissuelve en 2 ml de diclorometano y se filtra a través de tierra de diatomeas. Tras llevar a sequedad se obtienen 0.024 g (85 %) de un sólido microcristalino de color verde. Este sólido es una mezcla de dos isómeros *syn-21* y *anti-21* en una proporción 1:3. Cuando la reacción se realiza a temperatura ambiente la proporción entre los isómeros *syn-21* y *anti-21* es 1:1. Para una caracterización completa de estos isómeros se estudiaron las correspondientes reacciones con 2,3-¹³C₂-anhidrido maleico (99 atom % ¹³C), que se llevaron a cabo en idénticas condiciones, sin observarse ninguna variación en la proporción de isómeros que se generan. Los cristales del isómero *syn-21* empleados en el estudio difractométrico, se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) en éter de petróleo de una disolución concentrada de la mezcla de isómeros en tolueno.

Datos espectroscópicos de la mezcla de isómeros:

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

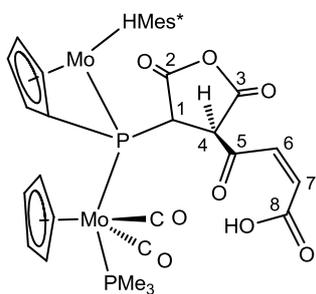
I.R. (THF): 1961 (m), 1879 (mf), 1784 (da), 1735 (ma) cm⁻¹.

Análisis Elemental:

Calculado para C₄₁H₅₂Mo₂O₈P₂ %C 53.14, %H 5.66.

Encontrado: %C 52.80, %H 5.70.

Datos espectroscópicos del isómero *syn-21*:



I.R. (nujol): ν(CO): 1955 (m), 1880 (mf)

ν(C=O): 1805 (da), 1739 (ma) cm⁻¹.

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

¹H R.M.N. (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 193K): δ 19.58 (sa, COOH), 7.70 (d, J_{HH} = 13, 1H, CH⁶), 6.10 (d, J_{HH} = 13, 1H, CH⁷), 5.66 (sa, 2H, C₆H₃), 5.42 (s, 5H, Cp), 5.30, 5.04, 4.99 (3 x m, 3 x 1H, C₅H₄), 4.51 (d, J_{HP} = 7, 1H, CH⁴), 4.20 (m, 1H, C₅H₄), 3.90 (s, 1H, C₆H₃), 1.67 (d, J_{HP} = 9, 9H, PMe₃), 1.29, 1.23, 1.14 (3 x s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

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

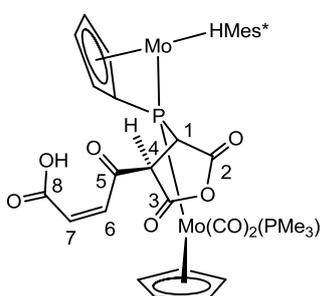
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , 223K): δ 237.0, 232.9 [2 x m, 2MoCO], 172.7 (sa, 2CO), 168.5 (sa, CO), 165.4 [s, $\text{C}^8(\text{O})\text{OH}$], 134.5 (s, C^6H), 132.9 (s, C^7H), 127.8, 111.8, 100.4 [3 x s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 97.5 [d, $J_{\text{CP}} = 22$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 95.4 (s, P- C^1), 92.3 (s, Cp), 90.6, 84.1, 84.0, 83.4 [4 x s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 81.9, 80.9, 63.7 [3 x s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 35.2, 35.0, 34.7 [3 x s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.0, 31.6, 30.9 [3 x s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 19.5 (d, $J_{\text{CP}} = 34$, PMe_3) ppm.

Datos espectroscópicos del isómero *syn*-21 ($^{13}\text{C}_4$):

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

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

Datos espectroscópicos del isómero *anti*-21:



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

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

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ R.M.N. (400.54 MHz, CD_2Cl_2 , 203K): δ 7.92 (d, $J_{\text{HH}} = 13$, 1H, CH^6), 6.19 (d, $J_{\text{HH}} = 13$, 1H, CH^7), 5.72, 5.61 (2 x s, 2 x 1H, C_6H_3), 5.36 (s, 5H, Cp), 5.32, 5.29, 4.97, 4.18 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.16 (s, C^4H), 4.02 (s, 1H, C_6H_3), 1.67 (s, 9H, PMe_3), 1.25, 1.23, 1.15 (3 x s, 3 x 9H, $t\text{Bu}$) ppm.

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

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , 223K): δ 237.0, 232.9 (2 x m, 2MoCO), 174.1 (d, $J_{\text{CP}} = 9$, CO), 171.8 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, CO), 168.4 (sa, CO), 165.6 (s, C^8OOH), 134.5 (s, C^6H), 134.1 (s, C^7H), 125.2, 110.9, 100.6 [3 x s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$],

96.7 [d, $J_{CP} = 25$, $C^1(C_5H_4)$], 98.5 (s, P-C¹), 92.6 (s, Cp), 89.9, 83.4, 82.8, 82.5 [4 x s, CH(C₅H₄)], 81.3, 79.5, 63.4 [3 x s, CH(C₆H₃)], 35.2, 35.0, 34.7 [3 x s, C(CH₃)₃], 31.6, 31.2, 30.9 [3 x s, C(CH₃)₃], 20.1 (d, $J_{CP} = 34$, PMe₃) ppm.

Datos espectroscópicos del isómero *anti*-21(¹³C₄):

³¹P{¹H} R.M.N. (161.98 MHz, CD₂Cl₂): δ 28.0 (dd, $J_{PP} = 28$, $J_{PC} = 21$, μ-PC₅H₄), 19.2 (d, $J_{PP} = 28$, PMe₃) ppm.

¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, *d*⁸-THF, 203K): δ 134.4 (s, C⁶H y C⁷H), 99.3 (d, $J_{CC} = 46$, P-C¹), 54.8 (dd, $J_{CC} = 46$, $J_{CP} = 17$, C⁴H) ppm.

3.3.35. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-P{N(H)NCH₂}C₅H₄}(η⁶-HMe^s*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (22).

Un matraz dotado con una llave tipo Young, que contiene 0.031 mmol del complejo **1a**, preparado *in situ* en tolueno (2 ml), se enfría a -20°C y se añade un exceso de una disolución de N₂CH₂ en Et₂O (1 ml). Se deja agitar hasta alcanzar temperatura ambiente y se añaden 32 mg (0.031 mmol) de [H(OEt₂)₂]BAr'₄. Se lleva a sequedad y el residuo sólido resultante se disuelve en 2 ml de CH₂Cl₂, y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV refrigerada a -10°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:2) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes a vacío origina 33 mg (65 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-P{N(H)NCH₂}C₅H₄}(η⁶-HMe^s*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**22**) como un sólido microcristalino de color verde. El sólido es muy sensible al aire y no se han podido obtener datos de análisis elemental C, H satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): ν(CO): 1969 (d), 1889 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, 233K, CD₂Cl₂): δ 104.6 [d, $J_{PP} = 30$, μ-P(C₅H₄)], 18.5 (d, $J_{PP} = 30$, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (400.13 MHz, 233K, CD₂Cl₂): δ 7.73 (s, 8H, Ar'), 7.57 (s, 4H, Ar'), 6.53 (d, $J_{HH} = 11$, 1H, CH₂), 6.10 (d, $J_{HH} = 11$, 1H, CH₂), 5.91 (d, $J_{HP} = 16$, 1H, NH), 5.37 (d, $J_{HP} = 1.5$, 5H, Cp), 5.19 (m, 2H, C₅H₄), 4.97 (m, 1H, C₅H₄), 4.92

(d, $J_{HP} = 4$, 3H, C₆H₃), 4.07 (m, 1H, C₅H₄), 1.64 (d, $J_{HP} = 10$, 9H, PMe₃), 1.20 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} R.M.N. (100.63 MHz, 233K, CD₂Cl₂): δ 235.7 (ft, $J_{CP} = 28$, CO), 231.8 (ft, $J_{CP} = 28$, CO), 162.2 [c, $J_{CB} = 50$, *i*-C(Ar')], 135.2 [s, *o*-C(Ar')], 129.7 (d, $J_{CP} = 11$, CH₂), 129.4 [c, $J_{CF} = 32$, *m*-C(Ar')], 125.0 [c, $J_{CF} = 272$, CF₃], 117.9 [s, *p*-C(Ar')], 113.8 [s, C(C₆H₃)], 93.5 (s, Cp), 92.9 [d, $J_{CP} = 14$, C¹(C₅H₄)], 90.3 [d, $J_{CP} = 8$, CH(C₅H₄)], 88.4 [d, $J_{CP} = 4$, CH(C₅H₄)], 82.7 [s, CH(C₅H₄)], 78.2 [d, $J_{CP} = 17$, CH(C₅H₄)], 72.5 [s, CH(C₆H₃)], 35.3 [s, C(CH₃)₃], 31.2 [s, C(CH₃)₃], 20.2 (d, $J_{CP} = 34$, PMe₃) ppm.

3.3.36. Síntesis del compuesto [Mo₂Cp{ μ - κ^1 : κ^1 , η^5 -P{N(H)NCPPh₂}C₅H₄}(η^6 -HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (22').

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **22**, en este caso, se añade 1 ml (0.079 mmol) de una disolución 0.079 M de N₂Ph₂ en Et₂O, instantáneamente la disolución se vuelve más rojiza. A continuación se añaden 32 mg (0.031 mmol) de [H(OEt₂)₂]BAr'₄ y se forma un precipitado verde. La suspensión se lleva a sequedad, el residuo sólido resultante se disuelve en CH₂Cl₂ (2 ml) y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -10°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:1) se eluye una banda verde que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 39 mg (71 %) del compuesto [Mo₂Cp{ μ - κ^1 : κ^1 , η^5 -P{N(H)NCPPh₂}C₅H₄}(η^6 -HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (22') como un sólido microcristalino de color verde. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20°C) en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1968 (m), 1889 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 105.6 [d, $J_{PP} = 30$, μ -P(C₅H₄)], 18.4 (d, $J_{PP} = 30$, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (400.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.73 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 7.41-7.18 (m, 10H, 2 x C₆H₅), 5.90 (d, *J*_{HP} = 20, 1H, NH), 5.51 (s, 5H, Cp), 5.13 (m, 2H, C₅H₄), 4.79 (m, 1H, C₅H₄), 4.68 (d, *J*_{HP} = 4, 3H, C₆H₃), 4.07 (m, 1H, C₅H₄), 1.66 (d, *J*_{HP} = 10, 9H, PMe₃), 1.06 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} R.M.N. (100.63 MHz, CD₂Cl₂): δ 235.7 (ft, *J*_{CP} = 28, CO), 231.6 (m, CO), 162.2 [c, *J*_{CB} = 50, *i*-C(Ar')], 148.5 (d, *J*_{CP} = 10, CPh₂), 138.4 [s, C¹(C₆H₅)], 135.2 [s, *o*-C(Ar')], 133.2 [s, C¹(C₆H₅)], 131.7-126.9 [s, 10 x CH(C₆H₅)], 129.3 [c, *J*_{CF} = 32, *m*-C(Ar')], 125.0 [c, *J*_{CF} = 273, CF₃], 117.9 [s, *p*-C(Ar')], 113.7 [s, C(C₆H₃)], 93.8 [d, *J*_{CP} = 34, C¹(C₅H₄)], 93.5 (s, Cp), 90.1 [d, *J*_{CP} = 8, CH(C₅H₄)], 88.7 [d, *J*_{CP} = 4, CH(C₅H₄)], 82.1 [s, CH(C₅H₄)], 78.0 [d, *J*_{CP} = 17, CH(C₅H₄)], 72.1 [s, CH(C₆H₃)], 35.2 [s, C(CH₃)₃], 31.2 [s, C(CH₃)₃], 20.3 (d, *J*_{CP} = 34, PMe₃) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para C ₇₈ H ₇₁ BF ₂₄ Mo ₂ N ₂ O ₂ P ₂	%C 52.36, %H 4.00, %N 1.57
Encontrado	%C 52.56, %H 4.25, %N 1.88

3.3.37. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹, η⁵-P{N(H)NC(H)CO₂Et}C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (22'').

