

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA
Programa de Doctorado: QUÍMICA ORGANOMETÁLICA

**SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS
DINUCLEARES DE MOLIBDENO CON
LIGANDOS FOSFINIDENO EN COORDINACIÓN
TRIGONAL ASIMÉTRICA**

TESIS DOCTORAL

Jaime Suárez Rivero

2011

Memoria presentada en la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo por D. Jaime Suárez Rivero para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Oviedo.

Oviedo, Diciembre de 2011

ÍNDICE

ÍNDICE

Lista de abreviaturas empleadas	XIII
1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.	5
1.2. LA QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON LIGANDOS FOSFURO.	10
1.3. LA QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON LIGANDOS FOSFINIDENO.	15
1.3.1. El ligando fosfinideno y sus posibilidades coordinativas.	15
1.3.2. Complejos mononucleares con ligandos fosfinideno.	17
1.3.2.1. <i>Comportamiento electrofílico.</i>	19
1.3.2.2. <i>Comportamiento nucleofílico.</i>	21
1.3.3. Complejos dinucleares con ligandos fosfinideno.	24
1.3.3.1. <i>Disposición piramidal del ligando fosfinideno en complejos dinucleares.</i>	27
1.3.3.2. <i>Disposición plano trigonal del ligando fosfinideno en complejos dinucleares.</i>	32
1.3.4. Complejos polinucleares con ligandos fosfinideno.	41
2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	47
2.1. SÍNTESIS DE NUEVOS COMPLEJOS DINUCLEARES DE MOLIBDENO CON LIGANDOS FOSFINIDENO.	49
2.1.1. Síntesis y estudio estructural del compuesto 3b .	50
2.1.2. Estudio teórico del compuesto 3a .	54
2.1.3. Reactividad del compuesto 3a frente a fuentes de carbaniones: Síntesis y estudio estructural de los compuestos de tipo 4, 5 y 6 .	56
2.1.3.1. <i>Estudio estructural de los compuestos de tipo 4.</i>	59

2.1.3.1.1. Evolución de los complejos $[Mo_2Cp_2(\mu-PC\equiv CH)(\eta^6-HMes^*)(CO)_2]$ y 4e al compuesto 2 .	64
2.1.3.2. Estudio estructural de los compuestos de tipo 5 y 6 .	66
2.1.4. Estudio teórico de la estructura electrónica de los compuestos 2 , 4a y 4b .	70
2.2. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS $[Mo_2Cp_2(\mu-PH)(\eta^6-HMes^*)(CO)_2]$ (4a) Y $[Mo_2Cp_2(\mu-PMe)(\eta^6-HMes^*)(CO)_2]$ (4b) FRENTE A FRAGMENTOS METÁLICOS INSATURADOS DE LOS GRUPOS 6, 8 Y 11.	75
2.2.1. Reacciones de adición de fragmentos de 16 electrones.	77
2.2.2. Reacción de hidrólisis de los derivados 7 y 8 : Síntesis de especies dimetálicas con el ligando fosfuro $\mu-PH_2$.	89
2.2.2.1. Estudio estructural de las especies de tipo 9 , 10 y 12 .	92
2.2.3. Reacciones de los agregados polimetálicos de tipo 7 , 8 y $[MMo_2Cp\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5-P(C_5H_4)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_n]$ (M = Cr, Mo, W y Fe), (n = 6, 7) con ácidos de Brönsted.	98
2.2.3.1. Estudio teórico de los compuestos 7a y $[FeMo_2Cp\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5-P(C_5H_4)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_6]$ y mecanismo de la protonación de los derivados de tipo 7 y 8 .	106
2.2.4. Reactividad de los complejos 4a y 4b frente a fragmentos insaturados del grupo 11.	110
2.2.4.1. Reacción del compuesto 4a con $[AuCl(THT)]$.	112
2.2.4.2. Reacción de los compuestos 4a y 4b con los fragmentos catiónicos $[Au(PR'_3)(THT)][BAR'_4]$ ($R' = Me, ^iPr, p-tol$).	114
2.2.4.3. Síntesis de agregados pentanucleares "Mo ₄ M'" catiónicos ($M' = Ag, Au$).	121
2.3. SÍNTESIS Y ACTIVIDAD QUÍMICA DE ESPECIES CON LIGANDOS CALCÓGENO-FOSFINIDENO DERIVADOS DEL COMPLEJO $[Mo_2Cp_2(\mu-PH)(\eta^6-HMes^*)(CO)_2]$ (4a).	129
2.3.1. Síntesis de complejos con ligandos calcógenofosfinideno.	130
2.3.2. Estudio de la reactividad de los complejos calcógenofosfinideno 20b-d .	139

2.3.2.1. Reactividad del complejo 20b frente a los fragmentos metálicos insaturados “ $W(CO)_5$ ” y “ $Fe(CO)_4$ ”.	141
2.3.2.2 Reacciones de metilación de los complejos calcógenofosfinideno 20b-d .	143
2.3.2.3. Reactividad de los complejos calcógenofosfinideno 20b y 20c frente a derivados catiónicos de Au(I).	152
2.4. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS $[Mo_2Cp_2(\mu-PH)(\eta^6-HMes^*)(CO)_2]$ (4a) y $[Mo_2Cp_2(\mu-PMe)(\eta^6-HMes^*)(CO)_2]$ (4b) FRENTE A HCl E HIDRUIROS Y HALÓGENODERIVADOS DE Sn, Pb y Hg.	157
2.4.1. Reacción de las especies 4a,b con HCl.	158
2.4.2. Estudio de las reacciones de las especies 4a,b con $HSnR_3$, $ECIR_3$ (E = Sn, Pb) y $HgClPh$.	163
2.4.2.1. Caracterización estructural de los derivados trans-dicarbonilo de tipo 29, 31-34 .	166
2.4.2.2. Caracterización estructural de las especies mononucleares de tipo 30 .	173
2.4.3. Estudio de la reacción del complejo 4a con $SnClR_3$ (R = Me, Ph) y $SnCl_2Ph_2$ en presencia de 1 equivalente de la sal $Li[BAr'_4]$.	175
2.5. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE LA ESPECIE $[Mo_2\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5-(C_5H_4)P-P(C_5H_4)\}(\eta^6-HMes^*)_2]$.	183
2.5.1. Síntesis y estudio estructural del compuesto 37 .	185
2.5.1.1. Mecanismo propuesto para la formación del compuesto 37 .	191
2.5.2. Reacciones de protonación y oxidación del compuesto 37 .	192
2.5.2.1. Estudio estructural de los compuestos de tipo 38 .	195
2.5.2.2. Estudio estructural de los compuestos de tipo 39 .	199
2.5.2.3. Estudio estructural del compuesto 40 .	203
2.5.3. Estudio electroquímico del compuesto 37 .	204
2.5.4. Estudio teórico del compuesto 37 .	207

2.6. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (2) Y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (4a) FRENTE A ALQUENOS Y ALQUINOS: REACCIONES MULTICOMPONENTE.	213
2.6.1. Reactividad de los complejos 2 y 4a con alquinos.	214
2.6.2. Reactividad del complejo 2 con alquinos y alquenos en presencia de ligandos de 2 electrones.	217
2.6.3. Transformaciones entre fosfmetalaciclos.	219
2.6.4. Estudio estructural de los compuestos de tipo 42 , 43 y 50 .	221
2.6.4.1. <i>Mecanismo de interconversión entre isómeros.</i>	227
2.6.5. Estudio estructural de los compuestos de tipo 44 , 45 y 46 .	228
2.6.6. Estudio estructural de los compuestos 41 , 47 y 49 .	237
2.6.7. Estudio estructural del compuesto 48 .	240
2.6.8. Mecanismo implicado en la reacción de los complejos 2 y 4a con alquinos en ausencia o en presencia de otros ligandos.	243
2.6.9. Estudio teórico de los intermedios de tipo A .	248
2.6.10. Estudio estructural de los compuestos 51 , 52a-b y 53 .	251
2.6.11. Mecanismo implicado en la reacción del complejo 2 con alquenos terminales.	264
2.6.12. Reacción de protonación del compuesto 52b .	266
3. PARTE EXPERIMENTAL.	271
3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.	273
3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo.	273
3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.	273
3.1.3. Análisis elemental.	274
3.1.4. Difracción de rayos X.	274
3.1.5. Voltametría cíclica.	275
3.1.6. Cálculos teóricos.	275
3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.	277

3.3. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.	280
3.3.1. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{PF}_6]$ (3b).	280
3.3.2. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMe})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (4b).	281
3.3.3. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PEt})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (4c).	282
3.3.4. Reacción del compuesto 3a con LiBu.	283
3.3.5. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCN})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (4e).	284
3.3.6. Reacción del compuesto 3a con Li ⁱ Bu.	285
3.3.7. Reacción del compuesto 3a con LiPh.	285
3.3.8. Síntesis de $[\text{CrMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ (7a).	286
3.3.9. Síntesis de $[\text{Mo}_3\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ (7b).	287
3.3.10. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ (7c).	287
3.3.11. Síntesis de $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$ (8).	288
3.3.12. Síntesis de $[\text{CrMoCp}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_7]$ (9a).	289
3.3.13. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_7]$ (9b).	291
3.3.14. Síntesis de $[\text{MoWCp}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_7]$ (9c).	292
3.3.15. Síntesis de $[\text{FeMoCp}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_6]$ (10).	293
3.3.16. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-PHMe})(\text{CO})_7]$ (12b).	294
3.3.17. Síntesis de $[\text{MoWCp}(\mu\text{-PHMe})(\text{CO})_7]$ (12c).	295
3.3.18. Síntesis de $[\text{CrMo}_2(\text{H})\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7][\text{BAr}'_4]$ (14a).	296
3.3.19. Síntesis de $[\text{Mo}_3(\text{H})\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7][\text{BAr}'_4]$ (14b).	297
3.3.20. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{W}(\text{H})\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7][\text{BAr}'_4]$ (14c).	298
3.3.21. Síntesis de $[\text{FeMo}_2(\text{H})\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6][\text{BAr}'_4]$ (15).	299
3.3.22. Síntesis de $[\text{AuMo}_2\text{ClCp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (16).	300
3.3.23. Síntesis de $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (17a).	301
3.3.24. Síntesis de $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)][\text{BAr}'_4]$ (17b).	302
3.3.25. Síntesis de $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}][\text{BAr}'_4]$ (17c).	303

3.3.26.	Síntesis de	$[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PMe})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)]$	$[\text{BAr}'_4]$ (18).	303
3.3.27.	Síntesis de	$[\text{Ag}\{\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\}_2]$	$[\text{BAr}'_4]$ (19a).	304
3.3.28.	Síntesis de	$[\text{Au}\{\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\}_2]$	$[\text{BAr}'_4]$ (19b).	305
3.3.29.	Síntesis de	$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-OPH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$	(20a).	306
3.3.30.	Síntesis de	$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-SPH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$	(20b).	307
3.3.31.	Síntesis de	$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-SePH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$	(20c).	308
3.3.32.	Síntesis de	$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-TePH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$	(20d).	309
3.3.33.	Síntesis de	$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-SPMe}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$	(21b).	309
3.3.34.	Síntesis de	$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-SePMe}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$	(21c).	310
3.3.35.	Síntesis de	$[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SPH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$	(22).	311
3.3.36.	Síntesis de	$[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SPH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$	(23).	312
3.3.37.	Síntesis de	$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-S(Me)PH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$	$[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (24b).	313
3.3.38.	Síntesis de	$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-Se(Me)PH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$	$[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (24c).	314
3.3.39.	Síntesis de	$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-Te(Me)PH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$	$[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (24d).	315
3.3.40.	Síntesis de	$[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SPH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{THT})]$	$[\text{BAr}'_4]$ (25a).	316
3.3.41.	Síntesis de	$[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2\{\mu_3\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SPH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)]$	$[\text{BAr}'_4]$ (25b).	316
3.3.42.	Síntesis de	$[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SePH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$	$[\text{BAr}'_4]$ (26a).	317
3.3.43.	Síntesis de	$[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SePH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)]$	$[\text{PF}_6]$ (26b).	318

3.3.44. Síntesis de $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{-SePH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}][\text{PF}_6]$ (26c).	318
3.3.45. Reacción del compuesto 4a con HCl.	319
3.3.46. Reacción del compuesto 4b con HCl.	320
3.3.47. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH}_2)(\text{SnBu}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (29a).	321
3.3.48. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH}_2)(\text{SnPh}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (29b).	322
3.3.49. Síntesis de $[\text{MoCp}(\text{SnBu}_3)(\text{CO})_2(\text{PH}_3)]$ (30a).	323
3.3.50. Síntesis de $[\text{MoCp}(\text{SnPh}_3)(\text{CO})_2(\text{PH}_3)]$ (30b).	324
3.3.51. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\text{SnBu}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (31a).	325
3.3.52. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\text{SnPh}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (31b).	326
3.3.53. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\text{PbPh}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (32).	327
3.3.54. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_4\}(\text{PbClPh}_2)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (33a).	328
3.3.55. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\text{PbClPh}_2)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (33b).	329
3.3.56. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\text{HgCl})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (34).	330
3.3.57. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\text{SnMe}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (35a).	330
3.3.58. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\text{SnPh}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (35b).	331
3.3.59. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\text{SnClPh}_2)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (36).	332
3.3.60. Síntesis de $[\text{Mo}_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)]\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2]$ (37).	332
3.3.61. Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{H})_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)]\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2][\text{BF}_4]_2$ (38a).	333
3.3.62. Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{H})_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)]\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2][\text{BAr}'_4]_2$ (38b).	335
3.3.63. Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{H})_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)]\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2][\text{PF}_6]_2$ (38c).	335

- 3.3.64. Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{H})\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5-[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P}-\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)]\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2][\text{BF}_4]$ (**39a**). 336
- 3.3.65. Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{H})\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5-[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P}-\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)]\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2][\text{BAr}'_4]$ (**39b**). 337
- 3.3.66. Síntesis de $[\text{Mo}\{\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)]$ (**40**). 338
- 3.3.67. Reacción del compuesto **4a** con $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$. 339
- 3.3.68. Reacción del compuesto **2** con $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$. 341
- 3.3.69. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}(p\text{-tol})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**43c**). 342
- 3.3.70. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**44a**). 344
- 3.3.71. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**44b**). 346
- 3.3.72. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}(p\text{-tol})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**44c**). 348
- 3.3.73. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ (**45a**). 349
- 3.3.74. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (**45b**). 350
- 3.3.75. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{NXyl})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**46a**). 351
- 3.3.76. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{NXyl})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**46b**). 353
- 3.3.77. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{C}(\text{NXyl})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**46c**). 355
- 3.3.78. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^3\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})]$ (**47**). 357
- 3.3.79. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CNXyl})(\text{CO})]$ (**50**). 359
- 3.3.80. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{NXyl})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**51**). 361
- 3.3.81. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}_2\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{H}\}=\text{C}(\text{NHXyl})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**52a**). 363

3.3.82.	Síntesis	de	$[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1-$	365
			$(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}_2\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{NHXyl})\}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (52b).	
3.3.83.	Síntesis	de	$[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1-$	367
			$(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}_2\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}=\text{C}(\text{NHXyl})\}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (53).	
3.3.84.	Síntesis	de	$[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1-$	369
			$(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{C}(\text{NHXyl})\}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (54).	
4. CONCLUSIONES.				371
5. BIBLIOGRAFÍA.				379

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

Ar'	3,5-bis(trifluorometil)fenilo	$C_6H_3(CF_3)_2$
Bu	Butilo	C_4H_9
'Bu	<i>tert</i> -Butilo	$C(CH_3)_3$
COSY	Correlation Spectroscopy	
Cp	Ciclopentadienilo	C_5H_5
Cp*	Pentametilciclopentadienilo	$C_5(CH_3)_5$
Cy	Ciclohexilo	C_6H_{11}
d	distancia	
DBU	1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno	$C_9H_{16}N_2$
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad	
DMAD	Dimetilacetilendicarboxilato	$C_6H_6O_4$
e⁻	electrón/electrones	
E.S.R.	Resonancia de Spin Electrónico	
Et	Etilo	C_2H_5
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence	
I.R.	Infrarrojo	
L	Ligando dador de 2 electrones	
L.P.	Pares Libres	
M	Metal	
Me	Metilo	CH_3
Mes	Mesitilo	$2,4,6-C_6H_2(CH_3)_3$
Mes*	Supermesitilo	$2,4,6-C_6H_2^tBu_3$
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy	
Ph	Fenilo	C_6H_5
<i>i</i>Pr	<i>iso</i> -Propilo	$CH(CH_3)_2$
R	Grupo Monovalente (Alquilo, Arilo)	
R.M.N.	Resonancia Magnética Nuclear	
t.a.	temperatura ambiente	

THF	Tetrahidrofurano	C_4H_8O
THT	Tetrahidrotiofeno	C_4H_8S
TMP	2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidilo	$C_9H_{18}N$
Tol	Tolueno	C_7H_8
<i>p</i>-tol	<i>para</i> -tolilo	$4-C_6H_4-CH_3$
U.V.	Ultravioleta	
Xyl	Xililo	$2,6-C_6H_3-(CH_3)_2$

En los espectros de infrarrojo

d	débil
f	fuerte
h	hombro
m	media
md	muy débil
mf	muy fuerte
mfa	muy fuerte ancha
ν	frecuencia

En los espectros de resonancia magnética nuclear

a	ancha
δ	desplazamiento químico
d	doblete
da	doblete ancho
dd	doblete de dobletes
ddd	doblete de doblete de dobletes
dc	doblete de cuatripletos

c	cuatriplete
Hz	Hertzio
<i>J</i>	constante de acoplamiento
m	multiplete
ma	multiplete ancho
ppm	partes por millón
s	singulete
sa	singulete ancho
sep	septuplete
t	triplete

1. INTRODUCCIÓN

En la presente Memoria se recoge el estudio de síntesis de nuevos complejos dinucleares de molibdeno con ligandos fosfinideno en coordinación trigonal asimétrica, y un estudio de la reactividad, en particular, de los derivados $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4a**), $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMe})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4b**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**2**). En estas especies está presente un ligando fosfinideno donde el átomo de fósforo cede cuatro electrones a los centros metálicos adoptando un entorno trigonal asimétrico, de modo que formalmente se une a los dos metales mediante un enlace sencillo y múltiple respectivamente. Esta elevada multiplicidad en uno de los enlaces Mo-P, establece un fuerte paralelismo con los ligandos de tipo carbeno y carbino de los metales de transición y nos ha permitido abordar un estudio sin precedentes del comportamiento químico de estas especies.

Para que el lector de esta Memoria se sitúe en el contexto de la temática del trabajo desarrollado, el primer capítulo (Introducción) recoge en primer lugar una pequeña discusión sobre la química de complejos con ligandos fósforo (P), puesto que la síntesis de los nuevos derivados con ligandos fosfinideno que se describe en esta Memoria emplea como sustrato de partida el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**3a**), descrito previamente en nuestro grupo de investigación, y que contiene un ligando fósforo puente entre los dos átomos de molibdeno. Seguidamente, abordamos una revisión muy general de las características y comportamiento químico de los complejos con ligandos fosfinideno (PR). Estas especies presentan, al igual que los complejos objeto de estudio en esta Memoria, una elevada multiplicidad en el enlace M-P y, dada la escasez de referencias bibliográficas de especies dinucleares con ligandos fosfinideno, la química de los complejos mononucleares es un excelente punto de partida.

En el segundo capítulo (Discusión de Resultados) se exponen y analizan los resultados obtenidos en la investigación realizada, conforme a la siguiente organización temática:

- I. Síntesis de nuevos complejos dinucleares de molibdeno con ligandos fosfinideno.
- II. Reactividad de los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4a**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMe})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4b**) frente a fragmentos metálicos insaturados de los grupos 6, 8 y 11.
- III. Síntesis y actividad química de especies con ligandos calcógeno-fosfinideno derivados del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4a**).
- IV. Reactividad de los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4a**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMe})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4b**) frente a HCl e hidruros y halógenoderivados de Sn, Pb y Hg.
- V. Síntesis y reactividad de la especie $[\text{Mo}_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2]$.
- VI. Reactividad de los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**2**) Y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4a**) frente a alquenos y alquinos: Reacciones multicomponente.

En cada una de las secciones que conforman la Discusión de Resultados se abordan los aspectos relacionados con la síntesis y estructura de los compuestos que allí se discuten.

El tercer capítulo de la Memoria recoge las condiciones experimentales relativas a la síntesis de las nuevas especies químicas generadas, así como los datos espectroscópicos en los que se apoya su caracterización estructural.

Las principales conclusiones que se derivan de la investigación desarrollada se recogen en el capítulo cuarto, y en el capítulo quinto se encuentra la relación de las referencias bibliográficas que han sido de utilidad en la elaboración de esta Memoria.

1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.

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

- *Síntesis y reactividad química de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno en entornos trigonales.*²

¹ a) Aktas, H.; Slootweg, J.C.; Lammertsma, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2102. b) Waterman, R. *Dalton Trans.* **2009**, 18. c) Mathey, F. *Dalton Trans.* **2007**, 1861. d) Lammertsma, K. *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95. e) Streubel, R. *Top. Curr. Chem.* **2003**, 223, 91. f) Mathey, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578. g) Lammertsma, K.; Vlaar, M.J.M. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127. h) Mathey, F.; Tran Huy, N.H.; Marinetti, A. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2938. i) King, R.B.; Bitterwolf, T.E. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 563.

² a) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304. b) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C.; Riis-Johannessen, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13044. c) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Falvello, L.R.; Soler, T.; Herson, P. *Dalton Trans.* **2004**, 4168. d) Amor, I.; García,

- *Síntesis y reactividad química de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno en entornos piramidales.*³

La investigación que recoge esta Memoria se enmarca dentro de la primera de estas líneas y la característica principal de las moléculas estudiadas es que el ligando fosfinideno actúa como dador de cuatro electrones y se coordina a los dos centros metálicos con diferente multiplicidad de enlace. De ese modo, una de las interacciones Mo-P tiene carácter múltiple, lo que le confiere una alta reactividad química. Por ello, estas especies reaccionan con moléculas de diversa naturaleza en condiciones suaves, lo que generalmente va unido a comportamientos muy selectivos.

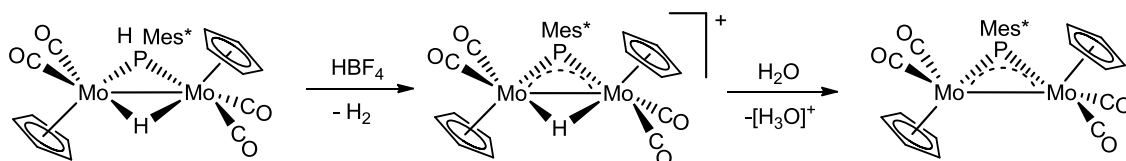
El punto de partida es el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$, sintetizado anteriormente por Cowley y *col.* en un bajo rendimiento.⁴ Nuestro grupo, sin embargo, aprovechando la metodología de síntesis desarrollada para especies dinucleares con ligandos fósforo puente, pudo diseñar un procedimiento de síntesis alternativo bastante sencillo.^{2a,c} Como ilustra el Esquema 1.1, éste se inicia con una primera etapa de protonación de la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMes}^*\text{H})(\text{CO})_4]$, lo que desencadena un proceso de pérdida de H_2 que conduce al intermedio insaturado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*\text{H})(\text{CO})_4][\text{BF}_4]$ el cual, mediante un proceso de adición oxidante intramolecular del enlace P-H al enlace múltiple

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.

³ a) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5503. b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2008**, *27*, 1037. c) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 5140. d) Álvarez, M.E.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 1875. e) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2011**, *30*, 1102. f) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7894.

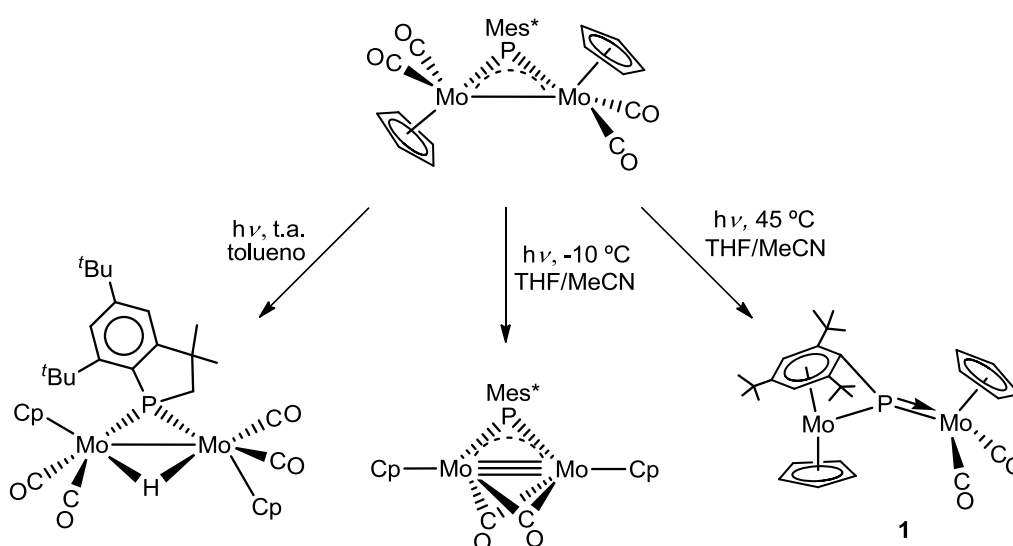
⁴ Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *Organometallics* **1988**, *7*, 309.

Mo-Mo generado, origina el derivado fosfinideno catiónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4][\text{BF}_4]$. Finalmente, la desprotonación de esta especie con agua o con otras bases conduce al complejo neutro en rendimiento cuantitativo.



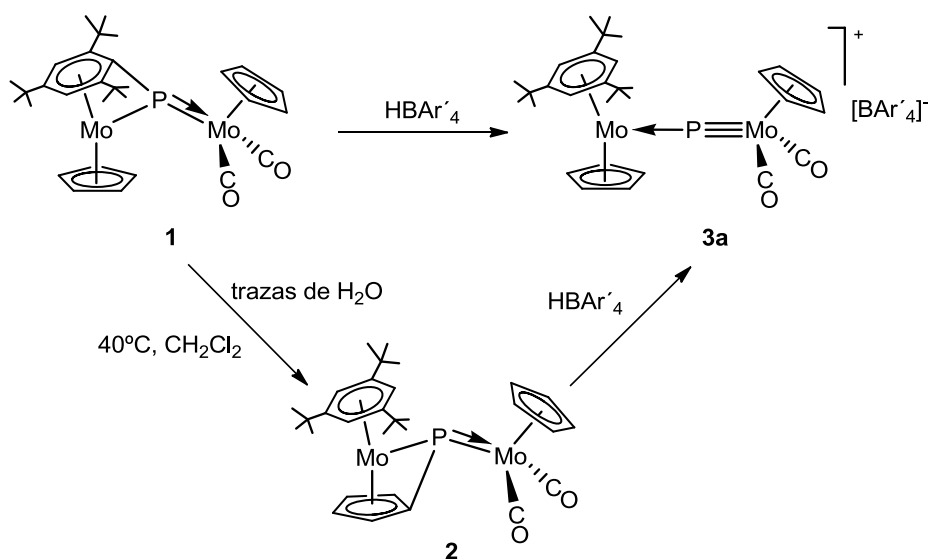
Esquema 1.1. Síntesis del complejo fosfinideno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$.

La reactividad de este complejo, que contiene un ligando fosfinideno puente trigonal coordinado de modo simétrico a los dos átomos metálicos, resulta bastante inusual, dando productos poco esperados considerando el comportamiento previamente conocido para el ligando ($\mu\text{-PR}$). La versatilidad de esta especie se refleja ampliamente en los procesos de descarbonilación en condiciones fotoquímicas (Esquema 1.2), que selectivamente, conducen a la formación de especies de muy diferente naturaleza.^{2a,b}



Esquema 1.2. Reacciones fotoquímicas del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$.

El complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**1**) presenta un ligando arilfosfinideno puente. La coordinación en modo η^6 del anillo supermesitilo a uno de los centros metálicos hace que dicho ligando actúe globalmente como dador de $10e^-$. Esta especie isomeriza en CH_2Cl_2 en presencia de trazas de H_2O al derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**2**), en el que el ligando puente actúa, en este caso, como un dador global de $9e^-$. Ambos isómeros se protonan instantáneamente con el ácido HBAr'_4 para generar el complejo catiónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**3a**), lo que supone la adición del protón al C_{ipso} del ligando fosfinideno y transformación de éste en un ligando fosfuro.^{2b}



Esquema 1.3. Isomerización y protonación del derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**1**).

Las especies **1** y **2** constituyen dos de los pocos ejemplos, descritos en la literatura científica, de complejos con ligandos fosfinideno coordinados en modo asimétrico. Este tipo de moléculas resultan muy atractivas desde el punto de vista sintético ya que poseen un enlace Mo-P de elevada multiplicidad y previsiblemente muy reactivo. Los estudios recientes llevados a cabo en nuestro grupo de investigación, ponen de manifiesto que las especies **1** y **2**, aunque son

análogas, su reactividad está muy determinada por la diferencia estérica del grupo R unido al átomo de fósforo. Además, la mayoría de las reacciones conducen a nuevos derivados con estructuras y disposiciones coordinativas impredecibles, lo que sugiere la necesidad de ampliar la investigación con este tipo de sustratos.

El sustrato $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**3a**) es la primera especie catiónica de estas características, y previsiblemente ha de tener una gran potencialidad sintética. Así, la presencia de un átomo de fósforo altamente insaturado y de la carga positiva, hacen de esta molécula una especie susceptible de reaccionar con nucleófilos de diferente naturaleza, lo que conduciría a nuevos derivados con ligandos fosfinideno semejantes a los compuestos **1** y **2**. Ello, establece el inicio del trabajo desarrollado, que se planteó con los siguientes objetivos:

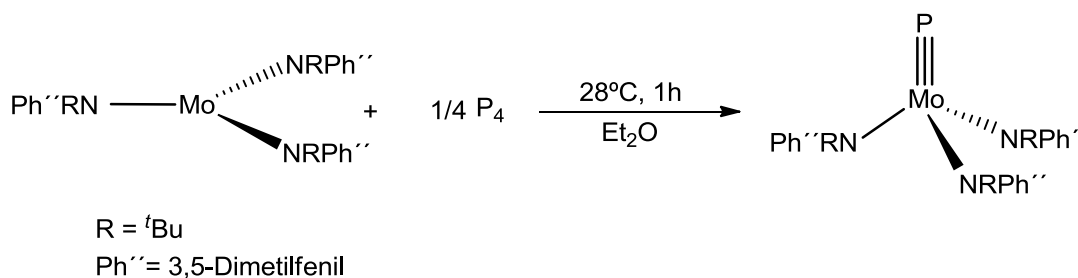
- i. Sintetizar nuevos complejos dinucleares de molibdeno con ligandos fosfinideno puente en coordinación trigonal asimétrica, empleando el sustrato $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{A}]$ (**3**) como especie precursora.*
- ii. Estudiar el comportamiento químico de los nuevos complejos sintetizados.*

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

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

La química organometálica de especies con ligandos “O”, “C”, “P” y “N” ha despertado un gran interés en los últimos años por la potencialidad sintética de las mismas en sustratos de baja nuclearidad, así como por su singularidad estructural y por los aspectos básicos relacionados con su estructura electrónica.⁵ Sin olvidar su utilización como modelos para explicar procesos de catálisis heterogénea en los que participan especies binarias o ternarias de dichos elementos.⁶

Dentro de la química inorgánica de los complejos con ligandos fosfuro terminal destaca la desarrollada en los grupos de los profesores Cummins y Schrock.^{7,8} Uno de los primeros complejos aislado y caracterizado se genera por reacción de un complejo muy insaturado de Mo (III) con P₄ (Esquema 1.4).⁷



Esquema 1.4.

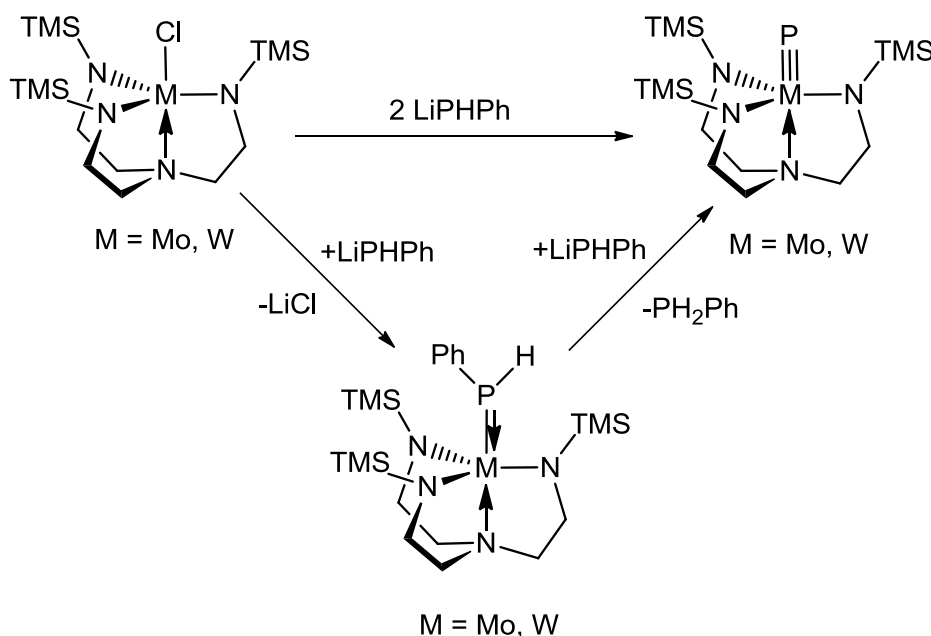
⁵ a) Cummins, C.C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 862. b) Balázs, G.; Gregoriades, L.; Scheer, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 3058.

⁶ Shu, Y.; Oyama, S.T. *Carbon* **2005**, *43*, 1517.

⁷ Laplaza, C.E.; Davis, W.M.; Cummins, C.C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2042.

⁸ Schrock, R.R.; Zanelii, N.C.; Davis, W.M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2044.

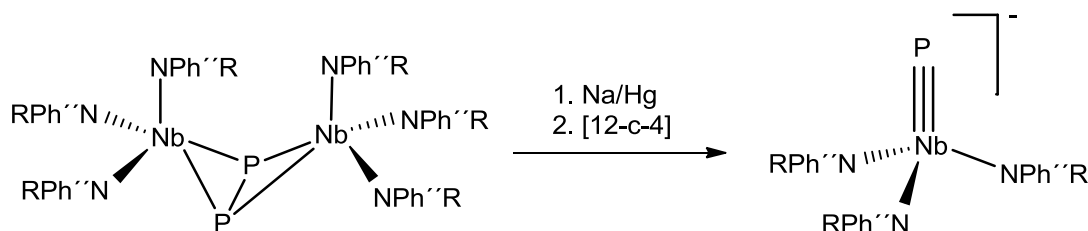
Paralelamente, Schrock describe el uso de ligandos trisamidoamino para la síntesis de complejos de molibdeno y wolframio con un ligando fósforo terminal.⁸ El ligando tetradentado resulta de interés ya que facilita la formación de un enlace múltiple entre el metal de transición y el átomo de fósforo situado en disposición *trans* al N-dador del ligando trisamidoamino. El proceso que conduce a la formación del fósforo terminal se lleva a cabo por reacción del correspondiente clorocomplejo con dos equivalentes de un fósforo de litio adecuado (Esquema 1.5).



Esquema 1.5.

Si bien la mayoría de estos complejos de tipo fósforo se conocen para los metales del grupo 6: molibdeno y wolframio, también existen ejemplos con otros metales de transición. En el grupo del Prof. Cummins sintetizaron una especie difósforo puente entre dos átomos de niobio, por reacción del complejo $[\text{Nb}(\text{H})(\eta^2\text{-}^t\text{Bu}(\text{H})\text{C}=\text{NPh}')(\text{NPh}'\text{R})_2]$ [$\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$], ($\text{Ph}' = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) con fósforo blanco. Como muestra el esquema siguiente la unidad dinuclear se rompe por reacción con una amalgama Na/Hg, dando lugar a la formación de la

especie mononuclear aniónica cuyo catión se estabiliza por coordinación a un éter corona.⁹



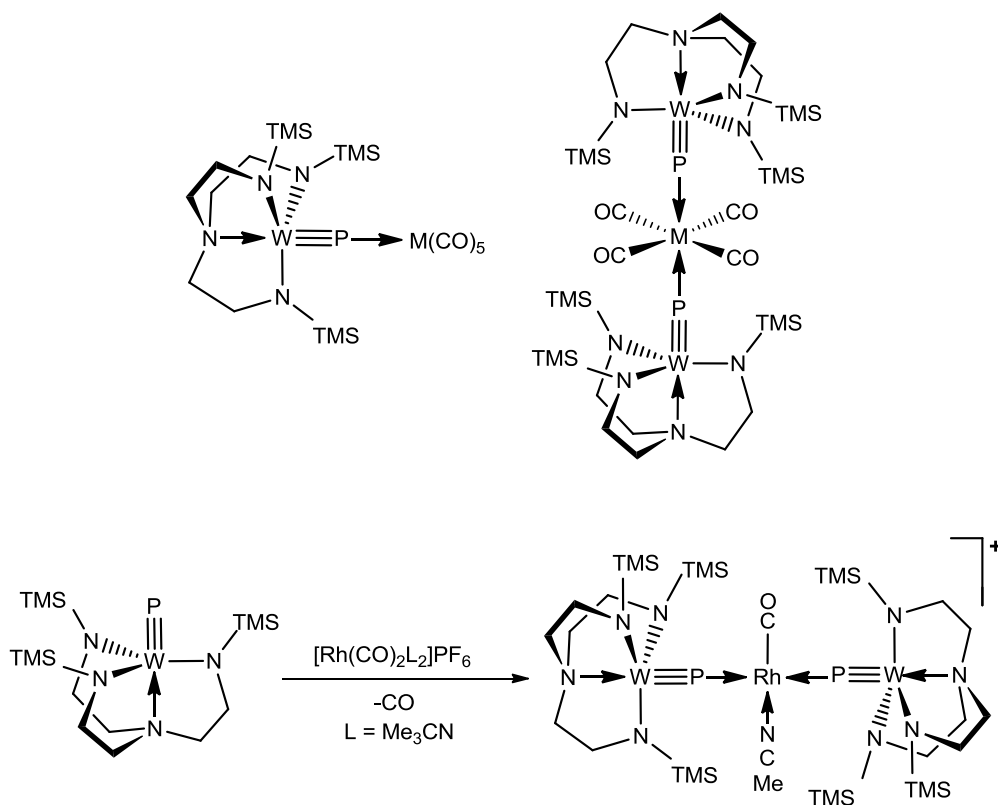
Esquema 1.6.

Resulta obvio que, en las especies mononucleares, la reacción con diferentes fragmentos carbonílicos insaturados deberá conducir a la formación de complejos dinucleares en los que el ligando fósforo se comporte como un ligando puente asimétrico entre las citadas unidades metálicas (Esquema 1.7). Así, la reacción de $[(N_3N)W\equiv P]$ con $[M(CO)_5(THF)]$ da lugar al correspondiente complejo dinuclear en el que el átomo de fósforo se comporta como un ligando puente asimétrico. Los complejos formados evolucionan a través de una segunda sustitución *trans* de un ligando CO generando complejos trinucleares.¹⁰ En una reacción análoga el complejo reacciona con derivados catiónicos de Rh (I) para generar las especies trimetálicas correspondientes.¹¹

⁹ a) Figueroa, J.S.; Cummins, C.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4020. b) Figueroa, J.S.; Cummins, C.C. *Angew. Chem. Int., Ed.* **2004**, *43*, 984.

¹⁰ Scheer, M.; Müller, J.; Häser, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2492.

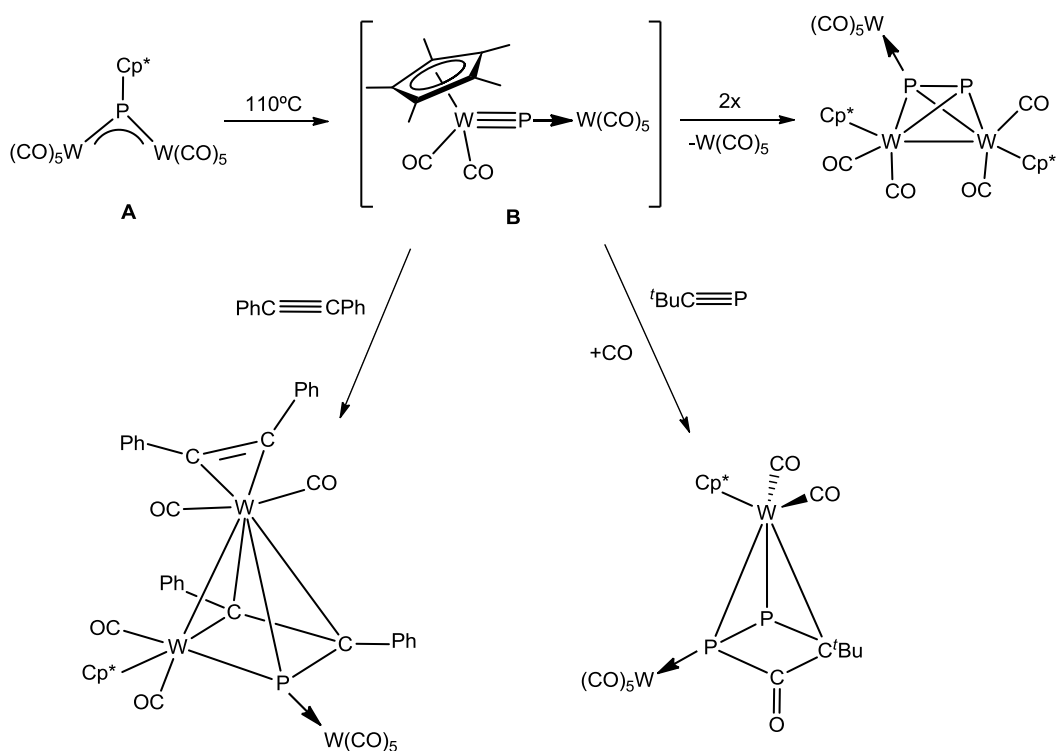
¹¹ Mösch-Zanetti, N.C.; Schrock, R.R.; Davis, W.M.; Wanninger, K.; Seidel, S.W.; O'Donoghue, M.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11037.



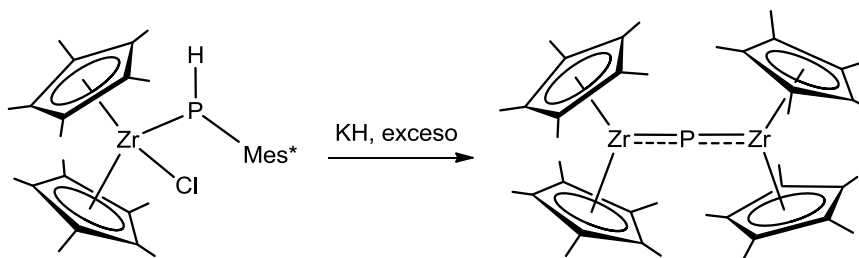
Esquema 1.7. Complejos di- y tri-nucleares con ligandos fosfuro.

Si bien hasta ahora solamente hemos comentado la síntesis de complejos fosfuro dinucleares a partir de las correspondientes especies mononucleares, también existen otros métodos que nos permiten sintetizar este tipo de complejos partiendo ya de especies dinucleares que posean ligandos fosfinideno. Como recoge el siguiente esquema (Esquema 1.8), la termólisis de un derivado dinuclear fosfinideno provoca un proceso de descarbonilación y migración del grupo pentametilciclopentadienilo desde el átomo de fósforo al átomo metálico, donde adopta un modo de coordinación η^5 . El fosfuro generado no es estable en las condiciones térmicas de la reacción, y da lugar a derivados de diferente naturaleza en presencia de los reactivos adecuados (Esquema 1.8).¹²

¹² Scheer, M.; Leiner, E.; Kramkowski, P.; Schiffer, M.; Baum, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1917.

**Esquema 1.8.**

Un interesante ejemplo de la formación de un complejo fosfuro dinuclear fue sintetizado por Stephan *et al.*¹³ a partir del complejo $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}\{\text{P}(\text{H})\text{Mes}^*\}\text{Cl}]$ con exceso de KH (Esquema 1.9).

**Esquema 1.9.**

¹³ Fermin, M.C.; Ho, J.; Stephan, D.W. *Organometallics*, **1995**, *14*, 4247.

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

1.3.1. El ligando fosfinideno y sus posibilidades coordinativas.

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

La molécula de fosfinideno se puede considerar derivada de la molécula de PRH_2 , a la que se le han sustraído dos átomos de H, con lo cual, los dos electrones que se encuentran en los orbitales $3p$ del átomo de fósforo se pueden disponer generando dos estados electrónicos diferentes: Un estado singlete y otro triplete, de más baja energía.¹⁴ Ello establece analogía con los carbenos ($:\text{CR}_2$), lo que ha despertado un especial interés hacia este tipo de compuestos por parte de la comunidad científica en general.

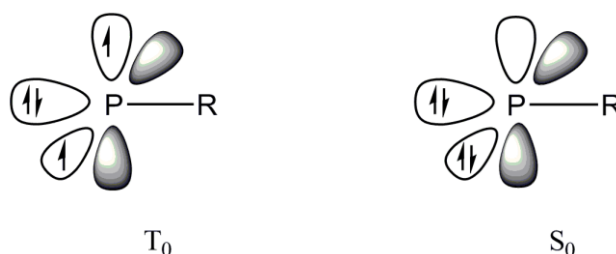


Figura 1.1. Estados electrónicos del ligando fosfinideno.

¹⁴ Ehlers, A.W.; Lammertsma, K.; Baerends, E.J. *Organometallics* **1998**, *17*, 2738.