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **22**, en este caso, se añaden 7 μl (0.067 mmol) de diazoacetato de etilo y a continuación 32 mg (0.031 mmol) de [H(OEt₂)₂]BAr'₄. Inmediatamente se observa la aparición de un precipitado verde. Se lleva la suspensión a sequedad, el residuo resultante se disuelve en 2 ml de CH₂Cl₂, y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV refrigerada a -10°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:1) se eluye una banda verde que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 39 mg (74 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹, η⁵-P{N(H)NC(H)CO₂Et}C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**22''**) como un sólido microcristalino de color verde. El sólido es muy sensible al aire y no se han podido obtener datos de análisis elemental C, H satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1970 (m), 1890 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 113.5 [d, *J*_{PP} = 31, μ-P(C₅H₄)], 17.9 (d, *J*_{PP} = 31, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (400.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.73 (s, 8H, Ar'), 7.57 (s, 4H, Ar'), 6.98 (d, *J*_{HP} = 1, 1H, CH), 6.54 (d, *J*_{HP} = 18, 1H, NH), 5.47 (d, *J*_{HP} = 2, 5H, Cp), 5.21 (m, 2H, C₅H₄), 4.98 (d, *J*_{HP} = 4, 3H, C₆H₃), 4.96 (m, 1H, C₅H₄), 4.25 (c, *J*_{HH} = 7, 2H, CH₂), 4.14 (m, 1H, C₅H₄), 1.65 (d, *J*_{HP} = 10, 9H, PMe₃), 1.30 (t, *J*_{HH} = 7, 3H, CH₃), 1.20 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} R.M.N. (100.63 MHz, CD₂Cl₂): δ 235.7 (ft, *J*_{CP} = 28, CO), 231.8 (ft, *J*_{CP} = 28, CO), 163.5 (s, CO₂Et), 162.2 [c, *J*_{CB} = 50, *i*-C(Ar')], 135.3 [s, *o*-C(Ar')], 130.0 (d, *J*_{CP} = 10, CH), 129.3 [c, *J*_{CF} = 32, *m*-C(Ar')], 125.0 [c, *J*_{CF} = 273, CF₃], 117.9 [s, *p*-C(Ar')], 114.4 [s, C(C₆H₃)], 94.0 (s, Cp), 92.9 [dd, *J*_{CP} = 61, *J*_{CP} = 29, C¹(C₅H₄)], 90.3 [d, *J*_{CP} = 8, CH(C₅H₄)], 88.4 [d, *J*_{CP} = 4, CH(C₅H₄)], 82.1 [s, CH(C₅H₄)], 77.9 [d, *J*_{CP} = 18, CH(C₅H₄)], 73.03 [s, CH(C₆H₃)], 61.4 (s, CH₂), 35.4 [s, C(CH₃)₃], 31.2 [s, C(CH₃)₃], 20.3 (d, *J*_{CP} = 34, PMe₃), 14.45 (s, CH₃). ppm.

3.3.38. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-P{N(Me)NCHCO₂Et}C₅H₄}(η⁶-HMe^{*})(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (23).

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **22**, en este caso, a -10°C se añaden 7 μl (0.067 mmol) de diazoacetato de etilo y a continuación, a la misma temperatura, 10 μl de IMe (0.160 mmol). La suspensión de color verde que se forma se lleva a sequedad y el residuo resultante se disuelve en 2 ml de CH₂Cl₂. Se añaden 27 mg (0.031 mmol) de NaBAr'₄, se agita 5 min y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV refrigerada a -10°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:1) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes a vacío origina 28 mg de una mezcla del compuesto metilado [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-P{N(Me)NCHCO₂Et}C₅H₄}(η⁶-HMe^{*})(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**23**) y el

protonado $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{H})\text{NCHCO}_2\text{Et}\}\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**22''**) en proporción 2:1. Los cristales del compuesto **23** empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20°C) en éter de petróleo de una disolución concentrada de la mezcla obtenida en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos del compuesto 23:

I.R. (CH_2Cl_2): 1966 (m), 1887 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 144.9 [d, $J_{\text{PP}} = 29$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 18.6 (d, $J_{\text{PP}} = 29$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.73 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 6.60 (s, 1H, CH), 5.51 (d, $J_{\text{HP}} = 1$, 5H, Cp), 5.23, 5.13 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 4.97 (sa, 3H, C_6H_3), 4.56 (m, 1H, C_5H_4), 4.26 (c, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, CH_2), 4.08 (m, 1H, C_5H_4), 3.37 (d, $J_{\text{HP}} = 5$, 3H, NMe), 1.66 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 9H, PMe_3), 1.31 (t, $J_{\text{HH}} = 7$, 3H, CH_3), 1.22 (s, 27H, ^tBu) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{70}\text{H}_{69}\text{BF}_{24}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$	%C 48.80, %H 4.04, %N 1.62
Encontrado	%C 49.05, %H 3.99, %N 1.89

3.3.39. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}\{\text{N}_3(\text{Me})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\}\}\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (24**).**

En un matraz dotado con una llave tipo Young, que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, preparado *in situ*, en tolueno (2 ml) a -50°C, se añaden 9 μl (0.066 mmol) de bencilazida ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}_3$) e instantáneamente se genera una disolución verde. A continuación se adicionan 10 μl de IMe (0.160 mmol), se deja agitando hasta alcanzar temperatura ambiente y se lleva a sequedad. El residuo sólido resultante se disuelve en 2 ml de CH_2Cl_2 , se añaden 27 mg (0.031 mmol) de NaBAr'_4 y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -20°C. Con una mezcla CH_2Cl_2 /éter de petróleo (1:3) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes a vacío origina 38 mg (72 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-}$

$P\{N_3(Me)CH_2C_6H_5\}C_5H_4\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_2(PMe_3)[BAr'_4]$ (**24**) como un sólido microcristalino de color verde. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20°C) en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1963 (m), 1885 (mf) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ R.M.N. (161.98 MHz, 233K, CD_2Cl_2): δ 124.4 [sa, μ -P(C_5H_4)], 20.2 (d, $J_{PP} = 24$, PMe_3) ppm.

1H R.M.N. (400.13 MHz, 233K, CD_2Cl_2): δ 7.77 (s, 8H, Ar'), 7.60 (s, 4H, Ar'), 7.37 (m, 3H, C_6H_5), 7.21 (m, 2H, C_6H_5), 5.43 (m, 1H, C_5H_4), 5.27 (m, 1H, C_5H_4), 5.24 (d, $J_{HP} = 1$, 5H, Cp), 5.07 (d, $J_{HH} = 15$, 1H, CH_2), 4.88 (d, $J_{HH} = 15$, 1H, CH_2), 4.76 (d, $J_{HP} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.74 (m, 1H, C_5H_4), 4.41 (m, 1H, C_5H_4), 2.92 (s, 3H, Me), 1.64 (d, $J_{HP} = 10$, 9H, PMe_3), 1.15 (s, 27H, t Bu) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ R.M.N. (100.63 MHz, 233K, CD_2Cl_2): δ 235.7 (dd, $J_{CP} = 28$, $J_{CP} = 22$, CO), 232.6 (dd, $J_{CP} = 28$, $J_{CP} = 24$, CO), 162.1 [c, $J_{CB} = 50$, i -C(Ar')], 136.9 [s, $C^1(C_6H_5)$], 135.0 [s, o -C(Ar')], 129.1 [s, 2 x CH(C_6H_5)], 129.0 [c, $J_{CF} = 32$, m -C(Ar')], 128.4 [s, CH(C_6H_5)], 128.0 [s, 2 x CH(C_6H_5)], 124.8 [c, $J_{CF} = 272$, CF_3], 117.9 [s, p -C(Ar')], 112.3 [s, C(C_6H_3)], 94.8 [d, $J_{CP} = 9$, $C^1(C_5H_4)$], 92.6 (s, Cp), 90.1 [d, $J_{CP} = 9$, CH(C_5H_4)], 87.8 [sa, CH(C_5H_4)], 85.4 [s, CH(C_5H_4)], 80.9 [d, $J_{CP} = 16$, CH(C_5H_4)], 71.9 [s, CH(C_6H_3)], 60.0 (s, CH_2), 35.1 [s, C(CH_3)₃], 34.3 (s, Me), 31.1 [s, C(CH_3)₃], 19.5 (d, $J_{CP} = 33$, PMe_3) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $C_{73}H_{70}BF_{24}Mo_2N_3O_2P_2$	%C 50.33, %H 4.05, %N 2.41
Encontrado	%C 50.56, %H 4.20, %N 2.68

3.3.40. Síntesis de $[Mo_2Cp\{\mu-\kappa^1_P, \eta^5:\kappa^2_{N,P}-(C_5H_4)PN(Me)N=N(CH_2C_6H_5)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)(PMe_3)][BAr'_4]$ (25-A**).**

En un matraz dotado con una llave tipo Young, que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, preparado *in situ*, en tolueno (2

ml) a -20°C , se añaden $9\ \mu\text{l}$ (0.066 mmol) de bencilazida ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}_3$). Instantáneamente se genera una disolución roja, a temperatura ambiente se adicionan $10\ \mu\text{l}$ de IMe (0.160 mmol) y se lleva a sequedad. El residuo resultante se disuelve en 2 ml de CH_2Cl_2 , se añaden 27 mg (0.031 mmol) de NaBAr'_4 y se agita 5 min. A continuación, la disolución se cromatografía en una columna de 10×2 cm rellena de Alúmina IV refrigerada a -10°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$ (1:1) se eluye una banda roja que tras evaporar los disolventes a vacío origina 43 mg (81 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}, \eta^5:\kappa^2_{\text{N,P}}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PN}(\text{Me})\text{N}=\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}; (\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**25-A**) como un sólido microcristalino de color rojo. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20°C) en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): $1850\ (\text{f})\ \text{cm}^{-1}$.

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 227.7 [d, $J_{\text{PP}} = 35$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 13.3 (d, $J_{\text{PP}} = 35$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 7.40 (m, 3H, C_6H_5), 7.26 (m, 2H, C_6H_5), 5.38 (m, 1H, C_5H_4), 5.35 (d, $J_{\text{HH}} = 12$, 1H, CH_2), 5.21 (m, 1H, C_5H_4), 5.04 (s, 5H, Cp), 5.02 (m, 1H, C_5H_4), 4.93 (d, $J_{\text{HP}} = 2$, 3H, C_6H_3), 4.76 (d, $J_{\text{HH}} = 12$, 1H, CH_2), 4.02 (m, 1H, C_5H_4), 3.65 (d, $J_{\text{HP}} = 1$, 3H, Me), 1.62 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 9H, PMe_3), 1.03 (s, 27H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ R.M.N. (100.63 MHz, CD_2Cl_2): δ ~ 230 (sa, CO), 162.1 [c, $J_{\text{CB}} = 50$, $i\text{-C}(\text{Ar}')$], 136.0 [s, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_5)$], 135.2 [s, $o\text{-C}(\text{Ar}')$], 130.2 [s, 2 x $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 129.3 [s, 2 x $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 129.2 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 129.1 [c, $J_{\text{CF}} = 32$, $m\text{-C}(\text{Ar}')$], 125.0 [c, $J_{\text{CF}} = 272$, CF_3], 117.9 [s, $p\text{-C}(\text{Ar}')$], 113.5 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 92.3 (s, Cp), 90.5 [d, $J_{\text{CP}} = 5$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 86.7 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 85.5 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 75.1 [d, $J_{\text{CP}} = 28$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 74.9 (s, CH_2), 73.7 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 72.3 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 40.9 (s, Me), 35.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.1 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 20.1 (d, $J_{\text{CP}} = 29$, PMe_3) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $C_{72}H_{70}BF_{24}Mo_2N_3OP_2$	%C 50.45, %H 4.12, %N 2.45
Encontrado	%C 50.34, %H 3.90, %N 2.59

3.3.41. Síntesis de $[Mo_2Cp\{\mu-\kappa^1_P, \eta^5:\kappa^2_{N,P}-(C_5H_4)PN(Me)N=N(CH_2C_6H_5)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)(PMe_3)][BAR'_4]$ (25-B).