Estas moléculas son muy difíciles de detectar como especies libres, y sólo existe un precedente en la bibliografía en el que ha sido posible detectar la presencia de P-Mes, en su estado triplete, por espectroscopia de E.S.R. en una reacción de descomposición del 1,2-dimetilfosfirano correspondiente.¹⁵ Por ello, 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.¹⁶

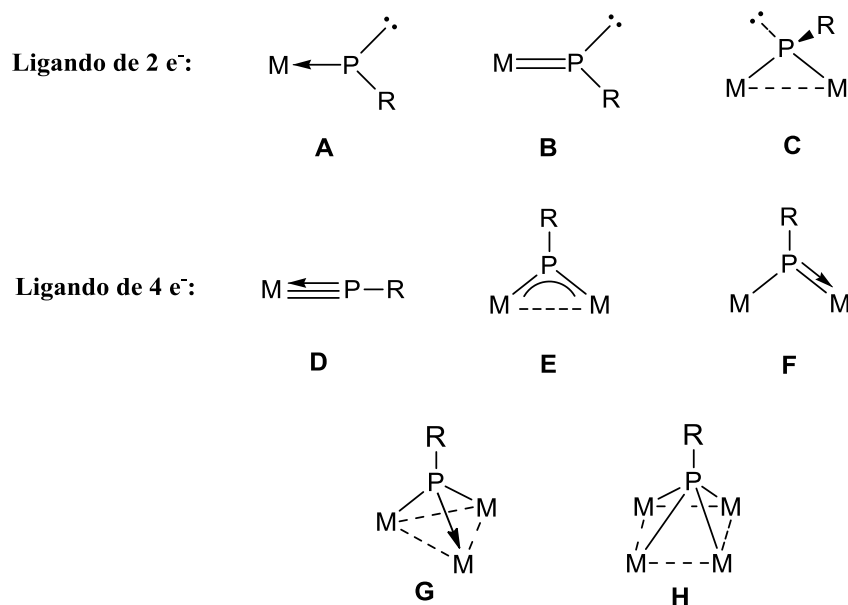


Figura 1.2. Modos de coordinación del ligando fosfinideno.

¹⁵ Li, X.; Weissman, S.I.; Lin, T.S.; Gaspar, P.P.; Cowley, A.H.; Smirnov, A.I. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7899.

¹⁶ Dillon, K.B.; Mathey, F.; Nixon, J.F. *“Phosphorus: The Carbon Copy”*. John Wiley & Sons, New York **1998**.

1.3.2. Complejos mononucleares con ligandos fosfinideno.

De todos los tipos de complejos recogidos en la Figura 1.2 destacan las especies mononucleares por su elevada reactividad.^{1a,17,18} Ello está relacionado con el considerable carácter múltiple del enlace M-P y además, como es el caso de los complejos con el ligando fosfinideno en disposición angular (**A** y **B**), con la presencia del par de electrones libres en el átomo de fósforo. En efecto, cabe la posibilidad de comparar las especies de tipo **A** y **B** con sus homólogos de tipo carbeno. Así, al igual que estos últimos, se pueden distinguir dos grandes tipos: electrofílicos y nucleofílicos.

Los complejos con ligandos fosfinideno de características electrofílicas son similares a los carbenos de Fischer, y en ellos, como ilustra la Figura 1.3, la unión M-P se puede describir mediante una interacción de tipo σ , entre un orbital ocupado de simetría sp^2 del átomo de fósforo y un orbital vacío de la simetría adecuada del metal, acompañada de una cierta componente de tipo π correspondiente a la retrodonación electrónica desde orbitales ocupados del metal a un orbital $3p$ vacío del átomo de fósforo (Figura 1.3). 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.^{1h}

¹⁷ a) Stephan, D. W. *Angew. Chem., Int Ed.* **2000**, 39, 314. b) Schrock, R.R. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 9. c) Cowley, A.H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 30, 445.

¹⁸ a) Wolf, R.; Hey-Hawkins, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1348. b) Compain, C.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *Organometallics* **2006**, 25, 540. c) Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2005**, 5890. d) Borst, M.L.G.; Buló, R.E.; Gibney, D.J.; Alem, Y.; de Kanter, F.J.J.; Ehlers, A.W.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16985.

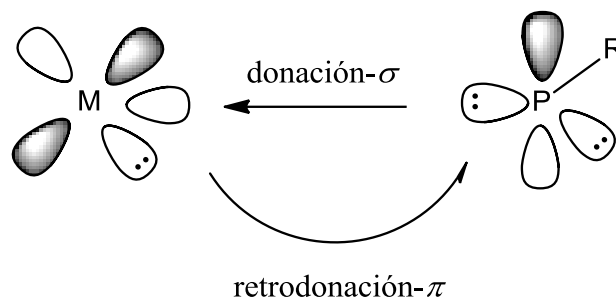


Figura 1.3. Interacción electrónica M-P en un complejo fosfinideno electrofílico.

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

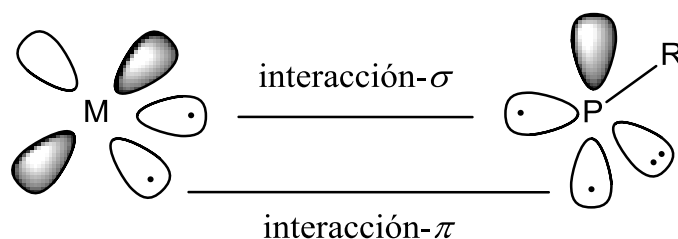
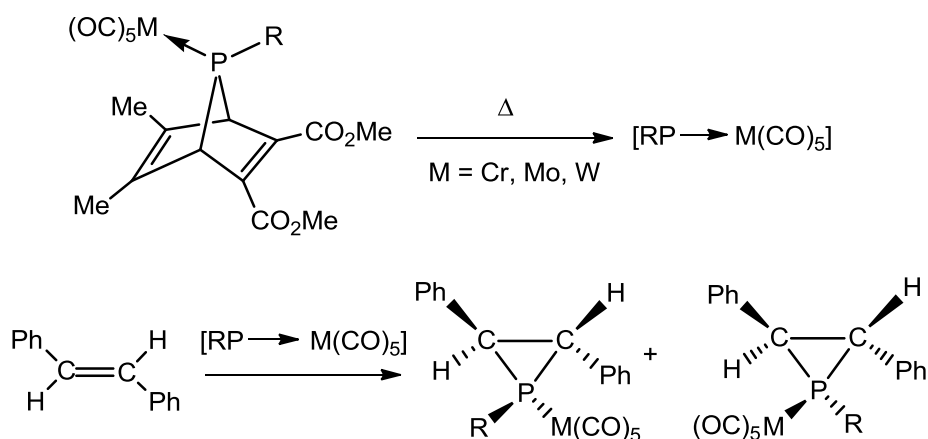


Figura 1.4. Interacción electrónica M-P en un complejo fosfinideno nucleofílico.

1.3.2.1. Comportamiento electrofílico.

Los complejos con ligandos fosfinideno terminales de carácter electrofílico son bastante inestables y la mayoría de ellos se generan “*in situ*” en presencia de reactivos con los que reaccionan rápidamente. Así, en los grupos de Mathey y Streubel se han desarrollado estrategias sintéticas de fosfinidenos por descomposición térmica de complejos carbonílicos de metales de transición con ligandos fosfanorbornadieno,¹⁹ fosfiranos²⁰ y azafosfiroenos.²¹ Como muestra el esquema siguiente (Esquema 1.10), la olefina presente en el medio de reacción atrapa el fosfinideno generado.



Esquema 1.10.

Cabe destacar también el método desarrollado por Carty y *col.* basado en el empleo de cloroaminofosfuros terminales que, en presencia de AlCl_3 , experimentan la abstracción del átomo de cloro del mencionado ligando, generando el complejo aminofosfinideno correspondiente estable. Este método

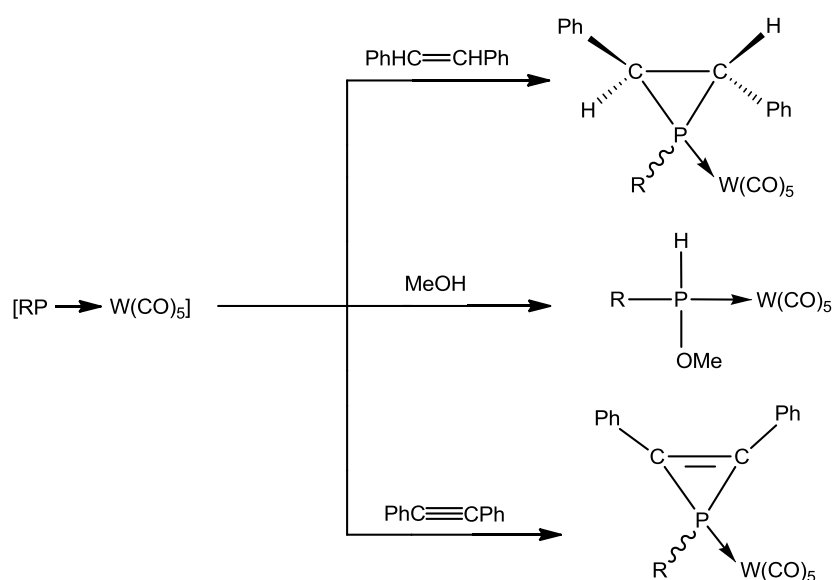
¹⁹ a) Marinetti, A.; Mathey, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 667. b) Marinetti, A.; Mathey, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484. c) Marinetti, A.; Mathey, F. *Organometallics* **1984**, *3*, 456.

²⁰ Marinetti, A.; Ricard, L.; Mathey, F. *Synthesis* **1992**, 157.

²¹ a) Streubel, R.; Kusenber, A.; Jeske, J.; Jones, P.G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2427. b) Streubel, R.; Ostrowski, A.; Wilkens, H.; Ruthe, F.; Jeske, J.; Jones, P.G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 378. c) Streubel, R. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 175.

ha permitido la síntesis de derivados de diferentes metales como cobalto, rutenio o renio.^{22,23} Por otro lado, los grupos de Cowley y Lammertsma, de forma independiente, han desarrollado una ruta sintética que también conduce eficazmente a la formación de complejos con ligandos aminofosfinideno, en este caso por reacción de una aminodiclorofosfina con la sal sódica $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$.^{24,25}

En lo que respecta al comportamiento químico de los complejos con ligandos fosfinideno de carácter electrofílico, depende de las características del enlace M-P, que es, en este caso, fruto de la interacción entre el estado singlete del fosfinideno y el del fragmento metálico. Así, las reacciones de adición al átomo de fósforo son los procesos más característicos de estas moléculas (Esquema 1.11).^{1a,b,d,e,16,26}



Esquema 1.11. Ejemplos de reactividad de un complejo fosfinideno electrofílico.

²² Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2404.

²³ a) Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Organometallics* **2001**, *20*, 2657. b) Sterenberg, B.T.; Carty, A.J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 696. c) Graham, T.W.; Cariou, R.P.Y.; Sánchez-Nieves, J.; Allen, A.E.; Udachin, K.A.; Regragui, R.; Carty, A.J. *Organometallics* **2005**, *24*, 2023.

²⁴ Cowley, A.H.; Geerts, R.L.; Nunn, C.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6523.

²⁵ a) Wit, J.B.M.; van Eijkel, G.T.; de Kanter, F.J.J.; Schakel, M.; Ehlers, A.W.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2596. b) Wit, J.B.M.; van Eijkel, G.T.; Schakel, M.; Lammertsma, K. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 137.

²⁶ Mathey, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 275.

1.3.2.2. Comportamiento nucleofílico.

Los complejos con ligandos fosfinideno nucleofílicos presentan mayor estabilidad que los correspondientes electrofílicos, lo cual se pone de manifiesto por el mayor número de ejemplos que pueden encontrarse en la bibliografía,^{1a,27} y también exhiben una reactividad diferente, como se discutirá más adelante.

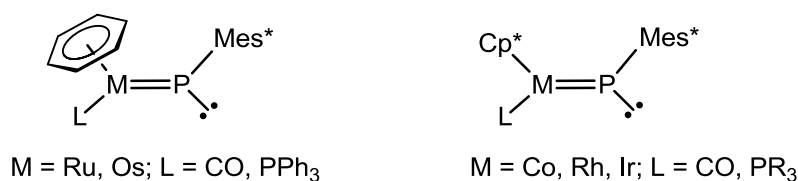
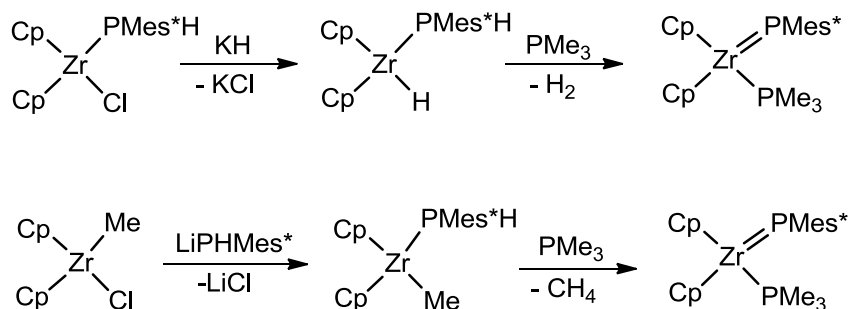


Figura 1.5. Ejemplos de complejos fosfinideno terminales nucleofílicos.²⁸

Los primeros complejos fueron sintetizados en los grupos de Lappert y *col.* en 1987 utilizando un hidrurocomplejo aniónico con una diclorofosfina,²⁹ y Stephan, a principios de los 90, a partir de complejos de circonio con ligandos fosfuro como ilustra el esquema siguiente (Esquema 1.12).³⁰



Esquema 1.12.

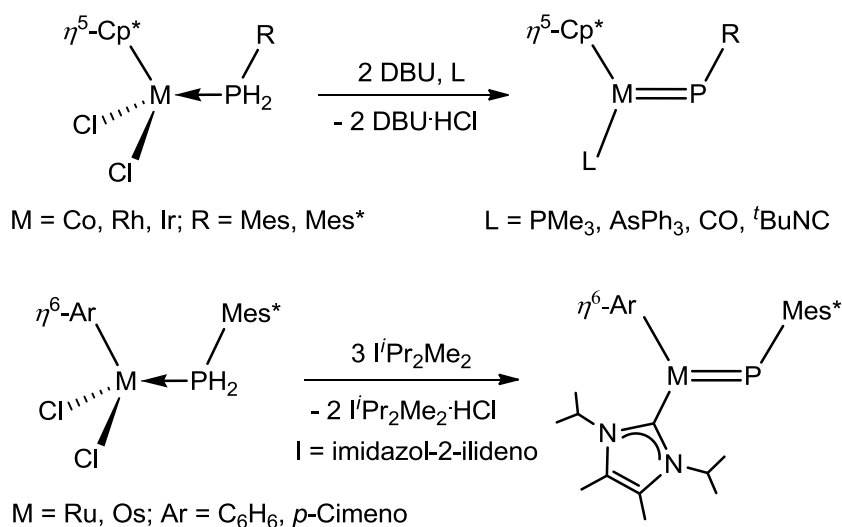
²⁷ a) Cowley, A.H. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 445. b) Stephan, D.W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 314.

²⁸ 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.

²⁹ Hitchcock, P.B.; Lappert, M.F.; Leung, W.P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1282.

³⁰ a) Ho, J.; Rousseau, R.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1994**, *13*, 1918. b) Breen, T.L.; Stephan, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914.

Recientemente en el grupo de Lammertsma han llevado a cabo la síntesis de numerosos complejos con ligandos fosfinideno, a partir de halurocomplejos con ligandos PRH_2 .^{1a,28,31} La reacción transcurre en presencia de dos equivalentes de una base, que promueve el proceso de deshidrohalogenación, y un equivalente de un ligando que se incorpora a la esfera de coordinación del metal para estabilizar el intermedio de 16 electrones generado durante la reacción (Esquema 1.13). Cuando la base es un carbeno N-heterocíclico (NHC), éste también actúa como ligando, de modo que la reacción requiere una estequiometría 1:3 y se genera el derivado fosfinideno correspondiente con el ligando NHC coordinado al centro metálico.³²



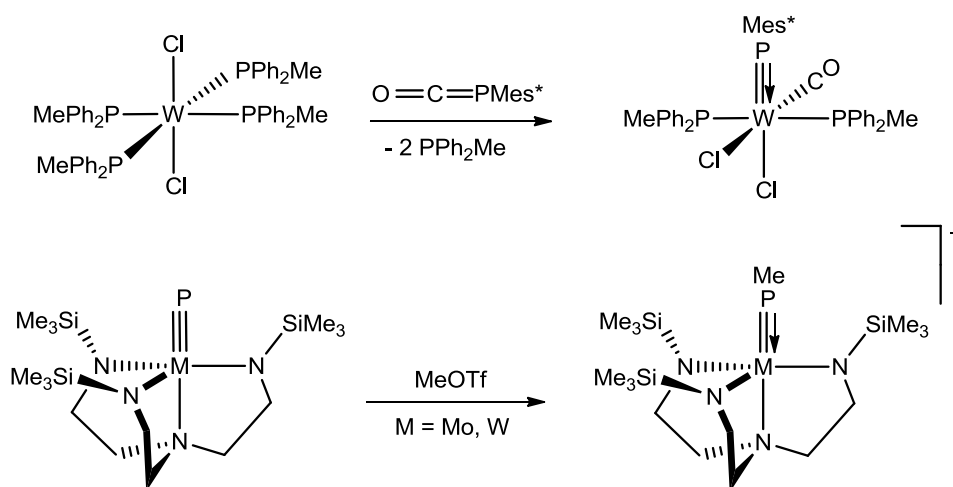
Esquema 1.13.

En lo que respecta a la situación en la que el ligando fosfinideno actúa como dador de cuatro electrones, (**D** en la Figura 1.2), la interacción M-P se ve reforzada por la participación adicional del par de electrones restante del átomo de fósforo, por lo que formalmente se puede entender como una interacción con

³¹ Termaten, A.T.; Aktas, H.; Schakel, M.; Ehlers, A.W.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Organometallics* **2003**, *22*, 1827.

³² a) Aktas, H.; Slootweg, J.C.; Ehlers, A.W.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Organometallics* **2009**, *28*, 5166. b) Aktas, H.; Slootweg, J.C.; Schakel, M.; Ehlers, A.W.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6666.

un orden de enlace tres.^{17b} Debido a esta situación, el fragmento M-P-R adopta una disposición lineal prácticamente similar a la encontrada en las especies mononucleares con ligandos de tipo carbino.^{33,34} Este tipo de especies son muy escasas, y no existe un método en general de síntesis, aun así, cabría mencionar el empleo de una fosfacetona, como fuente del grupo fosfinideno (Esquema 1.14),³³ la reacción de deshidrohalogenación que se produce entre las especies $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}\text{TaCl}_2]$ y LiPHR ³⁴ o la adición de electrófilos a complejos con un ligando fosfuro terminal (Esquema 1.14).³⁵



Esquema 1.14. Síntesis de complejos con ligandos fosfinideno terminales de cuatro electrones.

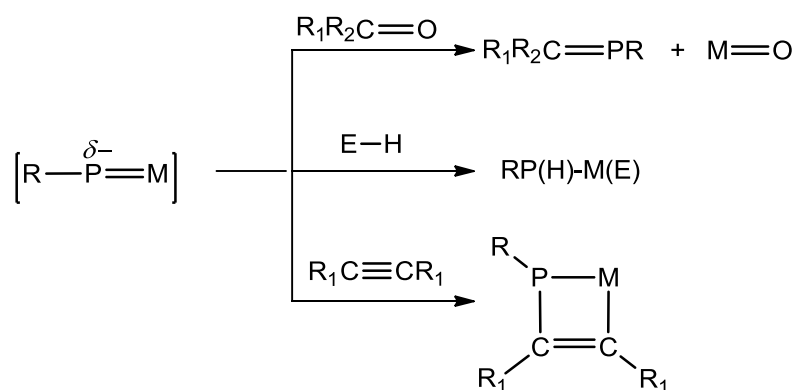
El comportamiento químico de los complejos con ligandos fosfinideno de dos electrones de carácter nucleofílico y el de estos últimos, es análogo. En ambos, la reactividad está centrada en el enlace múltiple M-P.^{1a} Así, las reacciones más características de los complejos con ligandos fosfinideno terminales nucleofílicos son las reacciones de tipo fosfa-Wittig, adiciones 1,2 de reactivos próticos y cicloadiciones [2+2] de especies insaturadas como

³³ Cowley, A.H.; Pellerin, B.; Atwood, J.L.; Bott, S.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734.

³⁴ Cummins, C.C.; Schrock, R.R.; Davis, W.M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756.

³⁵ Johnson-Carr, J.A.; Zanetti, N.C.; Schrock, R.R.; Hopkins, M.D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11305.

alquinos.^{1a} Debido a la existencia de un enlace de orden dos entre el átomo metálico y el fósforo, estas especies experimentan procesos de adición de moléculas del tipo E-H (E = OPh, SPh, NPh, etc.) (Esquema 1.15).³⁶



Esquema 1.15.

Ocasionalmente, los complejos mononucleares con ligandos fosfinideno nucleofílicos también son capaces de experimentar procesos de cicloadición [2+2] con olefinas, aunque se trata de situaciones poco habituales.³⁷

1.3.3. Complejos dinucleares con ligandos fosfinideno.

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

³⁶ Breen, T.L.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1996**, *15*, 4223.

³⁷ Watterman, R.; Hillhouse, G.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13350.

alrededor del mismo (Figura 1.6), como se ha constatado en distintos casos y se muestra en los ejemplos siguientes^{3a,38}

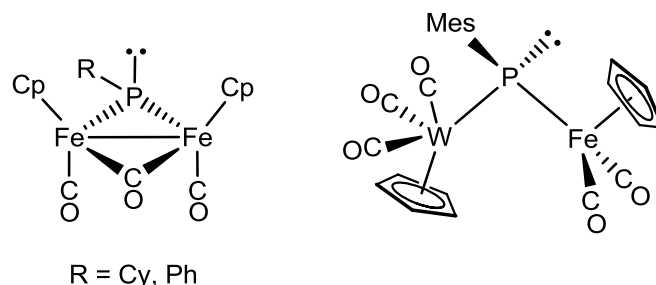


Figura 1.6. Ejemplos de complejos fosfinideno puente de dos electrones.

Cuando el ligando fosfinideno actúa como dador de cuatro electrones, el enlace M-P se puede describir como la suma de dos tipos de interacciones. Por un lado dos interacciones de tipo σ entre el átomo de fósforo y cada uno de los dos metales y por otro, la de tipo π , cuya descripción tanto en complejos simétricos (**E**) como asimétricos (**F**) resulta compleja y requiere el uso de distintas formas canónicas en cada caso (Figura 1.7).^{2d,f} Independientemente de las características del enlace M-P, los complejos dinucleares con ligandos fosfinideno de cuatro electrones que presentan este modo de coordinación muestran un entorno alrededor del átomo de fósforo con geometría trigonal plana.³⁹ La diferencia más significativa entre ambos es que en las especies asimétricas el ligando fosfinideno, formalmente, actúa como un ligando de 1 electrón al coordinarse al fragmento de 17 electrones y cede 3 electrones al fragmento de 15 electrones.

³⁸ Hirth, U.A.; Malisch, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C16.

³⁹ 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.

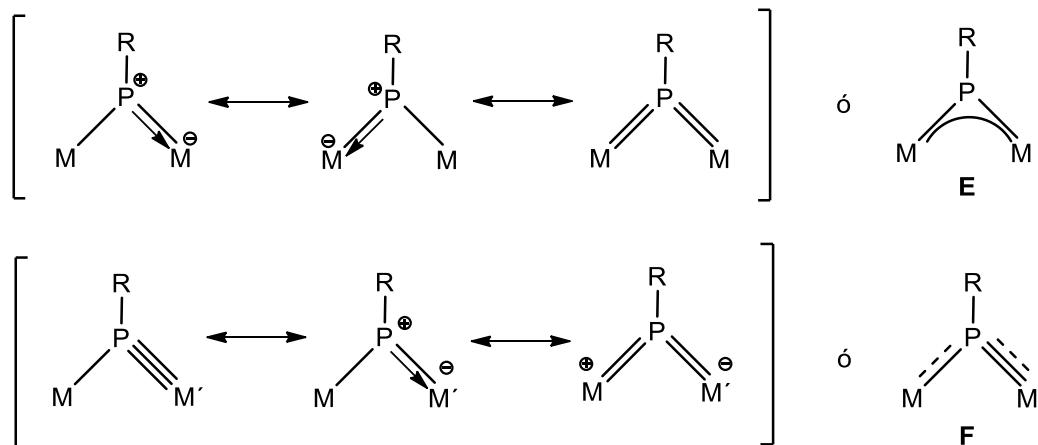


Figura 1.7. Formas canónicas para describir la coordinación de los ligandos (μ_2 -PR) de cuatro electrones en entornos simétricos (**E**) y asimétricos (**F**).

En la literatura científica encontramos diferentes ejemplos de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno trigonales coordinados en modo simétrico o asimétrico entre los dos centros metálicos.^{38,40}

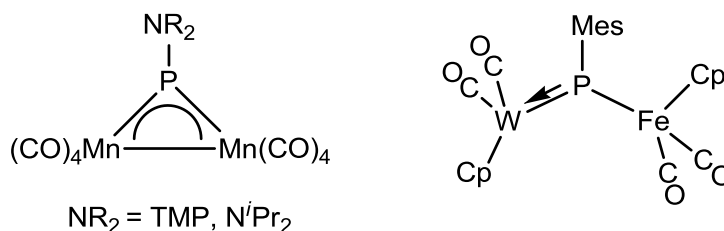


Figura 1.8.

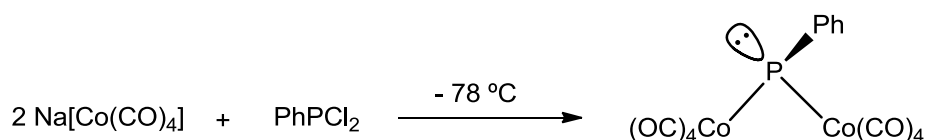
Las especies dimetálicas en las que el ligando fosfinideno se coordina asimétricamente a los dos metales son más escasas que cuando lo hace de forma simétrica, lo que ha contribuido a que su reactividad, a pesar del atractivo que representa la presencia de un enlace M-P de elevada multiplicidad, no haya sido explorada. Es por ello que la investigación desarrollada y que se discute en el capítulo 2 de esta Memoria esté centrada en el estudio del comportamiento químico de especies de estas características.

⁴⁰ Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2005**, 4441.

1.3.3.1. Disposición piramidal del ligando fosfinideno en complejos dinucleares.

La presencia de un par de electrones libres en el átomo de fósforo establece cierto paralelismo entre estas especies y una fosfina convencional, y les confiere un comportamiento nucleofílico. Los complejos de estas características carecen de una interacción M-P de carácter múltiple. Por ello, no han despertado gran interés en la comunidad científica y no existen metodologías de carácter general para abordar la síntesis de estos complejos; aun así, merece la pena comentar varios ejemplos de este tipo de especies, ya que algunos de ellos han sido propuestos como intermedios en reacciones de metalación de fosfuros.⁴¹

La primera especie con un ligando fosfinideno piramidal, $[\text{Co}_2(\mu\text{-PPh})(\text{CO})_8]$, fue descrita en 1978 por Schmid y *col.* (Esquema 1.16).⁴² La estructura consta de dos fragmentos metálicos de 17 electrones unidos por un puente angular de tipo fosfinideno, y es el resultado de la reacción entre dos equivalentes de tetracarbonilcobaltato de sodio con la fenildiclorofosfina a baja temperatura.

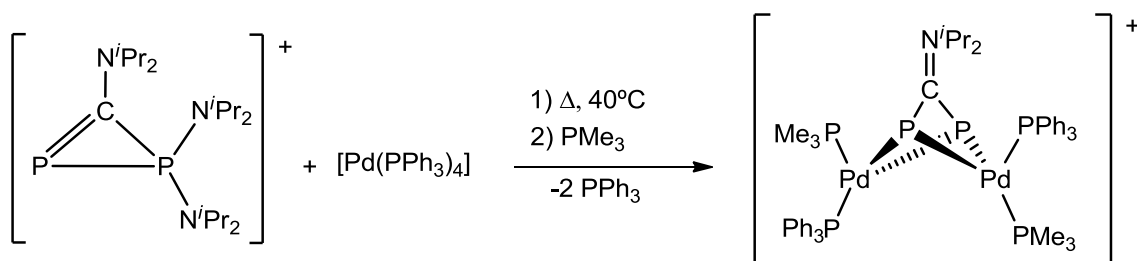


Esquema 1.16. Síntesis del primer complejo fosfinideno piramidal.

⁴¹ Haupt, H.J.; Schwefler, M.; Egold, H.; Flörke, U. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5461.

⁴² Burt, J.C.; Schmid, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1385.

El primer compuesto con un ligando fosfinideno piramidal cuya estructura en estado sólido fue determinada mediante difracción de rayos X corresponde a una especie catiónica de paladio derivada de la reacción de un difosfaciclopropeno con el complejo $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$. En dicha especie, el grupo iminio fuerza la disposición piramidal alrededor de los átomos de fósforo (Esquema 1.17).⁴³

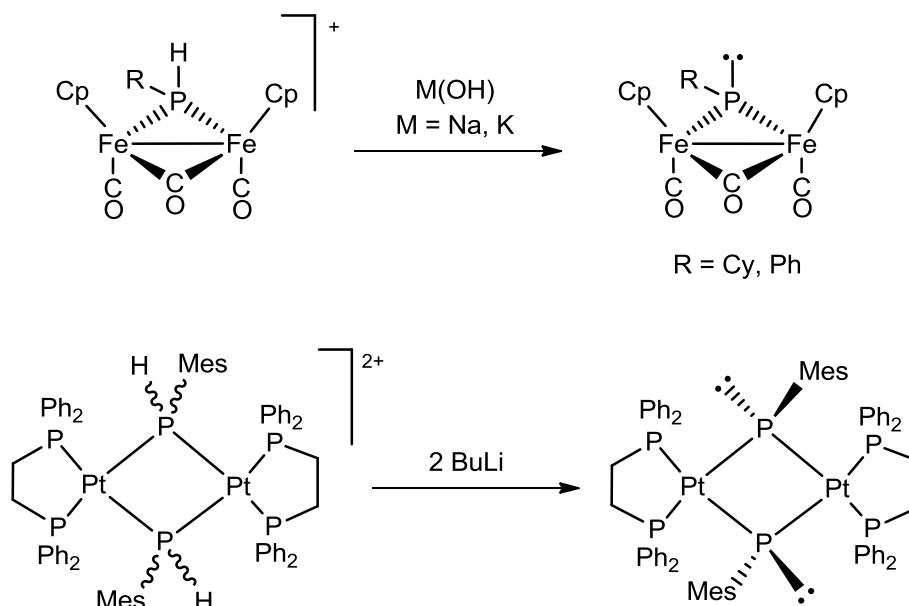


Esquema 1.17.

La metodología más general para la síntesis de complejos con ligandos fosfinideno puente piramidales se basa en la desprotonación de complejos fosfuro del tipo (μ -PRH). Dicho proceso reduce en una unidad la carga positiva del precursor y genera un par de electrones libres en el átomo de fósforo, por lo que el ligando fosfinideno formado presenta una geometría piramidal (Esquema 1.18).^{38,44}

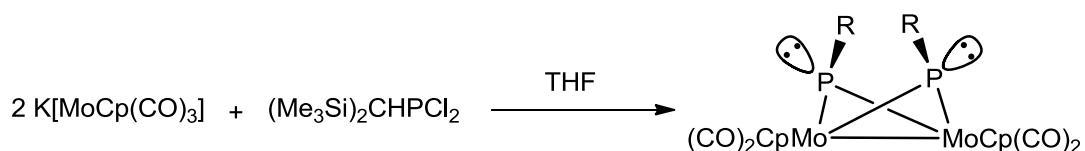
⁴³ Canac, Y.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Stalke, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2677.

⁴⁴ a) Ho, J.; Hou, Z.; Drake, R.J.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1993**, *12*, 3145. b) Ho, J.; Drake, R.J.; Stephan, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3792. c) Lorenz, I.P.; Pohl, W.; Nöth, H.; Schmidt, M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 211. d) Maslennikov, S.V.; Glueck, D.S.; Yap, G.P.A.; Rheingold A.L. *Organometallics* **1996**, *15*, 2483. e) Kourkine, I.V.; Glueck, D.S. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5160. f) Das, P.; Capon, J.F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Muir, K.W. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8203.



Esquema 1.18. Síntesis de complejos con ligandos fosfinideno piramidales mediante la desprotonación de complejos fosfuro (μ -PRH).

Por último, cabe mencionar la existencia de estudios que señalan que la clave para generar este tipo de fosfinidenos de dos electrones, en detrimento de sus análogos de cuatro electrones, es reducir la posibilidad de la interacción de tipo π entre el fragmento metálico y el átomo de fósforo, lo que se consigue mediante el empleo de sustituyentes con características estéricas y/o electrónicas adecuadas.^{45,46} Así, en el ejemplo que recoge el esquema siguiente (Esquema 1.19), los impedimentos estéricos del grupo $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ unido al átomo de P no permiten la disposición que maximiza la interacción π .



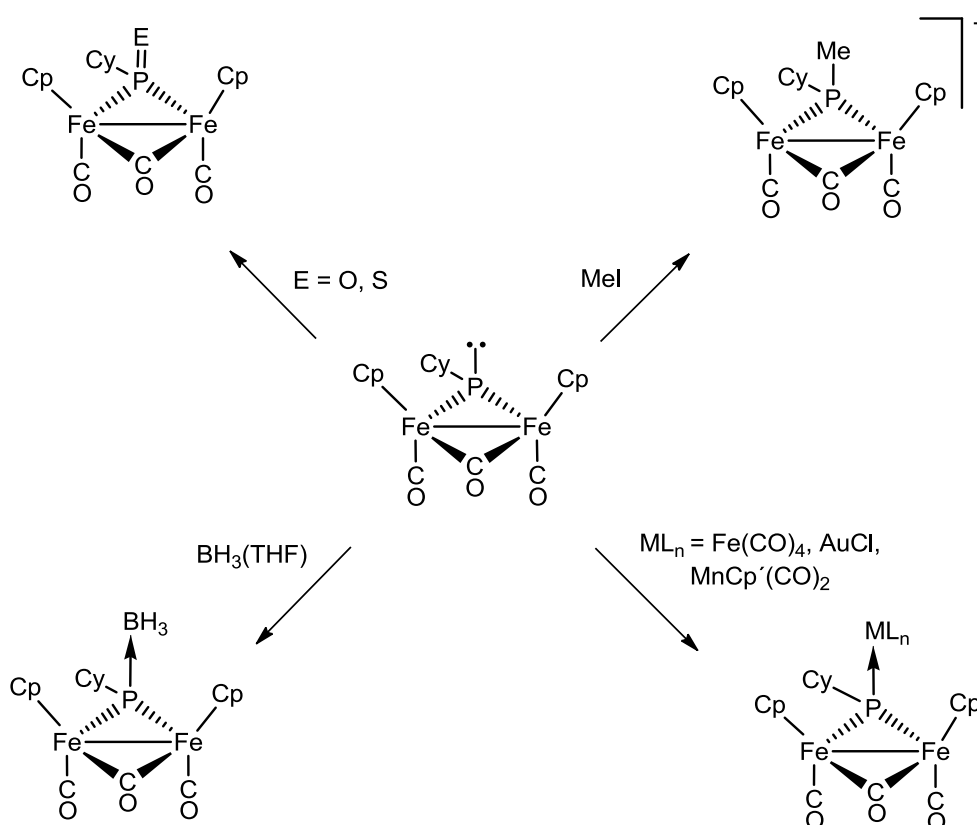
Esquema 1.19.

⁴⁵ Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Pakulski, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6844.

⁴⁶ Cowley, A.H.; Giolando, C.M.; Nunn, C.M.; Pakulski, M.; Westmoreland, D.; Norman, N.C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2127.

Como ya se ha comentado, la reactividad de los complejos con ligandos fosfinideno puente entre dos metales está comparativamente poco explorada, debido a la escasez de métodos sintéticos generales que permiten la obtención de los mismos. A pesar de ello, en la bibliografía se puede encontrar cierta información al respecto, y en este sentido recogeremos a continuación algunas de las reacciones que han sido estudiadas hasta el momento en las que participan complejos fosfinideno dinucleares en entornos piramidales.

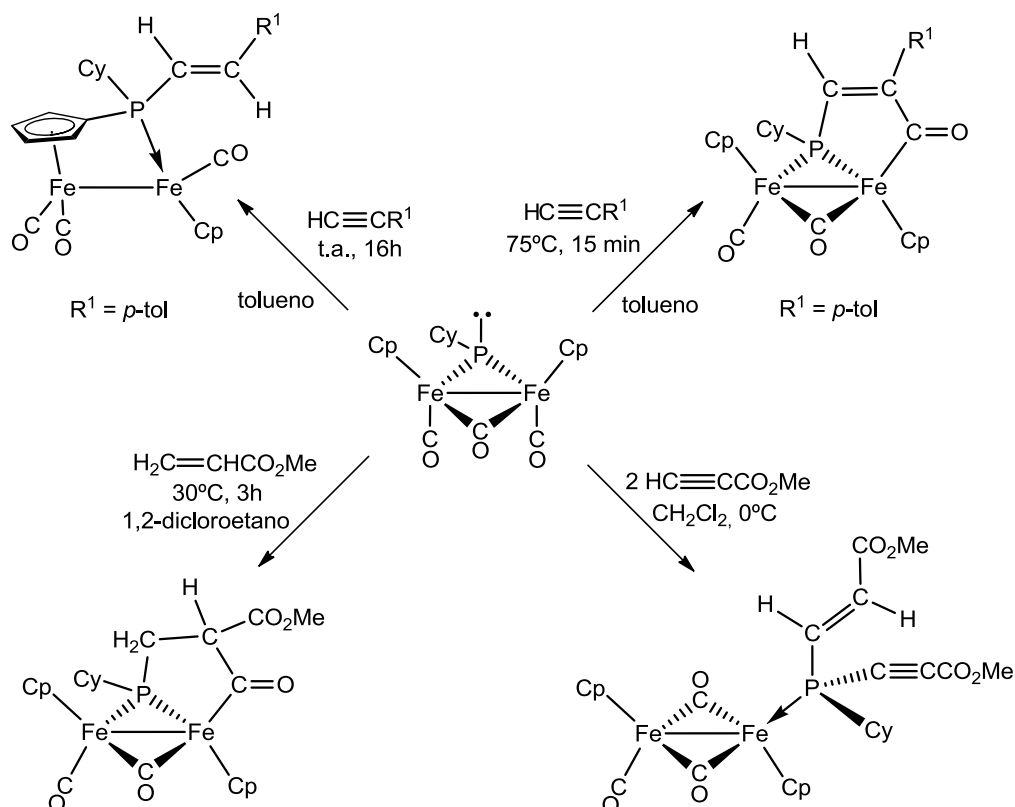
La presencia de un par de electrones libres en el átomo de fósforo confiere al ligando un carácter claramente nucleofílico. Así, reacciona con especies de naturaleza electrofílica entre los que se incluyen, fragmentos organometálicos insaturados,^{3f,42} halogenuros de alquilo,^{3a,44} azufre elemental,^{3a,38,47} etc.



Esquema 1.20. Reactividad de un complejo fosfinideno piramidal frente a electrófilos sencillos.

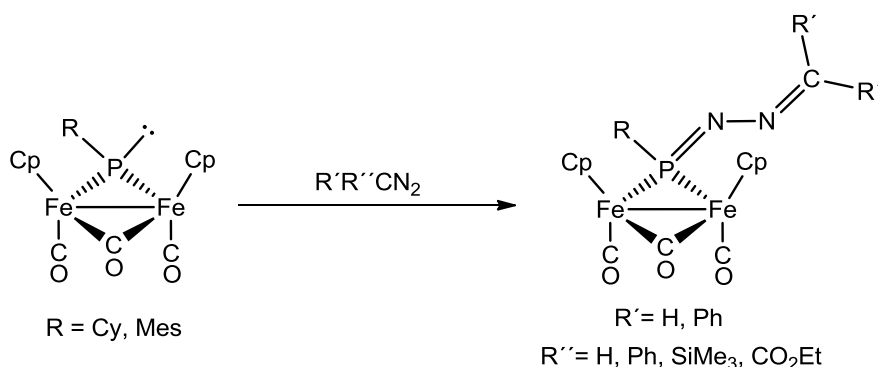
⁴⁷ Lorenz, I.P.; Mürschel, P.; Pohl, W.; Polborn, K. *Chem. Ber.* **1995**, 128, 413.

En nuestro grupo de investigación también se ha llevado a cabo el primer estudio de reactividad de complejos de este tipo frente a moléculas orgánicas insaturadas tales como olefinas y alquinos (Esquema 1.21).^{3a,b} Como se observa en el esquema, el producto de la reacción depende de las condiciones experimentales y de la naturaleza de la molécula orgánica.



Esquema 1.21. Reactividad de un complejo fosfinideno piramidal de hierro con alquenos y alquinos.

El complejo fosfinideno $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ también reacciona con diferentes diazoderivados (Esquema 1.22).^{3c} Los productos de la reacción presentan un ligando iminofosfinideno fruto del ataque nucleofílico del átomo de fósforo sobre el nitrógeno terminal del diazocompuesto.



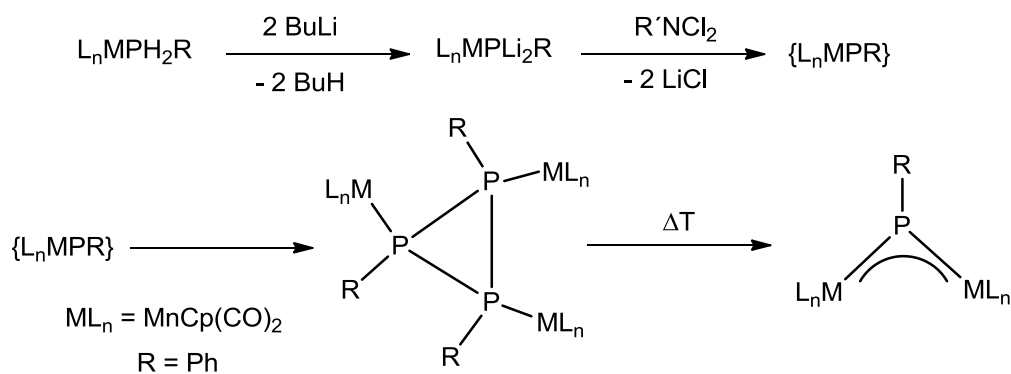
Esquema 1.22. Reactividad de los complejos $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ ($R = \text{Cy, Mes}$) frente a diazoalcanos.

1.3.3.2. Disposición plano trigonal del ligando fosfinideno en complejos dinucleares.

Como ya se ha discutido al inicio de esta sección 1.3.3, se pueden distinguir dos tipos de complejos en los que el ligando fosfinideno actúa como un dador de 4 electrones: la disposición simétrica y la disposición asimétrica. En la primera las dos interacciones M-P son análogas, mientras que en la segunda una de ellas presenta una multiplicidad de enlace significativamente más alta. A continuación se presenta un resumen de los antecedentes bibliográficos, analizando en más extensión los derivados simétricos, por ser los más abundantes.

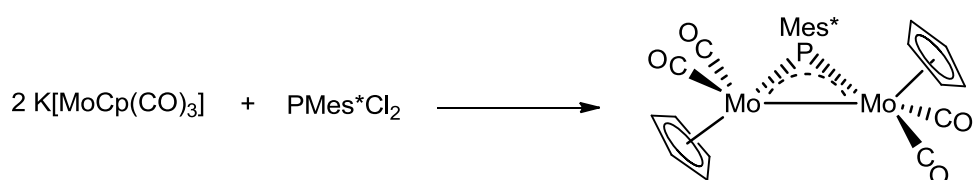
En 1975, Huttner y *col.*, preparan la primera especie dinuclear con un ligando fosfinideno dador de cuatro electrones (μ_2 -plano trigonal).⁴⁸ Dicha molécula consta de dos fragmentos metálicos de 16 electrones $[\text{MnCp}(\text{CO})_2]$ unidos por un ligando puente (μ -PPh), y su formación, como muestra el siguiente esquema, es consecuencia de procesos de metalación y desmetalación:

⁴⁸ Huttner, G.; Müller, H.D.; Frank, A.; Lorenz, H. *Angew. Chem.* **1975**, 87, 714.



Esquema 1.23. Síntesis del primer complejo fosfinideno plano trigonal.

La síntesis que recoge el esquema anterior requiere varios pasos y en la actualidad existen diferentes métodos alternativos para la preparación de este tipo de especies. El más sencillo supone la reacción entre aniones organometálicos y diclorofosfinas. De este modo, se pueden sintetizar numerosas especies de estequiometría $[(\text{ML}_n)_2(\mu\text{-PR})]$, siendo ML_n un fragmento metálico de 14, 15 ó 16 electrones, como por ejemplo la síntesis que se recoge en el siguiente esquema.^{4,49,50}



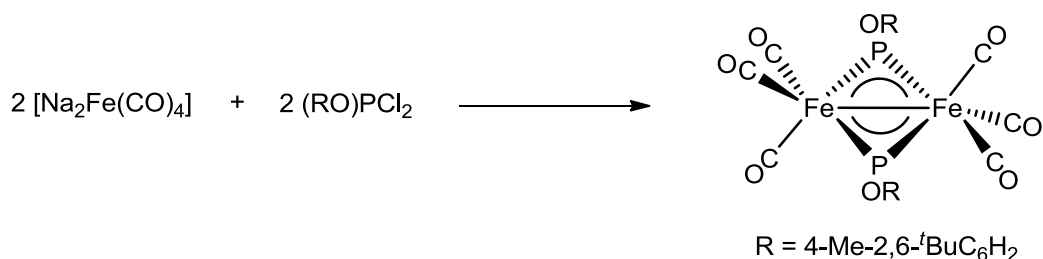
Esquema 1.24.