En un matraz dotado con una llave tipo Young, que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, preparado *in situ*, en tolueno (2 ml) a $-20^\circ C$, se añaden 9 μl (0.066 mmol) de bencilazida ($C_6H_5CH_2N_3$). Instantáneamente se genera una disolución roja a la que se adicionan 10 μl de IMe (0.160 mmol) a $-20^\circ C$, se deja agitar hasta alcanzar temperatura ambiente y se lleva a sequedad. El residuo resultante se disuelve en 1 ml de CH_2Cl_2 , se añaden 27 mg (0.031 mmol) de $NaBAR'_4$ y se agita 5 min, tras lo cual se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV refrigerada a $-10^\circ C$. Con una mezcla CH_2Cl_2 /éter de petróleo (1:2) se eluye una banda roja que, tras llevar a sequedad, da lugar a 36 mg (68 %) del compuesto $[Mo_2Cp\{\mu-\kappa^1_P, \eta^5:\kappa^2_{N,P}-(C_5H_4)PN(Me)N=N(CH_2C_6H_5)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)(PMe_3)][BAR'_4]$ (25-B) como un sólido microcristalino de color rojo.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1860 (f) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 208.2 [d, $J_{PP} = 17$, $\mu-P(C_5H_4)$], 7.2 (d, $J_{PP} = 17$, PMe_3) ppm.

1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 7.37 (m, 3H, C_6H_5), 7.13 (m, 2H, C_6H_5), 5.37 (m, 1H, C_5H_4), 5.28 (d, $J_{HH} = 14$, 1H, CH_2), 5.18 (d, $J_{HP} = 3$, 3H, C_6H_3), 5.00 (m, 1H, C_5H_4), 4.93 (s, 5H, Cp), 4.91 (m, 1H, C_5H_4), 4.90 (d, $J_{HH} = 14$, 1H, CH_2), 3.80 (d, $J_{HP} = 1$, 3H, Me), 3.71 (m, 1H, C_5H_4), 1.55 (d, $J_{HP} = 9$, 9H, PMe_3), 1.22 (s, 27H, tBu) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ R.M.N. (100.63 MHz, CD_2Cl_2): δ 258.4 (dd, $J_{CP} = 37$, $J_{CP} = 29$, CO), 162.2 [c, $J_{CB} = 50$, *i*-C(Ar')], 136.7 [s, $C^1(C_6H_5)$], 135.2 [s, *o*-C(Ar')], 129.4 [s, 2 x $CH(C_6H_5)$], 129.1 [c, $J_{CF} = 32$, *m*-C(Ar')], 128.8 [s, $CH(C_6H_5)$], 128.2 [s, 2 x

CH(C₆H₅), 124.8 [c, $J_{CF} = 272$, CF₃], 117.9 [s, *p*-C(Ar')], 114.4 [sa, C(C₆H₃)], 91.7 (s, Cp), 90.1 [d, $J_{CP} = 2$, CH(C₅H₄)], 86.9 [d, $J_{CP} = 8$, CH(C₅H₄)], 85.2 [s, CH(C₅H₄)], 79.4 [d, $J_{CP} = 47$, C¹(C₅H₄)], 74.7 [d, $J_{CP} = 18$, CH(C₅H₄)], 74.6 [s, CH(C₆H₃)], 74.2 [d, $J_{CP} = 7$, CH₂], 41.3 (s, Me), 35.7 [s, C(CH₃)₃], 31.4 [s, C(CH₃)₃], 21.3 (d, $J_{CP} = 28$, PMe₃) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para C ₇₂ H ₇₀ BF ₂₄ Mo ₂ N ₃ OP ₂	%C 50.45, %H 4.12, %N 2.45
Encontrado	%C 50.10, %H 4.41, %N 2.73

3.3.42. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹, η⁵-{N(H)CH₂Ph}PC₅H₄}(η⁶-HMe^s*) (CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (26).

En un matraz dotado con una llave tipo Young, que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, preparado *in situ*, disuelto en tolueno (2 ml) a -30°C, se añaden 9 μl (0.066 mmol) de bencilazida (C₆H₅CH₂N₃). Instantáneamente se genera una disolución verde, se añade un exceso de NH₄PF₆ (25mg, 0.153 mmol) y se deja agitando hasta que alcanza temperatura ambiente. La disolución marrón resultante se lleva a sequedad, el residuo sólido se disuelve en 2 ml de CH₂Cl₂, se filtra a través de una cánula y se le añaden 27 mg (0.031 mmol) de NaBAr'₄. Tras agitar 5 min, la disolución se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV refrigerada a -10°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:2) se eluye una banda marrón que tras evaporar los disolventes a vacío origina 23 mg (44 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹, η⁵-P{N(H)CH₂Ph}C₅H₄}(η⁶-HMe^s*) (CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**26**) como un sólido microcristalino de color marrón. El sólido es muy sensible al aire y no se han podido obtener datos de análisis elemental C, H satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1965 (m), 1888 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 101.1 [sa, μ-P(C₅H₄)], 18.8 (d, $J_{PP} = 30$, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.73 (s, 8H, Ar'), 7.57 (s, 4H, Ar'), 7.32 (m, 5H, C₆H₅), 5.37 (d, $J_{HP} = 1$, 5H, Cp), 5.15 (m, 2H, C₅H₄), 4.94 (m, 1H, C₅H₄), 4.86 (d, $J_{HP} = 4$, 3H, C₆H₃), 4.22 (dt, $J_{HH} = 14$, $J_{HP} = 14$, $J_{HH} = 8$, 1H, CH₂), 4.00 (dt, $J_{HH} = 14$, $J_{HP} = 14$, $J_{HH} = 5$, 1H, CH₂), 3.91 (m, 1H, C₅H₄), 2.15 (m, 1H, NH), 1.68 (d, $J_{HP} = 10$, 9H, PMe₃), 1.19 (s, 27H, ^tBu) ppm.

3.3.43. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-P{N(H)*p*-tolil}C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (26').

En un matraz dotado con una llave tipo Young, que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, preparado *in situ*, disuelto en 2 ml de tolueno, se añaden 62 μl (0.031 mmol) de una disolución 0.5 M de *p*-tolilazida en tolueno. Instantáneamente se genera una suspensión, se lleva a sequedad y el residuo resultante se disuelve en 2 ml de CH₂Cl₂, se añaden 32 mg (0.031 mmol) de [H(OEt₂)₂]BAr'₄ y, tras agitar 5 min, se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -10°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (2:3) se eluye una banda verde que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 36 mg (69 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-P{N(H)*p*-tolil}C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**26'**) como un sólido microcristalino de color verde. El sólido es muy sensible al aire y no se han podido obtener datos de análisis elemental C, H satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1963 (m), 1888 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, 233K, CD₂Cl₂): δ 87.2 [d, $J_{PP} = 22$, μ-P(C₅H₄)], 19.6 (d, $J_{PP} = 22$, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (400.13 MHz, 233K, CD₂Cl₂): δ 7.78 (s, 8H, Ar'), 7.60 (s, 4H, Ar'), 7.13 (d, $J_{HH} = 8$, 2H, C₆H₄), 6.97 (d, $J_{HH} = 8$, 2H, C₆H₄), 5.24 (m, 1H, C₅H₄), 5.21 (m, 1H, C₅H₄), 5.12 (m, 1H, C₅H₄), 4.99 (s, 5H, Cp), 4.86 (s, 3H, C₆H₃), 4.13 (d, $J_{HP} = 13$, 1H, NH), 3.88 (m, 1H, C₅H₄), 2.29 (s, 3H, Me), 1.53 (d, $J_{HP} = 9$, 9H, PMe₃), 1.23 (s, 27H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.63 MHz, 233K, CD_2Cl_2): δ 235.1 (sa, 2CO), 162.1 [c, $J_{\text{CB}} = 50$, $i\text{-C}(\text{Ar}')$], 140.7 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 135.0 [s, $o\text{-C}(\text{Ar}')$], 131.9 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_4)$], 130.0 [s, 2 x $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)$], 129.1 [c, $J_{\text{CF}} = 32$, $m\text{-C}(\text{Ar}')$], 128.9 [s, 2 x $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)$], 124.9 [c, $J_{\text{CF}} = 272$, CF_3], 117.9 [s, $p\text{-C}(\text{Ar}')$], 113.0 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 97.3 [sa, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 92.8 (s, Cp), 90.2 [d, $J_{\text{CP}} = 7$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 88.6 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 83.6 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 78.9 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 72.0 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 35.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.2 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 20.9 (s, Me), 20.0 (d, $J_{\text{CP}} = 34$, PMe_3) ppm.

3.3.44. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{F}\}\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**26''**).

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **26'**, en este caso, se añaden 62 μl (0.031 mmol) de una disolución 0.5 M de 4-fluorofenil azida en tolueno. Instantáneamente se genera una suspensión, que se lleva a sequedad y el residuo resultante se disuelve en 2 ml de CH_2Cl_2 , se añaden 32 mg (0.031 mmol) de $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAr}'_4$ y, tras agitar 5 min, se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV refrigerada a -10°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$ (1:2) se eluye una banda verde que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 41 mg (78 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{F}\}\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**26''**) como un sólido microcristalino de color verde. El sólido es muy sensible al aire y no se han podido obtener datos de análisis elemental C, H satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1964 (m), 1889 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 88.7 [d, $J_{\text{PP}} = 22$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 19.5 (d, $J_{\text{PP}} = 22$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.73 (s, 8H, Ar'), 7.57 (s, 4H, Ar'), 7.04 (s, 2H, C_6H_4), 7.02 (s, 2H, C_6H_4), 5.23 (m, 2H, C_5H_4), 5.08 (m, 1H, C_5H_4), 5.04 (s, 5H, Cp), 4.89 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.09 (d, $J_{\text{HP}} = 13$, 1H, NH), 3.92 (m, 1H, C_5H_4), 1.52 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 9H, PMe_3), 1.24 (s, 27H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.63 MHz, CD_2Cl_2): δ 234.9 (dd, $J_{\text{CP}} = 57$, $J_{\text{CP}} = 29$, CO), 234.5 (dd, $J_{\text{CP}} = 58$, $J_{\text{CP}} = 28$, CO), 162.2 [c, $J_{\text{CB}} = 50$, $i\text{-C}(\text{Ar}')$], 159.7 [c, $J_{\text{CF}} = 243$, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_4)$], 139.6 [dd, $J_{\text{CP}} = 13$, $J_{\text{CF}} = 2$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 135.2 [s, $o\text{-C}(\text{Ar}')$], 129.3 [c, $J_{\text{CF}} = 32$, $m\text{-C}(\text{Ar}')$], 125.0 [c, $J_{\text{CF}} = 272$, CF_3], 125.0 [m, 2 x $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 117.9 [s, $p\text{-C}(\text{Ar}')$], 116.2 [d, $J_{\text{CF}} = 23$, 2 x $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 113.7 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 97.2 [d, $J_{\text{CP}} = 25$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 92.9 (s, Cp), 90.2 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 88.7 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 83.4 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 78.8 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 72.5 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 35.4 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 20.1 (d, $J_{\text{CP}} = 34$, PMe_3) ppm.

3.3.45. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_4\text{F}\}\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (27).

En un matraz dotado con una llave tipo Young, que contiene aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1a**, preparado *in situ*, disuelto en 2 ml de tolueno, a -20°C se añaden 62 μl (0.031 mmol) de una disolución 0,5 M de 4-fluorofenil azida en tolueno. Instantáneamente se genera una suspensión, que se lleva a sequedad y al residuo resultante se añaden 10 μl de IMe (0.160 mmol). A continuación, se añade 1 ml de CH_2Cl_2 y 27 mg (0.031 mmol) de NaBAr'_4 . Tras agitar la disolución 5 min se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV refrigerada a -10°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$ de petróleo (1:2) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes a vacío origina 30 mg de una mezcla del compuesto metilado $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_4\text{F}\}\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (27) y del protonado $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}\{\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{F}\}\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (26c) en proporción 2:1.

Datos espectroscópicos compuesto 27:

I.R. (CH_2Cl_2): 1960 (m), 1883 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 105.8 [d, $J_{\text{PP}} = 25$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 19.4 (d, $J_{\text{PP}} = 25$, PMe_3) ppm.