En relación con el método anterior, es importante mencionar la síntesis del primer complejo de hierro con dos ligandos fosfinideno puente de tipo trigonal que fue desarrollada por Power y *col.* mediante la reacción de la sal disódica del

⁴⁹ a) Flynn, K.M.; Murray, B.D.; Olmstead, M.M. Power, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7460. b) Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1267.

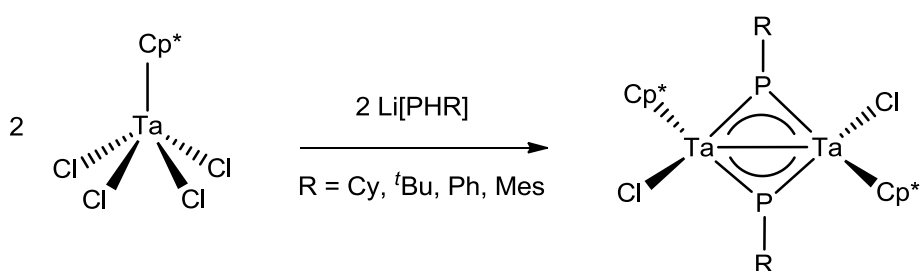
⁵⁰ Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Pakulski, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1707.

anión $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ con un diclorofosfito.⁵¹ Aunque para especies del tipo $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PR})_2]$ se pueden encontrar diferentes geometrías, estudios teóricos posteriores concluyen que las características electrónicas y estructurales de los grupos alcoxi unidos a los átomos de fósforo en el complejo $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{POR})_2]$ ($\text{R} = 4\text{-Me-2,6-}^t\text{BuC}_6\text{H}_2$) son las responsables de la estabilidad del entorno trigonal presente en los dos ligandos fosfinideno.⁵²



Esquema 1.25.

Una alternativa sencilla a la síntesis de especies fosfinideno a partir de clorofosfinas y sales alcalinas de complejos aniónicos, es la utilización de organofosfuros de litio y halógenocomplejos metálicos. Como ilustra el esquema siguiente para los complejos de tántalo, el proceso global requiere la sustitución nucleofílica de un cloruro por un ligando fosfuro y la dimerización con eliminación de HCl .⁵³



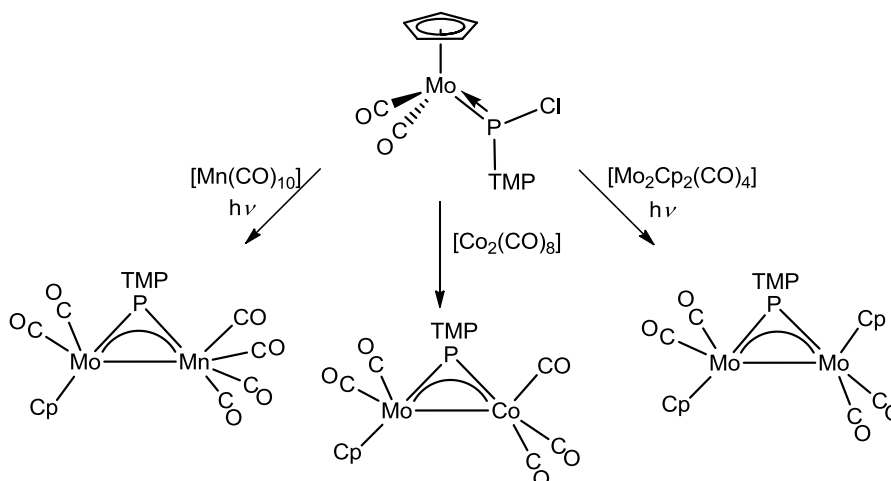
Esquema 1.26.

⁵¹ a) Flynn, K.M.; Barlett, R.A.; Olmstead, M.M.; Power, P.P. *Organometallics* **1986**, *5*, 813. b) Bartlett, R.A.; Dias, H.V.R.; Flynn, K.M.; Olmstead, M.M.; Power, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5699.

⁵² Silaghi-Dumitrescu, I.; Bitterwolf, T.E.; King, R.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 901.

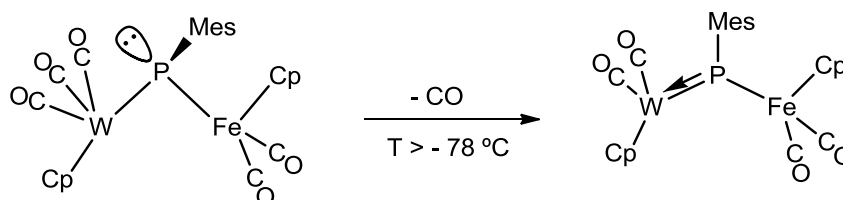
⁵³ Blaurock, S.; Hey-Hawkins, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2975.

Por otro lado, en los últimos años Carty y *col.* han desarrollado la síntesis de fosfinidenos trigonales heterometálicos por reacción del complejo mononuclear $[\text{MoCp}\{\text{PCl}(\text{TMP})\}(\text{CO})_2]$ con especies carbonílicas dinucleares de Co, Mn y Mo (Esquema 1.27).⁵⁴ Estos procesos transcurren muy probablemente con la participación de los radicales carbonílicos derivados de la fisión homolítica de los reactivos.



Esquema 1.27. Ejemplos de síntesis de complejos heterometálicos.

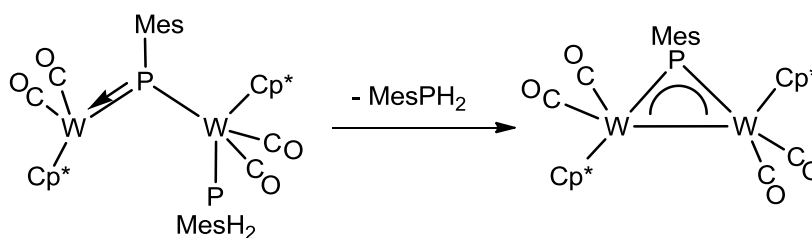
Otra posible vía de formación de especies con ligandos fosfinideno en disposición plana, es la que recoge el esquema siguiente. Como se puede observar, el precursor piramidal evoluciona, debido a la presión estérica, eliminando un ligando de la esfera de coordinación de uno de los metales, lo que fuerza al ligando fosfinideno a actuar como dador de cuatro electrones.³⁸



Esquema 1.28.

⁵⁴ Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A. J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 486.

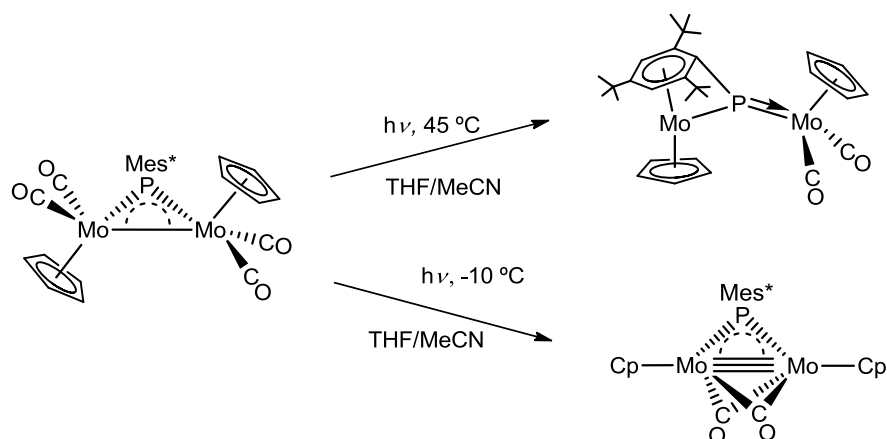
En algunos casos, la evolución ocurre entre las dos disposiciones planas del ligando. Como recoge el siguiente esquema (Esquema 1.29), la eliminación de un ligando mesitilfosfina permite la transformación de un complejo con un ligando fosfinideno plano asimétrico en otro en el que dicho ligando se coordina de forma simétrica a los dos centros metálicos, lo que va acompañado de la formación de un enlace intermetálico.⁵⁵



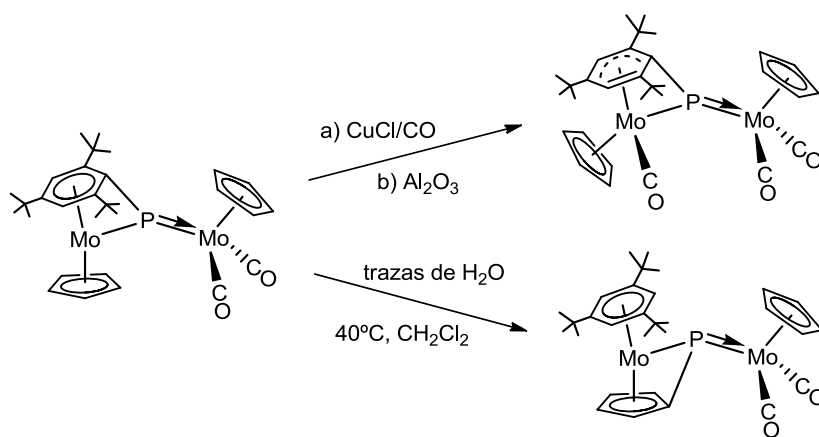
Esquema 1.29.

Para finalizar cabe destacar algunas de las aportaciones realizadas en los últimos años por nuestro grupo de investigación en este campo. Así, controlando las condiciones en las que tiene lugar un proceso de descarbonilación del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$, se puede inducir, por un lado, la conversión de un ligando fosfinideno puente simétrico en uno asimétrico con la consecuente ruptura del enlace intermetálico y, por otro, la formación de un complejo con un enlace múltiple M-M en el que, sin embargo, se mantiene la simetría del ligando fosfinideno puente (Esquema 1.30).^{2a,b,d}

⁵⁵ 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.

**Esquema 1.30.**

En relación con los procesos que implican transformaciones entre complejos con ligandos fosfinideno puente de cuatro electrones, como ya se ha descrito en el apartado 1.1, el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**1**), es susceptible de transformarse en otros derivados de tipología asimétrica, con disposiciones coordinativas y naturaleza del grupo unido al fósforo diferentes.^{2b,d,e}

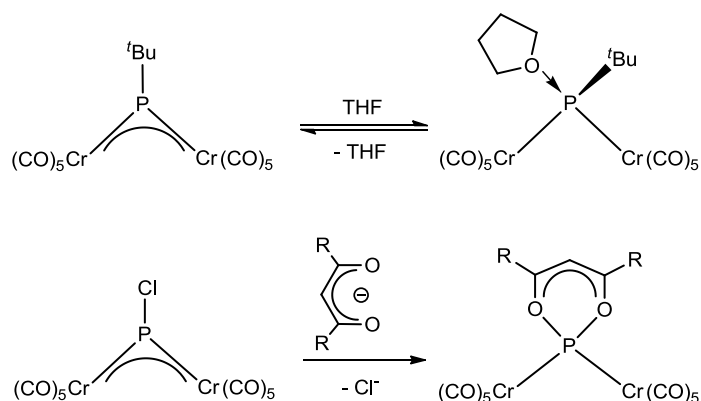
**Esquema 1.31.**

Para terminar, destacar que en la literatura científica existen pocos ejemplos de este tipo de especies asimétricas.^{38,54,56} Además, los métodos

⁵⁶ Lang, H.; Winter, M.; Leise, M.; Walter, O.; Zsolnai, L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 595.

sintéticos no son de una validez general y en muchos casos conducen a rendimientos muy bajos, por lo que es comprensible que la reactividad de este tipo de complejos, exceptuando las aportaciones de nuestro grupo de investigación, esté centrada en las especies dinucleares con ligandos fosfinideno simétricamente coordinados.

Los primeros estudios fueron llevados a cabo por Huttner et al,^{39b} con derivados sin enlace intermetálico, y algunos de ellos con ligandos halógenofosfinideno. Estos fosfinidenos se comportan como ácidos de Lewis, mostrando un comportamiento claramente electrofílico, de manera que la adición de bases conduce a la formación de aductos ácido-base con un entorno tetraédrico alrededor del átomo de fósforo. Asimismo, pueden tener lugar reacciones de sustitución del halogenuro por adición de aniones bidentados, para generar fosfuros muy estables.

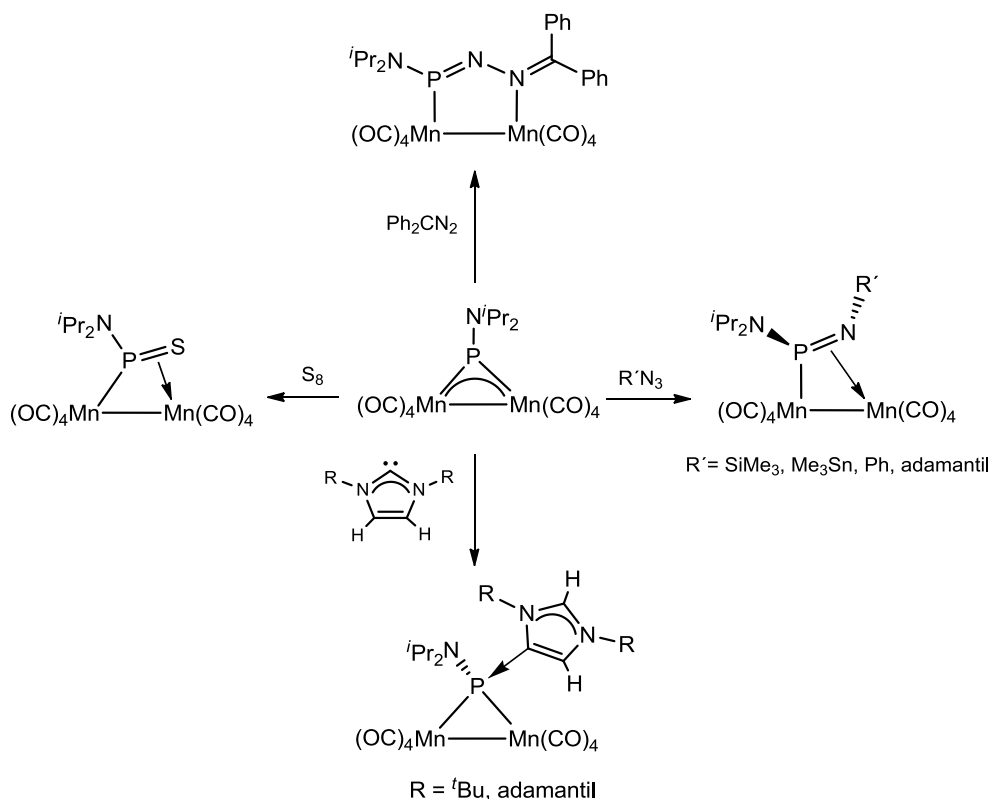


Esquema 1.32. Reactividad de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno en modo de coordinación μ_2 -plano trigonal.

Cabe destacar en este apartado las aportaciones realizadas por *Carty y col.* Como recoge el esquema siguiente (Esquema 1.33), el complejo simétrico de dimanganeso reacciona con azufre,⁵⁷ azidas o diazoalcanos⁴⁰ generándose, en todos los casos, el producto de inserción de la correspondiente molécula en uno de los enlaces M-P. Además, estos complejos también son capaces de reaccionar

⁵⁷ Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1376.

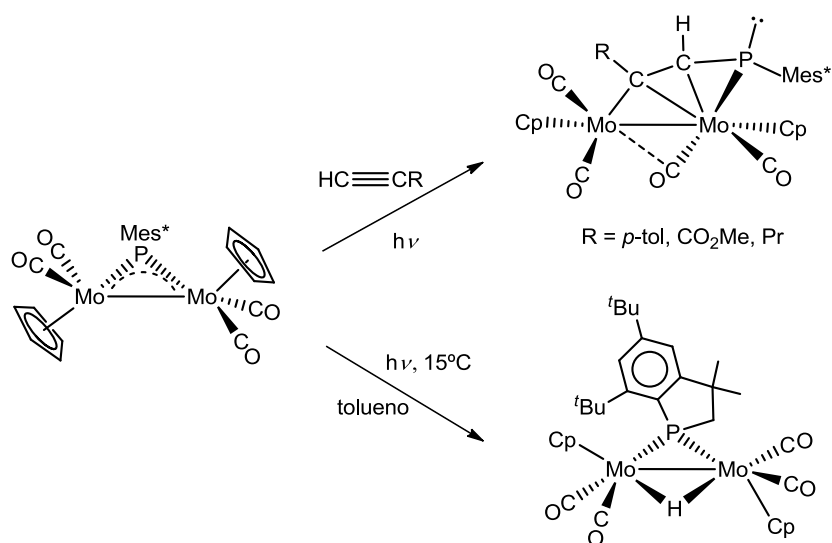
con carbenos N-heterocíclicos, aunque en este caso el ligando fosfinideno actúa más bien como un electrófilo, y se genera el aducto correspondiente ácido-base.⁵⁸



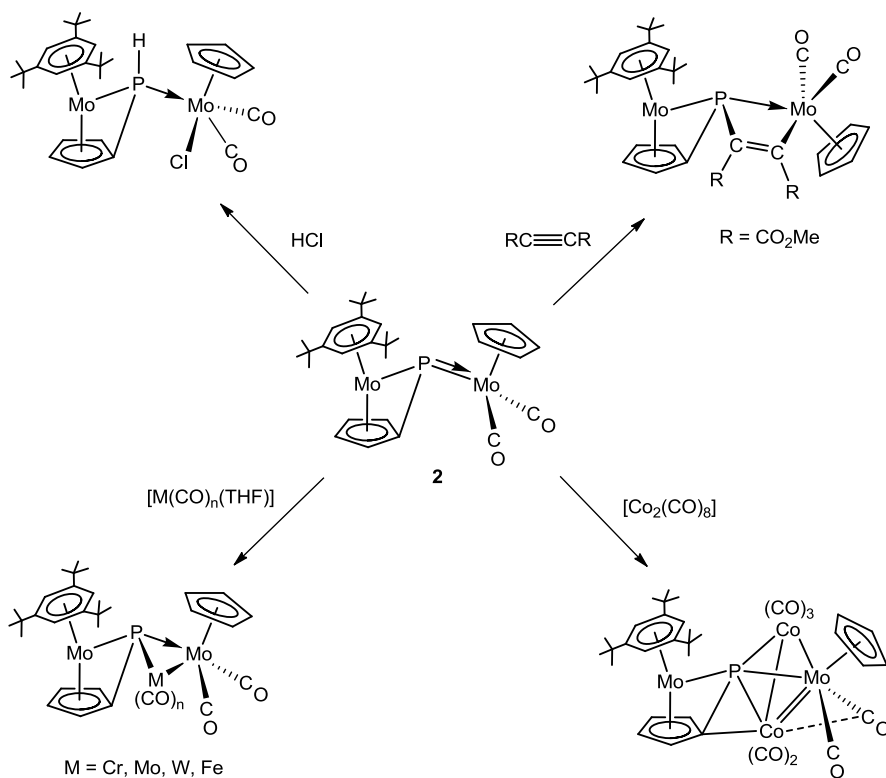
Esquema 1.33. Reactividad del complejo fosfinideno $[\text{Mn}_2\{\mu\text{-P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\}(\text{CO})_8]$.

En nuestro grupo de investigación, en la última década, se ha llevado a cabo, tal vez, el estudio de reactividad más amplio, tanto de complejos con ligandos fosfinideno planos simétricos como asimétrico. Así, como recoge el siguiente esquema (Esquema 1.34), la especie simétrica reacciona con alquinos para dar el producto de inserción en el enlace M-P, o evoluciona con activación de un enlace C-H, comportándose como un fosfinideno mononuclear nucleofílico.^{2a,d} Por otro lado la especie asimétrica **2**, presenta una reactividad muy variada (Esquema 1.35), mostrando un comportamiento químico que se asemeja al de los complejos con ligandos de tipo carbeno o carbino.^{2e,h}

⁵⁸ Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2006**, 2699.



Esquema 1.34. Reactividad de un complejo dinuclear con un ligando fosfinideno trigonal simétrico.



Esquema 1.35. Reactividad de un complejo dinuclear con un ligando fosfinideno trigonal asimétrico.

1.3.4. Complejos polinucleares con ligandos fosfinideno.

El ligando fosfinideno puede coordinarse a más de dos átomos metálicos, comportándose el átomo de fósforo como un centro multivalente que se satura a medida que se coordina mediante interacciones de tipo σ a diferentes metales, hasta el caso extremo de poder unirse a cuatro centros metálicos (Figura 1.9). Al contrario de lo que ocurre para los complejos fosfinideno terminales, el ligando fosfinideno se comporta generalmente como un ligando bastante robusto cuya finalidad es mantener la integridad de la unidad estructural, aunque en ocasiones puede presentar reactividad asociada de cierto interés.^{59,60}

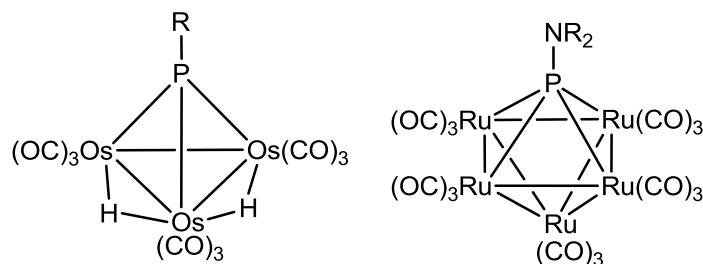


Figura 1.9. Ejemplos de especies polinucleares con ligandos fosfinideno puente.^{61,62}

En 1971 se sintetizó el primer compuesto con un ligando fosfinideno puente entre tres metales, la especie $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-PC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_9]$,⁶³ y desde entonces se han desarrollado diferentes métodos de síntesis de derivados en los que el

⁵⁹ Huttner, G.; Knoll, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 743.

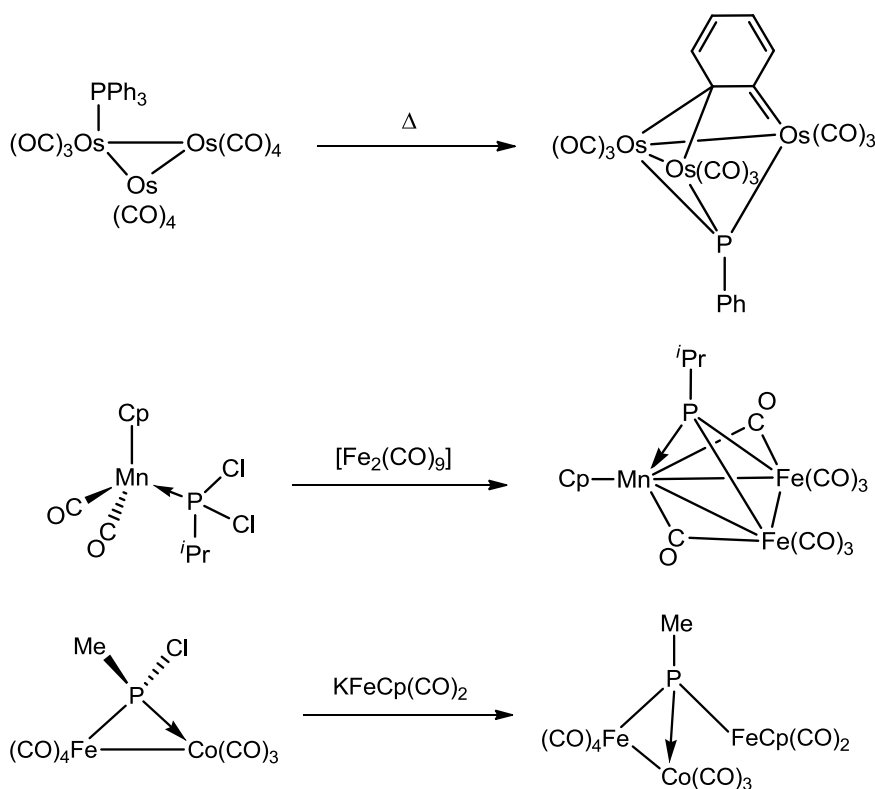
⁶⁰ a) Wang, W.; Corrigan, J.F.; Enright, G.D.; Taylor, N.J.; Carty, A.J. *Organometallics* **1998**, *17*, 427. b) Scoles, L.; Yamamoto, J.H.; Brissieux, L.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6731. c) Scoles, L.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2766.

⁶¹ a) Iwasaki, F.; Mays, M.J.; Raithby, P.R.; Taylor, P.L.; Wheatley, P.J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 185. b) Natarajan, K.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *220*, 365.

⁶² Yamamoto, J.H.; Scoles, L.; Udachin, K.A.; Enright, G.D.; Carty, A.J. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 84.

⁶³ Elmes, P.S.; Leverett, P.; West, B.O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 747.

ligando fosfinideno actúa como puente entre tres (μ_3 -PR) o cuatro (μ_4 -PR) fragmentos metálicos. Uno de los procedimientos empleados es el tratamiento térmico o fotoquímico de carbonilos metálicos con fosfinas primarias PRH₂ para generar los *clusters* con ligandos (μ_3 -PR) y (μ_4 -PR) a través de sucesivas descarbonilaciones,^{59,64} o las reacciones de derivados carbonílicos neutros o aniónicos con dihalofosfinas (PRX₂).⁶⁵ En otras ocasiones se han empleado reacciones de activación de enlaces P-H o P-C en sustratos que ya poseen ligandos de tipo fosfina o fosfuro apropiados,⁶⁶ así como la adición de fragmentos metálicos o de sus sales a complejos clorofosfuro o diclorofosfina de menor nuclearidad (Esquema 1.36).^{66b,67}



Esquema 1.36.

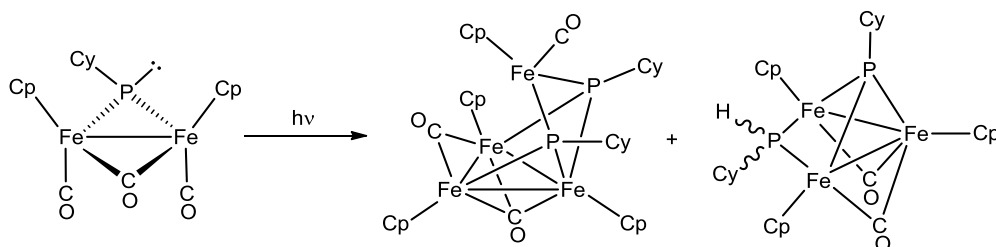
⁶⁴ Kakizawa, T.; Hashimoto, H.; Tobita, H. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 726.

⁶⁵ Lang, H.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 23.

⁶⁶ a) Brown, S.C.; Evans, J.; Smart, L.E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1021. b) Schneider, J.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1982**, 115, 989.

⁶⁷ Müller, M.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2322.

El tratamiento fotoquímico de complejos dinucleares que ya contienen un ligando fosfinideno permite también acceder a especies análogas de mayor nuclearidad (Esquema 1.37).^{3e}



Esquema 1.37.

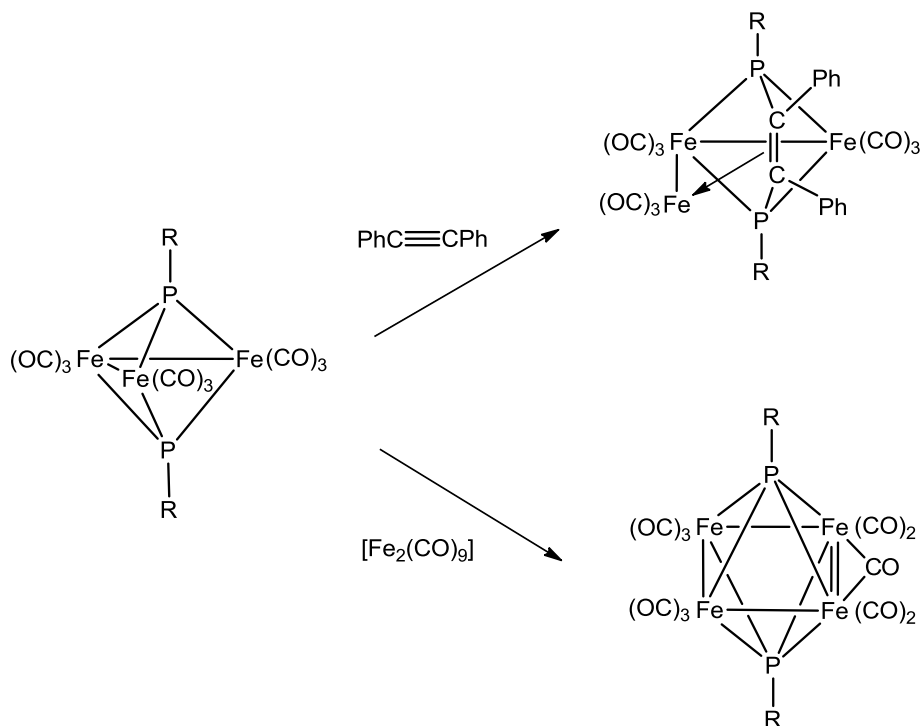
Los agregados metálicos con ligandos fosfinideno coordinados a 3 ó 4 metales han sido ampliamente estudiados,^{59,60a,b} y el papel habitual de este ligando, más que involucrarse directamente en la reacción, es mantener la integridad de la molécula. Así, en los últimos años, ha crecido el interés por este tipo de *clusters* carbonílicos tri- y polinucleares de metales de transición tanto con ligandos fosfinideno como fosfuro puente, fundamentalmente por sus usos potenciales en muchas reacciones estequiométricas y catalíticas.⁶⁸ Aun así, se pueden encontrar algunos ejemplos en los que el ligando fosfinideno coordinado a 3 ó 4 metales muestra reactividad frente a distintas moléculas como complejos o especies carbonílicas de metales de transición,⁶⁹ H₂⁷⁰ o alquinos (Esquema 1.38).⁷¹

⁶⁸ Zhong, X.; Ang, S-G.; Ang, H-G. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 361.

⁶⁹ Ang, H-G.; Ang, S-G.; Du, S.; Sow, B.H.; Wu, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2799.

⁷⁰ Gastel, F.V.; Corrigan, J.F.; Doherty, S.; Taylor, N.J.; Carty, A.J. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4492.

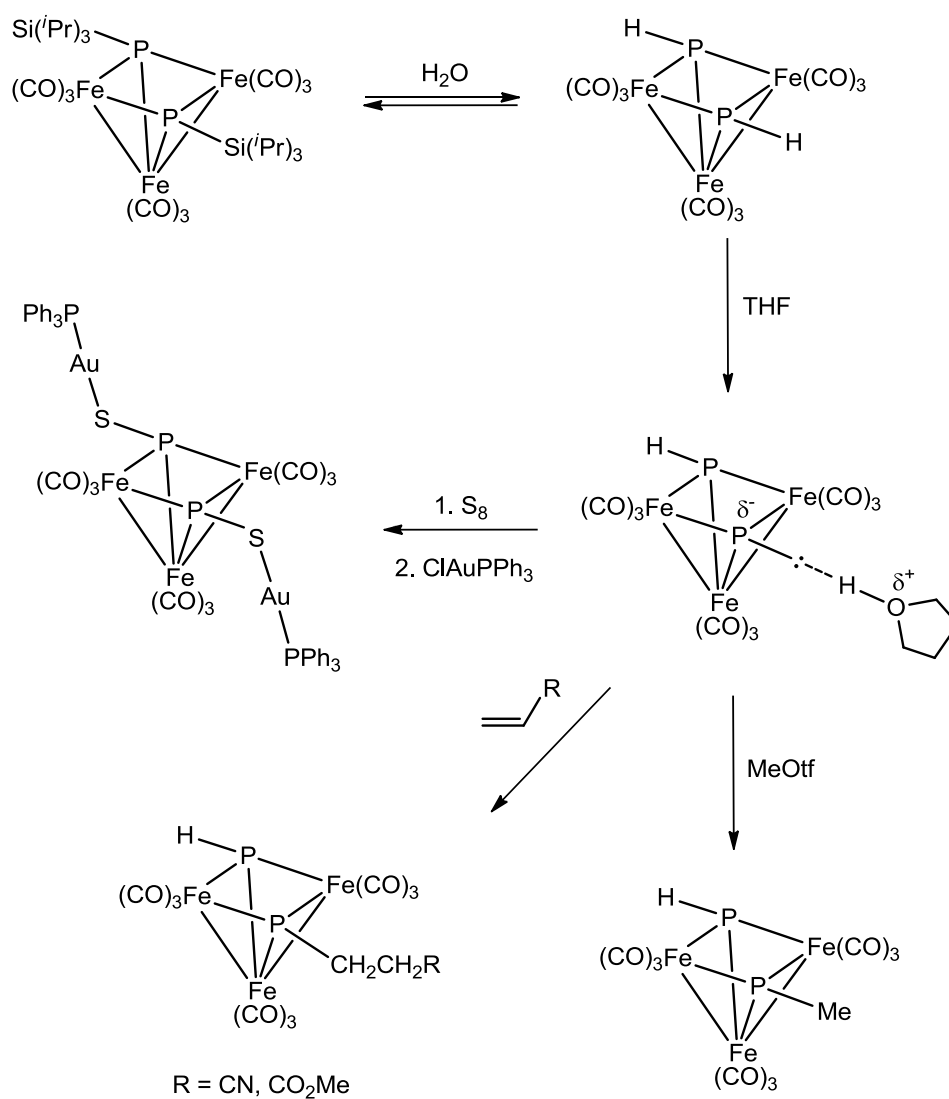
⁷¹ a) Knoll, K.; Orama, O.; Huttner, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 976. b) Knoll, K.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Orama, O. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1119. c) Knoll, K.; Huttner, G.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 307, 237. d) Knoll, K.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Orama, O. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 379. e) Jaeger, J.T.; Powell, A.K.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1729.



Esquema 1.38. Reactividad de un complejo con ligandos fosfinideno (μ_3 -PR).^{71c,72}

Finalmente cabe mencionar que se han encontrado procesos que implican una funcionalización neta del ligando fosfinideno, cuando el grupo R unido al átomo de fósforo es voluminoso [$\text{R} = \text{N}(\text{Pr})_2$ o $\text{Si}(\text{Pr})_3$], circunstancia que facilita la ruptura del correspondiente enlace P-R. Como se ilustra en el esquema siguiente (Esquema 1.39), el tratamiento con una base genera un *cluster* aniónico donde el par de electrones se encuentra localizado en el átomo de fósforo. Ello le confiere un carácter nucleofílico elevado y reacciona frente a diferentes electrófilos orgánicos o elementos del grupo 16.^{60b,c,62}

⁷² Vahrenkamp, H; Wolters, D. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 224, C17.



Esquema 1.39. Funcionalización de un ligando fosfinideno (μ_3 -PR).⁷³

⁷³ Borg-Breen, C.C.; Bautista, M.T.; Schauer, C.K.; White, P.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3952.

A lo largo de esta sección se ha dado cuenta del estado actual de la química de los complejos con ligandos fosfuro y fosfinideno. Hemos abordado sus aspectos estructurales y otros más centrados en la síntesis y reactividad. Todo ello refleja la riqueza de comportamiento y variedad estructural de las especies generadas, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica. En lo que respecta a los complejos dinucleares de tipo asimétrico, son, en buena medida, los grandes desconocidos. Las reacciones previas estudiadas en nuestro grupo de investigación ponen de manifiesto la potencialidad sintética de tales especies, lo que confirma el estudio que se presenta en esta Memoria y que se discute en las secciones siguientes.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

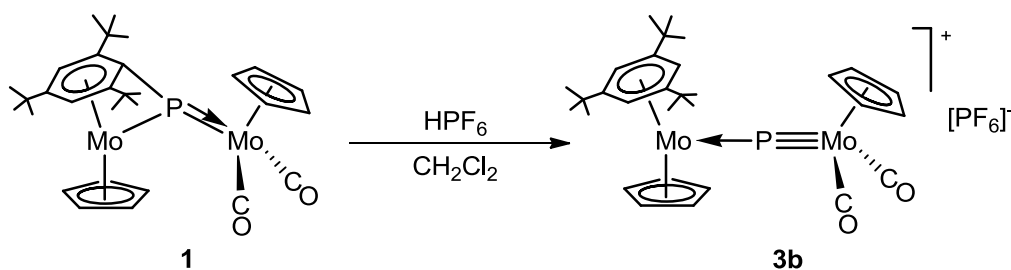
2.1. SÍNTESIS DE NUEVOS COMPLEJOS DINUCLEARES DE MOLIBDENO CON LIGANDOS FOSFINIDENO.

Como ya se ha comentado en la Introducción, uno de los objetivos iniciales de este trabajo de investigación es la síntesis de nuevos complejos dinucleares de molibdeno con ligandos fosfinideno en coordinación trigonal asimétrica. La característica principal de las moléculas estudiadas es que el ligando fosfinideno actúa, a través del átomo de fósforo, como dador de cuatro electrones y se coordina a los dos centros metálicos con diferente multiplicidad de enlace. De ese modo, una de las interacciones Mo-P tiene carácter múltiple, lo que le confiere una alta reactividad química.

El primer resultado, y que sin duda condicionó la mayor parte del trabajo desarrollado, fue la obtención previa, en nuestro grupo de investigación, de la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**3a**).^{2b} Dicho compuesto no tiene precedente en la literatura científica, y constituye la primera especie catiónica con un ligando fosforo unido de modo asimétrico a dos fragmentos metálicos. La presencia de un átomo de fósforo altamente insaturado lo hace susceptible de experimentar una elevada reactividad frente a nucleófilos. Así, se llevó a cabo un estudio de la reactividad del sustrato **3a** con diferentes fuentes de carbaniones, que nos ha permitido sintetizar algunos complejos dinucleares con ligandos fosfinideno donde el átomo de fósforo presenta un entorno de coordinación plano-trigonal. Ello ha ofrecido la posibilidad de realizar un amplio estudio de la actividad química de estas especies. Además, en esta sección se abordarán los resultados derivados de los cálculos DFT, tanto del sustrato precursor **3a** como de algunos de los nuevos complejos fosfinideno sintetizados, lo que será muy útil a la hora de entender su comportamiento químico.

2.1.1. Síntesis y estudio estructural del compuesto **3b**.

El sustrato **3a** se genera cuantitativamente en la reacción de protonación del complejo **1** con el ácido tetrakis[(3,5-trifluorometil)fenil]bórico (HBAr'_4).^{2b} En los inicios de la presente investigación se estudió la reacción de protonación de **1** con ácidos débiles como la sal $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$, sin embargo la reacción resultó ser extremadamente lenta, por lo que se empleó el ácido HPF_6 que instantáneamente genera el complejo fosfuro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{PF}_6]$ (**3b**).



Esquema 2.1. Reacción de protonación del complejo **1**.

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

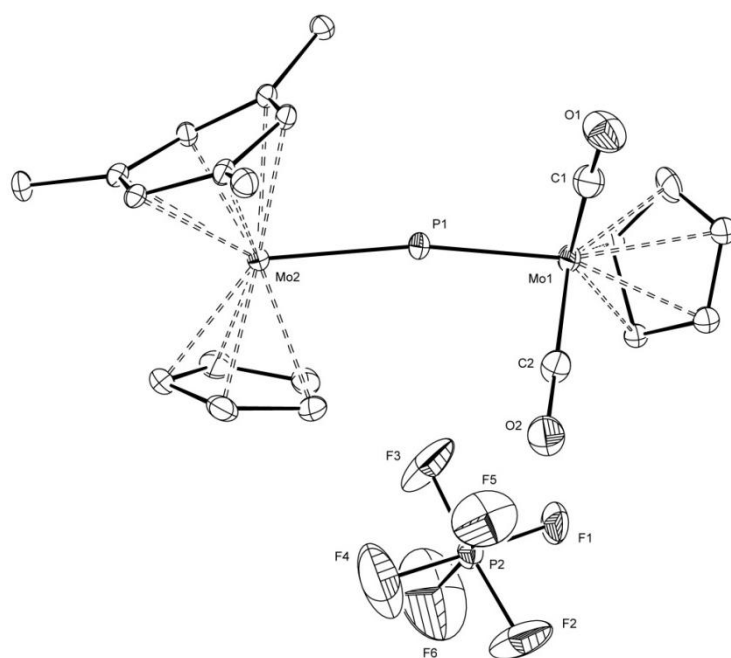


Figura 2.1. Estructura en estado sólido del complejo **3b**. (En esta figura y en todas las que aparece el grupo HMe^s*, para mayor claridad, se omiten los H y los grupos Me de los anillos).

Distancias (Å)	3a	3b
Mo(1)-P(1)	2.1685(9)	2.1815(14)
Mo(2)-P(1)	2.3573(9)	2.3366(13)
Mo(1)-C(1)	2.011(3)	1.960(7)
Mo(1)-C(2)	1.999(3)	1.947(7)
Ángulos (°)		
Mo(1)-P(1)-Mo(2)	169.31(4)	169.63(8)
C(1)-Mo(1)-P(1)	97.87(11)	93.6(2)
C(2)-Mo(1)-P(1)	89.75(11)	87.08(19)
C(1)-Mo(1)-C(2)	90.52(12)	86.7(3)

Tabla 2.1. Distancias y ángulos más significativos en los compuestos de tipo **3**.

La estructura en estado sólido del catión presente en los complejos de tipo **3** consiste en dos fragmentos metálicos interconectados a través de un átomo de fósforo. Una de las unidades es un fragmento ciclopentadienil-dicarbonil-molibdeno y la otra un fragmento ciclopentadienil-supermesitil-molibdeno. Lo más característico de esta estructura es la disposición casi lineal que presenta la unidad Mo(1)-P(1)-Mo(2) ($\sim 170^\circ$). Las distancias Mo(1)-P(1) y Mo(2)-P(1) presentan ligeras diferencias entre ambas especies. Así, la distancia Mo(1)-P(1) es ligeramente superior en el derivado **3b**, mientras que la distancia Mo(2)-P(1) es mayor en **3a**. La primera de ellas presenta un valor análogo al encontrado para el enlace triple $W\equiv P$ [$d_{W-P} = 2.169(1) \text{ \AA}$] en el complejo $[WCl_2(PMes^*)(CO)(PMePh_2)_2]$.³³ Sin embargo, la distancia Mo(2)-P(1) muestra valores significativamente inferiores a los esperados para un enlace de carácter sencillo Mo-P, con valores típicos de aproximadamente 2.5 \AA .⁷⁴ Ellos sugiere interacciones de orden de enlace entre dos y tres para el enlace Mo(1)-P(1) y entre uno y dos para el enlace Mo(2)-P(1). En las distancias Mo(1)-CO también se observan diferencias significativas entre los sustratos de tipo **3**. Así, estas distancias son superiores en la especie **3a** (Tabla 2.1). Ello podría relacionarse con una ligera interacción catión-anión, superior en el caso del PF_6^- , que rebajaría la densidad de carga positiva sobre el átomo de molibdeno y de ese modo aumentaría la retrodonación π_{Mo-CO} , acortando las distancias metal-carbono.

Las diferencias encontradas en algunas de las distancias de enlace entre los sustratos de tipo **3**, en estado sólido, quedan reflejadas también en los datos espectroscópicos en disolución. En la Tabla 2.2 se recoge a modo comparativo los datos espectroscópicos más significativos de los complejos de tipo **3**.

⁷⁴ Labinger, J.A.; Winter, M.J. “*Comprehensive Organometallic Chemistry II*”, Abel, E.W.; Stone, F.G.A.; Wilkinson, G. Pergamon, Elsevier, **1995**, 5, cap. 4.

Compuesto	^a $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	^b $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$
3a	1980 (mf), 1920 (f)	908.3 (μ -P)
3b	1974 (mf), 1914 (f)	913.3 (μ -P)

^aTHF, ^bCD₂Cl₂

Tabla 2.2. Datos espectroscópicos más significativos de los complejos de tipo **3**.

El espectro de I.R. muestra dos bandas en la zona de tensión C-O, con una relación de intensidades apropiada para dos ligandos carbonilo en disposición *cis* entorno a un mismo centro metálico.⁷⁵ Por otro lado, en coherencia con lo observado para las distancias Mo-CO, en el espectro de I.R., las bandas de tensión CO se desplazan a frecuencias más bajas en el caso de la especie **3b**.

El cambio de anión en las especies de tipo **3**, también afecta a la posición de la resonancia en el espectro de R.M.N. de ³¹P{¹H}, que en **3b** se muestra a campos ligeramente más bajos y significativamente más desapantallada que la encontrada para el complejo [(OR)₃W≡P-W(CO)₅] (R = 2,6-C₆H₃Me₂), (δ_{P} = 718.5 ppm) con un ángulo W-P-W de 176.3°.⁷⁶ Ello podría estar relacionado con la diferencia en el tipo de ligandos y con la carga neta de las especies.

Los estudios difractométricos realizados para los complejos de tipo **3**, así como sus datos espectroscópicos en disolución nos han permitido seleccionar al derivado **3a** como sustrato precursor ideal para llevar a cabo el estudio de su reactividad frente a fuentes de carbaniones. Esta elección se fundamenta, principalmente, en las interacciones catión-anión, aparentemente más significativas en el sustrato **3b**, que podrían dificultar la funcionalización del átomo de P(1). Esta elección queda si cabe aún más justificada en base a los resultados derivados del cálculo DFT realizado para el complejo **3a**, en donde, como veremos a continuación, existen varias posiciones susceptibles de

⁷⁵ Braterman, P.S. “*Metal Carbonyl Spectra*”. Academia Press, Londres **1975**.

⁷⁶ Kramkowski, P.; Baum, G.; Radius, U.; Kaupp, M.; Scheer, M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2890.

experimentar un ataque nucleofílico. Además, estos cálculos nos permiten explicar la tipología de los productos de reacción generados, y que se discuten en esta sección.