¹H R.M.N. (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.73 (s, 8H, Ar'), 7.57 (s, 4H, Ar'), 7.09 (d, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, C₆H₄), 7.03 (d, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, C₆H₄), 5.18 (m, 1H, C₅H₄), 5.15 (m, 1H, C₅H₄), 4.90 (m, 1H, C₅H₄), 4.86 (d, $J_{\text{HP}} = 1$, 5H, Cp), 3.88 (m, 1H, C₅H₄), 3.32 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 3H, NCH₃), 1.54 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 9H, PMe₃), 1.25 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} R.M.N. (100.63 MHz, 233K, CD₂Cl₂): δ 236.0 (sa, CO), 234.7 (m, CO), 162.2 [c, $J_{\text{CB}} = 50$, *i*-C(Ar')], 159.9 [d, $J_{\text{CF}} = 244$, C⁴(C₆H₄)], 145.6 [m, C¹(C₆H₄)], 135.2 [s, *o*-C(Ar')], 129.3 [c, $J_{\text{CF}} = 32$, *m*-C(Ar')], 127.11 [m, 2 x CH(C₆H₄)], 125.0 [c, $J_{\text{CF}} = 272$, CF₃], 117.9 [s, *p*-C(Ar')], 116.2 [d, $J_{\text{CF}} = 22$, 2 x CH(C₆H₄)], 113.7 [C(C₆H₃)], 92.5 (s, Cp), 90.0 [d, $J_{\text{CP}} = 7$, CH(C₅H₄)], 87.1 [sa, CH(C₅H₄)], 83.2 [s, CH(C₅H₄)], 78.0 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, C¹(C₅H₄)], 76.4 [s, CH(C₅H₄)], 72.5 [s, CH(C₆H₃)], 49.8 (m, NCH₃), 35.4 [s, C(CH₃)₃], 31.5 [s, C(CH₃)₃], 20.2 (d, $J_{\text{CP}} = 34$, PMe₃) ppm.

3.3.46. Síntesis del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ²_{P,S}:κ¹_{S'},η⁵-SC(S)P(C₅H₄)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (28).

En un matraz dotado con una llave tipo Young, en 2 ml de tolueno se disuelven 20 mg (0.031 mmol) del compuesto [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹,η⁵-PC₅H₄)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (II), y a continuación se añaden 4 μl (0.066 mmol) de CS₂. Al cabo de 4 horas en agitación a temperatura ambiente, la disolución, que ha adquirido un color granate, se lleva a sequedad y el residuo sólido resultante se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -10°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:1) se eluye una banda granate que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 19 mg (86 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ²_{P,S}:κ¹_{S'},η⁵-P(CS₂)C₅H₄)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (28) como un sólido microcristalino de color rojo-marrón. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal, se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20°C) en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en diclorometano.

Datos espectroscópicos:

I.R. (tolueno): 1934 (mf), 1851 (f) cm^{-1} .

I.R. (CH_2Cl_2): 1932 (mf), 1845 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ 18.6 (s, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$) ppm.

^1H R.M.N. (400.13 MHz, C_6D_6): δ 5.88 (m, 1H, C_5H_4), 5.24 (m, 1H, C_5H_4), 5.00 (s, 5H, Cp), 4.71 (s, 3H, C_6H_3), 3.92 (m, 1H, C_5H_4), 3.41 (m, 1H, C_5H_4), 1.06 (s, 27H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, C_6D_6): δ 250.6 (s, CO), 250.3 (d, $J_{\text{CP}} = 58$, SCS), 248.7 (d, $J_{\text{CP}} = 9$, CO), 105.2 [d, $J_{\text{CP}} = 46$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 103.3 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 102.6 [d, $J_{\text{CP}} = 7$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 93.3 (s, Cp), 91.8 [d, $J_{\text{CP}} = 32$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 87.3 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 78.9 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 75.3 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 34.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.7 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{PS}_2$ %C 50.96, %H 5.38, %S 8.78.

Encontrado %C 51.21, %H 5.36, %S 8.71.

3.3.47. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}};\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-SC(NPh)PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (29).

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **28**, en este caso, se añaden 8 μl (0.066 mmol) de SCNPh. Tras agitar durante 15 horas, la disolución adquiere un color verdoso y se lleva a sequedad. El residuo sólido resultante se disuelve en 1 ml de CH_2Cl_2 y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -10°C . Con una mezcla CH_2Cl_2 /éter de petróleo (1:5) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes a vacío origina 18 mg (76 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}};\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-SC(NPh)PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**29**) como un sólido microcristalino de color verde. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal, se obtuvieron a partir de una disolución saturada del complejo en éter de petróleo a 4°C .

monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20°C) en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en tolueno.

Datos espectroscópicos:

I.R. (tolueno): 1929 (m), 1850 (mf) cm^{-1} .

I.R. (nujol): 1931 (m), 1846 (mf) cm^{-1}

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.98 MHz, C_6D_6): δ 23.6 (d, $J_{\text{PP}} = 18$, PMe_3), 21.6 (d, $J_{\text{PP}} = 18$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$) ppm.

^{31}P R.M.N. (161.98 MHz, C_6D_6): δ 23.6 (m, PMe_3), 21.6 (d, $J_{\text{PP}} = 18$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$) ppm.

^1H R.M.N. (300.13 MHz, C_6D_6): δ 5.36 (m, 2H, C_5H_4), 5.12 (s, 5H, Cp), 4.77 (s, 3H, C_6H_3), 4.51 (m, 2H, C_5H_4), 1.19 (s, 27H, ^tBu), 0.92 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 9H, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (400.13 MHz, d_8 -tolueno, 223 K): δ 5.71, 5.26, 4.85, 3.45 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 5.09 (s, 5H, Cp), 4.69 (s, 3H, C_6H_3), 1.13 (s, 27H, ^tBu), 0.90 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 9H, PMe_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, C_6D_6): δ 279.3 (d, $J_{\text{CP}} = 60$, SCS), 234.9 (sa, 2 x CO), 105.2 [dd, $J_{\text{CP}} = 27$, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 101.87 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 93.1 (s, Cp), 92.6 [sa, 2 x $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 82.3 [sa, 2 x $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 79.2 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 34.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.1 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 20.2 (d, $J_{\text{CP}} = 31$, PMe_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, d_8 -tolueno, 223 K): δ 105.0 [dd, $J_{\text{CP}} = 27$, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 100.9 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 93.1 (s, Cp), 96.2, 88.1, 87.5, 77.0 [4 x m, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 79.3 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 34.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 19.6 (d, $J_{\text{CP}} = 31$, PMe_3) ppm, las resonancias de los grupos CO y CS_2 , debido a su anchura, no se pueden asignar sin ambigüedad.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{P}_2$ %C 50.62, %H 5.99, %S 7.95.

Encontrado %C 50.21, %H 5.56, %S 8.11.

3.3.49. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(NPh)PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**30'**).

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **30**, en este caso, a una disolución de 0.031 mmol del complejo **1a** en 2 ml de tolueno se añaden 8 μl (0.066 mmol) de SCNPh. Instantáneamente se genera una disolución marrón que se lleva a sequedad y el residuo resultante se lava con hexano (3 x 5 ml). Posteriormente se añaden 3 ml de tolueno y se filtra a través de una cánula. Tras evaporar el disolvente a vacío, se aíslan 23 mg (89 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(NPh)PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**30'**) como un sólido microcristalino de color amarillento. El sólido es muy sensible al aire y no se han podido obtener datos de análisis elemental C, H satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

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

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

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

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

^1H R.M.N. (300.13 MHz, C_6D_6): δ 7.60-7.10 (m, 5H, C_6H_5), 5.84, 5.51, 5.16 (3 x m, 3 x 1H, C_5H_4), 5.03 (s, 5H, Cp), 4.66 (s, 3H, C_6H_3), 3.56 (m, 1H, C_5H_4), 1.19 (s, 27H, ^tBu), 0.96 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 9H, PMe_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (75.47 MHz, C_6D_6): δ 236.5 (sa, CO), 234.0 (sa, CO), 204.9 (d, $J_{\text{CP}} = 25$, SCN), 155.6 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_5)$], 122.3 [s, $m\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 121.6 [s, $o\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 119.7 [s, $p\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 104.2 [m, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 103.0 [dd, $J_{\text{CP}} = 26$, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 101.2 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 92.5 (s, Cp), 89.8, 88.0 [2 x m, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 78.1 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 75.9 [m, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 34.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 20.6 (d, $J_{\text{CP}} = 35$, PMe_3) ppm.

3.3.50. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{O}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-OP(O)(CS}_2\text{)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (31).

En un schlenk se introducen 25 mg (0.031 mmol) del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-P(CS}_2\text{)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (30) en estado sólido y se dejan evolucionar en contacto con aire durante 4 h. Se observa como el sólido se va oscureciendo con el paso del tiempo. Tras lavar con tolueno (2 x 2ml), se obtienen 22 mg (85%) de la especie oxidada $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{O}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-OP(O)(CS}_2\text{)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (31) como un sólido microcristalino de color morado.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1968 (m), 1886 (mf) cm^{-1} .

I.R. (nujol): 1955 (m), 1867 (mf) cm^{-1}

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 18.5 (s, PMe_3), 13.0 (s, $\mu\text{-P}$) ppm.

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2): 5.23 (d, $J_{\text{HP}} = 2$, 5H, Cp), 5.22 (m, 2H, C_5H_4), 4.94 (s, 3H, C_6H_3), 4.78 (m, 2H, C_5H_4), 1.62 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 9H, PMe_3), 1.31 (s, 27H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, CD_2Cl_2): δ 233.1 (d, $J_{\text{CP}} = 27$, 2CO), 204.5 (s, SCS), 119.8 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 105.2 [s, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 93.4 (s, Cp), 90.3 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, 2 x $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 84.1 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, 2 x $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 80.9 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 35.2 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.7 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 20.2 (d, $J_{\text{CP}} = 33$, PMe_3) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ %C 48.69, %H 5.77, %S 7.65

Encontrado %C 48.55, %H 5.56, %S 7.30

3.3.51. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{O}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-OP(O)\{C(NPh)S\}C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (31').

En un matraz dotado de llave tipo Young se preparan *in situ* aproximadamente 0.030 mmol del compuesto 30' en 2 ml de tolueno. Tras llevar

a sequedad el residuo sólido se deja evolucionar en contacto con aire durante 2 h. Durante este tiempo se genera la nueva especie de color rojo $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{O}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-OP(O)}\{\text{C(NPh)S}\}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**31'**), no purificable y poco estable en disolución.

Monocristales de esta especie **31'**, con calidad para el estudio de difracción de rayos X de monocristal que se llevó a cabo, se obtienen cuando en un schlenk se deja difundir en hexano una disolución concentrada del compuesto **30'** en tolueno.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1958 (m), 1875 (mf), cm^{-1} .

I.R. (nujol): $\nu(\text{CO})$: 1954 (m), 1873 (mf), 1863 (mf)

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

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

^1H **R.M.N.** (400.13 MHz, C_6D_6): δ 7.61-7.10 (m, 5H, C_6H_5), 5.98 (m, 1H, C_5H_4), 5.22 (d, $J_{\text{HP}} = 2.5$, 5H, Cp), 5.03, 4.72 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 4.61 (s, 3H, C_6H_3), 3.75 (m, 1H, C_5H_4), 1.12 (s, 27H, ^tBu), 0.62 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 9H, PMe_3) ppm.

3.3.52. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(S)P(S)C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (32**).**

En un matraz dotado con una llave tipo Young se disuelven aproximadamente 25 mg (0.031 mmol) del compuesto **30** en 2 ml de tolueno. A continuación, se adicionan 0.5 ml (0.031 mmol) de una disolución 7.8×10^{-3} M de azufre en tolueno. Se observa la formación instantánea de un precipitado morado, la disolución se lleva a sequedad, el residuo sólido resultante se disuelve en 2 ml de CH_2Cl_2 y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -10°C . Con CH_2Cl_2 puro se eluye una banda morada que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 20 mg (77 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(S)P(S)C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**32**) como un sólido microcristalino de color morado. El sólido es muy sensible al aire y no se han podido obtener datos de análisis elemental C, H satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1949 (d), 1868 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 102.0 (sa, μ-PC₅H₄), 22.2 (d, J_{PP} = 24, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (300.13 MHz, C₆D₆): δ 6.22 (m, 1H, C₅H₄), 5.56 (m, 1H, C₅H₄), 5.34 (s, 5H, Cp), 4.84 (s, 3H, C₆H₃), 4.43 (m, 1H, C₅H₄), 4.05 (m, 1H, C₅H₄), 1.54 (d, J_{HP} = 9, 9H, PMe₃), 1.28 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, C₆D₆): δ 268.4 (s, SCS), 237.9 [d, J_{CP} = 25, 2CO], 114.0 [d, J_{CP} = 31, C¹(C₅H₄)], 104.9 [s, C(C₆H₃)], 95.6 (s, Cp), 90.6 [d, J_{CP} = 10, CH(C₅H₄)], 89.0 [d, J_{CP} = 6, CH(C₅H₄)], 86.7 [d, J_{CP} = 7, CH(C₅H₄)], 79.4 [s, CH(C₆H₃)], 77.6 [d, J_{CP} = 8, CH(C₅H₄)], 35.3 [s, C(CH₃)₃], 31.8 [s, C(CH₃)₃], 20.6 (d, J_{CP} = 33, PMe₃) ppm.

3.3.53. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S, η⁵-SC(NPh)P(S)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (32').

En un matraz dotado de llave tipo Young se generan *in situ* aproximadamente (0.031 mmol) del compuesto **30'** disuelto en 2 ml de tolueno. A continuación, se adicionan 0.5 ml (0.031 mmol) de una disolución 7.8 x 10⁻³ M de azufre en tolueno. Instantáneamente se genera un precipitado marrón, y la suspensión se lleva a sequedad. En el residuo sólido se identifica al complejo [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S, η⁵-SC(NPh)P(S)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**32'**) con un rendimiento espectroscópico cuantitativo. Esta especie es muy inestable y se descompone rápidamente al manipularla, por ello rápidamente se caracteriza en el bruto de reacción tras la disolución en CD₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1947 (d), 1866 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.51 MHz, CD₂Cl₂): δ 83.8 (d, J_{PP} = 24, μ-PC₅H₄), 22.2 (d, J_{PP} = 24, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.28-6.92 (m, 5H, C₆H₅), 6.17, 5.63 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 5.34 (s, 5H, Cp), 4.88 (s, 3H, C₆H₃), 4.64, 4.42 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 1.54 (d, *J*_{HP} = 10, 9H, PMe₃), 1.23 (s, 27H, ^tBu) ppm.

3.3.54. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S, η⁵-SC(SMe)P(S)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (33-BAr'₄).

En un matraz dotado de llave tipo Young se disuelven aproximadamente 25 mg (0.030 mmol) del compuesto **32** en 2 ml de CH₂Cl₂. A continuación, se adicionan 4 μl de Me₂SO₄ (0.040 mmol) e instantáneamente la disolución se vuelve azul turquesa. Se añaden 26 mg (0.030 mmol) de NaBAr'₄ y, tras 5 min agitando la mezcla, se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -10°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:3) se eluye una banda azul que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 45 mg (88 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S, η⁵-SC(SMe)P(S)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**33-BAr'₄**) como un sólido microcristalino de color azul turquesa.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1961 (m), 1881 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (162.14 MHz, CD₂Cl₂): δ 107.4 (d, *J*_{PP} = 24, μ-PC₅H₄), 19.5 (d, *J*_{PP} = 24, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (400.54 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 6.39 (m, 1H, C₅H₄), 5.54 (m, 1H, C₅H₄), 5.34 (s, 5H, Cp), 5.19 (s, 3H, C₆H₃), 4.38 (m, 1H, C₅H₄), 4.30 (m, 1H, C₅H₄), 2.73 (s, 3H, SMe), 1.58 (d, *J*_{HP} = 10, 9H, PMe₃), 1.29 (s, 27H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ 234.9 (ft, *J*_{CP} = 24, CO), 234.7 (ft, *J*_{CP} = 27, CO), 233.7 (s, SCS), 162.2 [c, *J*_{CB} = 50, *i*-C(Ar')], 135.2 [s, *o*-C(Ar')], 129.3 [c, *J*_{CF} = 32, *m*-C(Ar')], 125.0 [c, *J*_{CF} = 272, CF₃], 117.9 [s, *p*-C(Ar')], 112.1 [s, C(C₆H₃)], 102.8 [d, *J*_{CP} = 30, C¹(C₅H₄)], 95.6 (s, Cp), 89.6 [d, *J*_{CP} = 10, CH(C₅H₄)], 88.9 [d, *J*_{CP} = 7, CH(C₅H₄)], 88.7 [d, *J*_{CP} = 11, CH(C₅H₄)], 82.6 [s,

CH(C₆H₃)], 80.9 [d, $J_{CP} = 10$, CH(C₅H₄)], 36.0 [s, C(CH₃)₃], 31.6 [s, C(CH₃)₃], 21.5 (d, $J_{CP} = 4$, SMe), 20.4 (d, $J_{CP} = 34$, PMe₃) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para C₆₇H₆₃BF₂₄Mo₂O₂P₂S₃ %C 46.87, %H 3.70, %S 5.60.

Encontrado %C 46.55, %H 3.40, %S 5.35.

3.3.55. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S,η⁵-SC(SMe)P(S)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BPh₄] (33-BPh₄).

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **33-BAr'₄**, en este caso, se añaden 10 mg (0.030 mmol) de NaBPh₄, y la disolución resultante se cromatografía en las mismas condiciones. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (3:1) se eluye una banda azul que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 30 mg (84 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S,η⁵-SC(SMe)P(S)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BPh₄] (**33-BPh₄**) como un sólido microcristalino de color azul turquesa. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión a baja temperatura (-20°C) de capas de éter y hexano sobre una disolución concentrada del complejo en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1960 (m), 1881 (mf) cm⁻¹.

I.R. (Nujol): 1955 (m), 1871 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (162.14 MHz, CD₂Cl₂): δ 107.5 (d, $J_{PP} = 24$, μ-PC₅H₄), 19.6 (d, $J_{PP} = 24$, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N. (400.54 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.31 (m, 8H, Ph), 7.02 (t, $J_{HH} = 7$, 8H, Ph), 6.87 (m, 4H, Ph), 6.37, 5.50 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 5.31 (s, 5H, Cp), 5.18 (s, 3H, C₆H₃), 4.37, 4.28 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 2.71 (s, 3H, SMe), 1.55 (d, $J_{HP} = 10$, 9H, PMe₃), 1.30 (s, 27H, ^tBu) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para C₅₉H₇₁BMo₂O₂P₂S₃ %C 60.41, %H 6.10, %S 8.20.

Encontrado %C 60.08, %H 5.86, %S 7.85

3.3.56. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(NHPh)PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**34**).

En un matraz dotado de llave tipo Young se preparan *in situ*, en 2 ml de tolueno, aproximadamente 0.030 mmol del compuesto **30'**. A la disolución marrón que se genera se le añade un exceso de NH_4PF_6 (25 mg, 0.153 mmol), y tras dos minutos de agitación, la disolución adquiere un color rojo. Se evaporan todos los volátiles a vacío y el residuo sólido se disuelve en la mínima cantidad posible de CH_2Cl_2 (2 ml), se añaden 26 mg (0.030 mmol) de NaBAr'_4 y se agita durante 5 minutos. A continuación, la disolución se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -10°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$ (1:1) se eluye una banda roja que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 43 mg (84 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(NHPh)PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**34**) como un sólido microcristalino de color rojo.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1944 (m), 1871 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2): δ 30.5 (d, $J_{\text{PP}} = 14$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 20.1 (d, $J_{\text{PP}} = 14$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (400.54 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.65 (s, 1H, NH), 7.73 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 7.50-7.28 (m, 5H, C_6H_5), 5.28 (s, 5H, Cp), 4.91 (s, 3H, C_6H_3), 4.86 (sa, 4H, C_5H_4), 1.60 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 9H, PMe_3), 1.25 (s, 27H, tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ R.M.N. (100.73 MHz, CD_2Cl_2): δ 231.5 (dd, $J_{\text{CP}} = 28$, $J_{\text{CP}} = 8$, 2CO), 225.9 (d, $J_{\text{CP}} = 51$, SCN), 162.2 [c, $J_{\text{CB}} = 50$, *i*-C(Ar')], 139.6 [s, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_5)$], 135.2 [s, *o*-C(Ar')], 129.4 [s, 2 x CH(C_6H_5)], 129.1 [c, $J_{\text{CF}} = 32$, *m*-C(Ar')], 127.2 [s, *p*-CH(C_6H_5)], 125.0 [c, $J_{\text{CF}} = 272$, CF_3], 122.7 [s, 2 x CH(C_6H_5)], 117.8 [s, *p*-C(Ar')], 105.8 [s, C(C_6H_3)], 97.7 [dd, $J_{\text{CP}} = 13$, $J_{\text{CP}} = 2$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 92.5 (s, Cp), 91.9 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, 2 x CH(C_5H_4)], 83.7 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, 2 x CH(C_5H_4)], 80.4 [s, CH(C_6H_3)], 35.1 [s, C(CH_3)₃], 31.8 [s, C(CH_3)₃], 20.6 (d, $J_{\text{CP}} = 34$, PMe_3) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para

C₇₂H₆₆BF₂₄Mo₂NO₂P₂S %C 49.99, %H 3.85, %N 0.81, %S 1.85

Encontrado %C 49.65, %H 3.50, %N 0.68, %S 1.55

3.3.57. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S,η⁵-SC(S)P(Me)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (35-BAr'₄).

En un matraz dotado de llave tipo Young se disuelven aproximadamente 25 mg (0.031 mmol) del compuesto **30** en 2 ml de CH₂Cl₂. A continuación, se enfría la disolución a -50°C, se adicionan 10 μl de IMe (0.160 mmol) y la disolución se vuelve azul instantáneamente. Se añaden 27 mg (0.031 mmol) de NaBAr'₄, y tras agitar 5 min, se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -10°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:3) se eluye una banda morada que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 10 mg (19 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S,η⁵-SC(SMe)PC₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**36-BAr'₄**) como un sólido microcristalino de color morado. Seguidamente, con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:1) se eluye una banda azul que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 32 mg (61 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S,η⁵-SC(S)P(Me)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄] (**35-BAr'₄**) como un sólido microcristalino de color azul.

Datos espectroscópicos de la especie **35-BAr'₄**:**I.R.** (CH₂Cl₂): 1971 (m), 1892 (mf) cm⁻¹.**³¹P{¹H} R.M.N.** (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 76.4 (d, J_{PP} = 20, μ-PC₅H₄), 18.6 (d, J_{PP} = 20, PMe₃) ppm.**¹H R.M.N.** (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 5.64 (m, 1H, C₅H₄), 5.60 (m, 1H, C₅H₄), 5.33 (d, J_{HP} = 1.4, 5H, Cp), 5.01 (s, 3H, C₆H₃), 4.50 (m, 1H, C₅H₄), 4.35 (m, 1H, C₅H₄), 2.01 (d, J_{HP} = 9, 3H, μ-PMe), 1.68 (d, J_{HP} = 10, 9H, PMe₃), 1.29 (s, 27H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, CD_2Cl_2): δ 254.0 (d, $J_{\text{CP}} = 12$, SCS), 232.6 (m, 2CO), 162.2 [c, $J_{\text{CB}} = 50$, $i\text{-C}(\text{Ar}')$], 135.2 [s, $o\text{-C}(\text{Ar}')$], 129.1 [c, $J_{\text{CF}} = 32$, $m\text{-C}(\text{Ar}')$], 125.0 (c, $J_{\text{CF}} = 272$, CF_3), 117.8 [s, $p\text{-C}(\text{Ar}')$], 109.8 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 100.1 [d, $J_{\text{CP}} = 41$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 93.2 (s, Cp), 90.9 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 88.9 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 82.9 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 80.3 [d, $J_{\text{CP}} = 7$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 79.8 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 35.7 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 20.5 (d, $J_{\text{CP}} = 35$, PMe_3), 18.8 (d, $J_{\text{CP}} = 31$, $\mu\text{-PMe}$) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{67}\text{H}_{63}\text{BF}_{24}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$	%C 47.76, %H 3.77, %S 3.81.
Encontrado	%C 47.32, %H 3.35, %S 3.50.