2.1.2. Estudio teórico del compuesto **3a**.

La singularidad de los sustratos de tipo **3** y el reto de estudiar su comportamiento químico frente a nucleófilos planteó la necesidad de realizar un estudio teórico para determinar su estructura electrónica. Así, se llevó a cabo un cálculo DFT para el derivado **3a**. El resultado de dicho cálculo muestra una plena concordancia de la geometría optimizada con los datos difractométricos. Los diagramas de orbitales moleculares (Figura 2.2) describen el enlace Mo(2)-P(1) básicamente como sencillo, no obstante se observa una ligera componente π representada por el HOMO-5, que corresponde a un orbital deslocalizado de tipo π -Mo(1)-P(1)-Mo(2), mientras que el enlace Mo(1)-P(1) tiene dos componentes π ortogonales entre sí, que se corresponden con el HOMO-3 y HOMO-5. Por otro lado, el HOMO es básicamente de naturaleza no enlazante y corresponde a un orbital d del átomo de Mo(2), mientras que el LUMO presenta una mayor contribución de un orbital p del átomo de fósforo y es fundamentalmente la componente π^* del enlace Mo(1)-P(1).

Estos datos sugieren que las reacciones frente a agentes nucleofílicos que transcurran bajo un control orbital, conducirán a productos de reacción con coordinación del nucleófilo al átomo de fósforo o al enlace Mo(1)-P(1). Sin embargo, también se puede observar que los átomos de carbono del ligando Cp unido al átomo de Mo(2), son centros susceptibles de experimentar un ataque nucleofílico, ya que contribuyen de modo no despreciable a la naturaleza global del LUMO en el complejo **3a**.

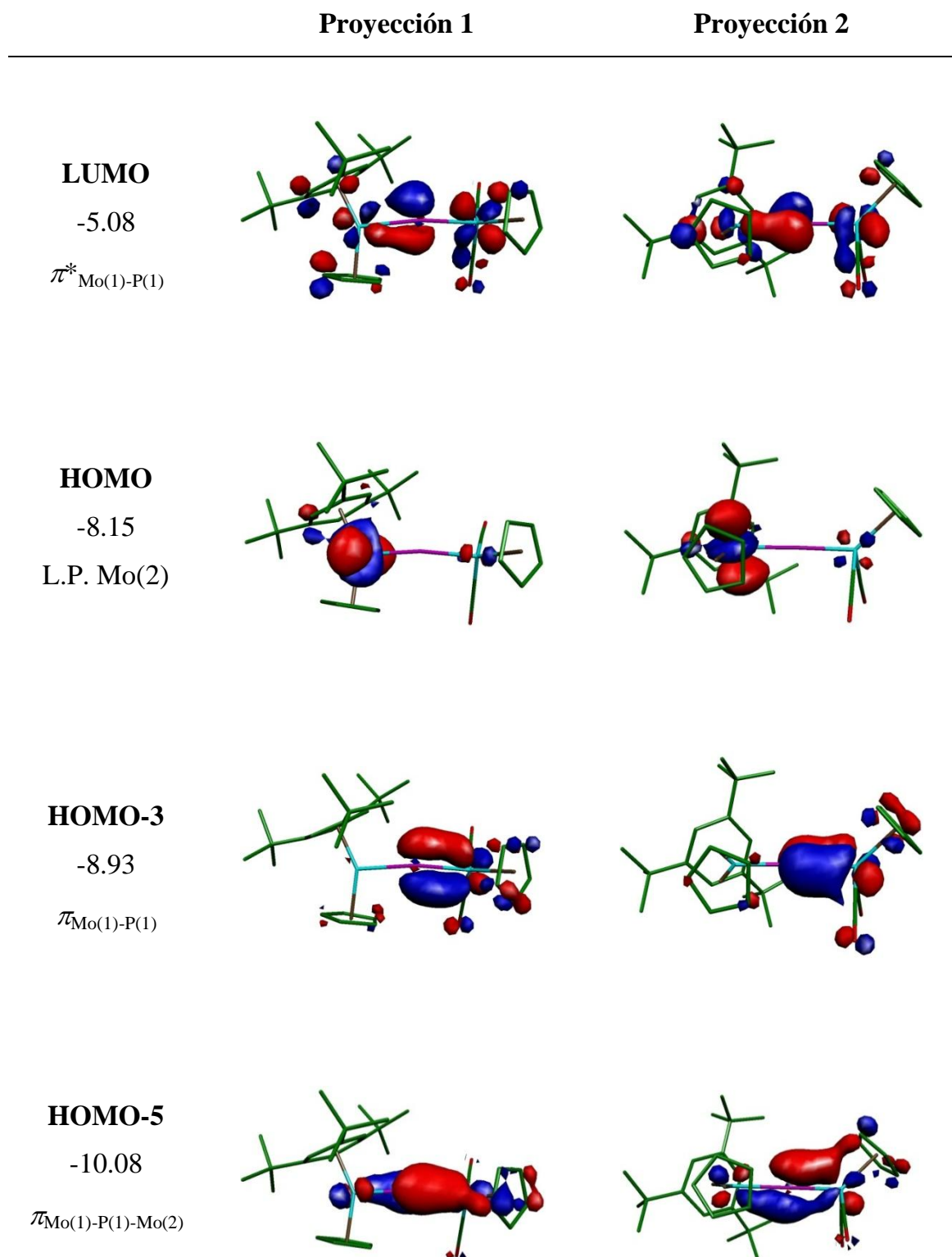


Figura 2.2. Orbitales frontera más significativos del compuesto **3a** y su energía en eV. El átomo metálico de la derecha es Mo(1).

Átomo	Mulliken	NPA
Mo(1)	-0.06	-0.38
Mo(2)	-0.28	-0.05
P(1)	0.12	0.45

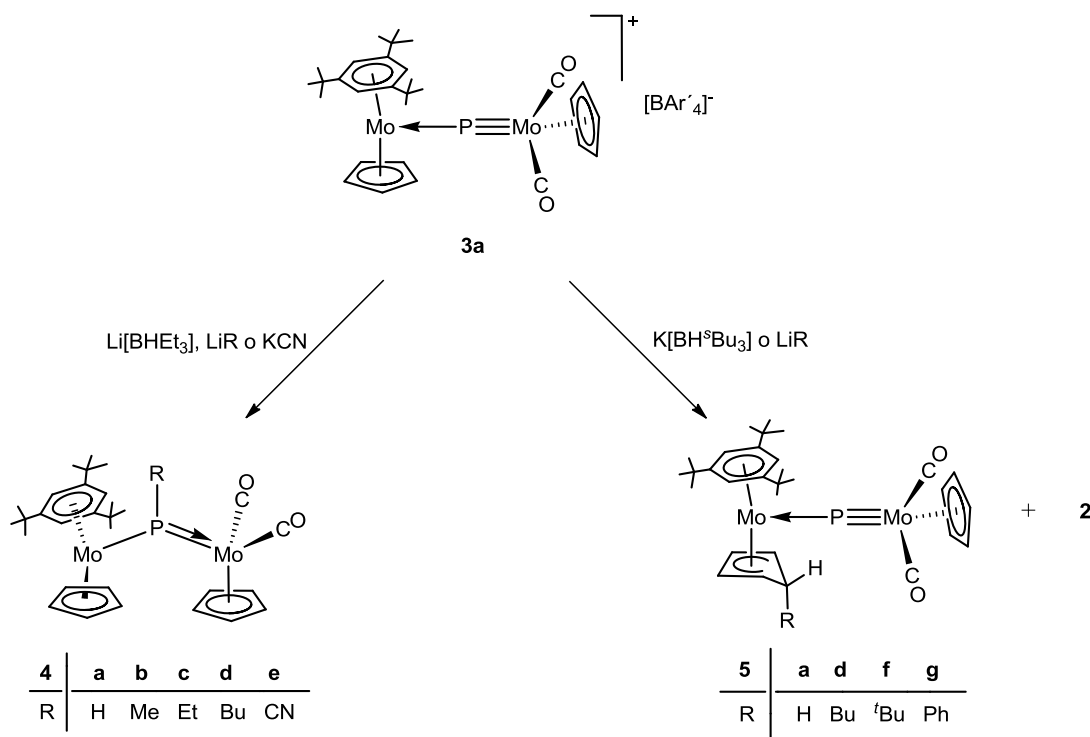
Tabla 2.3. Distribución de cargas Mulliken y NPA en el complejo **3a**.

Las cargas Mulliken y NPA calculadas dan como resultado la localización de mayor carga positiva en el átomo de fósforo. Ello identifica a dicho átomo como la posición más electrofílica de la molécula bajo condiciones de control de carga.

2.1.3. Reactividad del compuesto **3a** frente a fuentes de carbaniones: Síntesis y estudio estructural de los compuestos de tipo **4**, **5** y **6**.

La síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4a**) (Esquema 2.2), es el precedente más inmediato que nos permite investigar la posibilidad de funcionalizar el átomo de fósforo del complejo **3a**. Así, cuando la especie **3a** se trata con $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$ en THF a 213 K se genera instantáneamente el complejo **4a**. Sin embargo, cuando en las mismas condiciones de reacción se emplea una fuente de ión hidruro más impedida estéricamente, como el $\text{K}[\text{BH}^t\text{Bu}_3]$, se obtiene como producto la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-P})(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**5a**). De estos resultados puede asumirse que la regioselectividad de la reacción viene determinada fundamentalmente por factores estéricos, ya que cuando el reactivo empleado es voluminoso el ataque del H^- tiene lugar sobre uno de los átomos de carbono del ligando Cp del fragmento metaloceno, mientras que fuentes de hidruro menos impedidas estéricamente dan lugar a la formación del complejo fosfinideno **4a**. Además, el complejo **5a** es altamente inestable y

evoluciona, al subir la temperatura por encima de 253 K, al complejo **4a**, consecuencia de la migración del hidrógeno *endo* del grupo CH₂ desde el carbono hasta el átomo de fósforo. Tomando como punto de partida estos resultados,^{2f} abordamos el estudio de la reactividad del sustrato **3a** frente a derivados organolíticos y KCN que se discute a continuación.



Esquema 2.2. Reactividad del complejo **3a** frente a fuentes de hidruro y de carbaniones.

Como recoge el Esquema anterior, cuando a la especie **3a** disuelta en THF se le añaden diferentes reactivos, fuentes de carbaniones, como los derivados organolíticos LiR (R = Me, Et, Bu, ^tBu, Ph) o KCN se generan inicialmente dos tipos de productos distintos dependiendo aparentemente del tamaño del nucleófilo entrante. Únicamente en el caso de emplear LiPh, se observa la formación del complejo **2**.

El ataque nucleofílico sobre el átomo de fósforo para generar instantáneamente las especies de tipo **4**, ocurre selectivamente cuando el reactivo

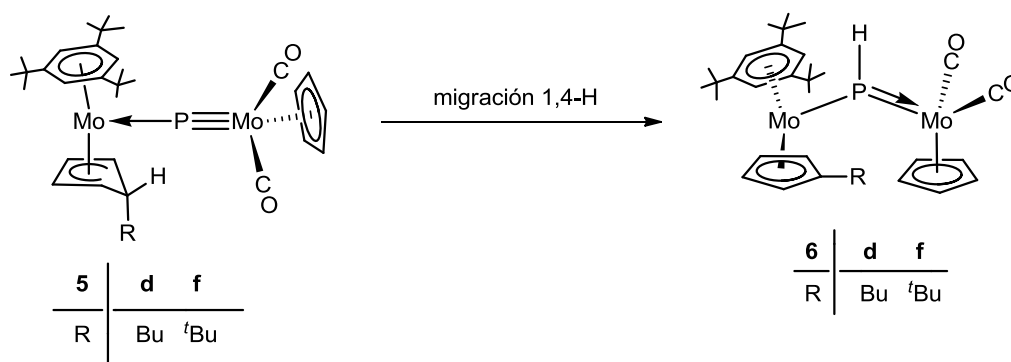
es LiMe, LiEt, o KCN. Con otros derivados organolíticos más voluminosos, como el LiBu o Li^tBu, se forman las especies de tipo **5**, fruto del ataque nucleofílico del carbanión sobre uno de los átomos de carbono del ligando Cp del fragmento metalloceno.

Estos resultados son totalmente coherentes con la naturaleza del LUMO del complejo **3a**, que se ha discutido previamente. Así, cuando empleamos carbaniones poco voluminosos, como el Me⁻, Et⁻, CN⁻, y fácilmente accesibles al átomo de fósforo, se generan los complejos con ligandos fosfinideno de tipo **4**. En el caso de usar LiBu se obtiene una mezcla aproximadamente 40:60 de los complejos **4d:5d**, y cuando empleamos Li^tBu el ataque nucleofílico tiene lugar exclusivamente sobre el ligando Cp, generando el complejo fosfuro **5f**. Este resultado indica claramente la inaccesibilidad del reactivo a la posición del fósforo, lo que pone de manifiesto el control estérico impuesto, tanto por el reactivo como por el sustrato precursor **3a**.

La reacción del complejo **3a** con LiPh conduce mayoritariamente al complejo **2**, cuya génesis puede atribuirse, bien a una reacción de desprotonación del ligando Cp, o bien a una reacción de hidrólisis del producto resultante del ataque del carbanión (Ph⁻) sobre el átomo de fósforo, y que no hemos podido detectar espectroscópicamente. Además, en este caso también se detecta espectroscópicamente la presencia minoritaria del derivado **5g**.

A excepción del derivado **4e** que se hidroliza muy fácilmente para dar el complejo **2**, los complejos de tipo **4** son bastante estables. El mecanismo por el que transcurre dicho proceso se discutirá más adelante y requiere simplemente de la presencia de trazas de H₂O en el medio de reacción.

Por otro lado, los complejos de tipo **5** son altamente inestables y evolucionan a los derivados de tipo **6** (Esquema 2.3), resultado de la migración *endo* al átomo de fósforo, del átomo de hidrógeno unido al carbono *sp*³ del ligando ciclopentadieno. A su vez los productos finales no se han podido aislar ya que evolucionan a mezclas complejas.



Esquema 2.3. Evolución de los complejos de tipo **5** a los derivados de tipo **6**.

En las secciones siguientes se discutirán las estructuras de los derivados **4**, **5** y **6** en base a los datos espectroscópicos en disolución y tomando como referencia la estructura molecular de la especie **4b** en estado sólido.

2.1.3.1. Estudio estructural de los compuestos de tipo **4**.

La reacción del sustrato **3a** con un equivalente de LiMe, conduce selectivamente a la formación del complejo fosfinideno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMe})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4b**). La estructura del complejo **4b** ha sido confirmada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.3 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura y en la Tabla 2.4 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos de la molécula.

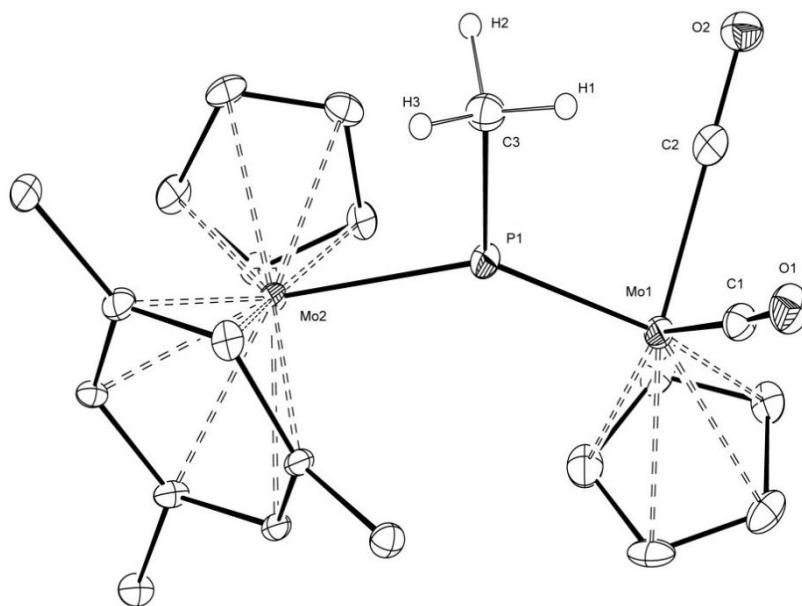


Figura 2.3. Estructura molecular en estado sólido del complejo **4b**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-P(1)	2.2632(13)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	134.08(5)
Mo(2)-P(1)	2.5378(13)	Mo(1)-P(1)-C(3)	118.40(18)
Mo(1)-C(1)	1.941(5)	Mo(2)-P(1)-C(3)	106.47(17)
Mo(1)-C(2)	1.938(5)	C(1)-Mo(1)-C(2)	77.5(2)
P(1)-C(3)	1.856(5)	C(1)-Mo(1)-P(1)	89.84(15)
		C(2)-Mo(1)-P(1)	87.26(15)

Tabla 2.4. Distancias y ángulos más significativos en el complejo **4b**.

Como se puede observar en la figura anterior, la estructura consiste en dos fragmentos metálicos sin interacción Mo-Mo. Uno de ellos es un fragmento ciclopentadienil-dicarbonil-molibdeno, mientras que el otro es un fragmento ciclopentadienil-supermesitil-molibdeno. Ambos se encuentran unidos a un ligando fosfinideno (μ -PMe) en una situación coordinativa plano-trigonal [Σ (°)

alrededor del P = 359°]. En esta disposición el ligando actúa como dador de cuatro electrones y lo hace de modo asimétrico. La aplicación de la regla del N.A.E. (Número Atómico Efectivo),⁷⁷ con un átomo de fósforo unido a dos fragmentos metálicos de 17 y 15 electrones, lleva a formular un enlace sencillo y uno triple respectivamente para la interacción Mo(2)-P(1) y Mo(1)-P(1). Así, la distancia Mo(2)-P(1) de 2.5378(13) Å está en buen acuerdo con la presencia de un enlace de carácter esencialmente sencillo, y su valor es muy similar al encontrado para 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.⁵⁵ Sin embargo, la distancia Mo(1)-P(1) de 2.2632(13) Å es más larga que la esperada para un enlace de orden tres Mo≡P, que oscila entre 2.13-2.20 Å.⁷⁸ Esto sugiere que más bien se trata de un enlace Mo-P con un orden de enlace intermedio entre 2 y 3. Ello es coherente con la estructura electrónica derivada de los cálculos DFT que se discuten más adelante.

En cuanto a la disposición relativa de los dos fragmentos metálicos, destaca la disposición prácticamente *anti* del grupo metilo del ligando fosfinideno con respecto al ligando Cp unido al átomo de Mo(1), de modo que dicho grupo se sitúa en el plano bisectriz del ángulo formado por los ligandos carbonilo. Finalmente, cabe destacar que los anillos Cp y η⁶-HMes* unidos al átomo de Mo(2) se disponen prácticamente ambos a 90° del eje Mo(1)-Cp, lo que minimiza las repulsiones estéricas de los ligandos. Ello contrasta con lo encontrado en el complejo [Mo₂Cp₂(μ-κ¹:κ¹,η⁶-PMes*)(CO)₂] (**1**), donde los ligandos Cp adoptan una disposición relativa totalmente transoide.^{2b}

Los datos espectroscópicos de las especies de tipo **4** en disolución son coherentes con la estructura molecular en estado sólido encontrada para el derivado **4b**. Así, como se puede observar en la Tabla 2.5 y en la Figura 2.4, en la zona de tensión C-O del espectro de I.R. aparecen dos bandas con intensidades

⁷⁷ a) Lukehart, C.M. “*Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*” Brucks/Cole Publishing Company, **1995**, 10. b) Crabtree, R.H. “*The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*”, John Wiley & Sons, New York, 4^a Ed., **2005**.

⁷⁸ Johnson, B.P.; Balázs, G.; Scheer, M. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 232, 1.

relativas adecuadas para un fragmento *cis*-dicarbonílico.⁷⁵ La reducción de la carga del complejo, tras la adición del nucleófilo al sustrato precursor **3a**, desplaza las bandas a frecuencias más bajas. Por otro lado, la posición de dichas bandas no es sensible a la naturaleza del grupo R unido al átomo de fósforo, lo que nos indica que la naturaleza del ligando puente no modifica la densidad electrónica del átomo de molibdeno del fragmento MoCp(CO)₂.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$
4b	1902 (mf), 1823 (f)	579.0
4c	1904 (mf), 1824 (f)	607.2
4d	1904 (mf), 1824 (f)	603.8
4e	1901 (mf), 1826 (f)	652.9

Tabla 2.5. Datos espectroscópicos más significativos de los complejos de tipo **4** disueltos en THF.

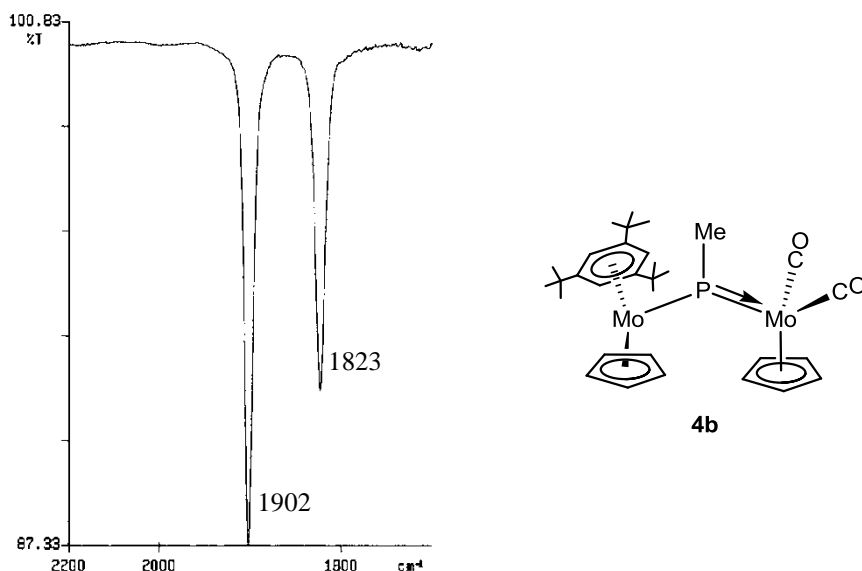


Figura 2.4. Espectro de I.R. en la zona de tensión C-O (THF) del complejo **4b**.

Los espectros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de las especies de tipo **4** muestran una resonancia muy desapantallada, a valores de δ adecuados para un ligando μ -fosfinideno coordinado a dos átomos metálicos en una disposición plano-trigonal.^{4,55}

En los espectros de R.M.N. de ^1H de los derivados **4b** (Figura 2.5) y **4e** aparecen las señales correspondientes a los dos ligandos Cp presentes en cada una de las moléculas, siendo la más apantallada la del ligando del fragmento metaloceno. Por otro lado, el libre giro del ligando HMes* hace equivalentes los hidrógenos del anillo y los protones de los grupos ^tBu . Finalmente, el grupo metilo del ligando fosfinideno en el derivado **4b** aparece a 2.93 ppm como un doblete de $^2J_{\text{HP}} = 13 \text{ Hz}$.

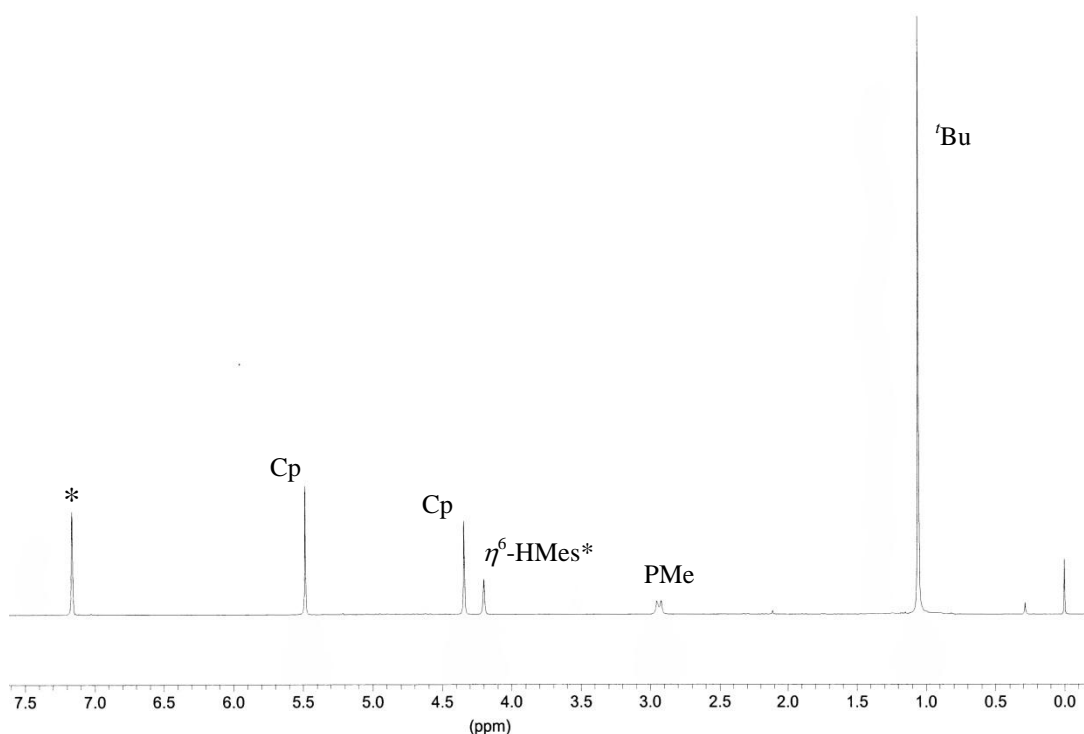


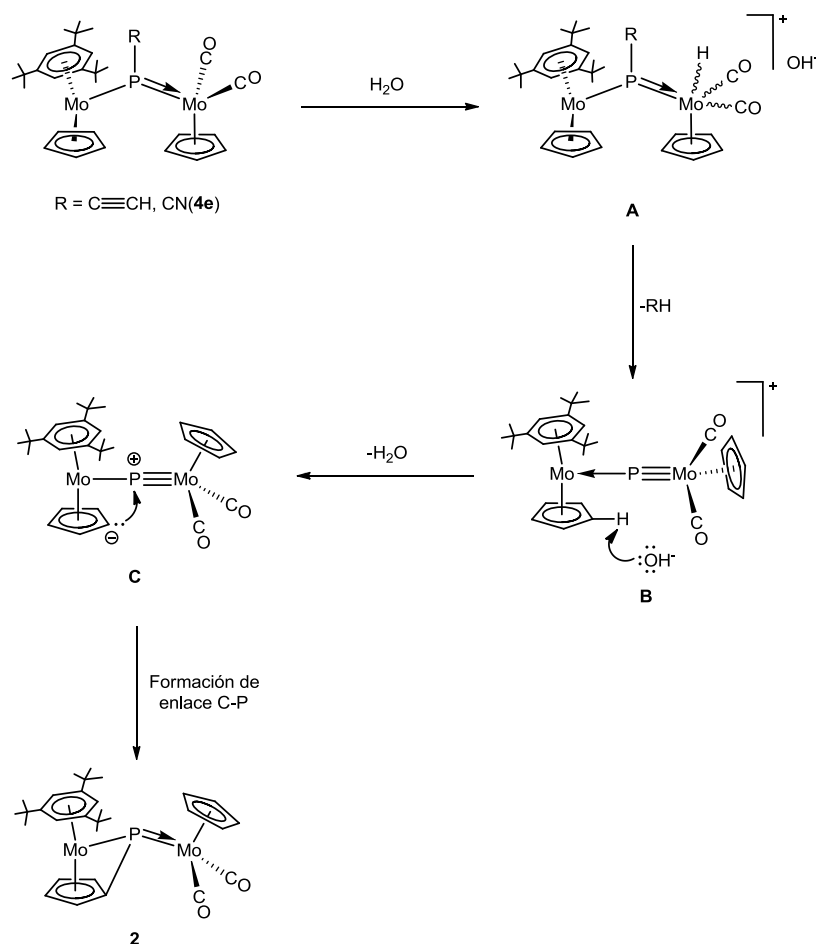
Figura 2.5. Espectro de R.M.N. de ^1H del complejo **4b** en $^*\text{C}_6\text{D}_6$.

Los espectros de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los derivados **4b** y **4e**, confirman la estructura molecular. Así, el ligando Cp del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ exhibe resonancias a 95.1 y 93.4 ppm mientras que el del fragmento metaloceno aparece

a 85.6 y 82.2 ppm respectivamente. Por otro lado, el libre giro del ligando HMes* es responsable de la presencia de sólo cuatro resonancias a 112.9, 67.3, 35.1 y 30.9 ppm para el derivado **4b**, y 112.7, 67.9, 35.6 y 30.8 ppm para el derivado **4e**, respectivamente asignadas a los tres carbonos cuaternarios del anillo, los tres carbonos CH, los tres carbonos cuaternarios de los grupo ^tBu y los metilos de estos grupos. Finalmente, los carbonos de los grupos unidos al átomo de fósforo en los derivados **4b** (R = Me) y **4e** (R = CN) aparecen como dobletes a 47.7 ppm ($J_{CP} = 25$ Hz) y 128.9 ppm ($J_{CP} = 74$ Hz) respectivamente.

2.1.3.1.1. Evolución de los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PC}\equiv\text{CH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ y **4e** al compuesto **2**.

Como se ha comentado previamente, el derivado **4e** es muy sensible a las trazas de humedad presentes en el disolvente y evoluciona cuantitativamente al complejo **2**. Una evolución análoga, e incluso más rápida, la experimenta el complejo alquinilfosfinideno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PC}\equiv\text{CH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$, que se genera por reacción del precursor **3a** con $\text{LiC}\equiv\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$. Los intentos por aislar y caracterizar completamente este derivado han sido fallidos, Sin embargo, tanto el espectro de I.R. con bandas a 1884 (mf) y 1810 (f) cm^{-1} como el de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($\delta_{\text{P}} = 539.5$ ppm) permiten proponer una estructura de tipo **4**. Parece bastante evidente que ambas especies experimentan fácilmente un proceso de hidrólisis para el que se puede proponer el mecanismo siguiente (Esquema 2.4).



Esquema 2.4. Mecanismo propuesto para la transformación de los compuestos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PC}\equiv\text{CH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ y **4e** en el compuesto **2**.

La reacción podría transcurrir a través de intermedios análogos a los identificados en la isomerización del fosfinideno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**1**) en el derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**2**).^{2d} Como se observa en el esquema anterior la molécula de H_2O actúa como ácido de Brønsted transfiriendo un H^+ al átomo de Mo(1) que, como se discute más adelante, es la posición de la molécula donde reside más densidad electrónica, y por tanto susceptible de experimentar ataques electrofílicos. Ello conduciría a la formación del complejo hidruro catiónico **A**, que de forma espontánea podría experimentar una β -eliminación de C_2H_2 o HCN , según el precursor. Esta etapa irreversible generaría el fosfuro complejo catiónico **B**, que

tras la desprotonación promovida por su propio contraión (OH^-), daría lugar a la especie zwitteriónica **C** precursora del producto **2**. De este modo, la molécula de H_2O actuaría de catalizador en la transformación de las especies $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PC}\equiv\text{CH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ y **4e** en el fosfinideno **2**, y no serían necesarias cantidades estequiométricas.

Por otro lado, la elevada sensibilidad al H_2O de estos complejos también podría estar relacionada con la naturaleza del grupo R unido al fósforo. Así, tanto en el caso del alquinil como del cianofosfinideno, existe una conjugación entre el enlace triple $\text{C}\equiv\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}, \text{N}$) y la componente múltiple del enlace $\text{Mo}(1)\text{-P}(1)$, que favorecería la deslocalización electrónica y facilitaría la transposición 1,3 del átomo de H (formalmente como H^+) desde el $\text{Mo}(1)$ hasta el átomo de carbono unido al fósforo, y la eliminación del HR correspondiente.

Un experimento que apoya la propuesta mecanística que recoge el Esquema 2.4, y el papel del H_2O como ácido de Brønsted, es la adición de una pequeña cantidad de KOH a una disolución recién preparada de **4e** en THF. En estas condiciones básicas, el cianofosfinideno es estable durante varios días, y permite que la caracterización espectroscópica sea viable.

2.1.3.2. Estudio estructural de los compuestos de tipo 5 y 6.

Las especies de tipo **5** y **6** son muy inestables lo que ha impedido su completa caracterización. Aun así, hemos llevado a cabo un seguimiento por espectroscopia de I.R. y de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de las reacciones del sustrato **3a** frente a fuentes de carbaniones voluminosos como el LiBu, Li^tBu o LiPh.

La estructura que se propone para los complejos de tipo **5** es la que se muestra en los Esquemas 2.2 y 2.3, y en la Figura 2.6, y es fruto de un ataque *exo* del carbanión sobre uno de los carbonos del ligando Cp del fragmento metalloceno. Si bien es cierto que los ligandos Cp son normalmente inertes frente al ataque nucleofílico, tales procesos están favorecidos con nucleófilos

voluminosos, cuando el precursor es una especie catiónica, o el metal está saturado coordinativamente o tiene gran protección estérica.^{79,80}

Las especies de tipo **5** mantienen el fragmento dicarbonilo del precursor. Al comparar los espectros de I.R. (Tabla 2.6) con los correspondientes de las especies de tipo **4** (Tabla 2.5) se observa que la posición de las bandas es ligeramente más alta, consecuencia de que el ataque nucleofílico en el anillo Cp del Mo(2) no aumenta la densidad electrónica del otro átomo metálico, el Mo(1), en la misma medida que lo hace la coordinación del grupo R al átomo de fósforo.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$
5d	1920 (mf), 1857 (f)	1052.3
5f	1920 (mf), 1857 (f)	
5g	1921 (mf), 1858 (f)	1051.8

Tabla 2.6. Datos de I.R. y de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de las especies de tipo **5** disueltas en THF.

⁷⁹ Davies, S.G.; Hibberd, J.; Simpson, S.J. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 246, C16.

⁸⁰ a) Churchill, M.R., Mason, R. *Proc. Roy. Soc. Ser. A.*, **1964**, 279, 191. b) Adeyemi, O.G.; Liu, L.K. *Inorg. Chim. Acta.* **2009**, 362, 477. c) Bashall, A.; Hopkins, A.D.; Mays, M.J.; McPartlin, M.; Wood, J.A.; Woods, A.D.; Wright, D.S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1825.

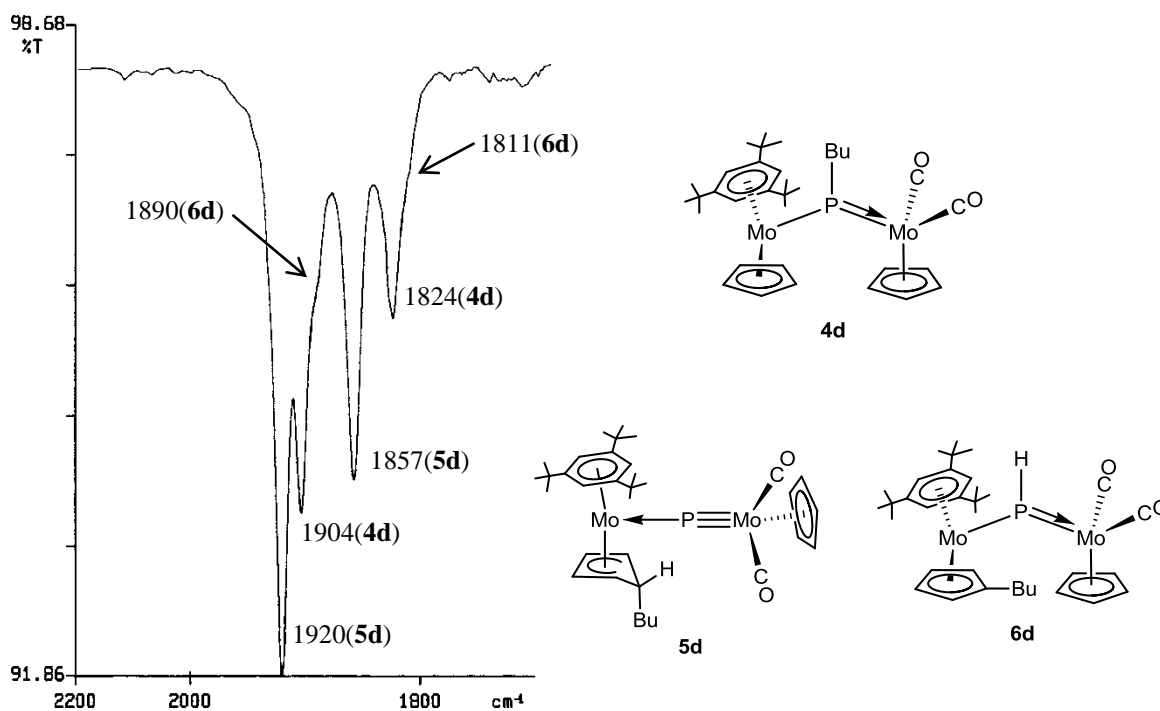


Figura 2.6. Espectro de I.R. en la zona de tensión C-O (THF) de la mezcla de reacción que se genera tras la adición de LiBu sobre el complejo **3a**.

Los espectros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de estas especies en disolución muestran resonancias por encima de 1000 ppm que indiscutiblemente corresponden a un ligando fosfuro lineal. De hecho, este valor de desplazamiento químico es ligeramente superior al correspondiente en la especie catiónica precursora **3a** ($\delta_{\text{p}} = 908.3$ ppm) y análogo al de la especie neutra $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-P})(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ ($\delta_{\text{p}} = 1052.3$ ppm) que se genera cuando el sustrato **3a** experimenta un ataque nucleofílico del ión hidruro en uno de los ligandos Cp.^{2f}

En lo que se refiere a las especies de tipo **6**, éstas se forman rápidamente al agitar a temperatura ambiente disoluciones de los derivados de tipo **5** en THF. El espectro de I.R. de la Figura 2.6 da cuenta de esta evolución, como se puede observar, además de las bandas correspondientes a los isómeros **4d** y **5d** aparecen dos nuevas bandas, cuya intensidad aumenta con el tiempo.

Los datos espectroscópicos de las especies de tipo **6** en disolución son coherentes con la estructura propuesta. El espectro de I.R. está en buen acuerdo con la presencia de un fragmento *cis*-dicarbonilo y las frecuencias son ligeramente más bajas que las correspondientes de los fosfinidenos de tipo **4**.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{P}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$
6d	1890 (mf), 1811 (f)	517.6 [183]
6f	1888 (mf), 1809 (f)	

Tabla 2.7. Datos de I.R. y de R.M.N. de ^{31}P de las especies de tipo **6** en THF.

Como muestra el espectro de la Figura 2.7, además de la resonancia correspondiente al complejo fosfinideno **4d**, se observa un doblete a 517.6 ppm con una constante de acoplamiento de 178 Hz. Este espectro correspondiente a la evolución del compuesto **5d** en el derivado **6d** confirma la presencia en este último de un ligando (μ -PH) plano-trigonal, y de hecho, tanto la posición como el valor de la constante de acoplamiento son análogas a las observadas en el complejo **4a** ($\delta_{\text{P}} = 503$ ppm, $J_{\text{HP}} = 183$ Hz).^{2f,h}

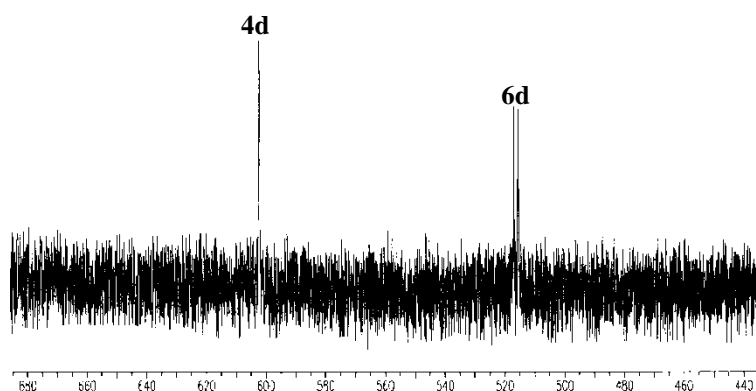


Figura 2.7. Espectro de R.M.N. de ^{31}P de la mezcla de reacción 1 hora después de la adición de LiBu a una disolución del sustrato **3a**.

2.1.4. Estudio teórico de la estructura electrónica de los compuestos **2**, **4a** y **4b**.

La estabilidad de los nuevos complejos fosfinideno **4a** y **4b** facilitó el estudio de reactividad que se discute en los capítulos siguientes. Además, esta Memoria recoge reacciones del derivado **2**, que completan el estudio previo realizado recientemente en nuestro grupo de investigación.⁸¹ Ello redundará en el conocimiento del comportamiento químico de los compuestos dinucleares con ligandos fosfinideno y permitirá establecer las diferencias y analogías derivadas de la propia geometría de las moléculas y del grupo R unido al fósforo.

Sin duda, una gran ayuda para racionalizar tal análisis es el conocimiento de la estructura electrónica de estas moléculas. Para facilitar la comparación con los resultados del cálculo para los sustratos **4a** y **4b**, también se incluyen en este apartado los estudios realizados previamente en nuestro grupo para la especie **2**.^{2d}

La optimización de la geometría de los complejos **2**, **4a** y **4b** condujo a unos parámetros estructurales que están en buen acuerdo con los datos derivados de los estudios difractométricos realizados para los complejos **2** y **4b**. En la Figura 2.8 se recogen los diagramas de orbitales moleculares más representativos de los complejos **2** y **4a** (los orbitales de la especie **4b** son análogos a los de **4a** y se omiten), y en la Tabla 2.8 se resumen las densidades de carga NPA asociadas a los átomos metálicos y al átomo de fósforo.

⁸¹ Amor, I. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, **2009**.

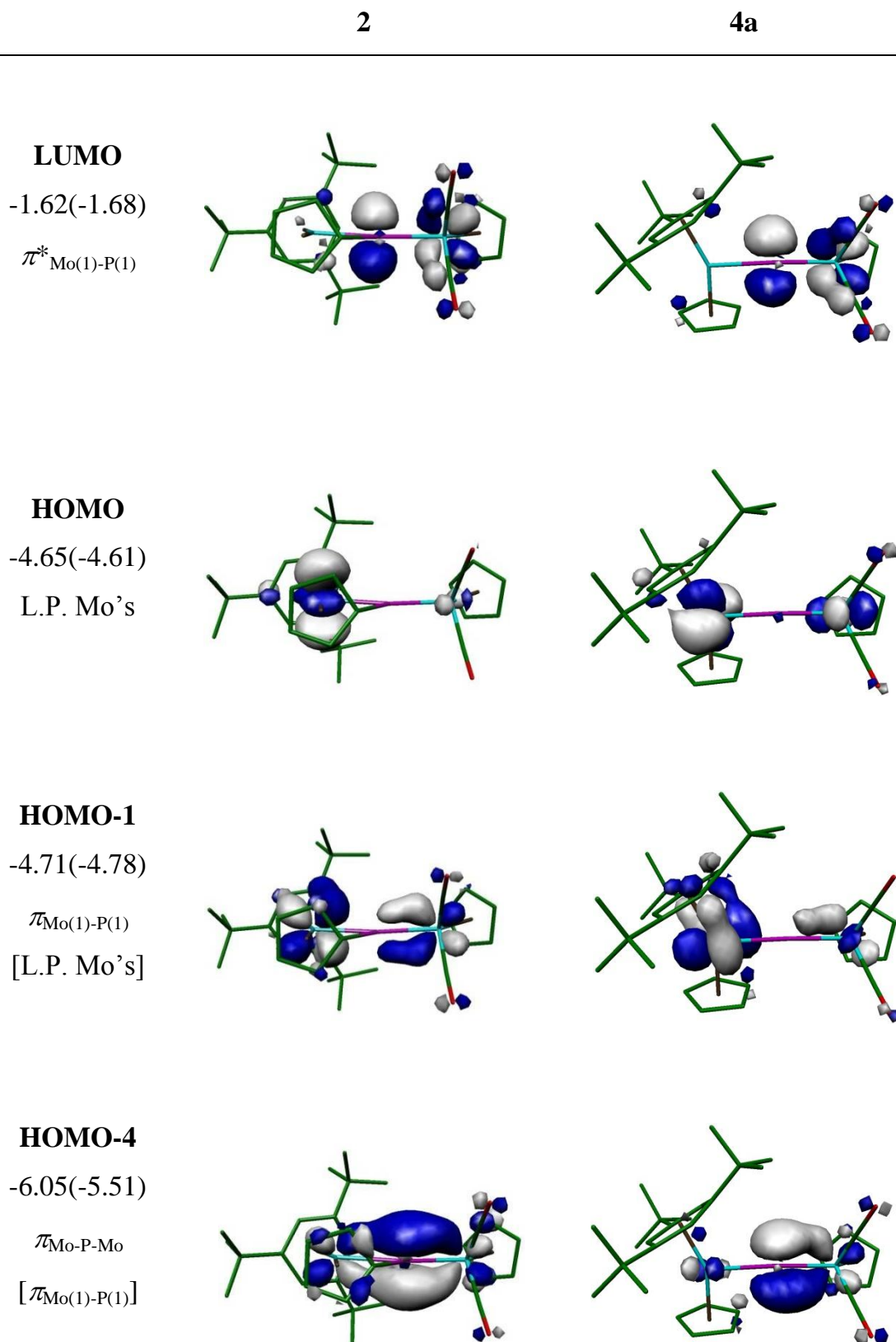


Figura 2.8. Orbitales frontera más significativos de los compuestos **2** y **4a**, y su energía en eV. El átomo metálico de la derecha es Mo(1).

Átomo	Compuesto 2	Compuesto 4a	Compuesto 4b
Mo(1)	-0.41	-0.35	-0.38
Mo(2)	-0.05	0.04	0.04
P(1)	0.63	0.20	0.54

Tabla 2.8. Distribución de cargas NPA en los complejos **2**, **4a** y **4b**.

Como se puede observar en la Figura 2.8, en las especies estudiadas, el HOMO se corresponde con orbitales *d* de los átomos metálicos, mientras que el HOMO-1, en el complejo **2**, es la interacción π enlazante entre el átomo de Mo(1) y el de P(1), con una contribución no enlazante de un orbital *d* del Mo(2); y se corresponde con orbitales no enlazantes de los metales en las especies de tipo **4**.