3.3.58. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC}(\text{S})\text{P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BPh}_4]$ (35-BPh₄**).**

El procedimiento de síntesis es análogo al descrito para la especie **35-BAr'₄**, en este caso, se añaden 11 mg (0.031 mmol) de NaBPh_4 , y la disolución resultante se cromatografía en las mismas condiciones. Con una mezcla CH_2Cl_2 /éter de petróleo (2:1) se eluye una banda azul y tras evaporar los disolventes a vacío se aíslan 7 mg (20 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC}(\text{SMe})\text{PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BPh}_4]$ (**36-BPh₄**) como un sólido microcristalino de color azul, que se identifica por RMN de ^{31}P por comparación con los datos espectroscópicos de la especie **36-BAr'₄**, cuya síntesis se describe a continuación. Seguidamente, con una mezcla CH_2Cl_2 /éter de petróleo (3:1) se eluye una banda azul oscuro que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 23 mg (65 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC}(\text{S})\text{P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BPh}_4]$ (**35-BPh₄**) como un sólido microcristalino de color azul oscuro. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión a baja temperatura (-20°C) de capas de éter y hexano sobre una disolución concentrada del complejo en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos de la especie **35-BPh₄**:

I.R. (CH_2Cl_2): 1973 (m), 1894 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 77.0 (d, $J_{\text{PP}} = 20$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 18.6 (d, $J_{\text{PP}} = 20$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.31 (m, 8H, Ph), 7.02 (t, $J_{\text{HH}} = 7$, 8H, Ph), 6.87 (t, $J_{\text{HH}} = 7$, 4H, Ph), 5.60 (m, 1H, C_5H_4), 5.56 (m, 1H, C_5H_4), 5.19 (s, 5H, Cp), 4.99 (s, 3H, C_6H_3), 4.47 (m, 1H, C_5H_4), 4.31 (m, 1H, C_5H_4), 1.96 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 3H, $\mu\text{-PMe}$), 1.59 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 9H, PMe_3), 1.29 (s, 27H, ^tBu) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{59}\text{H}_{71}\text{BMo}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$	%C 62.11, %H 6.27, %S 5.62
Encontrado	%C 61.77, %H 6.03, %S 5.12

3.3.59. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(SMe)PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (36-BAr'**₄).**

En un matraz dotado de llave tipo Young se disuelven aproximadamente 25 mg (0.031 mmol) del compuesto **30** en 2 ml de CH_2Cl_2 . A continuación, se adicionan 3 μl de Me_2SO_4 (0.031 mmol) e instantáneamente la disolución se vuelve azul. Se añaden 27 mg (0.031 mmol) de NaBAr'_4 y, tras dejar 5 min la mezcla agitando, se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -10°C . Con una mezcla CH_2Cl_2 /éter de petróleo (1:2) se eluye una banda azul que, tras evaporar los disolventes a vacío, origina 46 mg (88 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC(SMe)PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**36-BAr'**₄) como un sólido microcristalino de color morado. El sólido es muy sensible al aire y no se han podido obtener datos de análisis elemental C, H satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1947 (m), 1873 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 64.6 (d, $J_{\text{PP}} = 13$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 20.4 (d, $J_{\text{PP}} = 13$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 5.36 (s, 5H, Cp), 5.05 (s, 3H, C_6H_3), 4.85 (m, 2H, C_5H_4), 4.70 (m, 2H, C_5H_4), 2.76 (d, $J_{\text{HP}} = 1$, 3H, SMe), 1.58 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 9H, PMe_3), 1.26 (s, 27H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, CD_2Cl_2): δ 243.4 (d, $J_{\text{CP}} = 51$, SCS), 231.8 (dd, $J_{\text{CP}} = 28$, $J_{\text{CP}} = 11$, 2 x CO), 162.2 [c, $J_{\text{CB}} = 50$, $i\text{-C}(\text{Ar}')$], 135.2 [s, $o\text{-C}(\text{Ar}')$], 129.1 [c, $J_{\text{CF}} = 32$, $m\text{-C}(\text{Ar}')$], 125.0 [c, $J_{\text{CF}} = 272$, CF_3], 117.8 [s, $p\text{-C}(\text{Ar}')$], 101.6 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 95.1 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 93.1 (s, Cp), 89.2 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, 2 x $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 83.3 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, 2 x $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 81.6 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 35.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 21.7 (s, SMe), 20.6 (d, $J_{\text{CP}} = 34$, PMe_3) ppm.

3.3.60. Reacción de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC}(\text{S})\text{PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (30) con ClCH_2Ph .

En un matraz dotado de llave tipo Young se disuelven aproximadamente 25 mg (0.031 mmol) del compuesto **30** en 2 ml de CH_2Cl_2 . Se le añaden 10 μl de ClCH_2Ph y a continuación 27 mg (0.031 mmol) de NaBAR'_4 , necesarios para que comience la reacción. Instantáneamente se forma un precipitado azul, la mezcla se lleva a sequedad y el residuo sólido se disuelve en 1ml de CH_2Cl_2 y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -10°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$ de petróleo (2:3) se eluye una banda morada que tras evaporar los disolventes a vacío origina 7 mg (13 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC}(\text{SCH}_2\text{Ph})\text{PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ [BAR'_4] (**36'**) como un sólido microcristalino de color azul. Seguidamente con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$ de petróleo (3:2) se eluye una banda verde y tras evaporar los disolventes a vacío se aíslan 39 mg (72 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC}(\text{S})\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ [BAR'_4] (**35'**) como un sólido microcristalino de color azul turquesa.

Datos espectroscópicos de la especie **35'**:

I.R. (CH_2Cl_2): 1967 (m), 1884 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2): δ 108.2 (d, $J_{\text{PP}} = 24$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 19.6 (d, $J_{\text{PP}} = 24$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 7.36 (m, 5H, Ph), 6.38 (m, 1H, C_5H_4), 5.54 (m, 1H, C_5H_4), 5.34 (s, 5H, Cp), 5.16 (s, 3H,

C₆H₃), 4.44 (sistema ABX, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HP}} \approx 0$, 2H, CH₂), 4.38 (m, 1H, C₅H₄), 4.30 (m, 1H, C₅H₄), 1.58 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 9H, PMe₃), 1.26 (s, 27H, ^tBu) ppm.

Datos espectroscópicos de la especie 36':

I.R. (CH₂Cl₂): 1947 (m), 1875 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 67.8 (d, $J_{\text{PP}} = 13$, μ-PC₅H₄), 20.3 (d, $J_{\text{PP}} = 13$, PMe₃) ppm.

¹H R.M.N.: (300.09 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 7.35 (m, 5H, Ph), 5.34 (s, 5H, Cp), 5.02 (s, 3H, C₆H₃), 4.85 (m, 2H, C₅H₄), 4.68 (m, 2H, C₅H₄), 4.55 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 2H, SCH₂), 1.58 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 9H, PMe₃), 1.23 (s, 27H, ^tBu) ppm.

Análisis Elemental de la especie 35':

Calculado para C ₇₃ H ₆₇ BF ₂₄ Mo ₂ O ₂ P ₂ S ₂	%C 49,79, %H 3,83, %S 3,64
Encontrado	%C 50.02, %H 3.95, %S 3.84

3.3.61. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S,η⁵-SC(SMe)P(Me)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄]₂ (37).

En un matraz dotado de llave tipo Young se disuelven aproximadamente 25 mg (0.031 mmol) del compuesto **30** en 2 ml de CH₂Cl₂. A continuación, se añaden 9 mg (0.062 mmol) de [Me₃O][BF₄] y se deja 15 minutos agitando. A la disolución azul turquesa que se genera, se añaden 55 mg (0.062 mmol) de NaBAr'₄ y se agita 5 min, tras los cuales se filtra a través de una cánula. La disolución se lleva a sequedad y se aíslan 63 mg (80 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹_P:κ¹_S,η⁵-SC(SMe)P(Me)C₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] [BAr'₄]₂ (**37**) como un sólido microcristalino de color azul turquesa. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20°C) de capas de éter y hexano sobre una disolución concentrada del complejo en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1981 (m), 1908 (mf) cm⁻¹.

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 86.8 (d, $J_{\text{PP}} = 20$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 16.4 (d, $J_{\text{PP}} = 20$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N. (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 (s, 16H, Ar'), 7.56 (s, 8H, Ar'), 6.00 (m, 1H, C_5H_4), 5.75 (m, 1H, C_5H_4), 5.46 (s, 3H, C_6H_3), 5.35 (s, 5H, Cp), 4.57 (m, 1H, C_5H_4), 4.23 (m, 1H, C_5H_4), 2.77 (s, 3H, SMe), 1.95 (d, $J_{\text{HP}} = 8$, 3H, PMe), 1.72 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 9H, PMe_3), 1.28 (s, 27H, tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ R.M.N.: (100.61 MHz, CD_2Cl_2) δ 208.0 (d, $J_{\text{CP}} = 17$, SCS), 162.2 [c, $J_{\text{CB}} = 50$, $i\text{-C}(\text{Ar}')$], 135.2 [s, $o\text{-C}(\text{Ar}')$], 129.3 [c, $J_{\text{CF}} = 32$, $m\text{-C}(\text{Ar}')$], 125.0 (c, $J_{\text{CF}} = 272$, CF_3), 119.9 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 117.9 [s, $p\text{-C}(\text{Ar}')$], 103.0 [d, $J_{\text{CP}} = 45$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 93.7 (s, Cp), 92.4 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 89.9 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 86.1 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 84.5 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 84.2 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 36.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 22.7 (d, $J_{\text{CP}} = 5$, SMe), 20.4 (d, $J_{\text{CP}} = 35$, PMe_3), 17.5 (d, $J_{\text{CP}} = 31$, PMe) ppm, las resonancias correspondientes a los ligandos CO no se han podido identificar sin ambigüedad.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{100}\text{H}_{78}\text{B}_2\text{F}_{48}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{P}_2$	%C 46.86, %H 3.07, %S 2.50
Encontrado	%C 47.15, %H 3.01, %S 1.91

3.3.62. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-SC}(\text{NPh})\text{P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (38).

En un matraz dotado de llave tipo Young se generan *in situ* aproximadamente (0.030 mmol) del compuesto **30'** disuelto en 2 ml de tolueno. A continuación, se adicionan 10 μl de IMe (0.160 mmol) y se forma un precipitado marrón. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido se disuelve en la mínima cantidad posible de CH_2Cl_2 (aproximadamente 1 ml), se añaden 26 mg (0.030 mmol) de NaBAr'_4 , se agita 2 min y se cromatografía en una columna de 10 x 2 cm rellena de Alúmina IV y refrigerada a -10°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$ (1:1) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes a vacío origina 40 mg (78 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-}$

4. CONCLUSIONES

En la presente Memoria se recoge la síntesis y el estudio del comportamiento químico de nuevos complejos dinucleares de molibdeno con un ligando fosfinideno piramidal. El análisis de los resultados obtenidos ha conducido a las siguientes conclusiones:

1. Los ligandos PMe_3 , PMe_2Ph y $\text{P}(\text{OMe})_3$ reúnen las características idóneas de tamaño y capacidades σ -dadoras y π -aceptoras, para estabilizar los complejos dinucleares $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{L})]$ [$\text{L} = \text{PMe}_3$ (**1a**), PMe_2Ph (**1b**) y $\text{P}(\text{OMe})_3$ (**1c**)], en los que está presente un ligando fosfinideno piramidal.
2. El resultado de las reacciones del derivado **1a** frente a diferentes electrófilos es coherente con la estructura electrónica determinada mediante cálculos de tipo DFT. Tanto bajo control orbital como bajo control de carga, el átomo de Mo del fragmento metalloceno es el más susceptible al ataque de un electrófilo. Sin embargo, los efectos estéricos tienen una incidencia significativa, fundamentalmente en los procesos que transcurran bajo un control orbital, y los productos de adición en el átomo de fósforo tienen mayor estabilidad termodinámica.
3. Las reacciones de los derivados de tipo **1** frente a electrófilos sencillos (BH_3 , H^+ , R^+) conducen a los productos termodinámicos, con el fragmento entrante unido al átomo de fósforo del ligando puente. Además, la presencia de densidad electrónica en el átomo metálico del metalloceno y basicidad en un átomo colgante del fragmento entrante, facilitan la reorganización y formación de metalaciclos y la síntesis de derivados dicatiónicos.
4. El resultado de las reacciones del derivado **1a** frente a dos fuentes de azufre convencionales, como S_8 y SC_2H_4 , es muy distinto y pone de manifiesto la diferente y elevada reactividad de los productos iniciales que se generan en los procesos. En la reacción con sulfuro de etileno se aísla el derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}, \eta^5\text{:}\kappa^1_{\text{P}}, \kappa^1_{\text{S}}\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH}_2\text{CH}_2\text{S}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**13**), lo que nos permite concluir que la especie inicial del proceso es un intermedio de naturaleza zwitteriónica, con un grupo tiolato colgante. Esta funcionalidad

facilitaría una rápida evolución, de modo intramolecular, coordinándose el azufre al átomo metálico del fragmento dicarbonilo, con formación del fosfatiametalaciclo y liberación simultánea del ligando PMe_3 .

- Los complejos precursores **1a** y **1c** son nucleófilos potentes que reaccionan con alquenos y alquinos tanto terminales como internos. Los productos derivados de los primeros no tienen la estabilidad suficiente para ser asilados puros. En las reacciones con los alquinos se generan los complejos de tipo $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1-(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{R})=\text{C}\{\text{R}'\}\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PX}_3)]$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{OMe}$) (**14-18**), que contienen un anillo fosfmetalaciclopentenona. Ello, de nuevo supone la formación de intermedios zwitteriónicos, cuyo carbono colgante de tipo carbanión facilita su evolución intramolecular, produciéndose el ataque de éste a uno de los carbonilos del fragmento dicarbonilo.
- La basicidad y singularidad estructural de la especie **1a** son características determinantes para la formación del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}, \eta^5-(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6)\text{PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**21**), como único producto en la reacción con anhídrido maleico (AM). Esta especie constituye el primer ejemplo de un fosfinideno-iluro, que se puede describir como un aducto entre un complejo que tiene un ligando fosfinideno, que actúa como una base P-dadora, estabilizando a un carbeno fuertemente aceptor. El fragmento carbenoide, es el resultado de una dimerización sin precedentes de anhídrido maleico que implica la formación de un enlace entre un carbono olefínico de una molécula de AM y un carbonilo de otra, junto con un reagrupamiento sigmatrópico $[1,7]\text{-H}$. Además, el nuevo fragmento experimenta un cambio estructural al pasar de la disolución al estado sólido, que implica un tautomerismo *ceto-enólico* acompañado de una fuerte piramidalización del carbono ilídico. Esta piramidalización está desfavorecida termodinámicamente en disolución, pero es posible en estado sólido gracias a interacciones de apilamiento $\pi\dots\pi$ que generan un ordenamiento helicoidal 1D de las moléculas en el cristal.

7. En las reacciones del precursor **1a** frente a cumulenos, tipo azidas orgánicas y diazoderivados, se pone de manifiesto la facilidad del complejo para formar uniones P–N en condiciones experimentales muy suaves. En la mayoría de las reacciones, no se puede aislar ningún producto inicial, pero sí los derivados de protonación o metilación posteriores. Ello permite concluir que los complejos iniciales, que se generan instantáneamente, son de naturaleza zwitteriónica y evolucionan rápidamente a mezclas complejas. Sin embargo, la funcionalización colgante se estabiliza tras añadir al bruto de reacción una fuente de H⁺ o de Me⁺. La naturaleza de los productos aislados es muy variada y es consecuencia de la elevada reactividad de las especies intermedias. La contribución de diferentes formas resonantes, con la presencia de diferentes centros activos, y de las características electrónicas y estéricas de los diazoalcanos y azidas utilizados, establecen una fuerte influencia de las condiciones experimentales (temperatura y electrófilo) en la naturaleza de los productos aislados.
8. Las reacciones de los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**II**) y **1a** con cumulenos, tipo CS₂ y fenilisotiocianato, establecen una diferencia de comportamiento entre el ligando ciclopentadienil-fosfinideno plano trigonal y el mismo ligando en disposición piramidal. Mientras que en las reacciones del precursor **II** hay una participación neta del centro metálico del fragmento dicarbonilo, dicho metal es meramente espectador en las del derivado **1a**. Ello viene determinado por la estructura electrónica y naturaleza de los orbitales frontera de **II** que facilitan la coordinación de los cumulenos al Mo por el átomo de azufre y su posterior evolución para generar fosfatiametalaciclos de cuatro eslabones, y ligandos fósforo-dadores sin precedentes en la literatura científica. Sin embargo, el inicio de la reacción y posterior evolución es muy diferente cuando el cumuleno se enfrenta al derivado **1a**. El resultado de estos procesos permite concluir que el ataque nucleofílico del fósforo al átomo de carbono del cumuleno, facilita la coordinación del azufre al metal del fragmento metaloceno, lo que provoca la escisión del enlace P-Mo, y la

génesis de los derivados $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-}\{\text{SC}(\text{S})\}\text{PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMe}_s^*\}\text{(CO)}_2\text{(PMe}_3)]$ (**30**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^5\text{-}\{\text{SC}(\text{NPh})\}\text{PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMe}_s^*\}\text{(CO)}_2\text{(PMe}_3)]$ (**30'**). Estas especies, presentan a su vez dos centros básicos: el átomo de fósforo del ligando puente, que recupera el par de electrones no enlazante, y el átomo de azufre o de nitrógeno, según el cumuleno, no coordinado.

9. La reactividad latente de los derivados de tipo **30** se manifiesta en reacciones frente a electrófilos como: O_2 , S_8 , H^+ y Me^+ . Los resultados de las mismas responden a procesos que transcurren bajo control orbital o de carga según la naturaleza del reactivo, sin olvidar el papel determinante de los efectos estéricos, que establecen diferencias entre el comportamiento de **30** y de **30'**. La estructura electrónica de estas especies, determinada mediante cálculos DFT, establece que el átomo de S o de N no coordinado, es la posición donde reside mayor densidad de carga negativa, y la que experimenta el ataque electrofílico bajo condiciones de control de carga. Además, en los orbitales ocupados más altos en energía, la contribución más relevante corresponde al par solitario del átomo de fósforo del ligando puente, lo que determina que esta sea la posición más vulnerable frente a electrófilos blandos, es decir bajo condiciones de control orbital. En cualquier caso, con agentes fuertes, como $[\text{OMe}_3][\text{BF}_4]$, se metilan tanto el azufre como el fósforo del complejo **30** y se forma la correspondiente especie dicatiónica.
10. En muchos de los nuevos compuestos sintetizados el átomo de fósforo del ligando puente se mantiene unido a los dos centros metálicos, y en todos ellos destaca la geometría de coordinación inusual alrededor de dicho átomo. Así, el fósforo presenta un entorno de pirámide trigonal ligeramente distorsionada, con el átomo de carbono del grupo ciclopentadienilideno en la posición apical. A la vista de los datos estructurales, se puede concluir que ello es consecuencia de una hibridación sp^2 en el átomo de P del ligando, con el orbital p puro restante participando en el enlace que une al fósforo con el anillo C_5H_4 .

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.* **2010**, 49, 2102. c) Waterman, R. *Dalton Trans.* **2009**, 18. d) Slootweg, J.C.; Lammerstma K. *Sci. Synth.* **2009**, 42, 15. e) Mathey, F. *Dalton Trans.* **2007**, 1861. f) Lammertsma, K. *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95. g). Lammertsma, K.; Vlaar, M.J.M. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127. h) Mathey, F.; Tran Huy, N.H.; Marinetti, A. *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2938.
2. García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 330, 1.
3. a) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14304. b) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C.; Riis-Johannessen, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13044. c) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Falvello, L.R.; Soler, T.; Herson, P. *Dalton Trans.* **2004**, 4168. d) Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2006**, 25, 4857. e) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6230. f) Amor, I.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2007**, 26, 466. g) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7963. h) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2010**, 29, 4384. i) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Angew. Chem.* **2011**, 50, 6383. j) Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10561. k) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 34. l) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2012**, 31, 2749. m) García, M.E.; García-Vivó, Ruiz, M.A.; Sáez, D. *Organometallics* **2017**, 36, 1756. n) Suárez, J. “Síntesis y reactividad de complejos dinucleares de molibdeno con ligandos fosfinideno en coordinación trigonal asimétrica” (Tesis Doctoral), Universidad de Oviedo, **2012**.
4. a) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2005**, 24, 5503. b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2008**, 27, 1037. c) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, 29, 5140. d) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, 29, 1875. e) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2011**, 30, 1102. f) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González,

- R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7894. g) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14498. h) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2013**, *32*, 4601.
5. Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *Organometallics* **1988**, *7*, 309.
 6. Ehlers, A.W.; Lammertsma, K.; Baerends, E.J. *Organometallics* **1998**, *17*, 2738.
 7. Dillon, K.B.; Mathey, F.; Nixon, J.F. “*Phosphorus: The Carbon Copy*”. John Wiley & Sons, New York **1998**, Cap 2.
 8. a) Marinetti, A.; Mathey, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 667. b) Marinetti, A.; Mathey, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484. c) Marinetti, A.; Mathey, F. *Organometallics* **1984**, *3*, 456. d) Wong, J.; Li, Y.; Hao, Y.; Tian, R.; Mathey, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12891.
 9. a) Termaten, A.T.; Nijbacker, T.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Organometallics* **2002**, *21*, 3196. b) Termaten, A.T.; Nijbacker, T.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2200.
 10. Hirth, U.A.; Malisch, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, C16.
 11. a) Huttner, G.; Lang, H. “*Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*”. Regitz, M.; Scherer, O.J. (Eds.) Georg. Thieme Verlag, Stuttgart **1990**, pág. 48. b) Huttner, G.; Evertz, K. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406.
 12. Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2005**, 4441.
 13. a) Lv, Y.; Kefalidis, C.E.; Zhou, J.; Maron, L.; Leng, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14784. b) Wicker, B.F.; Scott, J.; Andino, J.G.; Gao, X.; Park, H.; Pink, M.; Mendiola, D.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 369.
 14. a) Ho, J.; Drake, R.J.; Stephan, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3792. b) Ho, J.; Hou, Z.; Drake, R.J.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1993**, *12*, 3145.
 15. Schmitt, R. *P-H functionalized phosphonium tungsten complexes: Exchange reactions at the phosphorus and cycloadditions with heteroallenes* (Ph.D thesis), Julius Maximilian University of Würzburg, **2005**.
 16. Pugh, T.; Tuna, F.; Ungur, L.; Collison, D.; McInnes, E.J.L.; Chibotaru, L.F.; Layfield, R.A. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7492.
 17. Kourkine, I.V.; Glueck, D.S. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5160.
 18. Termaten, A.T.; Nijbacker, T.; Ehlers, A.W.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; McKee, M.L.; Lammertsma, K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4063.

19. Masuda, J.D.; Jantunen, K.C.; Ozerov, O.V.; Noonan, K.J.T.; Gates, D.P.; Scott, B.L.; Kiplinger, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2408.
20. Behrle, A.C.; Castro, L.; Maron, L.; Walensky, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *133*, 14846.
21. Hinke, A.M.; Hinke, A.; Kuchen, W.; Höhle, W.; Naturforsch, Z.; *B: Chem. Sci.* **1986**, *41*, 629.
22. Di Vaira, M.; Stoppioni, P.; Peruzzini, M. *Polyhedron* **1987**, *6*, 351.
23. Ehses, M.; Schmitt, G.; Wolmershäuser, G.; Scherer, O.J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 382.
24. Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1937.
25. Burt, J.C.; Schmid, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1385.
26. Canac, Y.; Baccaredo, A.; Gornitzka, H.; Stalke, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2677.
27. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3698.
28. Lorenz, I.-P.; Mürschel, P.; Pohl, W.; Polborn, K.; *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 413.
29. Haupt, H.J.; Schwefer, M.; Egold, H.; Flörke, U. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5461.
30. Haupt, H.J.; Schwefer, M.; Flörke, U.; *Anorg. Z. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1098.
31. Davies, J.E.; Mays, M.J.; Pook, E.J.; Raithby, P.R.; Tompkin, P.K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3283.
32. Colson, A.C.; Whitmire, K.H. *Organometallics* **2010**, *29*, 4611.
33. Albuérne, I.G.; Alvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9810.
34. a) Michaelis, A.; Kaehne, R.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1048. b) Arbuzov, B. A. *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 307. c) Bhattacharya, A. K.; Thyagarajan, G. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415.
35. Braterman, P.S. *"Metal Carbonyl Spectra"*. Academia Press, Londres **1975**.
36. Malisch, W.; Hirth, U.A.; Bright, T.A.; Käß, H.; Ertel, T.S.; Hückmann, S.; Bertagnolli, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1525.
37. a) Jameson, C.J. *"Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis"* Verkade, J.G.; Quin, L.D. Eds.; VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**; cap 6. b) Wrackmeyer, B.; Alt, H.G.; Maisel, H.E. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 125.
38. Nakazawa, H.; Ichimura, S.; Nishihara, Y.; Miyoshi, K.; Nakashima, S.; Sakai, H. *Organometallics* **1998**, *17*, 5061.