Por otro lado, el LUMO tiene un claro carácter π^* Mo(1)-P(1), de forma que, en el complejo **2**, el par LUMO/HOMO-1 recuerda a los orbitales frontera de los complejos fosfinideno mononucleares de naturaleza nucleofílica.^{30b} En este derivado, el orbital molecular HOMO-4 es el que mejor describe el enlace entre los átomos Mo(1)-P(1)-Mo(2), y evidencia la importante deslocalización electrónica existente entre ellos.

Por el contrario, en las especies de tipo **4**, la componente π del enlace Mo(1)-P(1) es básicamente el orbital enlazante HOMO-4 y su correspondiente parte antienlazante que constituye el LUMO de la molécula. Previsiblemente, esta localización de la componente π en el enlace Mo(1)-P(1) es una consecuencia derivada de la propia estructura geométrica de estos complejos, en donde la rotación del fragmento metalloceno 90° con respecto al fragmento MoCp(CO)₂ impide el solapamiento con dicho fragmento.

El estudio difractométrico del compuesto **2**, realizado previamente en nuestro grupo de investigación, reveló una distancia Mo(2)-P(1) de 2.403(1) Å, sustancialmente más corta que los valores observados para enlaces sencillos Mo-P, y una distancia Mo(1)-P(1) de 2.252(2) Å más larga que la esperada para un enlace triple Mo≡P típico.⁷⁸ Estos resultados junto con los derivados del análisis DFT sugieren que los enlaces Mo-P pueden describirse utilizando las formas canónicas representadas a continuación (Figura 2.9).

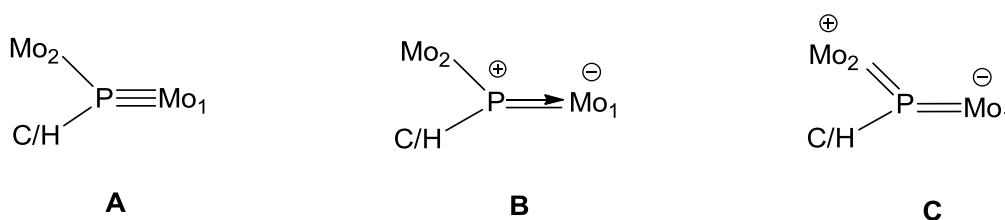


Figura 2.9. Formas canónicas para describir los enlaces Mo-P en los complejos **2**, **4a** y **4b**.

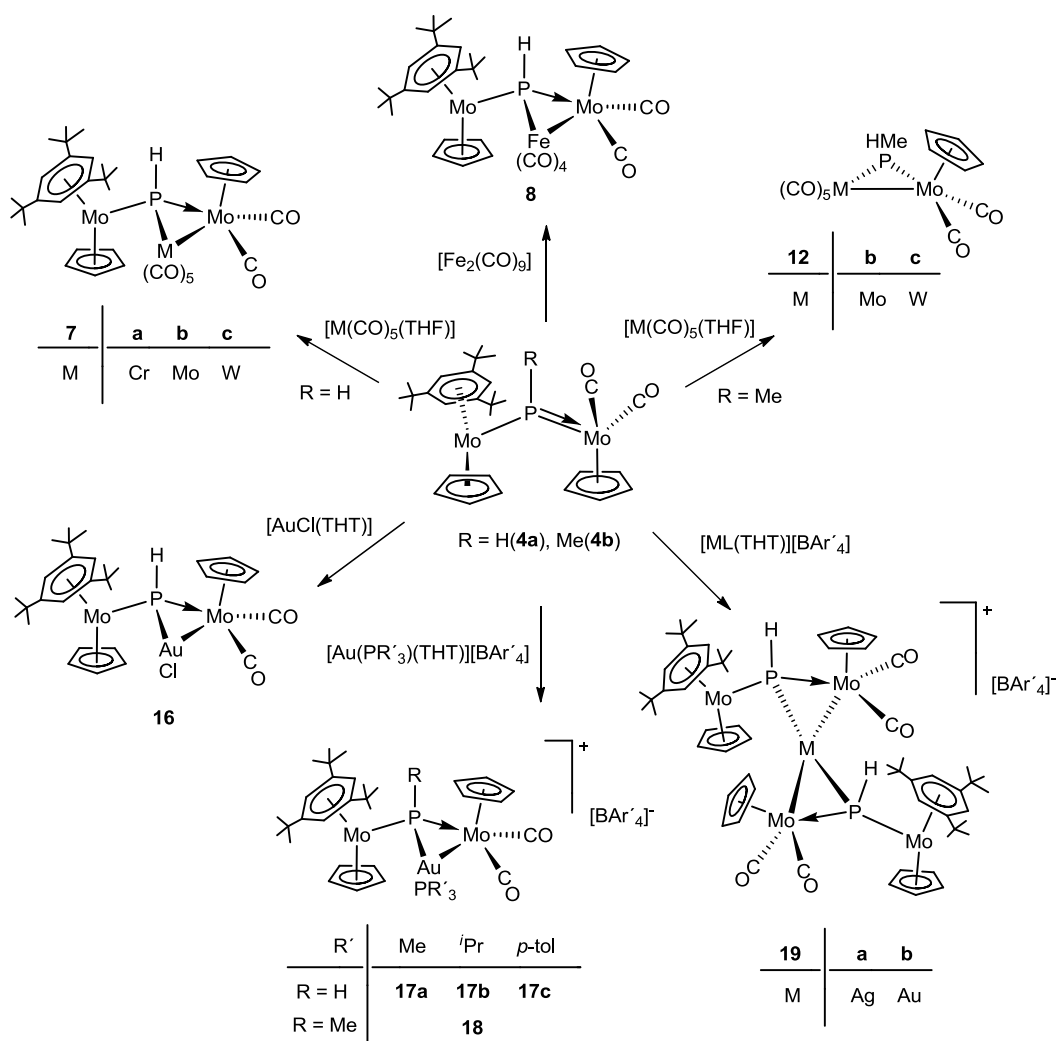
De este modo, podemos concluir que en el complejo **2** son necesarias las formas canónicas **B** y **C** para describir el enlace Mo-P, mientras que la estructura electrónica fundamental de los complejos de tipo **4** puede ser adecuadamente descrita por la forma canónica **B** (Figura 2.9), que implica un enlace de orden entre 2 y 3 para el enlace Mo(1)-P(1), siendo así comparable a la de los complejos con ligandos fosforo terminales de 3 electrones.

Finalmente, el análisis de la distribución de cargas (Tabla 2.8) muestra una acumulación de carga negativa en los átomos metálicos, muy similar en los 3 complejos estudiados. No obstante, la carga residual positiva que presenta el átomo de fósforo es notablemente superior en los derivados **2** y **4b**, previsiblemente como consecuencia de la sustitución del átomo de hidrógeno por el átomo de carbono más electronegativo. El análisis muestra una gran acumulación de carga negativa sobre el átomo de Mo(1) en los 3 complejos. Así, cabe esperar que en aquellas reacciones que transcurran bajo condiciones de control de carga, será el átomo de Mo(1) quien sufra los ataques electrofílicos.

El trabajo experimental desarrollado que se muestra a lo largo de la presente Memoria pone de manifiesto que la reactividad de las especies de tipo **4** está fundamentalmente centrada en el enlace Mo(1)-P(1), observándose en muchos casos un comportamiento análogo al de los complejos mononucleares con ligandos fosfinideno nucleofílicos (comportamiento de tipo carbeno de Schrock).

2.2. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (4a) Y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMe})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (4b) FRENTE A FRAGMENTOS METÁLICOS INSATURADOS DE LOS GRUPOS 6, 8 Y 11.

La síntesis de especies polinucleares está condicionada, en la mayoría de los casos, a la utilización de temperaturas elevadas, baja selectividad y bajos rendimientos de los productos generados. Los complejos fosfinideno sintetizados en la sección anterior son especialmente atractivos como precursores de agregados polimetálicos, ya que la presencia de un enlace múltiple Mo-P facilita la adición de fragmentos metálicos insaturados, lo que permite una síntesis racional de especies de elevada nuclearidad. Así, se llevó a cabo la reacción de los compuestos **4a** y **4b** frente a diferentes fragmentos metálicos insaturados de los grupos 6, 8 y 11, con el fin de acceder a diferentes agregados polinucleares no accesibles por otras vías de síntesis. Tal y como se deduce del esquema siguiente (Esquema 2.5), los agregados tri y pentanucleares generados ponen de manifiesto el carácter dador de estos complejos fosfinideno, comportándose como bases de Lewis frente a especies metálicas insaturadas.



Esquema 2.5. Reactividad de los complejos **4a** y **4b** frente a fragmentos metálicos insaturados de los grupos 6, 8 y 11.

De este modo, se estudiaron las reacciones de las especies **4a** y **4b** con distintos fragmentos carbonílicos insaturados del grupo 6, $[M(CO)_5(THF)]$ ($M = Cr, Mo, W$) y con $[Fe_2(CO)_9]$, generándose especies tri y dimetálicas respectivamente dependiendo de la naturaleza del grupo R unido al fósforo. Así, en los agregados polimetálicos **7a-c** y **8**, el ligando μ_3 -PH mantiene la unidad trimetálica en la que sólo está presente un enlace metal-metal. Sin embargo, cuando la especie precursora es el complejo **4b**, se aíslan las especies dinucleares **12b** y **12c** fruto de una reacción de hidrólisis de los complejos trinucleares esperados.

Los complejos **4a** y **4b** también reaccionan con fragmentos insaturados de plata y oro, tanto neutros como de naturaleza catiónica. Así, la reacción del complejo **4a** con $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ conduce a la formación del agregado trinuclear **16**. Las especies **4a** y **4b** reaccionan con derivados catiónicos de oro, como las especies $[\text{Au}(\text{PR}_3)(\text{THF})][\text{BAr}'_4]$ ($\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Pr}, p\text{-tol}$), generando los agregados trinucleares **17a-c** y **18**. Finalmente cabe destacar la reacción del complejo **4a** con las especies $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{THT})][\text{BAr}'_4]$ y $[\text{Au}(\text{THT})_2][\text{BAr}'_4]$, que nos permite sintetizar los agregados pentanucleares **19a** y **19b** respectivamente, con una estructura de tipo “pajarita” donde dos moléculas del complejo fosfinideno **4a** se unen al átomo de Ag o Au.

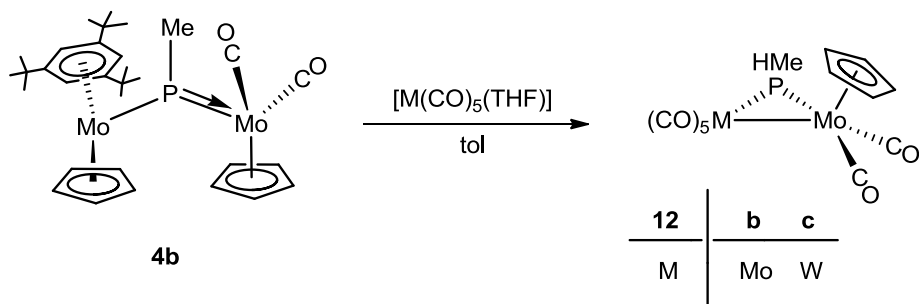
2.2.1. Reacciones de adición de fragmentos de 16 electrones.

El enlace múltiple Mo-P presente en los complejos **4a** y **4b** tiene la suficiente densidad electrónica para actuar como una base de Lewis frente a fragmentos metálicos insaturados del tipo $\text{M}(\text{CO})_n$, tales como $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) y $\text{Fe}(\text{CO})_4$. De este modo, la formación de los compuestos **7a-c** y **8** se asemeja a la síntesis de complejos polinucleares de metales de transición generados mediante la adición de fragmentos insaturados similares al enlace M-C de complejos con ligandos carbeno y carbino.⁸² Sin embargo, exceptuando el estudio reciente, realizado en nuestro grupo de investigación, con el precursor **2**,^{2e,h} sólo existe un precedente descrito en la literatura científica, en el que se describe la síntesis del derivado $[\text{Fe}_2\text{MnCp}^*(\mu_3\text{-PR})(\text{CO})_{10}]$ por reacción del fosfinideno asimétrico $[\text{FeMnCp}^*(\mu\text{-PR})(\text{CO})_6]$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O}$) con $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.⁵⁶

Como recoge el esquema anterior, el complejo **4a** disuelto en tolueno reacciona con las especies $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) para generar los agregados trinucleares $[\text{MMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ [$\text{M} = \text{Cr}(\mathbf{7a}), \text{Mo}(\mathbf{7b}), \text{W}(\mathbf{7c})$]. Sin embargo, la reacción análoga con el derivado **4b** conduce a

⁸² Stone, F.G.A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 89.

los complejos dinucleares $[\text{MMoCp}(\mu\text{-PHMe})(\text{CO})_7]$ $[\text{M} = \text{Mo}(\mathbf{12b}), \text{W}(\mathbf{12c})]$, generados presumiblemente tras la hidrólisis de los productos de reacción inmediatos $[\text{MMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PMe})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), que desafortunadamente no hemos podido identificar (Esquema 2.6).



Esquema 2.6. Reacción del complejo **4b** con $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{THF})]$.

Por otro lado, el complejo **4a** disuelto en una mezcla THF-tolueno reacciona con $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ para generar la especie $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$ (**8**), mientras que el fosfinideno **4b** sólo lo hace a 70°C , para generar productos muy inestables a la manipulación que no han podido ser caracterizados.

Las estructuras en estado sólido de los complejos **7a**, **7c** y **8** han sido determinadas mediante estudios de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.10 se muestran los diagramas ORTEP, y en las Tablas 2.9 y 2.10 se recogen una selección de las distancias y ángulos de enlace.

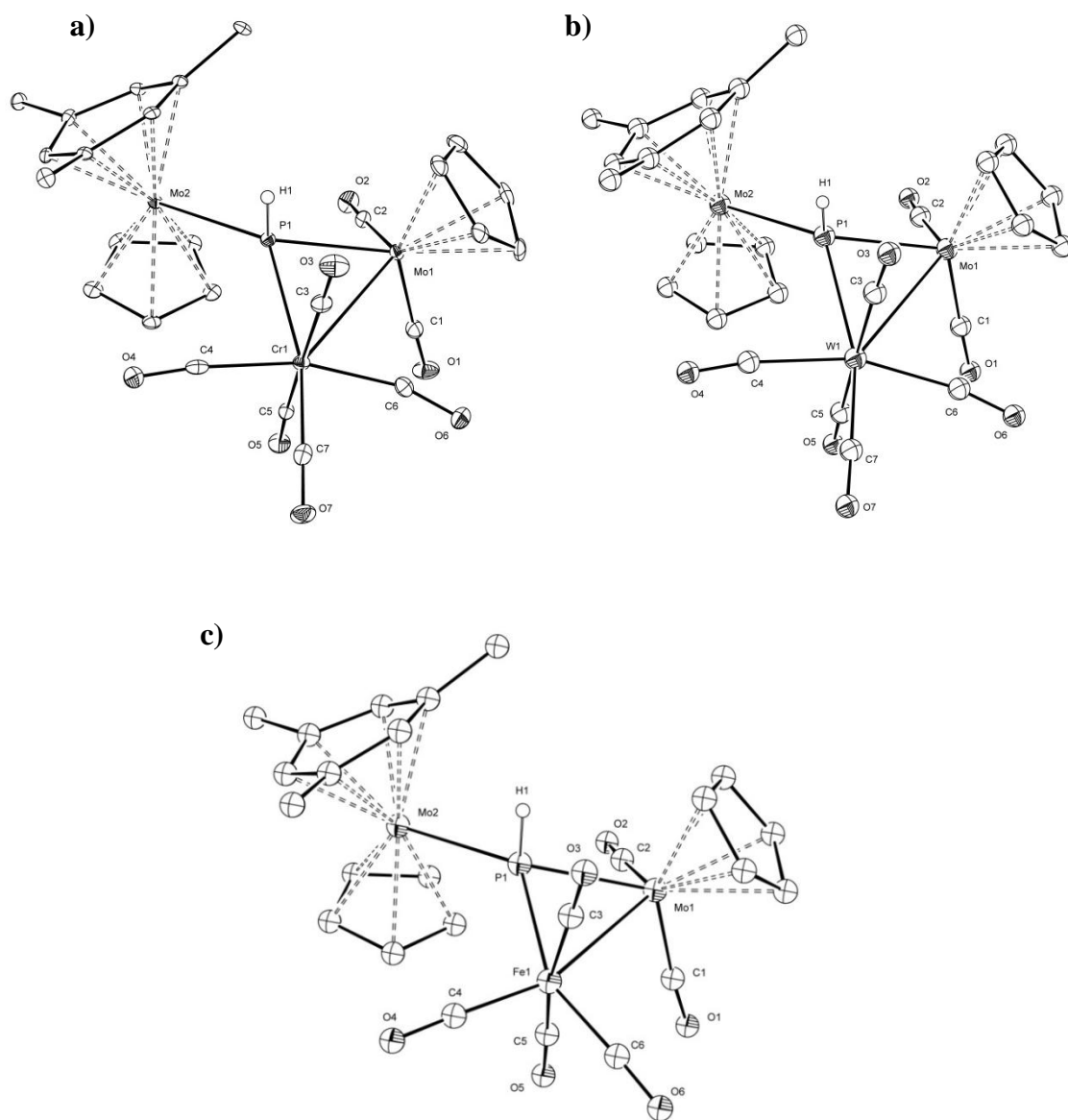


Figura 2.10. Estructuras moleculares en estado sólido de los complejos: a) **7a**, b) **7c** y c) **8**.

Distancias (Å)	7a (M = Cr)	7c (M = W)	8 (M = Fe)
Mo(1)-P(1)	2.4469(11)	2.4457(14)	2.4688(6)
Mo(2)-P(1)	2.6133(11)	2.6074(16)	2.5990(6)
M(1)-P(1)	2.5102(11)	2.6284(14)	2.3458(7)
Mo(1)-M(1)	3.0821(9)	3.1620(5)	2.9216(4)
Mo(1)-C(1)	1.951(4)	1.916(7)	1.948(2)
Mo(1)-C(2)	1.939(4)	1.921(7)	1.936(3)
M(1)-C(3)	1.916(4)	2.062(7)	1.797(3)
M(1)-C(4)	1.884(4)	2.024(6)	1.787(2)
M(1)-C(5)	1.892(4)	2.036(7)	1.800(2)
M(1)-C(6)	1.907(4)	2.044(6)	1.782(3)
M(1)-C(7)	1.855(4)	1.990(6)	
P(1)-H(1)	1.33(3)	1.22(5)	1.31(2)

Tabla 2.9. Distancias más significativas en los complejos **7a**, **7c** y **8**.

Según se puede observar en la Figura 2.10, las estructuras de los complejos **7a**, **7c** y **8** son prácticamente idénticas, y constan de un esqueleto trimetálico abierto formado por dos átomos de Mo y un átomo de Cr, W o Fe respectivamente. El ligando fosfinideno se dispone puente entre los tres centros metálicos actuando como dador de 4 electrones a la unidad trimetálica. La esfera de coordinación de los metales se completa con un ligando HMes* unido al átomo de Mo(2), dos ligandos Cp unidos a los átomos de Mo(1) y Mo(2), que se sitúan en disposición *anti* uno con respecto al otro para minimizar los impedimentos estéricos entre ligandos, dos ligandos carbonilo unidos al átomo de Mo(1), el cual presenta una geometría de coordinación de banqueta de piano de cuatro patas, y 4 ó 5 ligandos CO unidos a los átomos de Fe(1), Cr(1) o W(1).

Estos últimos presentan una coordinación pseudooctaédrica al completar su esfera de coordinación con respectivos enlaces a los átomos de P(1) y Mo(1).

Ángulos (°)	7a (M = Cr)	7c (M = W)	8 (M = Fe)
P(1)-Mo(1)-M(1)	52.48(3)	54.09(3)	50.745(15)
M(1)-Mo(1)-C(1)	87.51(11)	82.40(17)	89.94(6)
C(1)-Mo(1)-C(2)	74.63(16)	77.8(3)	77.13(10)
C(2)-Mo(1)-P(1)	83.13(11)	84.63(18)	83.34(7)
Mo(1)-P(1)-Mo(2)	135.01(4)	134.28(6)	138.96(2)
Mo(1)-P(1)-M(1)	76.88(4)	77.00(4)	74.673(19)
Mo(2)-P(1)-M(1)	130.39(4)	129.08(6)	129.45(2)
H(1)-P(1)-Mo(1)	103.5(14)	104(2)	103.7(10)
H(1)-P(1)-Mo(2)	105.3(14)	109(2)	101.8(11)
H(1)-P(1)-M(1)	99.0(14)	96(2)	102.7(11)
P(1)-M(1)-Mo(1)	50.64(3)	48.91(3)	54.582(15)
Mo(1)-M(1)-C(6)	62.49(12)	66.59(16)	99.28(8)
M(1)-C(6)-O(6)	163.3(3)	169.7(5)	177.3(3)

Tabla 2.10. Ángulos más significativos en los complejos **7a**, **7c** y **8**.

La geometría de coordinación del átomo de fósforo es tetraédrica distorsionada, consecuencia de la presencia en estas moléculas de un fosfadimetralciclo de tres miembros que fuerza un ángulo Mo(1)-P(1)-M(1) muy cerrado, 76.88(4)° en **7a**, 77.00(4)° en **7c** y 74.673(19)° en **8**. Estas especies pueden visualizarse como complejos dinucleares con ligandos puente metalafosfuro del tipo [MMoCp(μ -PRM')(CO)_n] (M = Cr, Mo, W, Fe), (n = 6, 7) donde uno de los grupos unidos al átomo de fósforo es un fragmento metaloceno

de 17 electrones. Las distancias de enlace Mo(2)-P(1) de ~ 2.60 Å son consistentes con la formulación de un enlace sencillo Mo-P,⁷⁴ mientras que las distancias más cortas Mo(1)-P(1) de ~ 2.45 Å se corresponden con las esperadas para un enlace dativo P \rightarrow Mo (ej: 2.45 Å en complejos con ligandos fosfina MoPR₃). De hecho, las distancias interatómicas encontradas dentro del fosfaciclo Mo(1)-P(1)-Fe(1) en el complejo **8** son del orden de las determinadas en el fosfuro [FeMo(μ -PCy₂)(CO)₆]⁸³ ($d_{\text{Mo-Fe}} = 2.93$ Å, $d_{\text{Mo-P}} = 2.41$ Å, $d_{\text{Fe-P}} = 2.28$ Å) y en otras especies similares.⁸⁴ Además, las distancias Mo(1)-P(1) y Fe(1)-P(1) en el complejo **8** son ligeramente superiores a las correspondientes en el derivado trinuclear [FeMo₂Cp{ μ - κ^1 : κ^1 : κ^1 , η^5 -P(C₅H₄)}(η^6 -HMes*)(CO)₆],^{2e,h} sintetizado previamente en nuestro grupo de investigación por reacción del compuesto **2** con [Fe₂(CO)₉]. Por otro lado, las distancias Cr(1)-P(1), W(1)-P(1) y Fe(1)-P(1) de 2.51, 2.63 y 2.35 Å son consistentes con lo esperado para enlaces sencillos.

Finalmente, cabe mencionar que hemos observado que en el derivado de cromo **7a**, el carbonilo ecuatorial C(6)O(6) se encuentra muy próximo al átomo de Mo(1), $d_{\text{Mo(1)...C(6)}} = 2.775(4)$ Å, lo que se traduce en un ángulo Mo(1)-Cr(1)-C(6) bastante cerrado, tan sólo 62.5°, y que el ligando carbonilo se aleje de la linealidad Cr(1)-C(6)-O(6) 163.3°. Esta distorsión no se observa en derivado **7c** debido al mayor radio covalente del átomo de wolframio que sitúa al átomo de C(6) más lejos, a 3.008(7) Å del átomo de Mo(1).

Los datos espectroscópicos de las especies de tipo **7** y **8** en disolución son coherentes con las estructuras encontradas en estado sólido. En la Tabla 2.11 se recoge una selección de los datos más significativos.

⁸³ Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 321.

⁸⁴ a) Lindner, E.; Stängle, M.; Hiller, W.; Fawzi, R. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1421. b) Hsiao, S.M.; Shyu, S.G. *Organometallics* **1998**, *17*, 1151.

Compuesto	^a $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	^b $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$	^b $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$	^b $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}; [J_{\text{CP}}]/\text{Hz}$
7a M = Cr n = 7	2039 (m), 1972 (d), 1949 (mf), 1942 (f), 1927 (f), 1909 (d), 1858 (m)	181.1	$\mu\text{-PH}$: 7.10 [221] Cp : 4.94, 4.47 [5] C_6H_3 : 4.58 [6]	CO: 245.9 [17], 237.0, 227.5
7b M = Mo n = 7	2053 (m), 1971 (m), 1954 (mf), 1947 (f), 1938 (f), 1916 (m), 1853 (m)	176.4	$\mu\text{-PH}$: 7.36 [220] Cp : 4.94, 4.45 [5] C_6H_3 : 4.58 [6]	
7c M = W n = 7	2054 (m), 1969 (m), 1949 (mf), 1944 (f), 1933 (f), 1915 (m), 1853 (m)	135.5 ($J_{\text{PW}} = 85$)	$\mu\text{-PH}$: 7.02 [227] Cp : 4.94, 4.45 [5] C_6H_3 : 4.58 [6]	CO: 244.2 [17], 236.9, 201.9 [10], 196.7 [5]
8 M = Fe n = 6	2045 (f), 1987 (d), 1972 (mf), 1966 (mf), 1916 (f), 1845 (m)	100.3	$\mu\text{-PH}$: 5.61 [220] Cp : 4.96, 4.42 [5] C_6H_3 : 4.63 [6]	^c CO: 243.8 [18], 238.8, 215.5, 210.3 [10]

^ahexano, ^b C_6D_6 , ^c CD_2Cl_2

Tabla 2.11. Selección de datos espectroscópicos de los complejos $[\text{MMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMces}^*)(\text{CO})_n]$.

Los espectros de I.R. de los derivados de tipo **7** disueltos en hexano muestran 7 bandas en la zona de tensión C-O, y 6 bandas para el complejo **8**, acorde con la naturaleza hepta- y hexa-carbonílica de dichas especies. El fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ exhibe 2 bandas a frecuencias bajas, mientras que las 4 o 5 bandas de intensidad más fuerte, que aparecen a frecuencias más altas, corroboran la coordinación de los fragmentos pseudo-octaédricos “ $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ” y “ $\text{M}(\text{CO})_5$ ” ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).⁷⁵

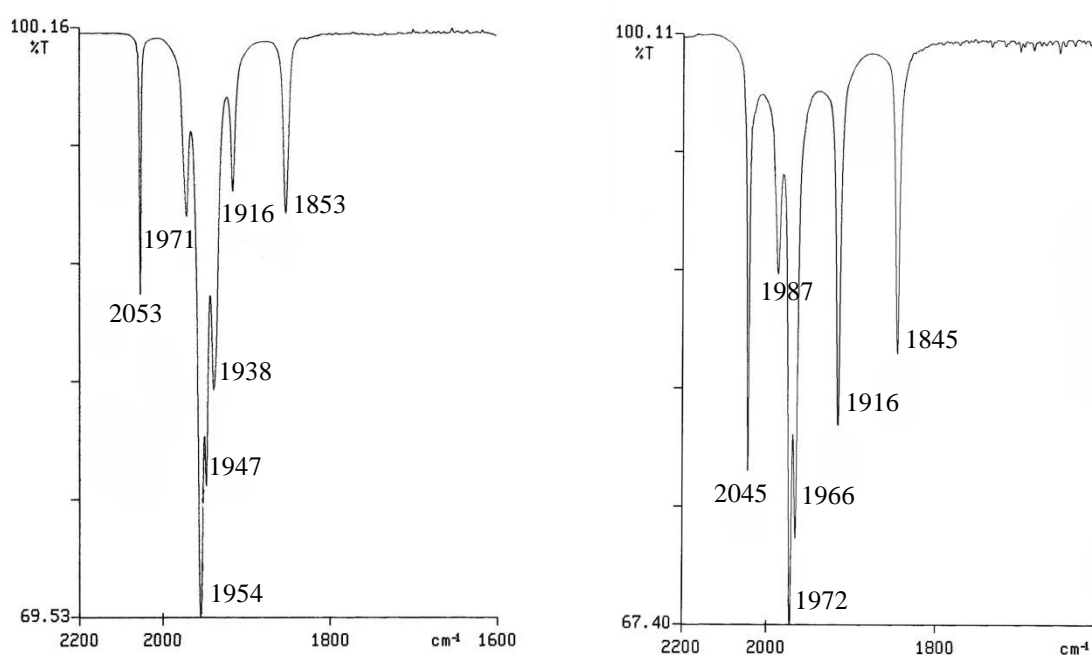


Figura 2.11. Espectros de I.R. en la zona de tensión C-O (hexano) de los complejos **7b** (izquierda) y **8** (derecha).

El cambio producido en el modo de coordinación del ligando fosfinideno ($\mu_2 \rightarrow \mu_3$) en las especies de tipo **7** y **8** con respecto al precursor **4a**, va acompañado de un fuerte apantallamiento de la resonancia del fósforo. Así, ésta aparece entre 300 y 400 ppm más apantallada (Tabla 2.11). Los nuevos desplazamientos químicos son del orden de 100 a 200 ppm más bajos que los

observados para ligandos μ_3 -PR en *clusters* de metales de transición.⁸⁵ Por ejemplo, en el derivado trinuclear $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh})(\text{CO})_7]$ la resonancia del fósforo aparece a 292.4 ppm,⁸⁶ casi 200 ppm a campos más bajos que la del complejo **8**. Este fuerte apantallamiento podría estar relacionado con la ausencia de enlace M-M entre el átomo de Mo(2) y los restantes centros metálicos, lo que permite ángulos M-P-M mucho más abiertos en comparación con los de *clusters* triangulares. Otra razón, que sin duda debe contribuir al apantallamiento de la señal, es la naturaleza del grupo R unido al fósforo. Así, la especie $[\text{FeMo}_2\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$ ($\delta_{\text{P}} = 205.5$ ppm), en la que el ligando μ_3 -PR tiene una disposición coordinativa análoga a la del complejo **8**, presenta una resonancia significativamente más desapantallada. La influencia de estos factores, bien establecidos en complejos con ligandos PR_2 puente, ha sido también, previamente descrita en el caso de algunos complejos polinucleares con ligandos fosfinideno puente.⁸⁵

Por otro lado, en las especies de tipo **7** la resonancia del ligando fosfinideno aparece más apantallada en el sentido $\text{Cr} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{W}$. Es una tendencia experimental que tanto para ligandos puente fosfuro como fosfinideno el desplazamiento químico del fósforo se reduce al pasar de los metales ligeros a los pesados dentro de un mismo grupo, lo que se atribuye al aumento de la contribución diamagnética en el caso de los metales más pesados.⁸⁵

En relación a las constantes de acoplamiento P-H, cabe destacar que tanto las especies de tipo **7** como el complejo **8** muestran valores inusualmente bajos, $J_{\text{HP}} \approx 220$ Hz, tan sólo 40 Hz más altas que las del complejo precursor **4a**. Estos valores son más bajos que los valores típicos de entre 260-340 Hz medidos en compuestos trinucleares isoelectrónicos con ligandos μ_3 -PH.^{87,88,89} Así, tras

⁸⁵ Carty, A.J.; MacLaughlin, S.A.; Nucciarone, D. “³¹P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis”. Ed. by Verkade J.G. and Quin, L.D. VCH, Florida (USA) **1987**, Cap 16.

⁸⁶ Bridgeman, A.J.; Mays, M.J.; Woods, A.D. *Organometallics* **2001**, *20*, 2076.

⁸⁷ Johnson, B.F.G.; Lewis, J.; Norlander, E.; Raithby, P.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 755.

revisar en la literatura científica los datos espectroscópicos de complejos polinucleares con ligandos μ_3 -PH, encontramos que el valor de la J_{HP} es más alto cuando el ligando se dispone puente a tres metales unidos a través de dos enlaces (290-340 Hz),^{73,90} e incluso mayor si los tres metales se unen entre sí formando un triángulo.^{91,92} Cabe recordar que la magnitud de las constantes de acoplamiento $^1J_{HP}$ viene determinada en gran medida por el término de contacto de Fermi, que a su vez está relacionado con la contribución orbital de carácter “s” al enlace P-H,⁹³ lo que nos permite explicar las diferencias entre los valores encontrados como una consecuencia derivada de la distintas geometrías alrededor del átomo de fósforo (Figura 2.12).

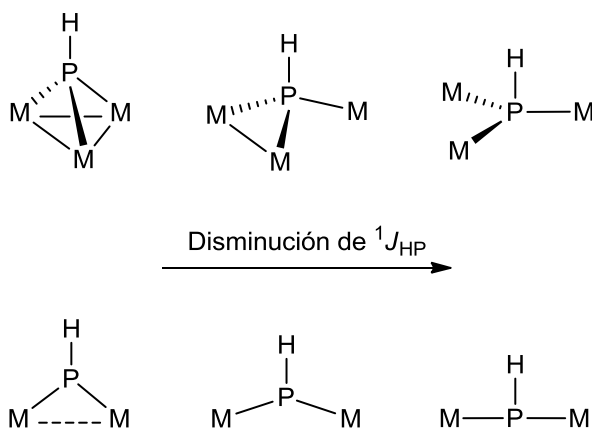


Figura 2.12. Influencia de la geometría de coordinación y de las interacciones M-M en las constantes de acoplamiento $^1J_{HP}$ de especies con ligandos μ_2 y μ_3 -PH.

⁸⁸ Davies, J.E.; Mays, M.J.; Pook, E.J.; Raithby, P.R.; Tompkin, P.K. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1997**, 3283.

⁸⁹ Vogel, U.; Sekar, P.; Ahlrichs, R.; Huniar, U.; Scheer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1518.

⁹⁰ Bautista, M.T.; White, P.S.; Schauer, C.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8963.

⁹¹ Ebsworth, E.A.V.; McIntosh, A.P.; Schröder, M. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, C41.

⁹² Sunick, D.L.; White, P.S.; Schauer, C.K. *Organometallics* **1993**, 12, 245.

⁹³ Jameson, C.J. “ ^{31}P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis”. Ed. by Verkade, J.G. and Quin, L.D. VCH, Florida (USA) **1987**, Cap. 6.

Las distancias cortas M-M encontradas en especies con ligandos μ_3 -PH en una cara triangular fuerzan valores bajos en los ángulos M-P-M y por tanto ángulos M-P-H mucho mayores, en torno a 130° , por lo tanto con una alta contribución de carácter “s” en el orbital que el átomo de fósforo aporta en su interacción con el hidrógeno. En las especies de tipo **7** y **8**, al eliminar dos de las interacciones M-M, el fragmento metálico no enlazado se sitúa lo más lejos posible del enlace M-M restante, minimizando así las repulsiones estéricas. Ello provoca un aumento notable en los ángulos M-P-M y la consiguiente reducción de los ángulos M-P-H. En un caso extremo, si eliminamos todas las interacciones intermetálicas podríamos llegar a una situación de pirámide trigonal, cuya base estaría formada por los 3 átomos metálicos y el átomo de fósforo, situándose el hidrógeno en la posición apical (Figura 2.12). En dicha disposición límite, el enlace P-H estaría constituido por un orbital “p” puro del átomo de fósforo y la constante de acoplamiento $^1J_{HP}$ alcanzaría su valor mínimo. En los derivados de tipo **7** y **8**, la presencia de un fragmento metaloceno voluminoso, que no se une al resto de metales, permite ángulos M-P-H próximos al ángulo recto (95° - 105°), lo que evidencia una distorsión desde la geometría tetraédrica hacia la de pirámide trigonal, que explica los valores anormalmente bajos encontrados para las constantes de acoplamiento $^1J_{HP}$ en estos sustratos. El valor de la constante de acoplamiento P-H puede ser usada, por tanto, como una herramienta para predecir distorsiones en la geometría de complejos polinucleares con ligandos μ_3 -PH.

A primera vista, y teniendo en cuenta las consideraciones que acabamos de comentar, cabría esperar que las constantes de acoplamiento $^1J_{HP}$ fuesen mayores en especies en las que el ligando PH se coordina a dos centros metálicos con el átomo de fósforo en una hibridación sp^2 , que en aquellas en las que el ligando adopta una disposición μ_3 -PH con una geometría tetraédrica (sp^3). De hecho, esta es la tendencia que encontramos para constantes de acoplamiento C-H en moléculas orgánicas. Sin embargo, la constante de acoplamiento $^1J_{HP}$ en el complejo precursor **4a** es de tan sólo 183 Hz. Al analizar los parámetros de

enlace derivados del estudio DFT (Sección 2.1.4), se observa que debido al gran tamaño del fragmento metaloceno junto con el reducido tamaño del átomo de hidrógeno, los ángulos Mo-P-Mo y Mo-P-H se desvían bastante de los 120° ideales y la estructura se distorsiona hacia una geometría en forma de T (Figura 2.12) en la que el enlace P-H estaría formado por un orbital “*p*” puro del átomo de fósforo, lo que provoca una reducción notable del valor de la constante de acoplamiento $^1J_{HP}$. De hecho, los ángulos M-P-H estimados de la geometría calculada para el complejo **4a** (102.5° y 116.9°), son comparables a los medidos en las especies de tipo **7** y **8**, lo que justifica, en parte, el valor anormalmente bajo que también presenta la $^1J_{HP}$ en el sustrato precursor.

Los espectros de R.M.N. de 1H de los complejos de tipo **7** y **8** son coherentes con las estructuras encontradas en los cristales de estos derivados. La resonancia del hidrógeno del ligando μ_3 -PH aparece a campos bajos, en torno a 7 ppm en el caso de los derivados de tipo **7**, y ligeramente más apantallada en el derivado **8** ($\delta_H = 5.61$ ppm). La resonancia del ligando Cp del fragmento MoCp(CO)₂ no se ve afectada por el fragmento M(CO)_n contiguo, apareciendo a 4.94 ppm en todos los derivados de tipo **7** y prácticamente al mismo desplazamiento químico en el complejo **8** ($\delta_H = 4.96$ ppm). Por otro lado, la unión del fragmento metaloceno al átomo de fósforo es indiscutible dada la presencia de dos dobletes de 5 y 6 Hz, respectivamente asignados al ligando Cp y a los 3 hidrógenos aromáticos del anillo HMes*. La equivalencia de los grupos t Bu en este último confirma el libre giro de este ligando en disolución.

Los espectros de R.M.N. de $^{13}C\{^1H\}$ de las especies de tipo **7** y **8** están en buen acuerdo con todo lo comentado anteriormente. Los ligandos CO del fragmento dicarbonilo aparecen como un doblete de entre 17 y 18 Hz y un singulete. Como es habitual en fragmentos *cis*-dicarbonilos con geometría de banqueta de piano de cuatro patas, la señal acoplada es la correspondiente al ligando CO en disposición *cis* con respecto al átomo de fósforo, mientras que el

CO en *trans* no muestra acoplamiento.^{93,94} Por otro lado, en las especies de tipo **7**, los ligandos CO del fragmento $M(\text{CO})_5$ exhiben resonancias mucho más débiles en comparación con las del fragmento dicarbonílico, debido a la peor relajación longitudinal. De hecho, en lugar de las 5 resonancias esperadas en ausencia de efectos dinámicos para este fragmento, en el derivado **7a** únicamente se observa una señal intensa. Afortunadamente, en el registro del derivado **7c**, aparecen dos dobletes a 201.9 [10] y 196.7 [5] ppm con una intensidad relativa 4:1 respectivamente, asignables a las posiciones ecuatoriales y axial respectivamente. Todo ello, parece indicar que la única resonancia observada en el derivado **7a** para el fragmento $\text{Cr}(\text{CO})_5$ corresponde al promedio de los 4 CO ecuatoriales, y la resonancia del CO axial se pierde en la línea base del espectro, debido a su menor intensidad. En el sustrato **8** el fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$ muestra dos resonancias a 215.5 y 210.3 [10] ppm con una intensidad relativa 1:3 acorde con la presencia de uno y tres ligandos CO en disposición *trans* y *cis* respectivamente al átomo de fósforo. El hecho de observar más de una resonancia para el fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$ descarta la interconversión entre las posiciones de los CO axiales y ecuatoriales, un proceso muy común en las moléculas con geometría de bipirámide trigonal.⁹⁵ El resto de resonancias del espectro son coherentes con la existencia en estas moléculas de dos ligandos Cp y un ligando HMe* con libre giro.

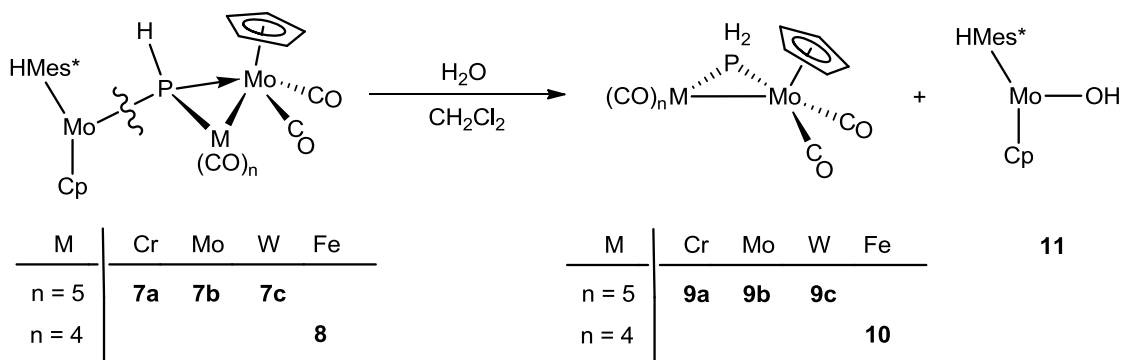
2.2.2. Reacción de hidrólisis de los derivados **7** y **8**: Síntesis de especies dimetálicas con el ligando fosfuro $\mu\text{-PH}_2$.

Las especies **7** y **8** son muy sensibles a la manipulación y experimentan una degradación progresiva. Diferentes experimentos revelan que dicha evolución es consecuencia de un proceso paulatino de hidrólisis. Así, el experimento con CH_2Cl_2 humedecido conduce rápidamente a la transformación

⁹⁴ Wrackmeyer, B.; Alt, H.G.; Maisel, H.E. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 125.

⁹⁵ Banide, E.V.; Grealis, J.P.; Müller-Bunz, H.; Ortin, Y.; Casey, M.; Mendicute-Fierro, C.; Lagunas, M.C.; McGlinchey, M.J. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1759.

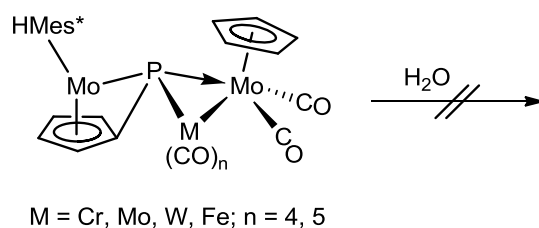
selectiva de los complejos en los derivados dinucleares $[\text{MMoCp}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_7]$ $[\text{M} = \text{Cr}(\mathbf{9a}), \text{M} = \text{Mo}(\mathbf{9b}), \text{M} = \text{W}(\mathbf{9c})]$ y $[\text{FeMoCp}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_6]$ ($\mathbf{10}$) (Esquema 2.7).



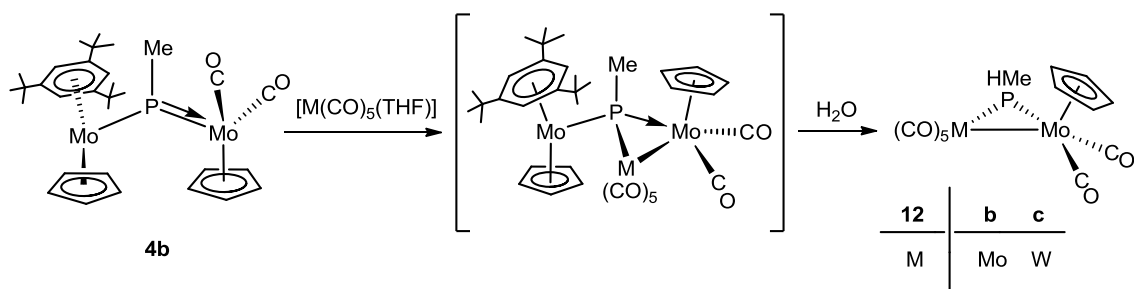
Esquema 2.7. Reacción de hidrólisis de las especies de tipo **7** y **8**.

La formación de los complejos de tipo **9** y **10** requiere la ruptura del enlace que conecta el átomo de fósforo con el fragmento metaloceno, lo que debería originar simultáneamente el hidroxocomplejo $[\text{Mo}(\text{OH})\text{Cp}(\eta^6\text{-HMes}^*)]$ (**11**). Desafortunadamente, la inestabilidad de la especie **11** ha impedido una caracterización estructural inequívoca, por lo que la propuesta que se hace de su estructura se apoya únicamente en los espectros de R.M.N. de ^1H del residuo insoluble en hexano que se obtiene tras la separación de los complejos fosfuro **9** y **10**. La discusión estructural del hidroxoderivado se realiza en la sección 2.2.3.

De forma paralela y a modo comparativo hemos llevado a cabo un estudio de la reacción de hidrólisis de los derivados fosfinideno trinucleares $[\text{MMo}_2\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) y $[\text{FeMo}_2\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$,^{2h} sintetizados previamente en nuestro grupo de investigación,⁸¹ y que presentan una disposición metálica análoga a las de los complejos **7** y **8**. Estas especies, son estables al H_2O , y no se hidrolizan en condiciones similares a las empleadas para las especies **7** y **8** (Esquema 2.8).

**Esquema 2.8.**

Como comentamos al inicio de esta sección, el derivado fosfinideno **4b** también reacciona con las especies $[M(CO)_5(THF)]$ ($M = Mo, W$). Sin embargo, los productos de reacción que se aíslan son las especies $[MMoCp(\mu-PHMe)(CO)_7]$ [$M = Mo$ (**12b**) y W (**12c**)]. Considerando la formación de los fosfuros de tipo **9** y **10**, se puede proponer un proceso análogo para los derivados de tipo **12** (Esquema 2.9). Así, podrían ser el resultado de una rápida reacción de hidrólisis de los complejos trinucleares $[MMo_2Cp_2(\mu_3-PMe)(\eta^6-HMes^*)(CO)_7]$ ($M = Mo, W$), que no se detectan y previsiblemente se forman en el primer paso de la reacción.

**Esquema 2.9.** Formación e hidrólisis de los complejos trinucleares

Estos resultados nos permiten establecer un orden relativo de estabilidad frente a la hidrólisis de las especies trimetálicas con ligandos μ_3 -PR con un sólo enlace M-M. Así, cuando el ligando es $\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5-P(C_5H_4)\}$, los derivados son estables a la presencia de trazas de H_2O , sin embargo, si el grupo R no

presenta una coordinación adicional, la reacción de hidrólisis parece estar favorecida al aumentar la capacidad dadora de dicho grupo. De modo que la sensibilidad al H₂O aumenta en el sentido $\mu_3\text{-PH} < \mu_3\text{-PMe}$.

2.2.2.1. Estudio estructural de las especies de tipo **9**, **10** y **12**.

La analogía estructural entre las especies de tipo **9a-c**, **10** y **12b-c**, facilita la discusión conjunta de sus datos espectroscópicos. La estructura propuesta para todas estas especies se apoya en los datos espectroscópicos de los complejos fosfuro [Mo₂Cp(μ -PCy₂)(CO)₇]⁹⁶ y [FeMoCp(μ -PCy₂)(CO)₆]⁸³ sintetizados previamente en nuestro grupo de investigación y para los que se determinó su estructura molecular en estado sólido mediante difracción de rayos X en monocristal.

Así, los espectros de I.R. (Tabla 2.12 y Figura 2.13) de las especies de tipo **9** y **12** exhiben bandas de tensión C-O con un patrón característico de un sistema heptacarbonílico similar al del complejo dicitclohexilo de molibdeno. Mientras que la especie **10** (Figura 2.13), al igual que el derivado dicitclohexilo de hierro, muestra en hexano las 6 bandas que se esperan para la combinación en la misma molécula de un fragmento *cis*-dicarbonilo y otro tetracarbonilo.⁷⁵ La posición de estas bandas, en relación a las de los precursores, se desplaza a frecuencias más altas. Ello, pone de manifiesto el menor carácter dador del hidrógeno con respecto al fragmento metaloceno. Por otro lado, las bandas de los derivados **12b** y **12c** aparecen a frecuencias más bajas que las de sus especies isoestructurales **9b** y **9c**, como consecuencia de la mayor basicidad del ligando fosfuro cuando el sustituyente es un “Me” en lugar del hidrogeno.

⁹⁶ Álvarez, M.A.; García, M.E.; Martínez, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2009**, 28, 6293.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$
9a	2064 (m), 1996 (d), 1986 (m), 1972 (mf), 1955 (f), 1923 (m) 1902 (d)
9b	2077 (m), 2008 (m), 1990 (f), 1960 (mf), 1948 (f), 1940 (m), 1898 (m)
9c	2077 (m), 2001 (m), 1983 (f), 1969 (mf), 1954 (f), 1941 (m), 1898 (m)
10	2076 (f), 2022 (m), 2000 (f, h), 1996 (mf), 1950 (f), 1888 (f)
12b	2073 (m), 1998 (d), 1986 (f), 1960 (mf), 1958 (f), 1942 (m), 1890 (m)
12c	2073 (m), 1992 (d), 1979 (f), 1966 (mf), 1953 (f), 1940 (m), 1890 (m)

Tabla 2.12. Datos de I.R. (hexano) de los complejos de tipo **9**, **10** y **12**.

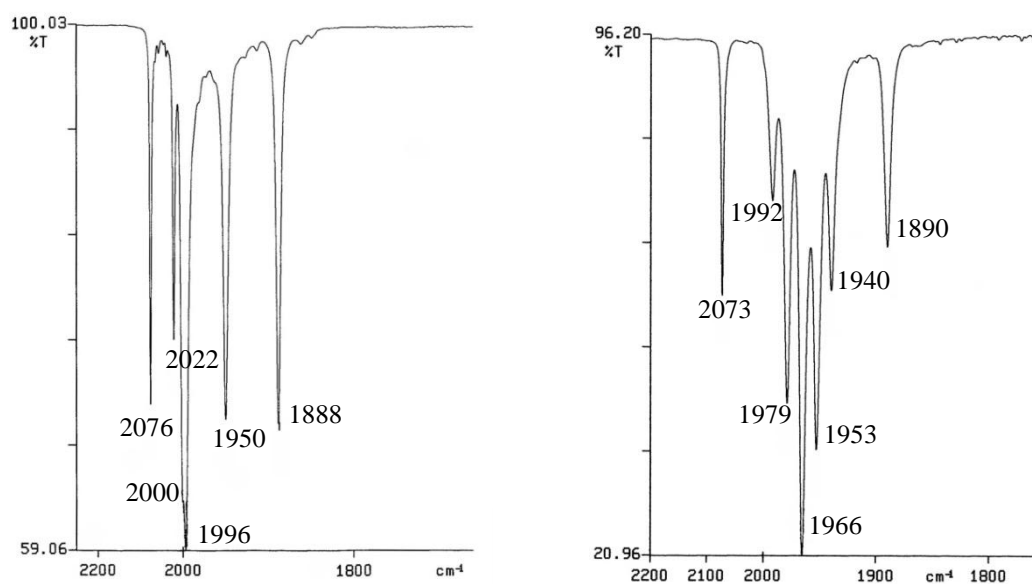


Figura 2.13. Espectros de I.R. en la zona de tensión C-O (hexano) de los complejos **10** (izquierda) y **12c** (derecha).

La transformación del ligando μ_3 -PR en un ligando fosfuro se deduce fácilmente de los espectros de R.M.N. de ^{31}P . Así, los complejos de tipo **9** y **10** exhiben resonancias entre 0 y 60 ppm con constantes de acoplamiento, $^1J_{\text{HP}}$, entre 350 y 390 Hz (Tabla 2.13), que son consistentes con la presencia de un enlace directo P-H.⁹⁷ Por ejemplo, la señal del ligando (μ -PH₂) en el espectro de R.M.N. de ^{31}P del complejo **10** aparece como un triplete a 2.2 ppm ($^1J_{\text{HP}} = 360$ Hz), un desplazamiento químico prácticamente idéntico al observado en el complejo [FeMn(μ -PH₂)(CO)₈] ($\delta_{\text{P}} = 2.9$ ppm; $^1J_{\text{HP}} = 364$ Hz).⁹⁸ Al comparar los desplazamientos químicos de estas especies con las de sus precursores, las especies de tipo **7** y **8**, se observa que las señales aparecen aproximadamente 120 ppm a campos más altos, como era de esperar tras la sustitución del fragmento metaloceno por el átomo de hidrógeno. Además, en las especies de tipo **9** la resonancia correspondiente se observa a campos más altos al bajar en el grupo, de forma análoga a lo que ocurre en las especies de tipo **7**.⁸⁵ El fuerte incremento observado en los valores $^1J_{\text{HP}}$ responde, previsiblemente, a una disposición más tetraédrica del átomo de fósforo en estas especies, aumentando de ese modo el carácter “s” del orbital involucrado en el enlace P-H.

Los espectros de R.M.N. de ^1H de las especies de tipo **9** (Tabla 2.13) son coherentes con la estructura propuesta. El ligando Cp exhibe resonancias a aproximadamente 4.5 ppm, mientras que los hidrógenos no equivalentes unidos al fósforo aparecen como dobles dobletes en torno a 5 ppm (Tabla 2.13). No ocurre lo mismo en el derivado de hierro **10**, que muestra un único doblete para estos hidrógenos, lo que revela un rápido proceso dinámico que los hace equivalentes y que requiere la rotación del fragmento MoCp(CO)₂. Un proceso dinámico similar ocurre en los complejos del tipo [Mo₂Cp₂(μ -H)(μ -PRR')(CO)₄], y ha sido estudiado en nuestro grupo de investigación y por Mays y col.^{99,100}

⁹⁷ Kühl, O. “*Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*”, Springer: Berlin, **2008**.

⁹⁸ Colson, A.C.; Whitmire, K.H. *Organometallics* **2010**, *29*, 4611.

⁹⁹ García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Rueda, M.T.; Sáez, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5515.

En relación con lo anterior, el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. del compuesto **10**, registrado a temperatura ambiente, exhibe una única resonancia promediada como un doblete a 238.1 ppm ($J_{\text{CP}} = 11$ Hz) para los dos ligandos CO del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$. Además, el espectro exhibe una resonancia ancha para los 4 ligandos CO del fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Esto parece indicar que en el proceso dinámico tiene lugar, además, un intercambio entre las posición de los ligandos CO del fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$.⁹⁵ El hecho de que las especies heptacarbonílicas de tipo **9** se comporten como moléculas rígidas, puede explicarse, razonablemente, teniendo en cuenta el mayor impedimento estérico del fragmento $\text{M}(\text{CO})_5$ con respecto al fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$, que haría mucho más difícil el proceso.

¹⁰⁰ a) Henrick, K.; McPartlin, M.; Horton, A.D.; Mays, M.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 10883. b) Woodward, S.; Curtis, M.D. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, 319.

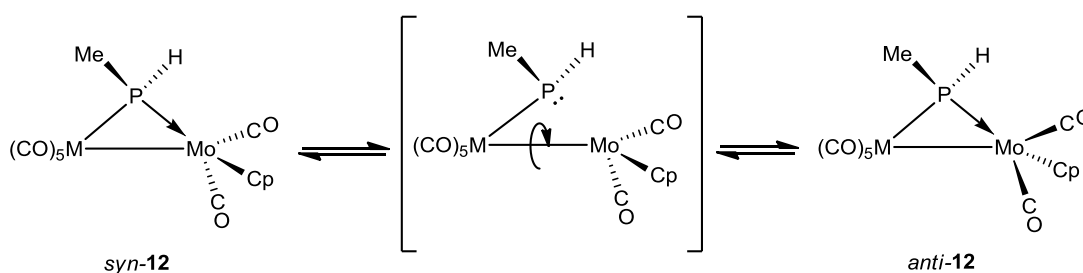
Compuesto	δ_P /ppm	δ_H /ppm; [J_{HP}](J_{HH})/Hz
9a	56.4	μ -PH ₂ : 5.12 [349](7), 4.85 [379](7) Cp: 4.53
9b	35.8	μ -PH ₂ : 5.32 [349](7), 4.97 [379](7) Cp: 4.57
9c	14.0 ($J_{PW} = 138$)	μ -PH ₂ : 5.36 [358](7), 4.97 [390](7) Cp: 4.57
10	2.2	μ -PH ₂ : 3.98 [360] Cp: 4.56
12b	<i>anti</i> : 109.9 <i>syn</i> : 123.6	<i>anti</i> : μ -PHMe: 6.47 [340](5) Cp: 4.62; μ -PHMe: 1.81 [11](5) <i>syn</i> : Cp: 4.66
12c	<i>anti</i> : 84.9 ($J_{PW} = 132$) <i>syn</i> : 97.8	<i>anti</i> : μ -PHMe: 6.52 [346](6) Cp: 4.61; μ -PHMe: 1.89 [11](6) <i>syn</i> : Cp: 4.66; μ -PHMe: 1.62 [11](6)

Tabla 2.13. Datos más significativos de los espectros de R.M.N. de ³¹P y ¹H de las especies de tipo **9**, **10** y **12** en C₆D₆.

Como se observa en la tabla anterior, a diferencia de lo que ocurre en las especies de tipo **9** y **10**, en las disoluciones de los complejos **12b** y **12c** en C₆D₆, se identifican dos isómeros en equilibrio (Esquema 2.10) en una proporción 3:1 (*anti*:*syn*). En el espectro de R.M.N. de ³¹P el isómero mayoritario (*anti*) aparece a campos más altos que el minoritario (*syn*), y las ¹J_{HP} son similares a las de los compuestos de tipo **9** y **10**. Además, en el derivado **12c** se observan los satélites correspondientes al acoplamiento ³¹P-¹⁸³W, con una constante de acoplamiento J_{PW} de 132 Hz, análoga a la del derivado isoestructural **9c** ($J_{PW} = 138$ Hz).

Los espectros de R.M.N. de ^1H de las especies de tipo **12** corroboran la estructura propuesta para estas especies. Así, tanto las resonancias del hidrógeno unido al átomo de fósforo como las del ligando Cp aparecen ligeramente a campos más bajos que las correspondientes en las especies de tipo **9** y **10**. Además, las señales asignadas al grupo metilo unido al átomo de fósforo se muestran como doblete de dobletes entre 1.60 y 1.90 ppm, con un valor de la $^2J_{\text{HP}}$ de 11 Hz y para la $^3J_{\text{HH}}$ entre 5 y 6 Hz.

La estructura que se propone para estos isómeros es la que se muestra en el Esquema 2.10, donde se puede apreciar que la diferencia entre ambos radica en la diferente orientación que puede presentar el ligando Cp del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ con respecto al grupo Me unido al fósforo. De este modo, podemos distinguir como el isómero *syn* cuando el ligando Cp se sitúa del mismo lado que el grupo metilo, y el isómero *anti* cuando ambos se sitúan a distinto lado del plano definido por el átomo de fósforo y los dos átomos metálicos. Como se discutirá en los siguientes capítulos, estas disposiciones *syn/anti* son bastante habituales, y en general la resonancia del isómero *anti* aparece a campos más altos que la correspondiente del isómero *syn*.

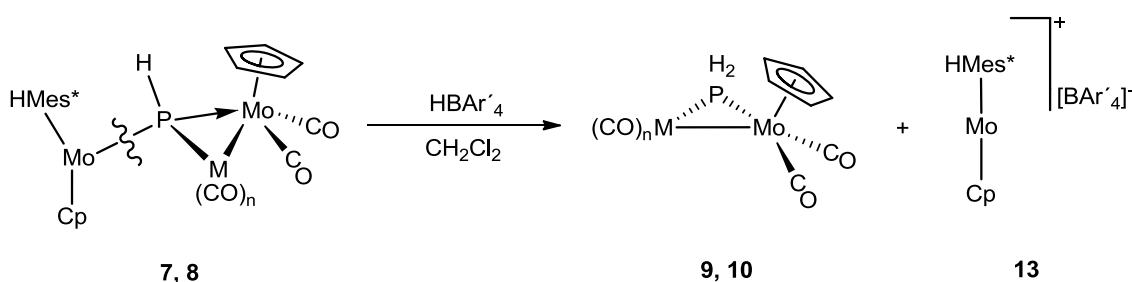


Esquema 2.10. Equilibrio de isómeros en las especies de tipo **12**.

Como recoge el esquema anterior, para que las dos disposiciones *syn/anti* se encuentren en equilibrio, se requiere de un intermedio en el que el ligando fósforo está en una disposición piramidal, tras descoordinarse del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$, de modo que este último puede girar alrededor del enlace intermetálico y facilitar la interconversión entre los dos isómeros.

2.2.3. Reacciones de los agregados polimetálicos de tipo 7, 8 y $[\text{MMoCp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_n]$ (M = Cr, Mo, W y Fe), (n = 6, 7) con ácidos de Brönsted.

Como hemos visto en el apartado 2.2.2, los complejos de tipo 7 y 8 experimentan procesos de hidrólisis generando los complejos de tipo 9 y 10. Por el contrario, la inercia de los sustratos $[\text{MMo}_2\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_n]$ (M = Cr, Mo, W y Fe), (n = 6, 7) frente al agua, parece atribuible al peculiar modo de coordinación del ligando fosfinideno en estas especies, que ejerce un efecto estabilizador. Con el fin de obtener más información sobre el posible mecanismo del proceso de hidrólisis, se estudió la reacción de protonación de los complejos de tipo 7 y 8 con HBAr'_4 . Así, como ilustra el Esquema 2.11, la adición de una cantidad estequiométrica de ácido genera instantáneamente los derivados fosfuro 9 y 10 y el metalloceno catiónico 13. De manera análoga a lo que ocurría en la reacción de hidrólisis, la especie catiónica no se ha podido aislar, y la propuesta estructural se basa exclusivamente en los datos de R.M.N. de ^1H del residuo insoluble en hexano.



Esquema 2.11. Reacción de protonación de las especies de tipo 7 y 8.

La tabla siguiente recoge los datos espectroscópicos de los registros de R.M.N. de ^1H del hidroxocomplejo 11, generado en la reacción de hidrólisis de los derivados de tipo 7 y 8, y del coproducto de la reacción de protonación. Acorde con la naturaleza catiónica de la especie 13, las resonancias de los

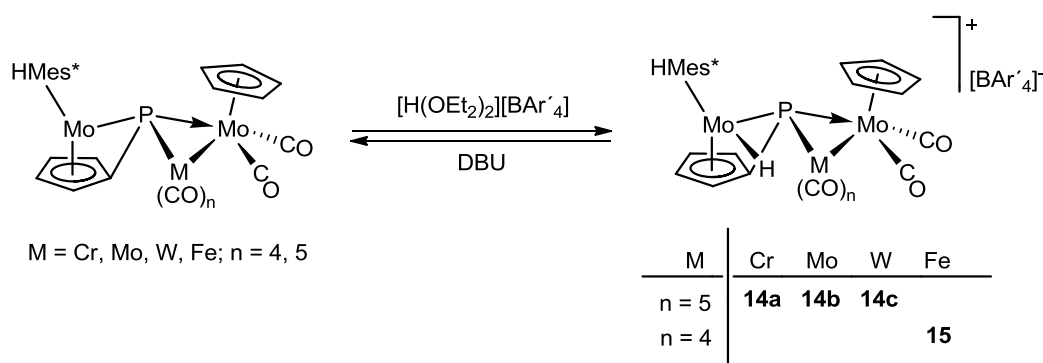
ligandos Cp y HMes* aparecen más desapantalladas que las correspondientes del complejo neutro.

Compuesto	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$
^a 11	Cp: 4.72; HMes*: 4.69, 1.21
^b 13	<i>o</i> -H(Ar'): 7.72, <i>p</i> -H(Ar'): 7.56; Cp: 5.43; HMes*: 5.41, 1.30

^aC₆D₆, ^bCD₂Cl₂

Tabla 2.14. Datos de los espectros de R.M.N. de ¹H de las especies **11** y **13**.

Los agregados trimetálicos [MMo₂Cp{μ₃-κ¹:κ¹:κ¹, η⁵-P(C₅H₄)}(η⁶-HMes*)(CO)_n] (M = Cr, Mo, W, Fe), (n = 6, 7), presentan de nuevo un comportamiento diferente al de sus análogos de tipo **7** y **8**. Como se observa en el esquema siguiente, la reacción de protonación con HBAr'₄ conduce instantáneamente a los complejos hidruro [MMo₂(H)Cp{μ₃-κ¹:κ¹:κ¹, η⁵-P(C₅H₄)}(η⁶-HMes*)(CO)_n][BAr'₄]⁺ [M = Cr(**14a**), Mo(**14b**), W(**14c**), Fe(**15**)], (n = 6, 7). La reacción es reversible, de modo que la adición de una base regenera la especie neutra.



Esquema 2.12. Reacción de protonación de agregados heterometálicos con el ligando {μ₃-κ¹:κ¹:κ¹, η⁵-P(C₅H₄)}.

La estructura en estado sólido de la especie **14c** ha sido determinada mediante difracción de rayos X en monocristal (Figura 2.14). Una selección de las distancias y ángulos más significativos de la misma están recogidos en las Tablas 2.15 y 2.16.

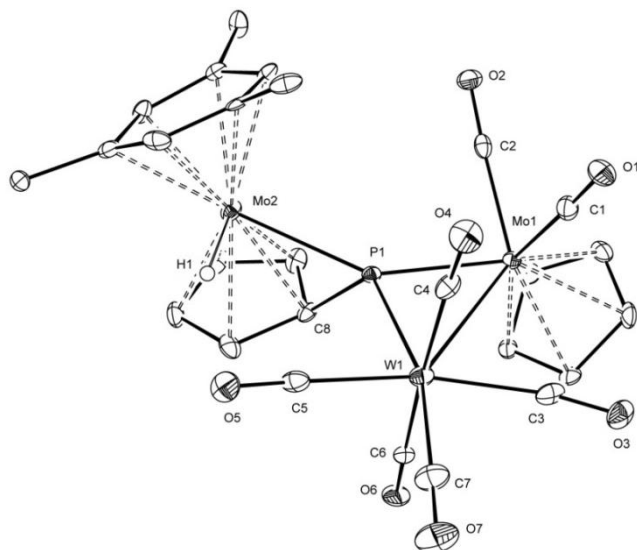


Figura 2.14. Estructura molecular en estado sólido del catión presente en el complejo **14c**.

Como se observa en la figura anterior, la estructura del complejo **14c** mantiene el esqueleto trimetálico abierto formado por dos átomos de Mo y un átomo de W, con el ligando $\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}$ coordinado a los tres centros metálicos actuando formalmente como un dador de 9 electrones a la unidad trimetálica. La geometría de coordinación del Mo(1) es de banqueta de piano de 4 patas, además de las uniones al fósforo y al átomo de W, está unido a un ligando Cp, en disposición *cis* con respecto al anillo C_5H_4 , y a dos ligandos CO, en disposición relativa *cis*. El átomo de W(1) completa el entorno pseudo-octaédrico coordinándose a cuatro ligandos CO. Finalmente, el fragmento metalloceno del Mo(2) tiene además un ligando hidruro en disposición *cis* al átomo de fósforo.

Distancias (Å)			
Mo(1)-P(1)	2.3544(16)	W(1)-C(3)	2.067(7)
Mo(2)-P(1)	2.6165(16)	W(1)-C(4)	2.051(7)
W(1)-P(1)	2.5113(16)	W(1)-C(5)	2.028(7)
P(1)-C(8)	1.782(6)	W(1)-C(6)	2.053(7)
Mo(1)-W(1)	3.2104(6)	W(1)-C(7)	2.018(8)
Mo(1)-C(1)	1.979(7)	Mo(2)-H(1)	1.73(6)
Mo(1)-C(2)	1.959(7)		

Tabla 2.15. Distancias (Å) más significativas en el complejo **14c**.

La distancia de enlace Mo(1)-P(1) de 2.3544(16) Å es más corta que la encontrada en el precursor **7c** [2.4457(14) Å] y que la esperada para un enlace dativo P→Mo (2.45 Å en complejos MoPR₃), como se requiere para que el átomo de Mo(1) cumpla la regla N.A.E.⁷⁷ Por otro lado, la distancia Mo(2)-P(1) de 2.6165(16) Å es análoga a la determinada en el complejo **7c** [2.6074(16) Å] y acorde con la esperada para un enlace esencialmente sencillo.

Ángulos (°)			
P(1)-Mo(1)-W(1)	50.86(4)	C(7)-W(1)-C(4)	82.5(3)
W(1)-Mo(1)-C(1)	83.67(19)	C(4)-W(1)-P(1)	84.31(19)
C(1)-Mo(1)-C(2)	79.0(3)	P(1)-W(1)-C(3)	96.62(17)
C(2)-Mo(1)-P(1)	83.46(18)	Mo(1)-W(1)-C(3)	89.51(18)
Mo(1)-P(1)-Mo(2)	142.56(7)	C(3)-W(1)-C(6)	86.6(3)
Mo(1)-P(1)-W(1)	82.50(5)	C(3)-W(1)-C(7)	91.9(3)
Mo(2)-P(1)-W(1)	133.92(7)	C(3)-W(1)-C(4)	90.9(3)
C(8)-P(1)-Mo(1)	120.9(2)	P(1)-W(1)-C(5)	81.54(18)
C(8)-P(1)-Mo(2)	56.48(18)	Mo(1)-W(1)-C(5)	86.35(18)
C(8)-P(1)-W(1)	117.7(2)	C(5)-W(1)-C(6)	90.4(2)
P(1)-W(1)-Mo(1)	46.64(4)	C(5)-W(1)-C(7)	90.8(3)
Mo(1)-W(1)-C(6)	65.37(18)	C(5)-W(1)-C(4)	92.9(3)
C(6)-W(1)-C(7)	81.7(3)	H(1)-Mo(2)-P(1)	76(2)

Tabla 2.16. Ángulos (°) más significativos en el complejo **14c**.

El entorno de coordinación alrededor del átomo de P(1) es muy singular, dado que es de tipo de pirámide trigonal distorsionada. Los dos átomos de Mo, el átomo de W(1) y el P(1) son prácticamente coplanares (la suma de los ángulos en el plano basal es de 359°), mientras que el átomo de C(8) está unido al átomo de P(1) ocupando una posición apical. Este tipo de geometría la presentan en general los derivados del complejo **2**, algunos de ellos se discutirán en secciones posteriores, y está forzada por la coordinación η^5 del grupo C₅H₄ al átomo de Mo(2). Finalmente cabe destacar que el ligando hidruro se localiza a 1.73(6) Å del átomo de Mo(2). Esta distancia es del orden de la encontrada en el complejo

hidruro $[\text{Mo}_2(\text{H})\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{CO})][\text{BF}_4]$ [$d_{\text{Mo-H}} = 1.65(9) \text{ \AA}$].¹⁰¹ El ángulo H(1)-Mo(2)-P(1) de $76(2)^\circ$ sitúa al ligando hidruro en disposición *cis* al átomo de P(1).

Los datos espectroscópicos de las especies de tipo **14** y **15** en disolución son coherentes con la estructura molecular en estado sólido encontrada para el derivado **14c**. En la siguiente tabla (Tabla 2.17) se recoge una selección de los datos espectroscópicos más significativos de los registros de I.R. y de R.M.N. de ^1H , ^{31}P y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

En la zona de tensión C-O, los espectros de I.R. en sólido de los compuestos **14a-c** y **15** están de acuerdo con lo esperado para especies hepta- y hexacarbonílicas asimétricas. Sin embargo, en los espectros en CH_2Cl_2 sólo se observan 6 bandas para los derivados de tipo **14** y 4 bandas para el complejo **15**, como consecuencia del solapamiento accidental entre ellas. Por otro lado, la naturaleza catiónica de estas especies, rebaja la densidad electrónica en los centros metálicos y desplaza las bandas a números de onda más altos con respecto a las especies precursoras.^{2h} Este aspecto también modifica la posición de las resonancias de ^{31}P R.M.N. que en las especies catiónicas aparecen más desapantalladas. Las resonancias se muestran como dobletes con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{HP}}$ de 19 a 21 Hz, debido al acoplamiento con el ligando hidruro situado en posición *cis*.

¹⁰¹ Álvarez, M.A.; García, M.E.; Martínez, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6965.

Compuesto	^a $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	^b $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	^b $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$; [J_{HP}]/Hz	^b $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$; [J_{CP}]/Hz
14a M = Cr n = 7	2059 (f), 1985 (m, h), 1972 (mf), 1952 (m), 1926 (d), 1890 (d)	313.8	C_6H_3 : 6.43; Cp: 5.41 C_5H_4 : 5.82, 5.61, 4.77 Mo-H: -6.50 [20]	
14b M = Mo n = 7	2074 (f), 1994 (m, h), 1977 (mf), 1960 (m), 1940 (d), 1885 (d)	291.8	C_6H_3 : 6.45; Cp: 5.37 C_5H_4 : 5.89, 5.83, 5.51, 4.75 Mo-H: -6.60 [20]	
14c M = W n = 7	2073 (f), 1989 (m, h), 1972 (mf), 1955 (m), 1939 (d), 1884 (d)	264.3 ($J_{\text{PW}} = 132$)	C_6H_3 : 6.45; Cp: 5.36 C_5H_4 : 5.95, 5.80, 5.48, 4.73 Mo-H: -6.65 [19]	CO: 241.3 [21], 229.2, 195.0 [16]
15 M = Fe n = 6	2075 (f), 2004 (mf), 1942 (m), 1875 (m)	268.4	C_6H_3 : 6.24; Cp: 5.36 C_5H_4 : 5.84, 5.66, 5.36, 5.26 Mo-H: -6.91 [21]	CO: 210.1

^aCH₂Cl₂, ^bCD₂Cl₂**Tabla 2.17.** Datos espectroscópicos de los complejos [MMo₂(H)Cp{ μ_3 - κ^1 : κ^1 : κ^1 , η^5 -P(C₅H₄)}(η^6 -HMes*)(CO)_n][BAR'4].

Los espectros de R.M.N. de ^1H están en buen acuerdo con la existencia de un ligando ciclopentadienilideno y con la asimetría de la molécula. El grupo C_5H_4 muestra cuatro resonancias anchas. Además, se observan las resonancias del ligando Cp y las correspondientes del ligando HMes*. El ligando hidruro aparece como un doblete en torno a -6 ppm, lo cual es indicativo de la presencia de un ligando hidruro terminal.¹⁰²

El espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **14c** es coherente con todo lo comentado anteriormente. En la zona de carbonilos se observan tres señales independientes. Los dos carbonilos del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ están situados en posiciones *cis* y *trans* respecto al átomo de fósforo y muestran respectivamente un doblete a 241.3 ppm, con una J_{CP} de 21 Hz, y un singulete a 229.2 ppm.^{93,94} De igual modo a lo observado en el precursor **7c**, los 4 ligandos CO ecuatoriales del fragmento $\text{W}(\text{CO})_5$ muestran una única resonancia que aparece como doblete a 195.0 ppm ($J_{\text{CP}} = 16$ Hz), mientras que la señal del carbonilo en posición axial es muy débil y se pierde en la línea base. El resto del espectro es coherente con la existencia de un ligando ($\mu_3\text{-PC}_5\text{H}_4$) así como con la presencia de un ligando Cp y un ligando HMes* que posee giro.

Las especies de tipo **14** retienen en disolución la estructura encontrada en estado sólido para el derivado **14c**. Así, en el espectro 2D-NOESY ^1H - ^1H , realizado a una disolución en CD_2Cl_2 del complejo **14b**, se observa efecto NOE entre los hidrógenos del ligando Cp y algunos de los hidrógenos del grupo ciclopentadienilideno, y la ausencia de dicho efecto con los hidrógenos del ligando HMes*. Ello confirma que la disposición *syn* encontrada en estado sólido, también se mantiene en disolución. Además, se observa efecto NOE entre el ligando hidruro, los hidrógenos del grupo C_5H_4 y los del grupo HMes*, lo que confirma que el ligando hidruro está unido al átomo metálico del fragmento metalloceno.

¹⁰² Humpries, A.P.; Kaesz, H.D. *Prog. Inorg. Chem.* **1979**, 25, 145.

2.2.3.1. Estudio teórico de los compuestos **7a** y $[\text{FeMo}_2\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$ y mecanismo de la protonación de los derivados de tipo **7** y **8**.

Las reacciones de hidrólisis y protonación que se han discutido en las secciones previas, ponen de relieve las diferencias de comportamiento entre las especies con ligandos $(\mu_3\text{-PH})$ y $\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}$. Con el fin de establecer las razones de ello, realizamos un estudio teórico para determinar la estructura electrónica de los derivados **7a** y $[\text{FeMo}_2\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$.

La optimización de las geometrías de ambos compuestos condujo a unos parámetros estructurales que están en buen acuerdo con los datos derivados del estudio de rayos X. En las Figuras 2.15 y 2.16, se muestran las geometrías optimizadas de las especies estudiadas.

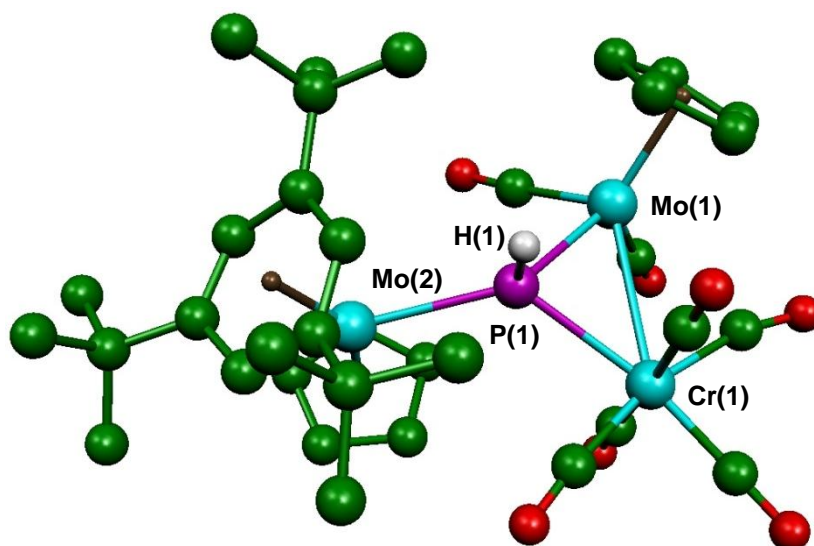


Figura 2.15. Geometría optimizada del complejo **7a**.

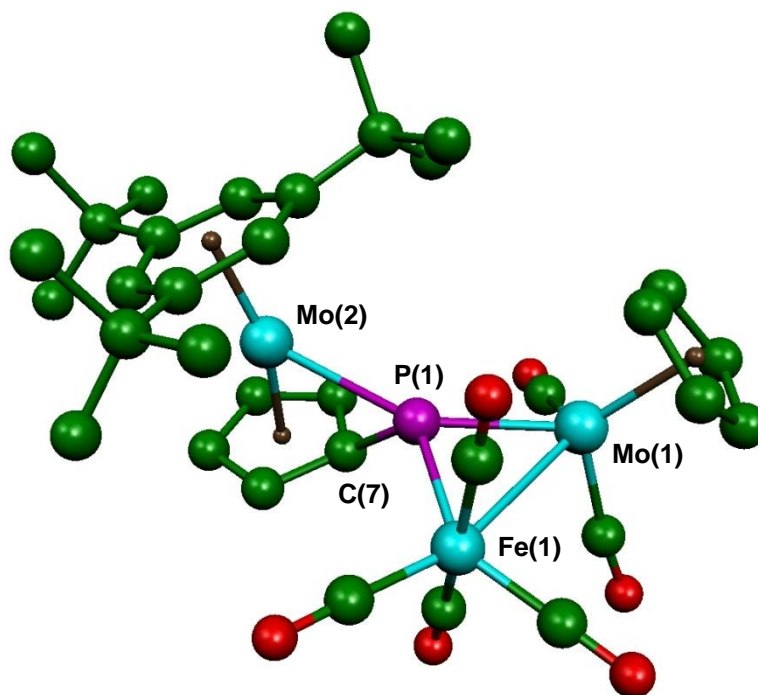


Figura 2.16. Geometría optimizada del complejo $[\text{FeMo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$.

En la Figura 2.17 se recogen los orbitales frontera más significativos de los compuestos **7a** y $[\text{FeMo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$. Los resultados revelan que la estructura electrónica de los dos complejos es parecida. Así, el LUMO en el complejo **7a** corresponde fundamentalmente a un orbital de naturaleza $\sigma^*_{\text{Mo}(1)\text{-Cr}(1)}$, mientras que en el derivado $[\text{FeMo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$, la mayor participación de orbitales de tipo “*d*” del átomo de Mo(2) hace que el LUMO se corresponda con la componente $\sigma^*_{\text{Mo}(2)\text{-P}(1)}$. Por otro lado, los dos orbitales ocupados de energía más alta, HOMO y HOMO-1, están, en ambas especies, muy próximos en energía, y son fundamentalmente orbitales de tipo “*d*” del átomo de Mo(2). De este modo, en reacciones que transcurran bajo un marcado control orbital, será el átomo de Mo(2) el más susceptible a los ataques electrofílicos.

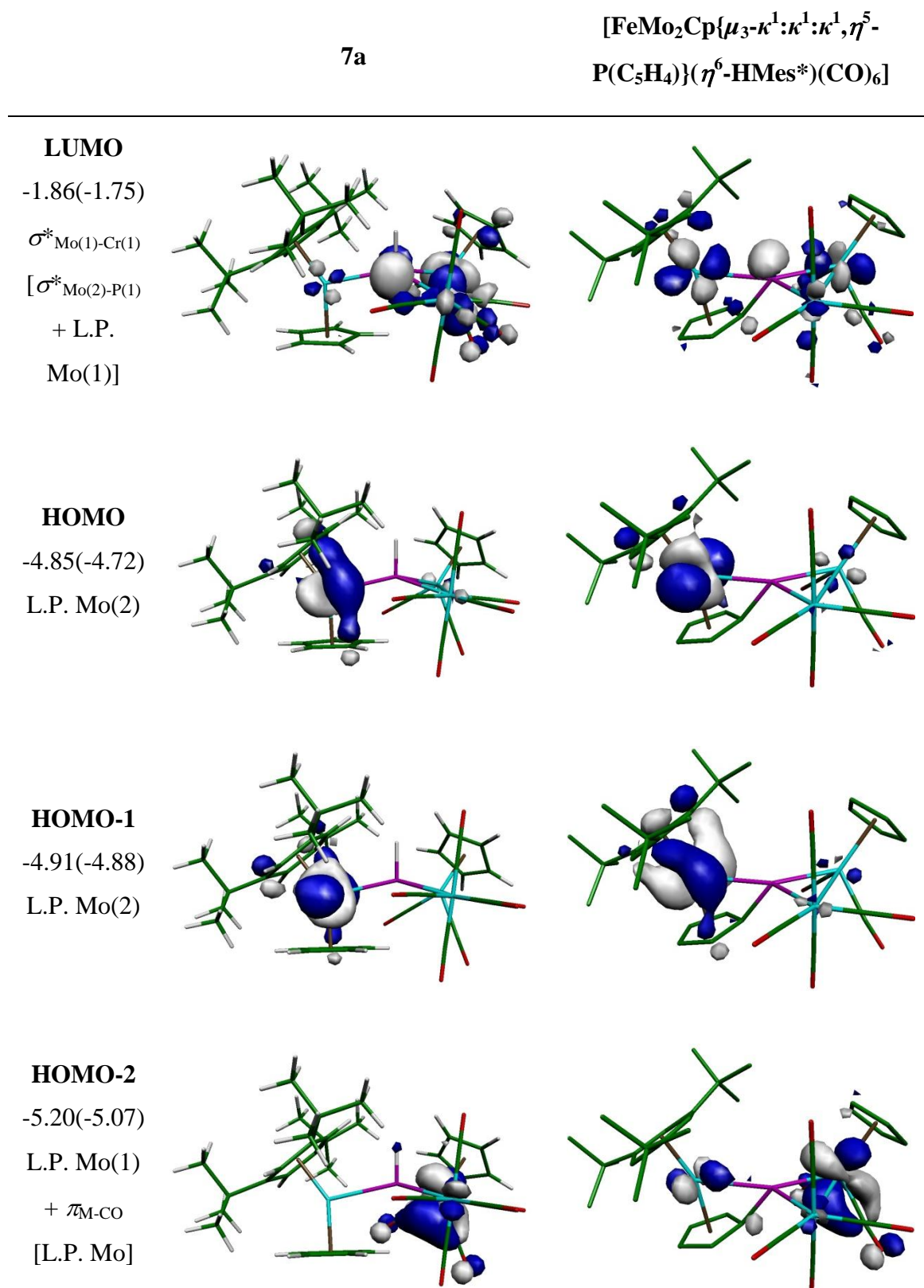


Figura 2.17. Orbitales frontera más significativos de los compuestos **7a** y **[FeMo₂Cp{μ₃-κ¹:κ¹:κ¹,η⁵-P(C₅H₄)}(η⁶-HMes*)(CO)₆]** y su energía en eV.

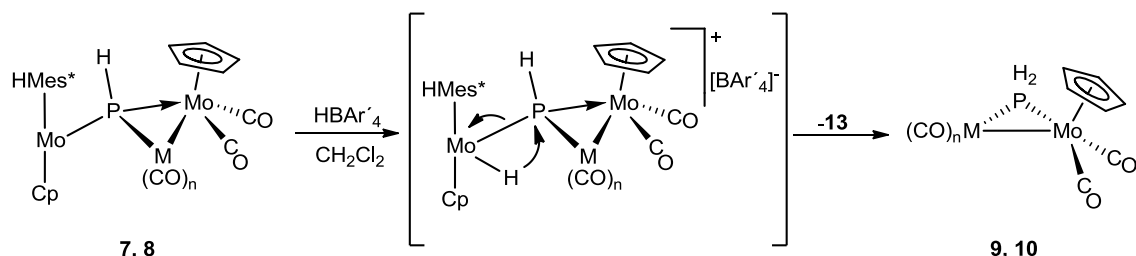
Compuesto	Átomo	NPA
7a	Mo(1)	-0.33
	Mo(2)	0.11
	Cr(1)	0.49
	P(1)	-0.03
	H1	-0.01
[FeMo ₂ Cp{μ ₃ -κ ¹ :κ ¹ :κ ¹ ,η ⁵ -P(C ₅ H ₄)}(η ⁶ -HMes*)(CO) ₆]	Mo(1)	-0.33
	Mo(2)	0.06
	Fe(1)	-0.51
	P(1)	0.44
	C(7)	-0.36

Tabla 2.18. Distribución de cargas NPA en los complejos **7a** y [FeMo₂Cp{μ₃-κ¹:κ¹:κ¹,η⁵-P(C₅H₄)}(η⁶-HMes*)(CO)₆].

El análisis de la distribución de cargas indica que en el derivado **7a** el átomo de Mo(1) soporta más densidad de carga negativa que el resto, mientras que en el derivado de hierro ésta se concentra en el átomo de Fe(1), y la posición más electrofílica es el átomo de fósforo. A la vista del resultado de las reacciones de protonación de los complejos trinucleares con el ligando (μ₃-PC₅H₄), todo indica que el proceso ocurre bajo control orbital y que por lo tanto son los orbitales HOMO y el HOMO-1, fundamentalmente orbitales atómicos del Mo(2), los que determinan el inicio de la reacción.

De igual modo, en las especies de tipo **7** y **8**, la protonación conduciría a una especie inicial con un ligando hidruro en el átomo de Mo(2), que rápidamente evolucionaría con transposición del hidrógeno desde al metal hasta el átomo de fósforo y simultánea ruptura del enlace Mo(2)-P(1), lo que daría

lugar a los derivados dinucleares **9** y **10** (Esquema 2.13). Este resultado refleja el efecto estabilizante del ligando (μ_3 -PC₅H₄), cuya bifuncionalidad inhibe la activación de dicho enlace y refuerza la unidad trimetálica.



Esquema 2.13. Mecanismo de protonación de los derivados de tipo **7** y **8**.

2.2.4. Reactividad de los complejos **4a** y **4b** frente a fragmentos insaturados del grupo 11.

En este subapartado se discuten los resultados más relevantes de la reacción de los complejos fosfinideno **4a** y **4b** con fragmentos metálicos del grupo 11, en concreto, con derivados de Ag y Au. Es bien conocida la potencialidad de los metales del grupo 11 para generar agregados polinucleares en los que están presentes interacciones metalofílicas, que han sido ampliamente estudiadas en la química del oro, y en menor medida en derivados de Cu y Ag.¹⁰³

El interés por la química del oro ha crecido de forma exponencial en los últimos años por diversas razones, entre las que cabe citar los aspectos teóricos relacionados con la estructura y enlace de complejos y *clusters* de Au, incluyendo las denominadas interacciones aurofílicas¹⁰⁴ así como las propiedades

¹⁰³ Shin, R.Y.C.; Tan, G.K.; Koh, L.L.; Vittal, J.J.; Webster, L.Y.G.D. *Organometallics* **2005**, *24*, 539.

¹⁰⁴ a) Schmidbaur, H. *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3. b) Pyykkö, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412. c) Pyykkö, P. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4413.

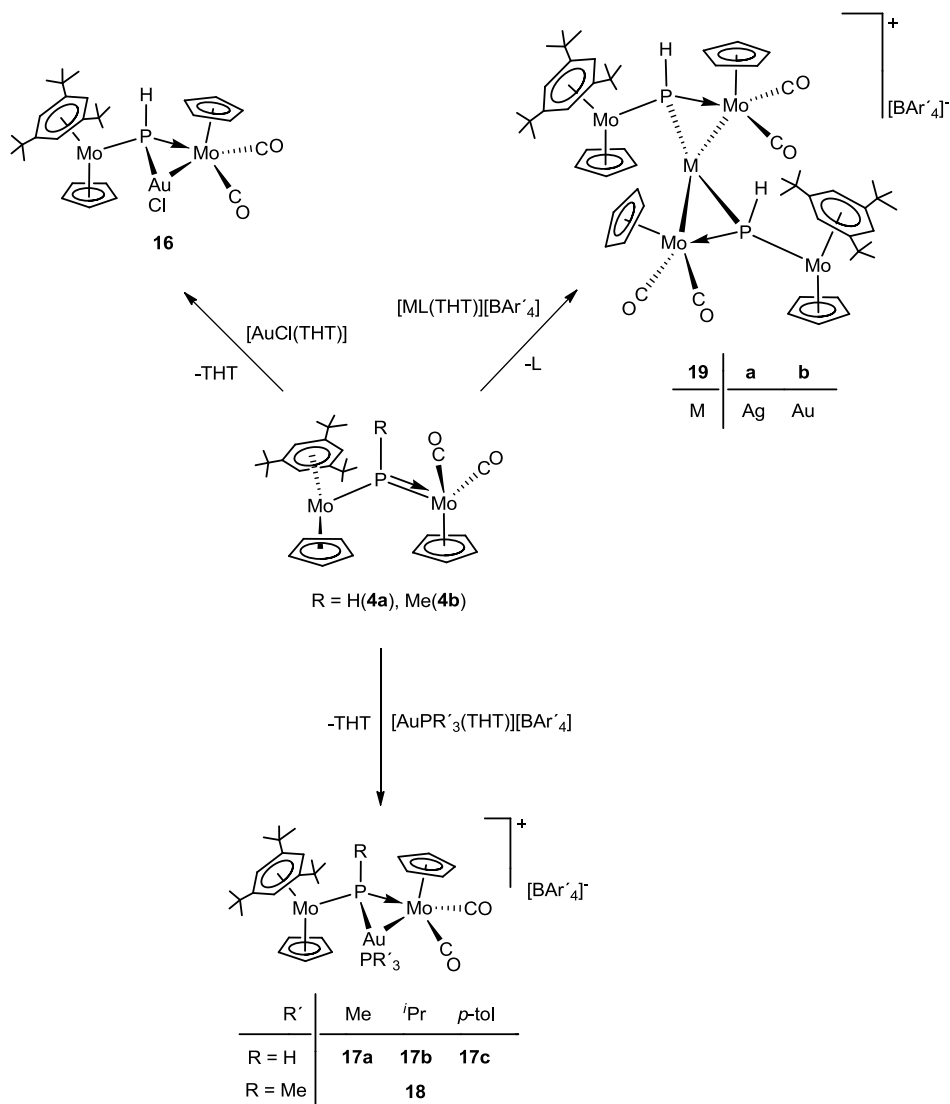
fotofísicas, fotoquímicas¹⁰⁵ y catalíticas¹⁰⁶ que exhiben estos derivados. En este sentido la química de los complejos heterometálicos de oro y otros metales de transición o postransición, ha recibido gran atención en las dos últimas décadas no sólo en los aspectos preparativos sino también en lo referente al estudio de la relación estructura-propiedades.¹⁰⁷

En el siguiente esquema se encuentra recogido el estudio de reactividad de las especies **4a,b** frente a los fragmentos metálicos “AuCl”, “AuPR₃⁺” (R = Me, ⁱPr, *p*-tol), “Au(THT)⁺” y “Ag(PPh₃)⁺”. Como se puede observar (Esquema 2.14) el fragmento insaturado se coordina al enlace múltiple Mo-P presente en el precursor para generar especies trinucleares como los derivados **16**, **17** y **18** o incluso pentanucleares como los complejos **19a** y **19b**.