39. Carty, A.J.; MacLaughlin, S.A.; Nucciarone, D. "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis" Verkade, J.G.; Quin, L.D. Eds.; VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**, Cap 16.
40. Albuérne, I.G.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2013**, 32(21), 6178.
41. a) Lee, K.; Clark, T.J.; Lough, A.J.; Manners, I. *Dalton Trans.* **2008**, 2732. b) Nagaraja, C.M.; Parameswaran, P.; Jemmis, E.D.; Jagirdar, B.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5587. c) Kückmann, T. I.; Dornhaus, F.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Holthausen, M.C.; Wagner, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1989. d) Maisch, R.; Ott, E.; Buchner, W.; Malisch, W.; Colquhoun, I.J.; McFarlane, W. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, C31.
42. a) Krossing, I.; Raabe, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2066. b) Strauss, S. H. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927. c) Seppelt, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1025.
43. a) Evertz, K.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1987**, 120, 937. b) Lidner, E.; Auch, K.; Hiller, W.; Fawzi, R. *Z. Naturforsch B* **1987**, 42, 454. c) Evertz, K.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1988**, 121, 143.
44. Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivo, D.; Suarez, J; Ruiz, M. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1706.
45. Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivo, D.; Suarez, J; Ruiz, M. A. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7810.
46. Byrne, L. T.; Hondow, N. S.; Koutsantonis, G. A.; Skelton, B. W.; Torabi, A. A.; White, A. L.; Wild, S. B. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1738.
47. Hussong, R.; Heydt, H.; Maas, G.; Regitz, M. *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1263.
48. a) Han, J.; Coucouvanis, D. *Dalton Trans.* **2005**, 1234. b) Adams, R. D.; Miao, S. *Organometallics* **2003**, 22, 2492.
49. Breen, T.L.; Stephan, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11914.
50. Adams, H.; Bailey, N.A.; Day, A.N.; Morris, M.J. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 247.
51. Adams, H.; Bailey, N.A.; Blenkiron, P.; Morris, M.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3074.
52. a) Voet, D.; Voet, J.G. "Biochemistry", 2^aed.; Wiley: New York, **1995**. b) Patai, S.; Rappoport, Z. "The Chemistry of Quinonoid Compounds", Wiley, New York, **1998**; Vol 2.
53. a) Larsen, P.L.; Clarke, C.F. *Science* **2002**, 295, 120. b) Do, T.Q.; Hsu, A.Y.; Lee, P.T.; Clarke, C.F. *J. Biol. Chem.* **2001**, 276, 18161. c) Steinberg-Yfrach, G.; Liddell, P.A.; Hung, S.C.; Moore, A.L.; Gust, D.; Moore, T.A. *Nature* **1997**, 385, 239.
54. Malisch, W.; Klüpfel, B.; Schumacher, D.; Nieger, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 661, 95.

55. a) *Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., Wiley, New York, **2005**, Vol.15, 481. b) Nava, H. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed.; Wiley, New York, **2005**, Vol. 20, 95.
56. Chen, X; Zheng, Y.; Shen, Y. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1777.
57. Frühauf, H.W. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 523.
58. Trivedi, B.C.; Culbertson, B.M. *Maleic Anhydride*, Plenum Press, New York, **1982**.
59. Kolodiazhnyi, O.I.; *Phosphorus Ylides, Chemistry and Applications in Organic Synthesis*, Wiley, Weinheim, **1999**.
60. Gabriel, O.A.; Rossi R.H. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1445.
61. a) Hodge, P.; Khoshdel, E.; Naim, A.A. *Polymer Comm.* **1986**, *27*, 322. b) Zweifel, H.; Völker, T. *Makromol. Chem.* **1973**, *170*, 141.
62. Adair, G.R.A.; Edwards, M.G.; Williams, J.M.J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5523.
63. Li, Y.W.; Newton, M.G.; King, R.B. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5720.
64. a) Horie, T.; Sumino, M.; Tanaka, T.; Matsushita, Y.; Ichimura, T.; Yoshida, J. *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 405. b) De Groot, J.; Hollander, J.G.; De Bleijser, J. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6884.
65. a) Arduengo III, A.J.; Carmalt, C.J.; Clyburne, J.A.C.; Cowley, A.H.; Pyati, R. *Chem. Commun.* **1997**, 981. b) Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2006**, 2699. c) Huy, N.H.T.; Donnadieu, B.; Bertrand, G.; Mathey, F. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1225. d) Alcarazo, M.; Radkowski, K.; Mehler, G.; Goddard, R.; Fürstner, A. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3140. e) Back, O.; Henry-Ellinger, M.; Martin, C.D.; Martin, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939.
66. a) Geoffrey, M.; Rao, G.; Tancic, Z.; Bernardinelli, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2391. b) Gilheany, D.G. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339.
67. Johnson, A.W.; Kaska, W.C.; Starzewski, K.A.O.; Dixon, D.A. *Ylides and Imines of Phosphorus*, John Wiley & Sons, New York, **1993**, Cap 3.
68. Orpen, A.G.; Brammer, L.; Allen, F.H.; Kennard, O.; Watson, D.G.; Taylor, R. *Struct. Correl.* **1994**, *2*, 751.
69. a) Pimentel, G.C.; McClellan, A.L. *The Hydrogen Bond*, Freeman W.H. and Company, **1996**. b) Desiraju, G.R.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond*; Oxford University Press: Oxford, U.K., **1999**.
70. Chen, X.M.; Tong, M.L.; *Frontiers in Crystal Engineering*, Wiley, Chichester, U.K., **2006**, Cap 10.
71. Dutta, A.; Jana, A.D.; Gangopadhyay, S.; Das, K.K.; Marek, J.; Marek, R.; Bruse, J.; Ali, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15845.

72. Batsanov, A.S.; Davidson, M.G.; Howard, J.A.K.; Lamb, S.; Lustig, C. *Chem. Commun.* **1996**, 1791.
73. Albuérne, I.G.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10680.
74. Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem Commun.* **2005**, 5890.
75. Pretsch, E.; Seibl, J.; Simon, W.; Clerc, T. “*Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*”, 3^a ed. Springer-Verdag Ibérica, Barcelona, **1988**.
76. Dartiguenave, M.; Menu, M.J.; Deydier, E.; Dartiguenave, Y.; Siebald, H. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 623.
77. a) Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta.* **1919**, *2*, 635. b) Gololobov, Y.G. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437.
78. Seild, M.; Kuntz, C.; Bodensteiner, M.; Timoshkin, A.Y.; Scheer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2771.
79. a) Yih, K.H.; Lin, Y.C.; Cheng, M.C.; Wang, Y. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1305. b) Yih, K.H.; Lin, Y.C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 134.
80. Antiñolo, A.; García-Yuste, S.; Otero, A.; Pérez-Flores, J.C.; Reguillo-Carmona, R.; Rodríguez, A.M.; Villaseñor, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 1310.
81. Huy, N.H.T.; Donnadiou, B.; Bertrand, G.; Mathey, F. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1225.
82. Cauzzi, D.; Delferro, M.; Graiff, C.; Pattacini, R.; Predieri, G.; Tiripicchio, A. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 753.
83. Malisch, W.; Grün, K.; Fey, O.; Abd El Baky, C. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 285.
84. Malisch, W.; Thirase, K.; Reising, J. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 247.
85. Segerer, U.; Hey-Hawkins, E. *Polyhedron* **1997**, *16*, 2537.
86. Lv, Y.; Kefalidis, C. E.; Zhou, J.; Maron, L.; Leng, X.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14784.
87. Tian, H.; Hong, J.; Wang, K.; Rosal, I.; Maron, L.; Zhou, X.; Zhang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 102.
88. a) Malisch, W.; Abd El Baky, C.; Grün, K.; Reising, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1945. b) Pfister, H.; Malisch, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, C11.
89. Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A.E.; Revés, M.; Echevarría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
90. Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
91. Galindo, A.; Miguel, D.; Perez, J. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193*, 643.
92. Rosenberg, L. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 606.

93. Weber, L.; Uthmann, S.; Bogge, H.; Muller, A.; Stammler, H.-G.; Neumann, B. *Organometallics* **1998**, *17*, 3593.
94. Albuérne, I.G.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3510.
95. Rosenberg, L. *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 606.
96. Malisch, W.; Maisch, R.; Colquhoun, I.J.; McFarlane, W. *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *220*, C1.
97. Günter, H. *NMR Spectroscopy*, John Wiley, Chichester, U.K., **1980**, 243.
98. a) Baechler R.D.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3090; b) Montgomery, C.D. *J. Chem. Educ.* **2013**, *90*, 661.
99. a) Pregosin, P.S. *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley VCH, Weinheim, Germany, **2012**, Cap 8. b) Glueck, D.S. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2171.
100. a) Wicht, D.K.; Glueck, D.S.; Liable-Sands L.M.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1999**, *18*, 5130. b) Malisch, W.; Maisch, R.; Meyer, A.; Greiss-inger, D.; Gross, E.; Colquhoun E. J.; McFarlane, W. *Phosphorus Sulfur*, **1983**, *18*, 299.
101. Allen, F.H.; Kennard, O.; Watson, D.G.; Brammer, L.; Orpen, A.G.; Taylor, R.J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
102. Weast, R.C. “*Handbook of Chemistry And Physics*”. Ed.: Weast, R.C.; CRC. Boca Raton. **1978**, F216.
103. Zhang, R.; Li, C.; Wang Q.; Chunlin, M. *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 745.
104. Jameson, C.J. “*³¹P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*”. Ed. by Verkade J.G. and Quin, L.D. VCH, Florida (USA) **1987**, Cap 16.
105. a) Huy, N.H.T.; Donnadiou, B.; Bertrand, G.; Mathey, F. *Organometallics* **2010**, *29*, 1302. b) Lidner, E.; Kneissle, W.; Fawzi, R.; Steimann, M.; Mayer, H.A.; Gierling, K. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 973.
106. Crespo, O.; Fernandez, E.J.; Jones, P.G.; Laguna, A.; Lopez-de-Luzuriaga, J.M.; Monge, M.; Olmos, M.E.; Perez, J. *Dalton Trans.* **2003**, 1076.
107. Hoge, B.; Thösen, C.; Herrmann, T.; Panne, P.; Pantenburg, I. *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 831.
108. King, J.D.; Mays, M.J.; Mo, C.-Y.; Solan, G.A.; Conole, G.; McPartlin, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *64*, 227.
109. Clajus, D.; Kramolowsky, R.; Siasios G.; Tiekink, E.R.T. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *281*, 64.
110. Gaussian 03, Revision B.02, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr., J.A.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.;

- Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; González, C.; and Pople, J.A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
111. Becke, A.D. *J. Chem. Ps.* **1993**, *98*, 5648.
112. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
113. Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
114. a) Hariharan, P.C.; Pople, J.A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213. b) Petersson, G.A.; Al-Laham, M.A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081. c) Petersson, G.A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T.G.; Al-Laham, M.A.; Shirley, W.A.; Mantzaris, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193.
115. Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
116. Portmann, S.; Lüthi, H.P.; MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool. *CHIMIA* **2000**, *54*, 766.
117. a) Armarego, W.L.F.; Chai, C.L.L.; “*Purification of Laboratory Chemicals*”, 5^a Ed., Elsevier, Oxford, **2003**. b) Willians, D.B.G; Lawton, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351.