¹⁰⁵ a) Yam, V.W.W.; Lo, K.K.W. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 323. b) Evans, R.C.; Douglas, P.; Winscom, C.J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2093. c) Schwerdtfeger, P.; Bruce, A.E.; Bruce, M.R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6587.

¹⁰⁶ a) Hashmi, A.S.K. *Gold Bull.* **2004**, 37, 51. b) Hashmi, A.S.K. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3180. c) Jimenez-Núñez, E.; Echavarren, A.M. *Chem. Commun.* **2007**, 333. d) Gorin, D.J.; Toste, F.D. *Nature* **2007**, 446, 395. e) Li, Z.; Brouwer, C.; He, C. *Chem. Rev.* **2008**, 108(8), 3239.

¹⁰⁷ Gimeno, M.C.; Laguna, A. “*Comprehensive Coordination Chemistry II*”. McCleverty, J.A.; Meyer, T.L. Eds. Elsevier, Oxford (U.K.) **2004**, Vol. 6, Cap. 7.



Esquema 2.14. Reactividad de los complejos **4a** y **4b** frente a derivados de Au(I) y Ag(I).

2.2.4.1. Reacción del compuesto **4a** con [AuCl(THT)].

Cuando a una disolución del complejo **4a** en CH₂Cl₂ a baja temperatura se le añade una cantidad estequiométrica de [AuCl(THT)] se genera de forma instantánea el complejo [AuMo₂ClCp₂(μ₃-PH)(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**16**) (Esquema 2.14). La nueva especie, fruto de la coordinación del fragmento “AuCl” al enlace múltiple Mo-P del precursor, presenta un ligando fosfinideno coordinado a tres centros metálicos (Figura 2.18).

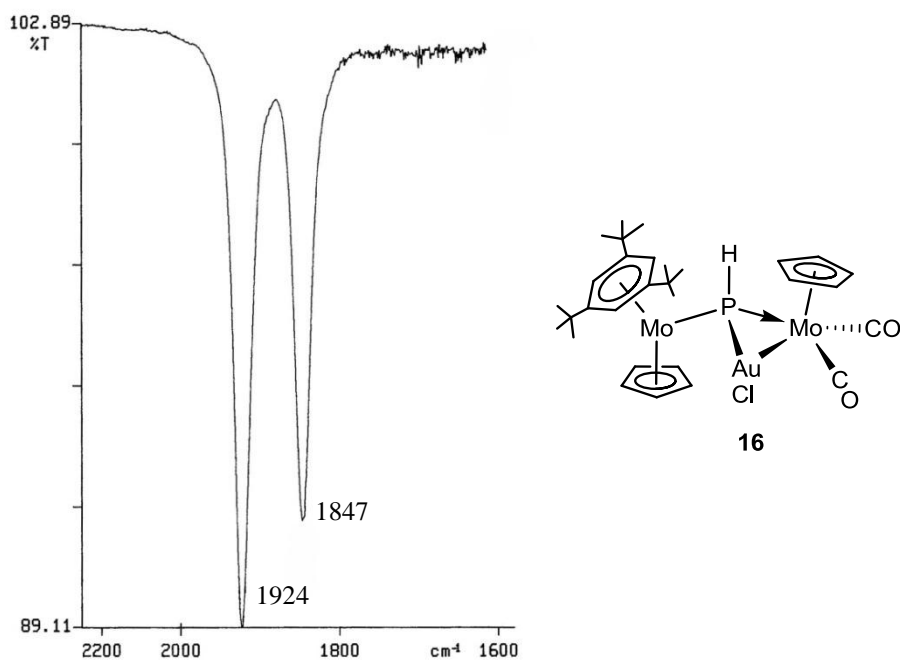


Figura 2.18. Espectro de I.R. en la zona de tensión C-O del compuesto **16** disuelto en CH_2Cl_2 .

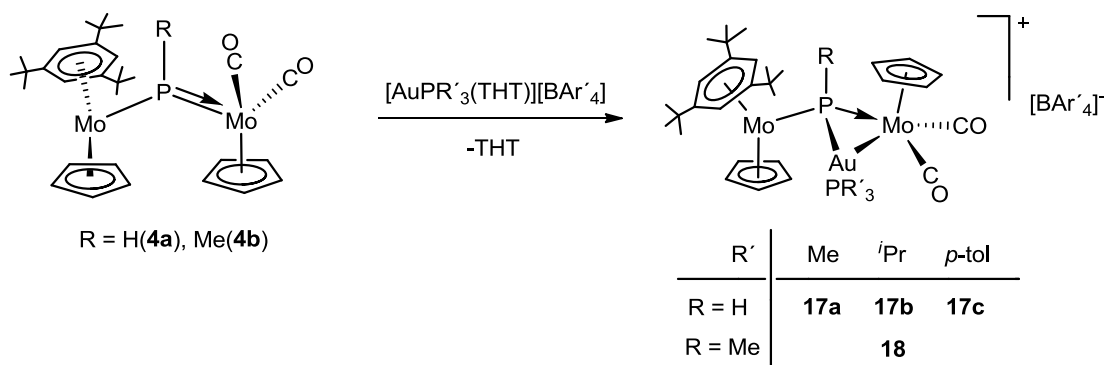
Como muestra la figura anterior, el espectro de I.R. del compuesto **16** muestra dos bandas cuya intensidad relativa es adecuada para un fragmento *cis*-dicarbonílico. Además, la posición de las mismas, 45 cm^{-1} más altas que las de su precursor **4a** [$\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1884\text{ (mf)}, 1798\text{ (f)}$], refleja la disminución de la densidad electrónica que se produce en el átomo de molibdeno tras la coordinación del fragmento de oro.

El espectro de R.M.N. de ^{31}P muestra un doblete a 357.7 ppm [$^1J_{\text{HP}}$ de 238 Hz]. Este valor de desplazamiento químico es el esperado para un ligando fosfinideno coordinado a tres átomos metálicos, y es muy similar al encontrado en los complejos $[\text{AuMo}_2\text{ClCp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$ ($\delta_{\text{P}} = 400.2\text{ ppm}$) y $[\text{AuMo}_2\text{ClCp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ ($\delta_{\text{P}} = 377.5\text{ ppm}$) sintetizados previamente en nuestro grupo de investigación.^{2g} Por otro lado, la constante de acoplamiento es del orden de la encontrada en los derivados trinucleares de tipo **7** y **8** discutidos anteriormente.

El espectro de R.M.N. de ^1H confirma la estructura propuesta. Así, la señal del hidrógeno del ligando puente ($\mu_3\text{-PH}$) se encuentra bastante desapantallada, localizándose a 9.06 ppm como un doblete de 238 Hz. La inequivalencia de los ligandos Cp se refleja en dos resonancias bien diferenciadas, un singulete ancho a 5.50 ppm correspondiente al ligando Cp del fragmento dicarbonilo y un doblete de 4 Hz a 4.98 ppm para el Cp del fragmento metalloceno. El ligando HMes* coordinado en modo η^6 exhibe resonancias a 5.00 ppm ($J_{\text{HP}} = 6$ Hz) para los 3 hidrógenos aromáticos y a 1.27 ppm para los metilos de los grupos ^tBu , todos ellos equivalentes como consecuencia del libre giro del anillo.

2.2.4.2. Reacción de los compuestos **4a** y **4b** con los fragmentos catiónicos $[\text{Au}(\text{PR}'_3)(\text{THT})][\text{BAr}'_4]$ ($\text{R}' = \text{Me}, ^i\text{Pr}, p\text{-tol}$).

Los complejos **4a** y **4b** reaccionan con cantidades estequiométricas de las especies catiónicas $[\text{Au}(\text{PR}'_3)(\text{THT})]^+$ ($\text{R}' = \text{Me}, ^i\text{Pr}, p\text{-tol}$) para generar los correspondientes complejos trinucleares $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PR})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PR}'_3)][\text{BAr}'_4]$ [$\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{Me}$ (**17a**); $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = ^i\text{Pr}$ (**17b**); $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = p\text{-tol}$ (**17c**); $\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = ^i\text{Pr}$ (**18**)] (Esquema 2.15); todos ellos son el resultado de la adición del fragmento catiónico al enlace múltiple Mo-P del respectivo precursor.



Esquema 2.15. Reacción de formación de los derivados **17** y **18**.

La estructura en estado sólido del complejo **17b** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la figura 2.19 se recoge el diagrama ORTEP y en la Tabla 2.19 se muestran las distancias y ángulos de enlace más significativos encontrados para este catión.

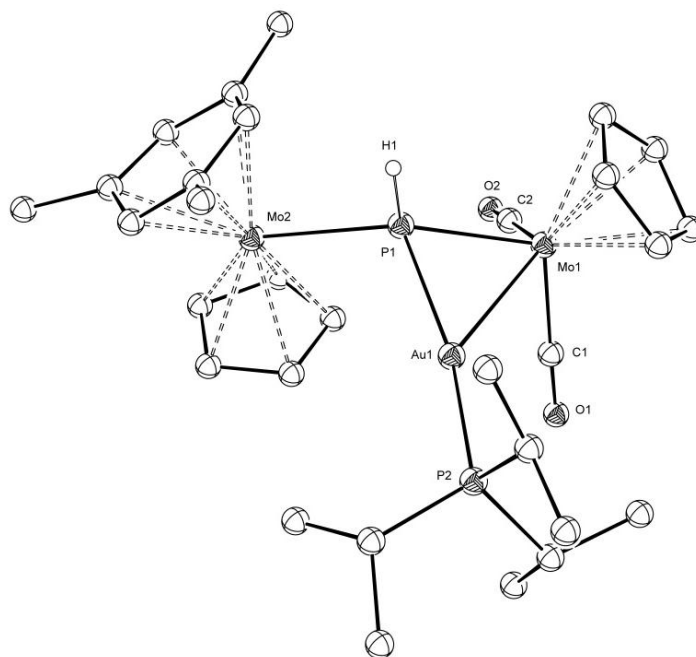


Figura 2.19. Estructura molecular en estado sólido del catión en el complejo **17b**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-P(1)	2.3601(19)	C(1)-Mo(1)-C(2)	78.5(3)
Mo(2)-P(1)	2.5098(19)	P(1)-Mo(1)-Au(1)	55.10(8)
Au(1)-P(1)	2.421(2)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	146.76(9)
Au(1)-P(2)	2.313(2)	Mo(1)-P(1)-Au(1)	71.80(6)
Mo(1)-Au(1)	2.8043(19)	Mo(2)-P(1)-Au(1)	112.23(7)
Mo(1)-C(1)	1.959(9)	H(1)-P(1)-Mo(1)	110(3)
Mo(1)-C(2)	1.929(9)	H(1)-P(1)-Mo(2)	102(3)
P(1)-H(1)	1.45(6)	H(1)-P(1)-Au(1)	100(3)
		P(1)-Au(1)-Mo(1)	53.09(5)
		P(1)-Au(1)-P(2)	165.57(7)
		Mo(1)-Au(1)-P(2)	139.81(5)

Tabla 2.19. Selección de distancias y ángulos de enlace en el complejo **17b**.

La molécula contiene un ligando (μ_3 -PH) que mantiene la unidad trimetálica. La suma de los ángulos Mo(1)-P(1)-H(1), Mo(2)-P(1)-H(1) y Mo(1)-P(1)-Mo(2) de 359° , indica un entorno de coordinación alrededor del átomo de P(1) de pirámide trigonal distorsionada, ocupando la posición apical el átomo de Au(1). Este último, también se une al átomo de Mo(1), y la presencia del fosfadimetalciclo de tres miembros es responsable de ángulos muy agudos Mo(1)-P(1)-Au(1) [$71.80(6)^\circ$] y Mo(1)-Au(1)-P(1) [$53.09(5)^\circ$]. Por otro lado, la disposición *trans* de los dos ligandos Cp, contrasta con la encontrada en el derivado **4b**, donde se sitúan a 90° .

La distancia encontrada para el enlace Mo(2)-P(1) de 2.5098(19) Å es la correspondiente a un enlace sencillo Mo-P,⁷⁴ y es ligeramente más corta que la misma distancia en el compuesto **4b** [$d_{\text{Mo(2)-P(1)}} = 2.5378(13)$ Å], isoestructural

con la especie precursora **4a**. Sin embargo, la coordinación del fragmento de oro a los átomos de Mo(1) y P(1), produce un alargamiento significativo de la distancia Mo(1)-P(1), que pasa de 2.2632(13) Å en **4b** a 2.3601(19) Å en el derivado de oro. Por otro lado, esta distancia es análoga a la encontrada en la especie trinuclear $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2(\text{THT})][\text{PF}_6]$ [$d_{\text{Mo(1)-P(1)}} = 2.335(2)$ Å].^{2g}

Con la coordinación del fragmento “[AuPⁱPr₃]”, el átomo de Mo(1) pasa a tener un entorno de banqueta de piano de cuatro patas con los ligandos CO en una disposición relativa *cis* [C(1)-Mo(1)-C(2) = 78.5(3)°]. La distancia de enlace Mo(1)-Au(1) de 2.8043(19) Å es del orden de la encontrada en el complejo $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2(\text{THT})][\text{PF}_6]$ [$d_{\text{Mo(1)Au(1)}} = 2.769(1)$],^{2g} y muy parecida a la de otros compuestos organometálicos como, por ejemplo, la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-Au}(\text{PPh}_3)\}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4]$ [$d_{\text{Mo-Au}} = 2.785(1)$ y 2.975(1) Å].¹⁰⁸ Estos valores son, como era de esperar, ligeramente superiores a los encontrados en complejos en los que el átomo de oro tiene un índice de coordinación dos, como ocurre en las especies $[\text{MoCp}(\text{CO})_3\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}]$ [2.710(1) Å]¹⁰⁹ y $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})(\text{CO})_3\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}]$ [2.7121(5) Å].¹¹⁰ Por otro lado, la distancia de enlace Au(1)-P(2) de 2.313(2) Å es análoga a los valores de referencia para enlaces sencillos Au-P, como por ejemplo la encontrada en el complejo $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PH})\text{Au}(\text{PPh}_3)]$,⁸⁹ mientras que la distancia Au(1)-P(1) de 2.421(2) Å es ligeramente superior, debido a la existencia de una interacción de naturaleza tricéntrica P(1)-Mo(1)-Au(1).

Los datos espectroscópicos de las especies **17a-c** y **18** en disolución (Tabla 2.20), están de acuerdo con lo esperado para estructuras análogas a la encontrada en estado sólido para el derivado **17b**.

¹⁰⁸ Hartung, H.; Walther, B.; Baumeister, U.; Bötcher, H.C.; Krug, A.; Rosch, F. *Polyhedron*, **1992**, *11*, 1563.

¹⁰⁹ Pethe, J.; Maichle-Mössner, C.; Strähle, J.Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1413.

¹¹⁰ Fischer, P.J.; Krohn, K.M.; Mwenda, E.T.; Young, V.G. *Organometallics* **2005**, *24*, 5116.

Compuesto	^a ν _{CO} /cm ⁻¹	^b δ _P /ppm; {J _{PP} }/Hz	^b δ _H /ppm; [J _{HP}]/Hz	^b δ _C /ppm; [J _{CP}]/Hz
17a R = H R' = Me	1927 (mf), 1854 (f)	μ ₃ -PH: 416.6 {68} PMe ₃ : 30.7 {68}	μ ₃ -PH: 10.15 [234][3] Cp: 5.57, 5.05 [5] C ₆ H ₅ : 5.12 [5]	CO: 242.4 [27], 239.1 Cp: 93.1, 86.3 PMe ₃ : 15.5 [32]
17b R = H R' = ⁱ Pr	1928 (mf), 1855 (f)	μ ₃ -PH: 422.7 {60} P ⁱ Pr ₃ : 92.2 {60}	μ ₃ -PH: 10.34 [232] Cp: 5.54, 4.45 [5] C ₆ H ₅ : 4.58 [6]	
17c R = H R' = <i>p</i> -tol	1929 (mf), 1856 (f)	μ ₃ -PH: 425.0 {65} P(<i>p</i> -tol) ₃ : 60.4 {65}	μ ₃ -PH: 10.47 [233] Cp: 5.55, 5.01 [3] C ₆ H ₅ : 5.08 [5]	
18 R = Me R' = ⁱ Pr	1939 (mf), 1863 (f)	μ ₃ -PMe: 450.5 {71} P ⁱ Pr ₃ : 88.5 {71}		

^aCH₂Cl₂, ^bCD₂Cl₂**Tabla 2.20.** Selección de datos espectroscópicos de los complejos [AuMo₂Cp₂(μ₃-PR)(η⁶-HMes*)(CO)₂(PR')₃][BAR' 4].

Así, los espectros de I.R. en la zona de tensión C-O de las especies **17a-c** y **18** son consistentes con la presencia de una disposición *cis* de los ligandos carbonilo (Figura 2.20). La coordinación del fragmento catiónico $[\text{AuPR}'_3]^+$ al enlace múltiple Mo-P provoca un cambio brusco en la frecuencia de absorción de las bandas, y con respecto a su posición en el precursor, se desplazan aproximadamente 50 cm^{-1} a frecuencias más altas. Además, como se puede observar en los complejos de tipo **17**, la densidad electrónica sobre el átomo de Mo(1) apenas se modifica con la naturaleza de la fosfina unida al átomo oro.

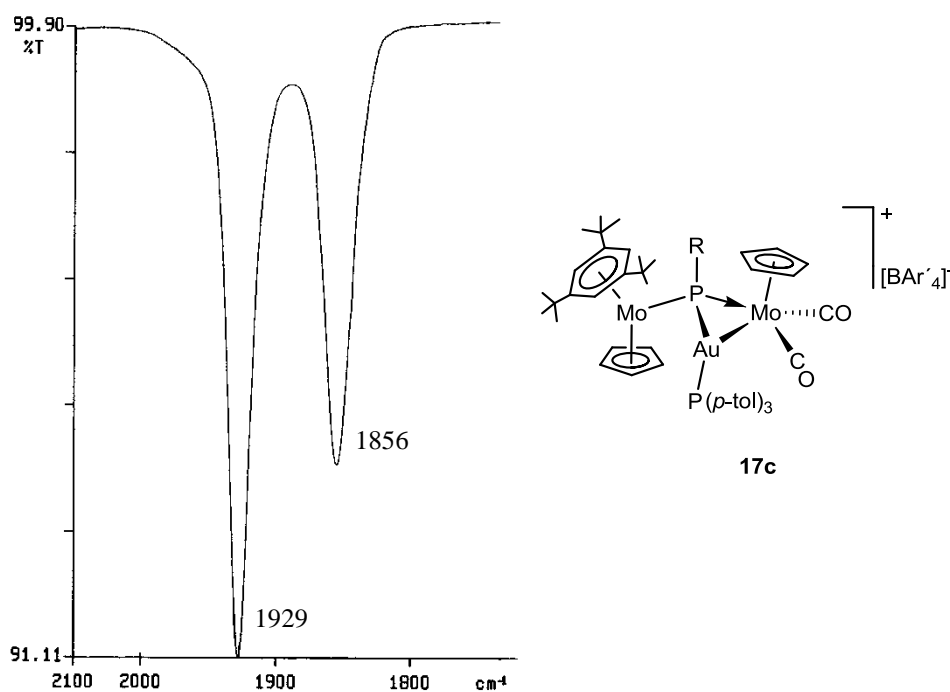


Figura 2.20. Espectro de I.R. en la zona de tensión C-O del complejo **17c** disuelto en CH_2Cl_2 .

La resonancia correspondiente al ligando fosfinideno, en los espectros de R.M.N. de ^{31}P , se muestra en la zona esperada para una situación de coordinación a tres metales (Tabla 2.20 y Figura 2.21). Los valores de desplazamiento químico y las constantes de acoplamiento J_{PP} observadas para estas especies, son análogos a los encontrados en otros complejos con ligandos fosfinideno puente entre dos

átomos de molibdeno y un átomo de oro, como es el caso de las especies $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}][\text{BAr}'_4]$ ($\delta_{\text{P}} = 427.6$ ppm, $J_{\text{PP}} = 57$ Hz) y $[\text{AuMo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1 \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}][\text{BAr}'_4]$ ($\delta_{\text{P}} = 450.2$ ppm, $J_{\text{PP}} = 55$ Hz) sintetizadas previamente en nuestro grupo de investigación.⁸¹ Las constantes de acoplamiento, $^1J_{\text{HP}}$, encontradas en las especies de tipo **17** son del orden de las discutidas previamente para los complejos de tipo **7** y **8**.

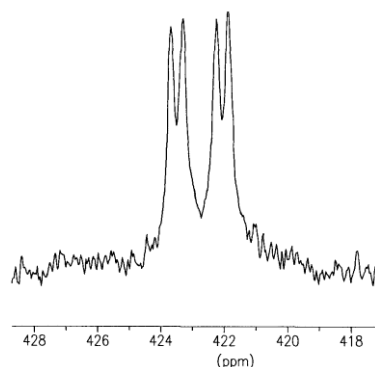


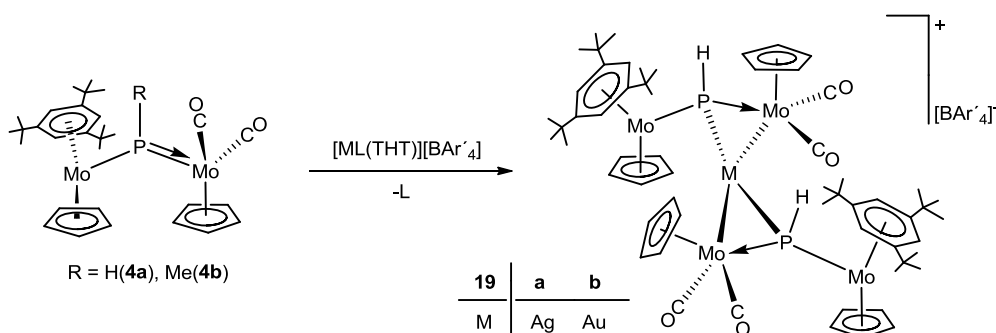
Figura 2.21. Espectro de R.M.N. de ^{31}P del compuesto **17b** en CD_2Cl_2 .

Los espectros de R.M.N. de ^1H de todas estas especies son coherentes con la estructura encontrada en estado sólido para el derivado **17b**. La inequivalencia de los ligandos Cp se refleja en dos resonancias bien diferenciadas, observándose en esta misma región del espectro, la señal del ligando HMes*. Las resonancias del ligando fosfina coordinado al oro aparecen en la zona esperada, mientras que la señal del hidrógeno del ligando ($\mu_3\text{-PH}$), en los derivados de tipo **17**, aparece por encima de 12 ppm ($^1J_{\text{HP}} \sim 230$ Hz). Con respecto a la especie precursora **4a** ($\delta_{\text{P}} = 12.47$ ppm, $^1J_{\text{HP}} = 183$ Hz), la coordinación del fragmento de oro, modifica de modo significativo el valor de la constante de acoplamiento. Ello, está en consonancia con la presencia de un ligando $\mu_3\text{-PH}$ con una alta contribución de carácter “s” en el orbital que el átomo de fósforo aporta en su interacción con el hidrógeno, como se deduce de los ángulos H-P-M $\geq 100^\circ$ encontrados para la molécula en estado sólido (Tabla 2.19).

Los ligandos CO, en el espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **17a**, aparecen como un doblete ($J_{\text{CP}} = 27$ Hz) y un singulete, que se corresponden con las posiciones en *cis* y *trans* respectivamente al átomo de fósforo. Los carbonos de los grupos metilo de la fosfina son equivalentes entre sí y aparecen a 15.5 ppm como un doblete ($J_{\text{CP}} = 32$ Hz). La inequivalencia de los ligandos Cp origina dos resonancias a 93.1 y 86.3 ppm, mientras que el libre giro del anillo HMes* genera sólo 4 resonancias a $\delta_{\text{p}} = 112.3, 83.0, 35.3$ y 31.9 ppm, respectivamente asignadas a los tres carbonos cuaternarios del anillo, los tres carbonos CH, los tres cuaternarios de los grupos ^tBu y los metilos de estos grupos.

2.2.4.3. Síntesis de agregados pentanucleares “ $\text{Mo}_4\text{M}'$ ” catiónicos ($\text{M}' = \text{Ag}, \text{Au}$).

El complejo **4a** reacciona con un equivalente del catión $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{THT})]^+$ en CH_2Cl_2 , a -60°C , para generar el derivado $[\text{AgMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)][\text{BAr}'_4]$. Esta especie es térmicamente inestable y a temperatura ambiente experimenta un proceso de simetrización que conduce al complejo con estructura de tipo pajarita $[\text{Ag}\{\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\}_2][\text{BAr}'_4]$ (**19a**) y a la especie $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}'_4]$. Si la reacción, se lleva a cabo con el catión $[\text{Au}(\text{THT})_2]^+$, en condiciones análogas pero con una estequiometría 2:1, instantáneamente se forma el agregado pentanuclear $[\text{Au}\{\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\}_2][\text{BAr}'_4]$ (**19b**).



Esquema 2.16. Reacción de formación de los derivados **19a** y **19b**.

La estructura en estado sólido de la especie **19b** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal (Figura 2.22). Una selección de las distancias y ángulos más significativos de la misma están recogidos en la Tabla 2.21.

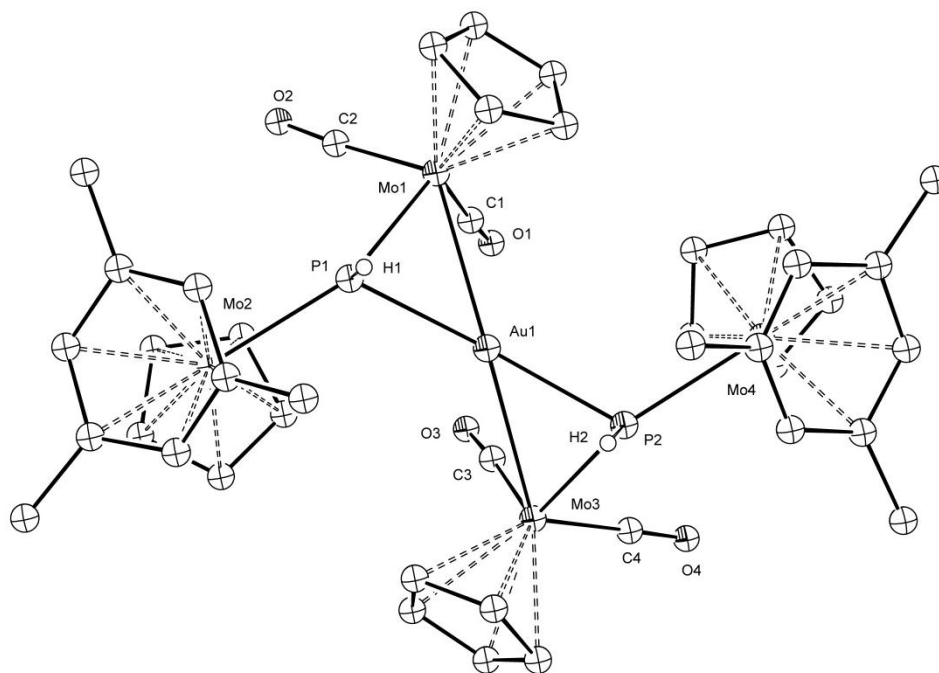


Figura 2.22. Estructura molecular en estado sólido del catión presente en el complejo **19b**.

Como se puede observar en la figura anterior, el catión de la especie **19b** consta de dos moléculas del complejo **4a** conectadas por un átomo de oro. Este último se coordina a los átomos de Mo y P que en el precursor se encuentran unidos por un enlace múltiple. La disposición es tal que los fragmentos metaloceno se encuentran lo más alejados posible, lo que hace que los átomos homólogos unidos al átomo de oro, estén en disposición *trans*. Como muestra la Figura 2.23, el entorno de coordinación del átomo de oro se aleja de la disposición plano-cuadrada, de modo que el ángulo diedro entre el plano definido por los átomos Mo(1), P(1) y Au(1) y el que define este último átomo con los

átomos Mo(3) y P(2) tiene un valor de 60.81° . De este modo, la molécula tiene un eje de simetría aproximado C_2 que pasa a través del átomo de Au(1) y es perpendicular a la bisectriz de dicho ángulo entre planos (Figura 2.23).

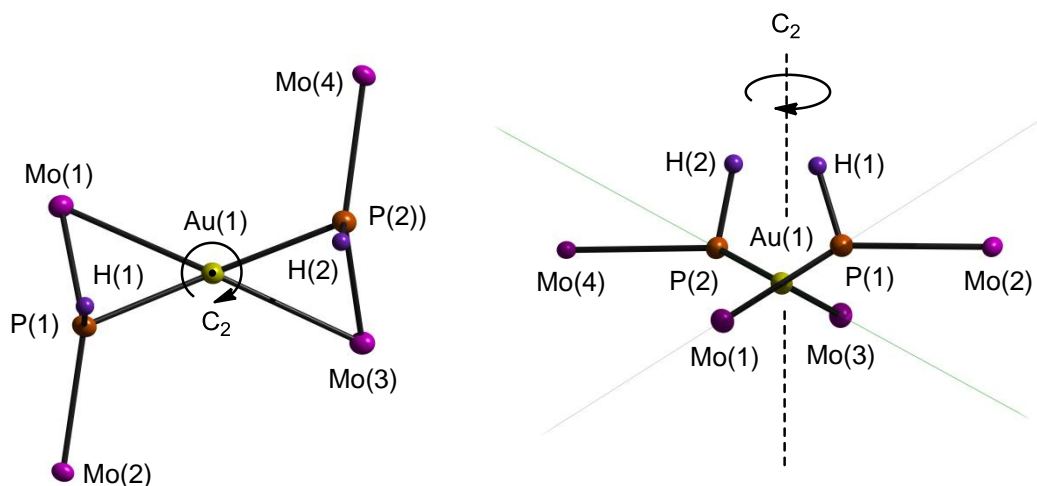


Figura 2.23. Entorno de coordinación del átomo de Au(1) en el catión del complejo **19b** (izquierda). Eje C_2 y planos definidos por los átomos Mo(1), P(1) Au(1) y Mo(3), P(2), Au(1) (derecha).

Las distancias Mo(1)-P(1) y Mo(3)-P(2) de $2.360(2)$ y $2.370(2)$ Å respectivamente, son significativamente más largas que la distancia Mo(1)-P(1) determinada en la especie **4b** [$2.2632(13)$ Å]. Por otro lado, las distancias Mo(2)-P(1) y Mo(4)-P(2) de $2.481(2)$ y $2.485(2)$ Å, son ligeramente más cortas que la homóloga Mo(2)-P(1) encontrada en el precursor **4b** [$2.5378(13)$ Å]. Todo ello parece indicar que la adición del átomo de oro al enlace múltiple Mo-P del precursor, rebaja el orden de enlace de dicha interacción y fortalece la del fósforo con el átomo de Mo del fragmento metalloceno.

Al igual que ocurría en el complejo **17b**, las distancias que el átomo de Au mantiene con los átomos de molibdeno y de fósforo a los que está coordinado, que son del orden de 2.84 Å y 2.43 Å respectivamente, son más largas que los valores de referencia para un enlace sencillo.^{89,109}

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-P(1)	2.360(2)	P(1)-Mo(1)-Au(1)	55.66(5)
Mo(2)-P(1)	2.481(2)	Au(1)-Mo(1)-C(1)	72.1(2)
Mo(3)-P(2)	2.370(2)	C(1)-Mo(1)-C(2)	80.7(3)
Mo(4)-P(2)	2.485(2)	C(2)-Mo(1)-P(1)	88.5(3)
Mo(1)-C(1)	1.965(8)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	146.75(10)
Mo(1)-C(2)	1.941(10)	Mo(1)-P(1)-Au(1)	71.77(6)
Mo(3)-C(3)	1.954(9)	Mo(2)-P(1)-Au(1)	119.81(9)
Mo(3)-C(4)	1.942(10)	H(1)-P(1)-Mo(1)	106(3)
Mo(1)-Au(1)	2.8232(8)	H(1)-P(1)-Mo(2)	101(3)
Mo(3)-Au(1)	2.8691(7)	H(1)-P(1)-Au(1)	102(3)
Au(1)-P(1)	2.454(2)	P(1)-Au(1)-Mo(1)	52.57(5)
Au(1)-P(2)	2.421(2)	P(1)-Au(1)-Mo(3)	134.52(5)
P(1)-H(1)	1.41(7)	Mo(1)-Au(1)-P(2)	135.58(6)
P(2)-H(2)	1.36(7)	Mo(3)-Au(1)-P(2)	52.40(5)

Tabla 2.21. Distancias y ángulos de enlace más significativos en el complejo **19b**.

El entorno de coordinación alrededor de cada átomo de fósforo parece tetraédrico. Sin embargo, la suma de los ángulos Mo(1)-P(1)-H(1), Mo(2)-P(1)-H(1) y Mo(1)-P(1)-Mo(2) de aproximadamente 355°, evidencia una clara desviación hacia una geometría de pirámide trigonal distorsionada, como ocurre en la estructura de la especie **17b**, en la que el plano basal estaría formado por los átomos de Mo, P e H, y la posición apical la ocuparía el átomo de Au.

Los átomos de molibdeno de cada fragmento dicarbonílico presentan un entorno de coordinación de banqueta de piano de cuatro patas con los ligandos

carbonilo en disposición relativa *cis* [C(1)-Mo(1)-C(2) = 80.7(3)° y C(3)-Mo(3)-C(4) = 79.6(4)°].

Los datos espectroscópicos de las especies de tipo **19** en disolución (Tabla 2.22) son compatibles con la estructura del catión encontrada en la red sólida del derivado **19b**.

Compuesto	^a ν _{CO} /cm ⁻¹	^b δ _P /ppm; [<i>J</i> _{HP}]{ <i>J</i> _{AgP} }
19a	1912 (mf), 1840 (f)	474.4 [211]{100}
19b	1937 (m, h), 1916 (mf), 1849 (f)	433 [268], 427.6 [225], 423.6 [224], 417.4 [238]

^aCH₂Cl₂, ^bCD₂Cl₂

Tabla 2.22. Datos espectroscópicos más relevantes de los compuestos **19a** y **19b**.

Como se observa en la tabla anterior, el espectro de I.R. de estas especies en la zona de tensión CO muestra dos bandas con una intensidad relativa adecuada para un fragmento *cis*-dicarbonílico. Dada la mayor electronegatividad del átomo de Au, éstas se desplazan a números de onda más altos en el caso del derivado **19b**. Además, en este derivado se observa un hombro de intensidad media a 1937 cm⁻¹, indicativo de la presencia de isómeros en disolución. Efectivamente, en el espectro de R.M.N. de ³¹P del derivado **19b** se observan hasta cuatro señales con diferente intensidad. Los valores de desplazamiento químico de estos isómeros son muy similares a los encontrados en otros derivados de oro con estructura de tipo pajarita como son las especies pentanucleares [Au{Mo₂Cp₂(μ₃-κ¹:κ¹:κ¹, η⁶-PMes*)(CO)₂}₂][PF₆] (δ_P = 435.6 ppm) y [Au{Mo₂Cp(μ₃-κ¹:κ¹:κ¹, η⁵-PC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂}₂][BAr'₄] (δ_P = 438.7 ppm),⁸¹ mientras que las constantes de acoplamiento ¹*J*_{HP} son del orden de las encontradas en los complejos de tipo **7**, **8** y **16** discutidos previamente, en los que el ligando PH se une a tres centros metálicos. Por otro lado, la resonancia del

derivado **19a** aparece a campos ligeramente más bajos, como por otro lado era de esperar dada la menor contribución diamagnética del átomo de Ag.⁸⁵ La coordinación de dicho átomo lo confirma el valor de la constante de acoplamiento ($J_{109\text{AgP}} \approx J_{107\text{AgP}} = 100$ Hz), que es del orden de la encontrada en el derivado isoestructural $[\text{Ag}\{\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\}_2][\text{BAr}'_4]$ ($J_{109\text{AgP}} \approx J_{107\text{AgP}} = 87$ Hz), sintetizado con anterioridad en nuestro grupo de investigación.⁸¹

El espectro de R.M.N. de ^1H del complejo **19b** exhibe señales anchas a temperatura ambiente. Por ello, con el fin de determinar las posibles estructuras de los isómeros presentes en disolución se llevó a cabo un estudio de R.M.N. a baja temperatura y de experimentos bidimensionales (NOESY) de disoluciones del derivado **19b** en CD_2Cl_2 . Sin embargo, aunque las señales se afinan, se producen solapamientos y los espectros son tan complejos que no se puede asignar con fiabilidad la conformación de los cuatro isómeros. Además, la intensidad relativa de las resonancias cambia con la temperatura, lo que denota un proceso de intercambio entre ellos. En este sentido, cabe destacar que el complejo con estructura de pajarita $[\text{Au}\{\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\}_2](\text{PF}_6)$, sintetizado previamente en nuestro grupo de investigación,⁸¹ presenta una disposición diferente a la encontrada en el cristal del derivado **19b**. Así, a diferencia de lo que ocurre en este último, los átomos de fósforo se sitúan en disposición *cis* en lugar de *trans* con respecto al átomo de oro, quedando los fragmentos metalloceno del mismo lado (próximos entre sí). De este modo existe un *pseudoeje* C2 que pasa a través del átomo de Au, y que en este caso coincide con la bisectriz del ángulo entre los planos definidos por los átomos Mo(1)-P(1)-Au(1) y Mo(3)-P(2)-Au(1). Ello refleja la variedad conformacional de este tipo de moléculas.

Las reacciones discutidas en esta sección ponen de manifiesto el carácter dador del enlace múltiple Mo-P presente en los complejos **4a** y **4b**, comportándose como una base de Lewis frente a fragmentos metálicos insaturados. Ello nos ha permitido sintetizar, en condiciones suaves, diferentes agregados polimetálicos con ligandos fosfinideno puente entre tres metales (μ_3 -PR), difíciles de obtener por otras vías de síntesis. Además, algunos de los derivados trinucleares sintetizados reaccionan con H₂O experimentando un proceso de hidrólisis selectivo que produce la activación del enlace Mo-P con eliminación del fragmento metaloceno, dando lugar a especies dinucleares con ligandos fosfuro puente de tipo (μ -PHR) (R = Me, H).

2.3. SÍNTESIS Y ACTIVIDAD QUÍMICA DE ESPECIES CON LIGANDOS CALCÓGENO-FOSFINIDENO DERIVADOS DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2]$ (4a).

A pesar de que en la bibliografía se encuentran pocos ejemplos de metales de transición con ligandos oxofosfinideno (R-P=O), resultan suficientes para ilustrar la gran versatilidad coordinativa que presenta dicho ligando (Figura 2.24).^{44e,111} Algunas de las especies descritas han sido sintetizadas en nuestro grupo de investigación.^{3a,112}

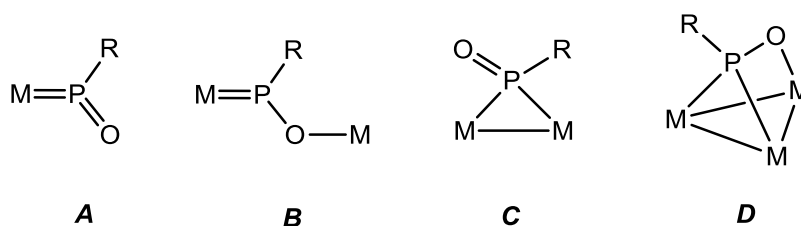


Figura 2.24. Modos de coordinación del ligando R-P=O.

¹¹¹ a) Niecke, E.; Engelmann, M.; Zorn, H.; Krebs, B.; Henkel, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 710. b) Hitchcock, P.B.; Johnson, J.A.; Lemos, M.A.N.D.A.; Meidine, M.F.; Nixon, J.F.; Pombeiro, A.J.L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 645. c) Marinetti, A.; Mathey, F. *Organometallics* **1987**, *6*, 2189. d) Johnson, M.J.A.; Odom, A.L.; Cummins, C.C. *Chem. Commun.* **1997**, 1523. e) Schmitt, G.; Ullrich, D.; Wolmershäuser, G.; Regitz, M.; Scherer, O.J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 702. f) Buchholz, D.; Huttner, G.; Imhof, W. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, 307.

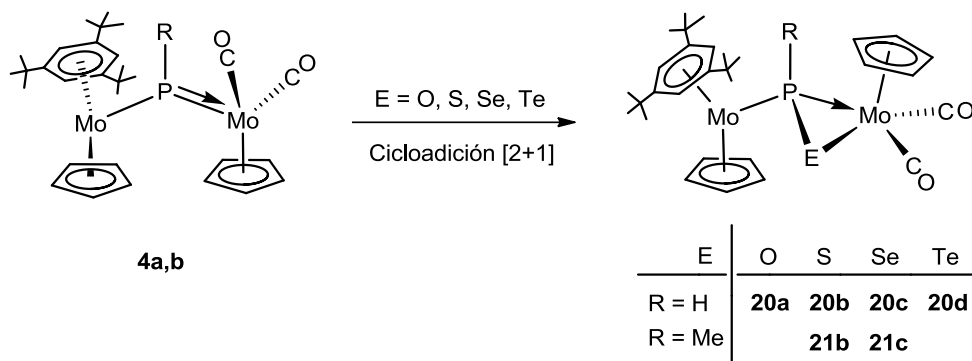
¹¹² a) Alonso, M.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13610. b) Alonso, M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15012. c) Alonso, M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1252. d) Alonso, M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11595.

Una posible vía de síntesis de las especies dinucleares de tipo **C** que muestra la figura anterior es la oxidación de complejos con un ligando fosfinideno piramidal. La presencia de un par de electrones no enlazantes en el átomo de fósforo hace que estas especies se comporten como buenos nucleófilos en la reacción de oxidación y de ese modo resulten precursores muy adecuados para generar, no sólo complejos oxofosfinideno, sino también derivados tio y selenofosfinideno.^{3a,57} En los complejos **4a,b** no se dispone de dicho par de electrones sobre el átomo de fósforo, sin embargo el enlace múltiple Mo-P posee la suficiente nucleofilia como para reaccionar con los elementos del grupo 16. De este modo las especies generadas contienen un ligando calcógenofosfinideno coordinado en modo ($\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,E}};\kappa^1_{\text{P}}$) puente entre los dos metales. Es decir, se une a uno de los metales a través del átomo de fósforo y al otro centro metálico a través del fósforo y del calcógeno. En la literatura científica se encuentran muy pocos ejemplos de complejos dinucleares con ligandos calcógenofosfinideno que exhiban este peculiar modo de coordinación, prácticamente su totalidad son derivados tiofosfinideno.^{47,57,113}

2.3.1. Síntesis de complejos con ligandos calcógenofosfinideno.

En este apartado de la Memoria se abordará el estudio sobre la actividad química de las especies **4a** y **4b** frente a fuentes de oxígeno, azufre, selenio y telurio, con el fin de obtener los consiguientes derivados calcógenofosfinideno. En todas estas reacciones se generan los productos de adición del calcógeno al enlace múltiple Mo-P (Esquema 2.17), lo que está de acuerdo con el estudio de la estructura electrónica de las especies **4a** y **4b**, y pone de manifiesto el comportamiento básico de dicho enlace.

¹¹³ a) Hirth, U.A.; Malisch, W.; Käß, H. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C20. b) Weng, Z.; Leong W.K.; Vittal, J.J.; Goh, L.Y. *Organometallics* **2003**, 22, 1645. c) Hussong, R.; Heydt, H.; Maas, G.; Regitz, M. *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1263. d) Lindner, E.; Auch, K.; Hiller, W.; Fawzi, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 320. e) Alper, H.; Einstein, F.W.B.; Petrigiani, J.F.; Willis, A.C. *Organometallics* **1983**, 2, 1422.



Esquema 2.17. Síntesis de complejos con ligandos calcógenofosfinideno.

Los complejos **20a-d** y **21b-c** son isoestructurales y para la especie **20c** se determinó su estructura molecular en estado sólido mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal (Figura 2.25), recogándose en la Tabla 2.23 una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

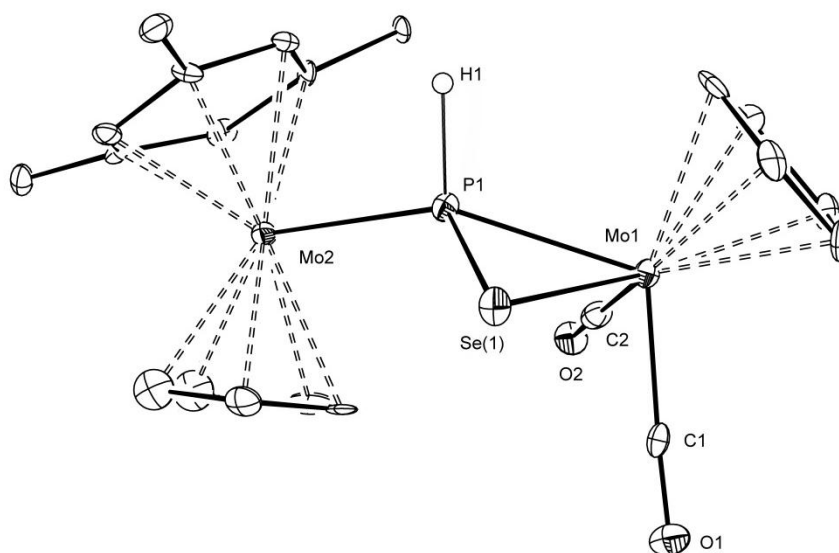


Figura 2.25. Estructura molecular en estado sólido del complejo **20c**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-P(1)	2.4760(17)	P(1)-Mo(1)-Se(1)	50.60(4)
Mo(2)-P(1)	2.5609(18)	Se(1)-Mo(1)-C(1)	82.60(18)
Mo(1)-Se(1)	2.6557(8)	C(1)-Mo(1)-C(2)	79.0(3)
Mo(1)-C(1)	1.943(7)	C(2)-Mo(1)-P(1)	82.9(2)
Mo(1)-C(2)	1.965(7)	H(1)-P(1)-Mo(1)	110(4)
P(1)-Se(1)	2.1990(16)	H(1)-P(1)-Se(1)	105(3)
P(1)-H(1)	1.49(9)	H(1)-P(1)-Mo(2)	104(3)
		Mo(1)-P(1)-Se(1)	68.94(5)
		Se(1)-P(1)-Mo(2)	125.14(8)
		Mo(1)-P(1)-Mo(2)	137.90(7)

Tabla 2.23. Distancias y ángulos más significativos en el complejo **20c**.

La molécula consta de dos centros metálicos a los que se coordina un ligando selenofosfinideno ($\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{-SePH}$), que actúa como dador de 4 electrones a la unidad dimetálica. Formalmente esta estructura es el resultado de la adición de un átomo de selenio al enlace múltiple Mo-P de la especie precursora **4a**. Ello tiene como consecuencia que la esfera de coordinación del Mo(1) pasa de banqueta de piano de tres patas a una de cuatro patas. La esfera de coordinación de los metales se completa con un ligando HMe^{*}, dos ligandos CO y dos ligandos Cp, uno por cada centro metálico, siendo la disposición relativa entre estos últimos *anti*, lo que supone que en el transcurso de la reacción el fragmento metalloceno experimenta un giro de 90°, y el fragmento dicarbonilo de 180° con respecto a sus orientaciones relativas respecto al grupo PH en la molécula precursora.

En cuanto al entorno de coordinación alrededor del átomo de fósforo, la suma de los ángulos Mo(1)-P(1)-Mo(2), Mo(1)-P(1)-Se(1) y Mo(2)-P(1)-Se(1)

de 331.98° , claramente indica una disposición piramidal alrededor de dicho átomo. Por otro lado, la distancia encontrada para el enlace Mo(2)-P(1) de $2.5609(18)$ Å es la esperada para un enlace sencillo Mo-P,⁷⁴ y concuerda en buena medida con la distancia de $2.553(3)$ Å encontrada para la distancia análoga en el complejo calcógenofosfinideno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2:\kappa^1\text{-SPPh})(\text{CO})_5]$ descrito por Regitz.^{113c} Sin embargo, la distancia Mo(1)-P(1) de $2.4760(17)$ Å [$2.447(3)$ Å en el complejo de Regitz] sugiere que la adición del átomo de Se al enlace múltiple Mo(1)-P(1), implica una importante reducción en el orden de enlace del mismo. En efecto, dicha distancia es más larga que la encontrada para el complejo **4b**, isoestructural con el precursor **4a**.

La distancia Mo(1)-Se(1) de $2.6557(8)$ Å es análoga a la encontrada en derivados mononucleares de molibdeno, como son los complejos $[\text{Mo}(\eta^2\text{-SeCR})(\text{CO})_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ ($d_{\text{Mo-Se}} = 2.6867$ Å).¹¹⁴ Los autores proponen dos formas resonantes en el modo de coordinación del ligando selenoacilo, que se diferencian en la posición del doble enlace en el metalacilo, situándose éste, bien en el enlace Mo-C o en el Se-C. Por otro lado, la distancia encontrada para el enlace Se(1)-P(1) de $2.1990(16)$ Å, es intermedia entre los valores esperados para un enlace sencillo ($d_{\text{P-Se}} = 2.24$ Å) y doble ($d_{\text{P-Se}} = 1.96$ Å).¹¹⁵ Ello, sitúa al átomo de selenio mucho más cerca del P(1) que del Mo(1), provocando que el ángulo P(1)-Mo(1)-Se(1) sea de tan sólo $50.60(4)^\circ$. Estos valores de distancias y ángulos permiten proponer dos formas resonantes (Figura 2.26) para describir la disposición coordinativa de los ligandos calcógenofosfinideno en los complejos de tipo **20** y **21**.

¹¹⁴ Caldwell, L.M.; Hill, A.F.; Willis, A.C. *Chem. Commun.* **2005**, 2615.

¹¹⁵ Corbridge, D.E.C. *Phosphorus 2000, Chemistry, Biochemistry and Technology*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2000**, Capítulo 3, pág. 72.

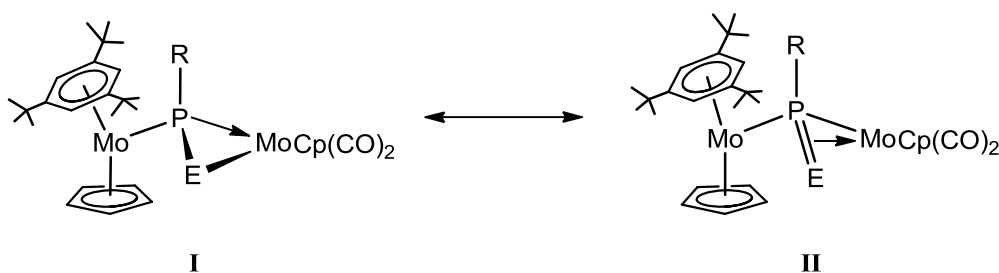


Figura 2.26. Estructuras resonantes del ligando calcógenofosfinideno en los complejos de tipo **20** y **21**.

Los datos espectroscópicos en disolución de las especies de tipo **20** y **21** son coherentes con la estructura molecular encontrada en estado sólido para el complejo **20c**. Como se puede observar en la Tabla 2.24, en la zona de tensión C-O del espectro de I.R., aparecen dos bandas de intensidad adecuada para un fragmento *cis*-dicarbonilo (Figura 2.27). En todos los casos, la adición de un átomo de calcógeno al enlace múltiple Mo-P reduce la densidad electrónica en el átomo metálico Mo(1), lo que se traduce en un desplazamiento de las bandas hacia frecuencias más altas, en relación con las de los complejos precursores **4a** y **4b**. Además, para los derivados de tipo **20**, en contra de lo esperado atendiendo exclusivamente a la electronegatividad del calcógeno, al disminuir ésta, la posición media de las bandas se desplaza a frecuencias más altas. También se observa que la diferencia entre las frecuencias de las dos bandas de tensión C-O disminuye al descender en el grupo **16**, lo que está de acuerdo con la disminución del ángulo entre los ligandos CO.

Por todo ello, se puede proponer que en la especie oxofosfinideno **20a**, el menor tamaño del oxígeno permite un solapamiento π P-O más eficaz, que minimiza la capacidad aceptora del calcógeno al coordinarse al centro metálico, y facilita una disposición más abierta de los ligandos carbonilo. Así, en el derivado **20a** se favorece una mayor contribución de la forma resonante **II**. Sin embargo, al bajar en el grupo se observa un cambio brusco al pasar del oxígeno al azufre,

y luego la diferencia de frecuencias se reduce de forma suave hasta llegar al Te, para el que es de esperar una mayor contribución de la forma resonante **I** (Figura 2.26).

Compuesto	^a $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	^a $\Delta\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	^b $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$ [J_{PE}]/Hz	^b $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ [J_{HP}]/Hz
20a (E = O)	1913 (mf), 1818 (f)	95	38.6	6.33 [252]
20b (E = S)	1919 (mf), 1830 (f)	89	-32.4	4.57 [269]
20c (E = Se)	1920 (mf), 1832 (f)	88	-24.7 [391]	4.75 [263]
20d (E = Te)	1919 (mf), 1835 (f)	85	-38.3 [740]	5.17 [256]
21b (E = S)	1916 (mf), 1826 (f)	90	^a 3.2 (<i>syn</i>) -9.7 (<i>anti</i>)	
21c (E = Se)	1916 (mf), 1827 (f)	89	^a 12.3 (<i>syn</i>) 2.6 (<i>anti</i>)	

^aTHF, ^bC₆D₆

Tabla 2.24. Selección de datos espectrocópicos de los complejos **20a-d** y **21b-c**.

(La resonancia δ_{H} corresponde a la del ligando μ -PH).

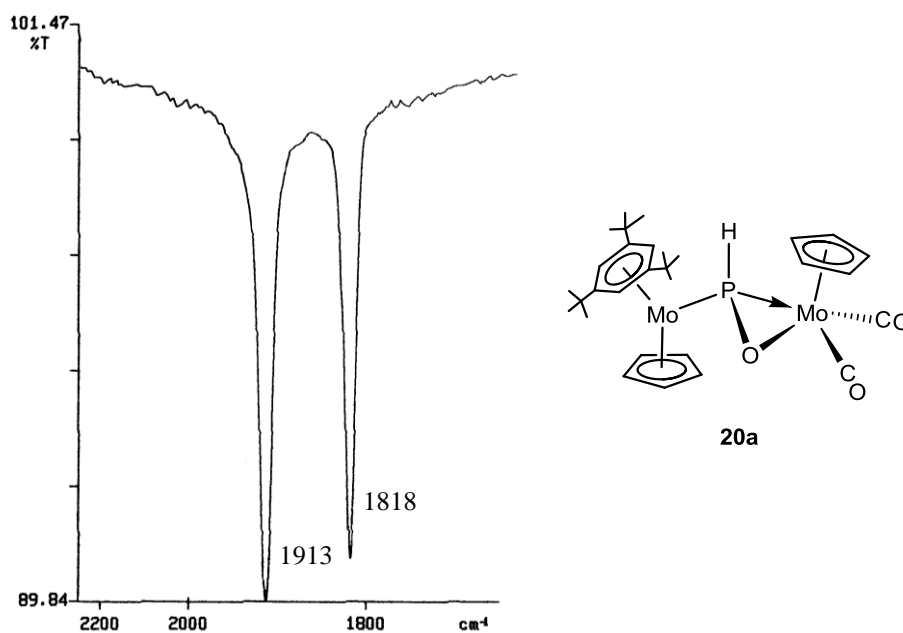


Figura 2.27. Espectro de I.R. en la zona de tensión C-O del complejo **20a** disuelto en THF.

La coordinación del calcógeno al átomo de fósforo también produce un cambio muy brusco en la resonancia de dicho átomo. Así, los registros correspondientes de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de estos complejos muestran, en relación con las resonancias de las especies precursoras, señales muy apantalladas, que reflejan el cambio producido en la naturaleza del ligando. Se han encontrado valores de desplazamientos químicos similares para los complejos calcógenofosfinideno $[\text{Cr}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2:\kappa^1\text{-SPAr})(\text{CO})_5]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), ($\delta_{\text{P}} = 74.7 \text{ ppm}$)^{113b} y $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2:\kappa^1\text{-SPPh})(\text{CO})_3]$ ($\delta_{\text{P}} = 86.8 \text{ ppm}$),⁴⁷ e incluso más bajos, como los encontrados para las especies $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2:\kappa^1\text{-SPAr})(\text{CO})_5]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$) ($\delta_{\text{P}} = 5.0 \text{ ppm}$)^{113c} y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2:\kappa^1\text{-SePMes})(\text{CO})_5]$ ($\delta_{\text{P}} = -51.3 \text{ ppm}$).^{113a}

Como se observa en la Tabla 2.24, de nuevo el complejo oxofosfinideno **20a** marca diferencias con el resto de derivados. Así, la resonancia de esta especie en el espectro de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa a campos más bajos.

Este desapantallamiento se puede entender como consecuencia de la mayor electronegatividad del átomo de oxígeno respecto del resto de elementos del grupo 16, para los que las diferencias no son significativas. En el caso del complejo **20c** aparece como un doblete ($J_{77\text{SeP}} = 391$ Hz) el subspectro correspondiente al acoplamiento ^{31}P - ^{77}Se (Figura 2.28). El valor de esta constante de acoplamiento es análogo al encontrado por Malisch *et al.* en la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{-SePMes})(\text{CO})_5]$ ($J_{77\text{SeP}} = 413$ Hz).^{113a} Análogamente, el espectro de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del sustrato **20d** muestra el subspectro debido al acoplamiento entre el telurio y el fósforo, con una constante de acoplamiento ($J_{125\text{TeP}} = 740$ Hz) del orden de la observada para el complejo $[\text{Fe}_2(\text{TeMes})\{\mu\text{-PMeTe}(\text{Mes})\}(\text{CO})_6]$ ($J_{125\text{TeP}} = 856$ Hz) descrito por Huttner *et al.*¹¹⁶ Estas constantes de acoplamiento P-E (E = Se, Te) indican una contribución significativa de enlace doble,¹¹⁷ que es consecuente con la distancia P-Se encontrada para la molécula de **20c** en estado sólido y apoya la propuesta de las formas resonantes recogidas en la figura 2.26.

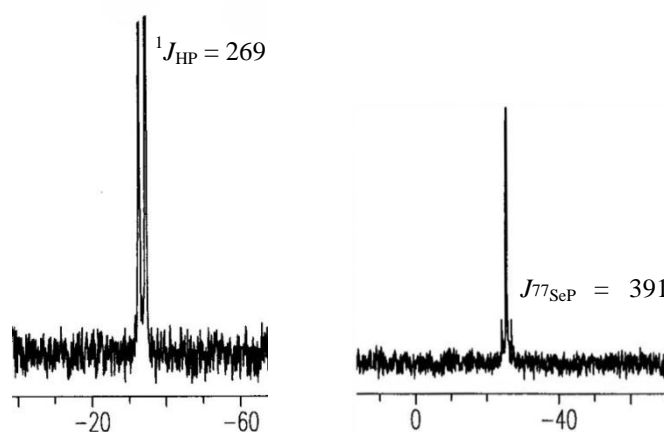
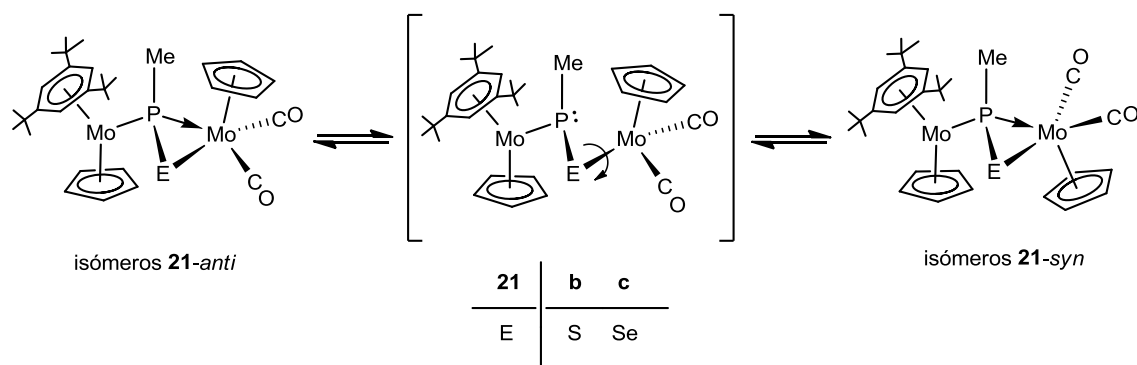


Figura 2.28. Espectros de R.M.N. de ^{31}P del complejo **20b** (izquierda) y de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **20c** (derecha).

¹¹⁶ Bulchholz, D.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Imhof, W. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 377, 25.

¹¹⁷ Verkade, J.G. and Mosko, J.A. “ ^{31}P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis”. VCH, Weinheim, **1987**, S. 453.

Finalmente, cabe destacar que en los espectros de los derivados **21b-c** (Tabla 2.24) se observan dos resonancias, en una proporción aproximada 1:2, que corresponden a dos isómeros, que se diferencian, previsiblemente, en la orientación relativa del ligando Cp del fragmento MoCp(CO)₂ con respecto a su homólogo en el fragmento metaloceno (Esquema 2.18). Considerando que en las disoluciones de los derivados de tipo **20** sólo se observa un isómero, que previsiblemente debe tener la disposición *anti* encontrada en la especie **20c** en estado sólido, es bastante asumible considerar que en las disoluciones de **21b** y **21c**, corresponda a dicho isómero la proporción más alta. Además, la inestabilidad de las especies de tipo **21** ha dificultado su purificación, y la correcta asignación, de las señales observadas en el espectro de ¹H R.M.N., con las disposiciones *syn/anti*. El proceso que permite el intercambio entre estos dos isómeros es análogo al observado en los complejos **12b,c** discutidos en la sección anterior, y requiere de un intermedio en el que el átomo de fósforo tiene un par de electrones libres, facilitando que el fragmento MoCp(CO)₂ gire alrededor del enlace Mo-E.



Esquema 2.18. Equilibrio de isómeros en los complejos de tipo **21**.

Los espectros ¹H R.M.N. de los complejos de tipo **20** son coherentes con la estructura en estado sólido encontrada para el derivado **20c**. Como muestra la Figura 2.29, la inequivalencia de los ligandos Cp se muestra como dos resonancias bien diferenciadas. Para todos los derivados, las señales correspondientes al ligando Cp del fragmento MoCp(CO)₂ aparecen como

singuletes, mientras que las resonancias del ligando Cp del fragmento metalloceno aparecen como dobletes ($J_{\text{HP}} \approx 5 \text{ Hz}$). Como consecuencia del libre giro del ligando $\eta^6\text{-HMes}^*$, se observan dos resonancias, que se muestran como un doblete ($7 \text{ Hz} \leq J_{\text{HP}} \leq 8 \text{ Hz}$) y un singulete, correspondientes a los grupos CH del anillo y a los grupos ^tBu respectivamente. Finalmente, las señales del hidrógeno del ligando ($\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{-EPH}$) aparecen como dobletes con constantes de acoplamiento entre 250 y 270 Hz, ligeramente superiores a las que se observan en los complejos heterometálicos **7a-c** y **8** ($J_{\text{HP}} \approx 220 \text{ Hz}$) discutidos en la sección anterior. Además, en el complejo **20a**, como consecuencia de la mayor electronegatividad del oxígeno, dicha resonancia se muestra más desapantallada que la del resto de los derivados de tipo **20**.

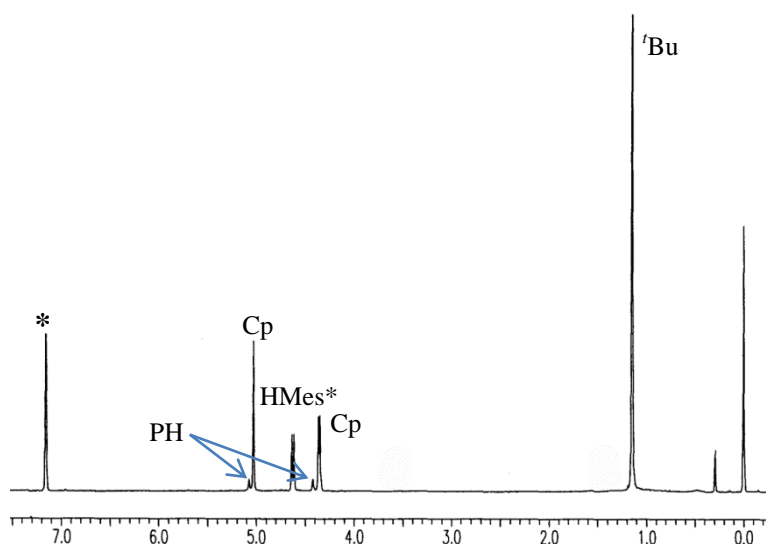


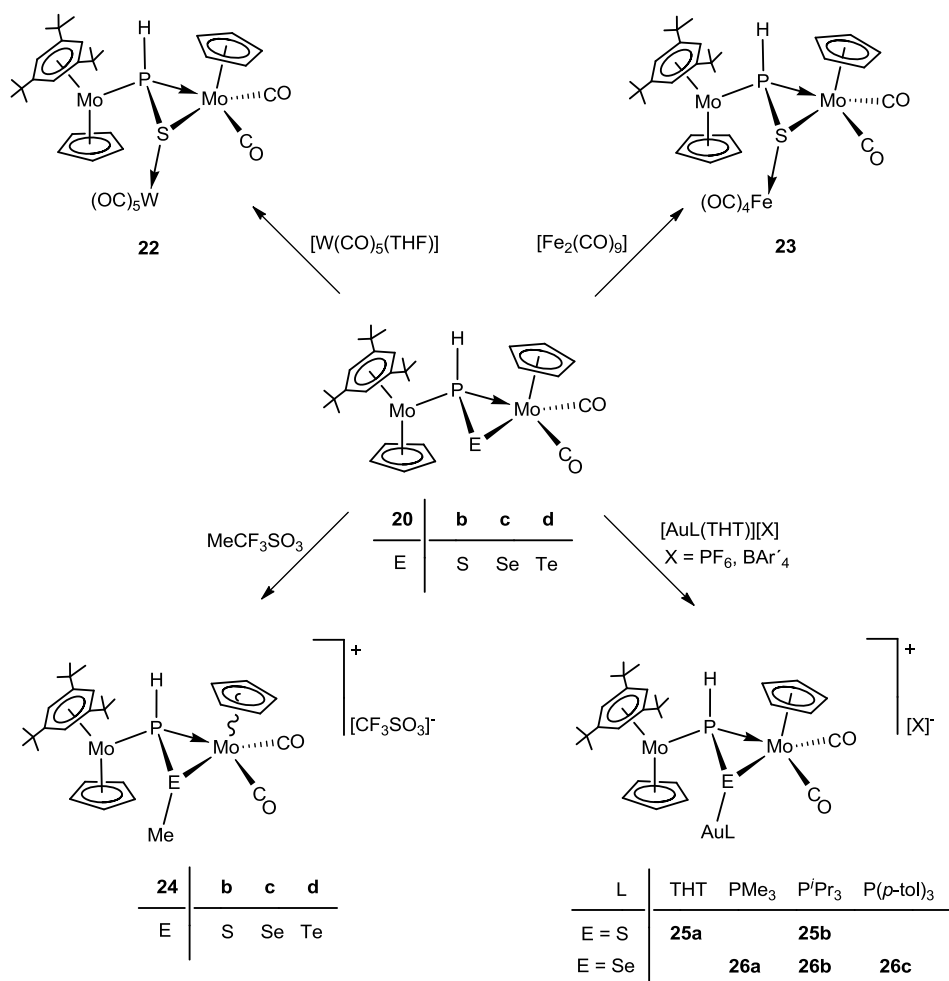
Figura 2.29. Espectro de R.M.N. de ^1H en $^*\text{C}_6\text{D}_6$ del complejo **20c**.

2.3.2. Estudio de la reactividad de los complejos calcógenofosfinideno **20b-d**.

Recientemente en nuestro grupo de investigación se abordó un estudio sin precedentes del comportamiento químico de un complejo mononuclear con un ligando oxofosfinideno, que ha puesto de manifiesto la singularidad de este tipo

de ligando y la potencialidad para la síntesis de diferentes derivados de fósforo.¹¹² Así, la disponibilidad de los nuevos derivados dinucleares con ligandos calcógenofosfinideno, nos ha permitido abordar un estudio de la actividad química de estas especies con electrófilos de diferente naturaleza. Como muestra el Esquema 2.19, la reactividad está centrada en el calcógeno, de modo que los productos resultantes, ya sean de naturaleza neutra, como los derivados metálicos **22** y **23**, o catiónica, como los de tipo **24**, **25** o **26**, son el producto de la adición del electrófilo a uno de los pares de electrones del átomo de calcógeno del ligando calcógenofosfinideno. Cabe señalar, que aunque el fragmento “AuPR₃⁺” es isolobular con un “H⁺”,¹¹⁸ las reacciones de protonación de los complejos **20b-d**, conducen a especies muy inestables que evolucionan a mezclas de compuestos difíciles de separar.

¹¹⁸ Evans, D.G.; Mingos, D.M.P. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 171.



Esquema 2.19. Reactividad de los complejos calcógenofosfinideno **20b-d**.

2.3.2.1. Reactividad del complejo **20b** frente a los fragmentos metálicos insaturados “ $\text{W}(\text{CO})_5$ ” y “ $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ”.

El complejo **20b** disuelto en tolueno o en una mezcla tolueno/éter 1:1 reacciona lentamente a temperatura ambiente con un ligero exceso del aducto $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ o con $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ para generar respectivamente los derivados trimetálicos $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{:}\kappa^1\text{-SPH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ (**22**) y $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{:}\kappa^1\text{-SPH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$ (**23**), cuya estructura se muestra en la Figura 2.30. Desafortunadamente la especie de hierro es muy inestable y evoluciona a una mezcla de productos que no hemos podido identificar.

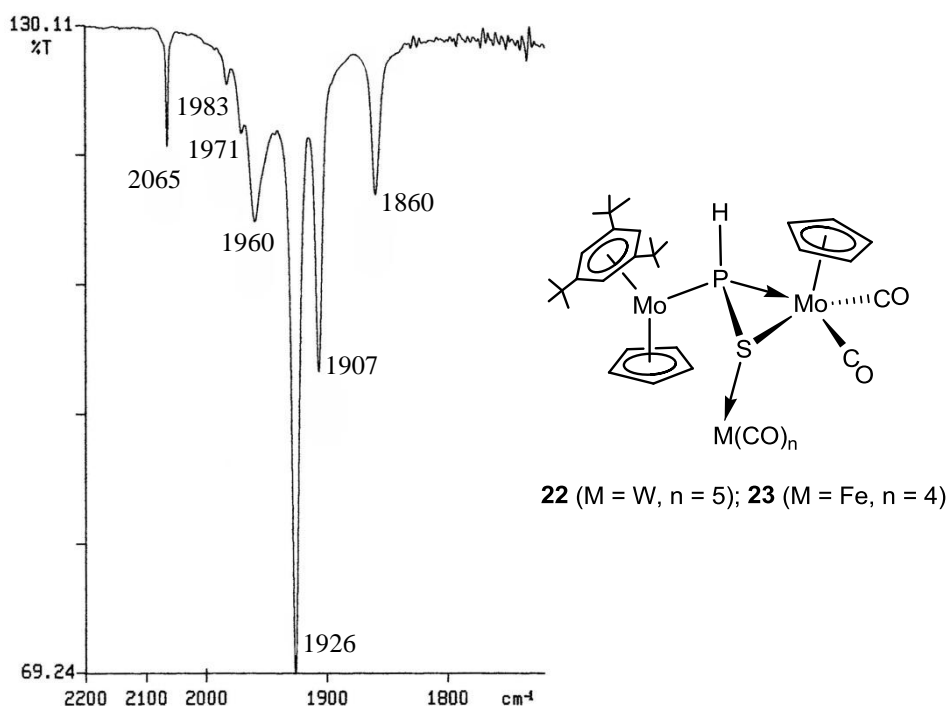


Figura 2.30. Estructura de los derivados **22** y **23** y espectro de I.R. en la zona de tensión C-O del compuesto **22** disuelto en hexano.

El espectro de I.R. en la zona de tensión C-O del compuesto **22**, (Figura 2.30) presenta una banda de intensidad media o débil a frecuencias altas (2065 cm^{-1}) debida a la presencia de un fragmento “W(CO)₅”. Por otro lado, la disminución de la densidad electrónica en el fragmento *cis*-dicarbonilo desplaza las bandas de dicho fragmento (1926 y 1860 cm^{-1}) a frecuencias más altas que las del precursor **20b** (1919 (mf), 1830 (f) cm^{-1}).

En los espectros de R.M.N. de ^{31}P de las especies trimetálicas **22** y **23**, las resonancias del ligando tiofosfinideno aparecen como dobletes a -10.8 ppm ($^1J_{\text{HP}} = 265$ Hz) (Figura 2.31) y -7.2 ppm ($J_{\text{HP}} = 282$ Hz) respectivamente. Estos valores de desplazamiento no difieren del de la especie precursora **20b** (-32.4 ppm) y reflejan que el ligando calcógenofosfinideno mantiene su naturaleza y no varía de modo significativo el entorno del átomo de fósforo. Por otro lado, la coordinación del fragmento metálico al átomo de azufre, rebaja la densidad

electrónica en el ligando y provoca que las resonancias se muestren 20 ppm a campos más bajos.

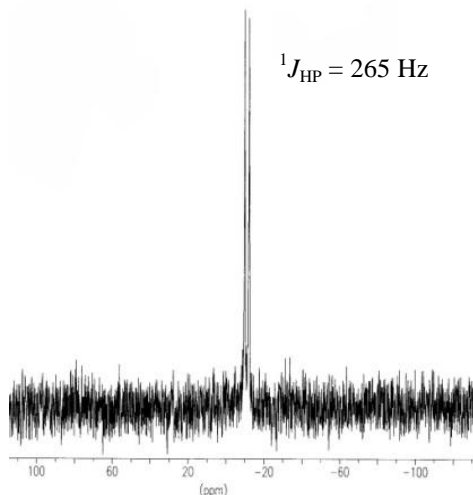


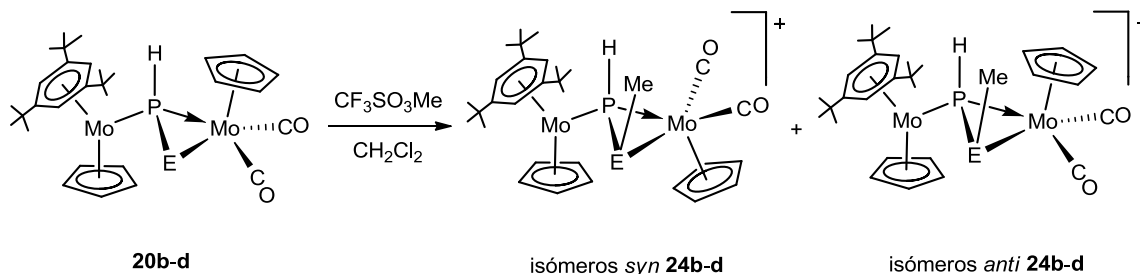
Figura 2.31. Espectro de R.M.N. de ^{31}P del compuesto **22** disuelto en CD_2Cl_2 .

En el derivado **22**, la inequivalencia de los ligandos Cp se muestra en el espectro de R.M.N. de ^1H como dos señales bien diferenciadas. Un singulete ancho a 5.38 ppm correspondiente al ligando Cp del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ y un singulete ancho a 4.44 ppm para el Cp del fragmento metaloceno. El ligando HMes* mantiene el libre giro y muestra dos resonancias a 4.83 y 1.35 ppm. Finalmente, la resonancia del hidrógeno unido al fósforo aparece como un doblete de 265 Hz a 4.68 ppm.

2.3.2.2 Reacciones de metilación de los complejos calcógeno-fosfinideno 20b-d.

Cuando a las disoluciones de las especies **20b-d** en CH_2Cl_2 a -40°C , se les adiciona un equivalente de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$, tiene lugar la formación instantánea de los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-E}(\text{Me})\text{PH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ [E = S(**24b**), Se(**24c**), Te(**24d**)], que son fruto del ataque electrofílico del “ Me^+ ” sobre

el calcógeno (Esquema 2.20). En la Tabla 2.25 se recogen los datos de los espectros de infrarrojo de los complejos de tipo **24**.



Esquema 2.20. Isómeros presentes en las disoluciones de las especies **24b-d**.

Como se observa en el esquema anterior, estas especies están presentes en disolución como una mezcla de isómeros mayoritarios, *syn/anti*, que se diferencian en la disposición relativa del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ con respecto al ligando Cp del fragmento metaloceno. La asignación *syn/anti* de las resonancias correspondientes a cada isómero, así como la determinación de la proporción relativa entre ambos, se realizó en base a los estudios de R.M.N. a temperatura variable y a los experimentos 2D-NOESY llevados a cabo para las especies **24b-d** y que se discuten más adelante.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$
24b (E = S)	1970 (mf), 1892 (f)
24c (E = Se)	1968 (mf), 1890 (f)
24c (E = Te)	1963 (mf), 1889 (f)

Tabla 2.25. Datos de I.R. (ν_{CO}) de los compuestos de tipo **24** disueltos en CH_2Cl_2 .

Como se puede observar en la Tabla anterior, en el espectro de I.R. en la zona de tensión C-O, se observan dos bandas cuya intensidad relativa es la esperada para complejos de tipo *cis*-dicarbonilo. Si se comparan con los datos espectroscópicos de los respectivos precursores de tipo **20**, la presencia de una carga positiva disminuye la densidad electrónica en el átomo de Mo(1) y consecuentemente las bandas de tensión C-O aparecen desplazadas, del orden de 50 cm^{-1} , a frecuencias más altas. Por otro lado, la posición de dichas bandas, al igual que en los precursores, también es sensible a la electronegatividad del calcógeno, de modo que al disminuir ésta su posición es ligeramente más baja.

Los espectros de R.M.N. de ^1H (Figuras 2.32 y 2.33) y de ^{31}P , de las especies **24b-d**, registrados a diferentes temperaturas, indican claramente la presencia de dos isómeros mayoritarios y trazas de otro que se interconvierten. Dicha interconversión, en principio, se podría atribuir a una rápida inversión piramidal del átomo de azufre, sin embargo, los espectros 2D-NOESY de R.M.N. de ^1H sugieren que la disposición del grupo metilo unido al átomo de azufre con respecto del enlace P-H, es la misma en los dos isómeros mayoritarios y que la diferencia estructural entre ambos radica en la orientación relativa del Cp del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$, que se sitúa en disposición *syn* o *anti* con respecto al ligando ciclopentadienilo del fragmento metalloceno.

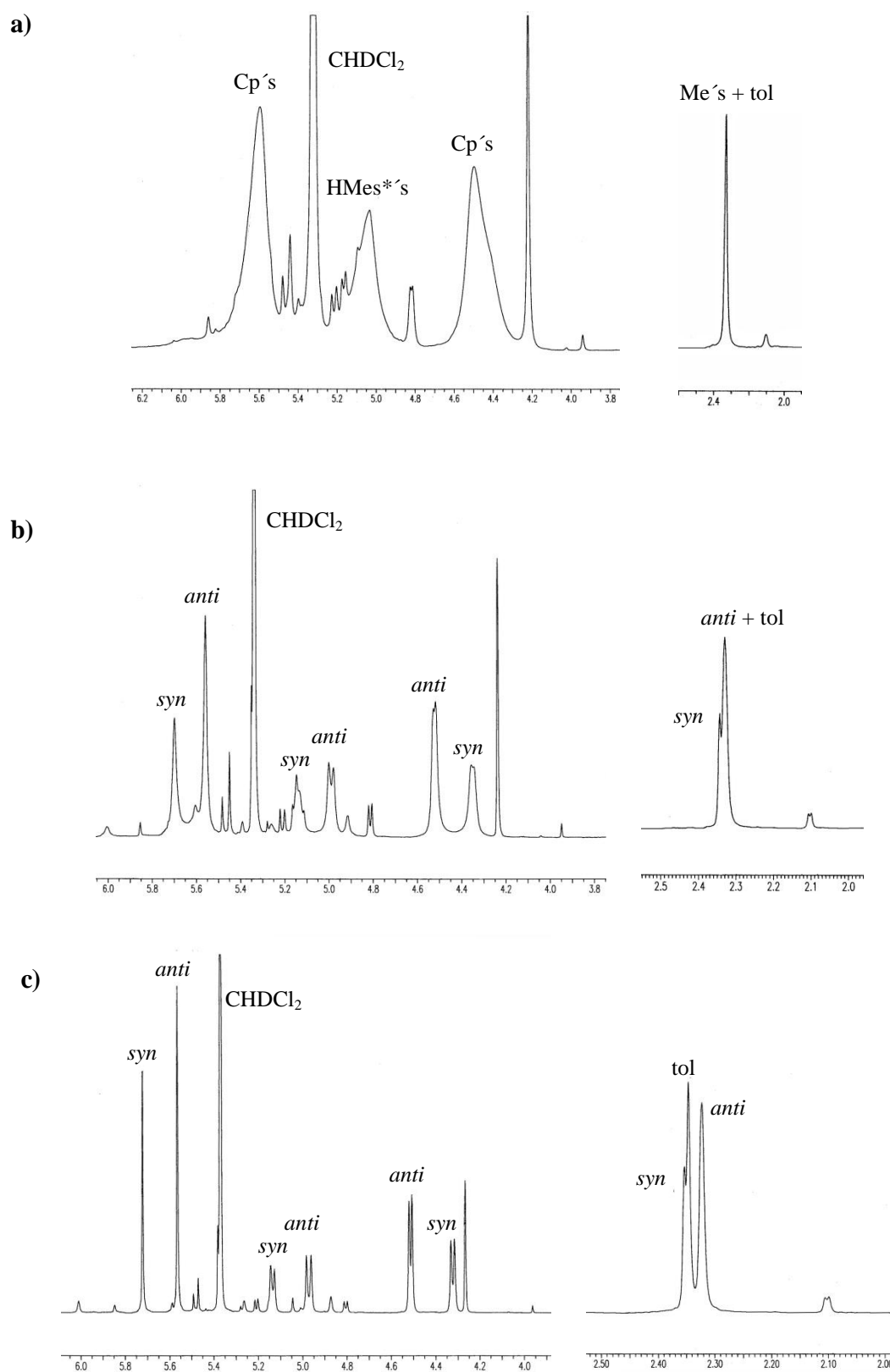


Figura 2.32. Espectros ^1H R.M.N. del complejo **24b**: a) 298K, b) 273K, c) 233K.

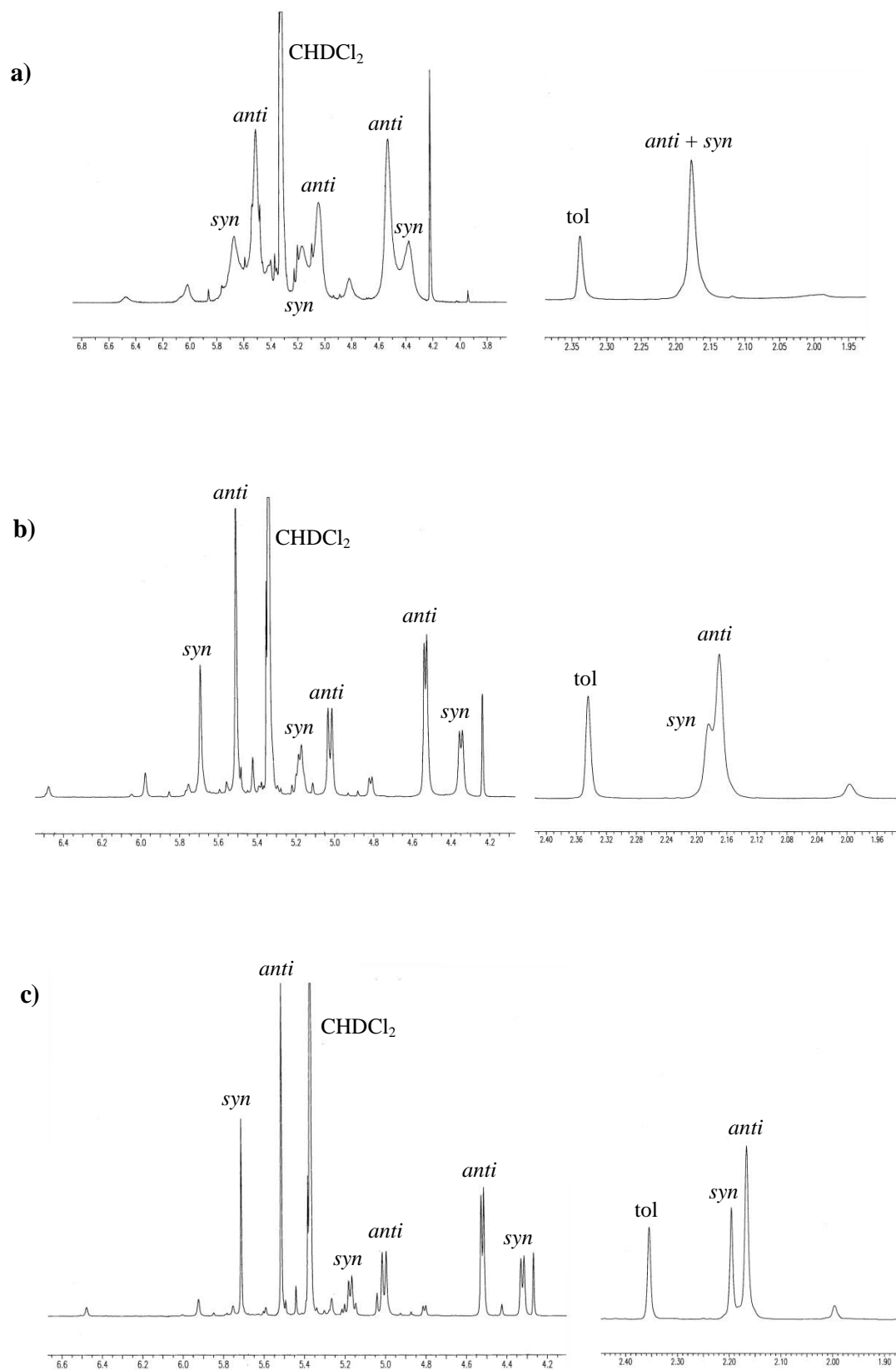


Figura 2.33. Espectros ^1H R.M.N. del complejo **24c**: a) 298K, b) 273K, c) 233K.

Como se observa en las Figuras 2.32 y 2.33 los espectros ^1H R.M.N. de las especies **24b** y **24c** registrados a diferentes temperaturas, muestran como las señales que son anchas a 298 K, se desdoblán y afinan al enfriar. En efecto, el estudio revela la presencia de varios isómeros, dos de ellos mayoritarios, que se interconvierten rápidamente en la escala de tiempo del R.M.N. y cuya proporción varía ligeramente al descender la temperatura. Para la asignación de la estructura de dichos isómeros mayoritarios resultaron reveladores los espectros 2D-NOESY de R.M.N. de ^1H . Como recoge la Figura 2.34, el grupo SMe del isómero que está en mayor proporción, tiene un elevado efecto NOE con el grupo PH y con el ligando Cp del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$. Además, este ligando ciclopentadienilo presenta efecto NOE con todos los protones del ligando HMe * , y no con los del ligando homólogo del metaloceno. Así, claramente se puede concluir que el isómero mayoritario tiene disposición de tipo *anti* (Figura 2.34), con los grupos PH, SMe, Cp del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ y HMe * , hacia el mismo lado del plano definido por los átomos del metalaciclo MoPE.

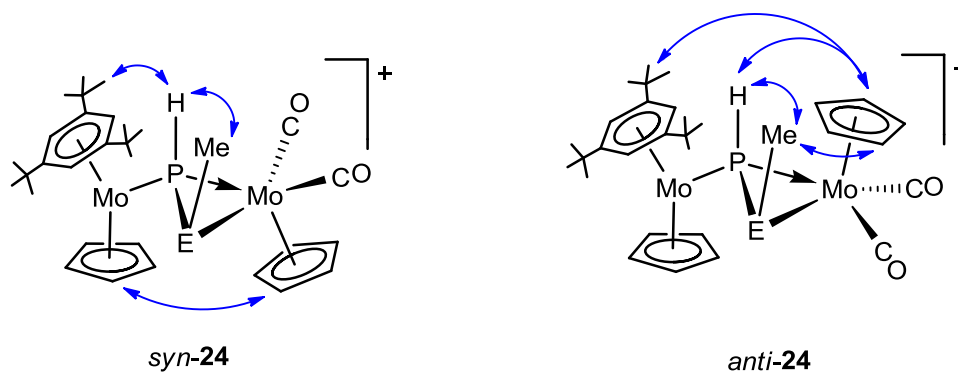


Figura 2.34. Isómeros *syn/anti* presentes en las disoluciones de los complejos de tipo **24**.

Por otro lado, en el isómero que se encuentra en una proporción ligeramente inferior, se observa un elevado efecto NOE entre el ciclopentadienilo del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ y el otro ligando Cp de la molécula, de lo que se deduce una disposición *syn* entre ellos. De igual modo a lo observado para el

isómero mayoritario, los grupos PH, SMe y el ligando HMes* tienen efecto NOE entre ellos pero no lo presentan con el ligando Cp del fragmento dicarbonilo, lo que denota su diferente disposición a uno y otro lado del plano definido por el metalaciclo MoPE.

Compuesto	δ_P /ppm	δ_H /ppm; [J_{HP}]/Hz
^a 24b (E = S)	33.1 (<i>anti</i>)	<i>anti</i> : PH: 5.22 [274] Me: 2.32
	86.1 (<i>syn</i>)	<i>syn</i> : PH: 5.64 [299] Me: 2.35
^b 24c (E = Se)	65.1 (<i>anti</i>)	<i>anti</i> : PH: 5.62 [263] Me: 2.17
	114.8 (<i>syn</i>)	<i>syn</i> : PH: 6.11 [289] Me: 2.19
^b 24d (E = Te)	60.5 (<i>anti</i>)	<i>anti</i> : PH: 5.77 [250] Me: 1.85
	99.1 (<i>syn</i>)	<i>syn</i> : PH: 6.21 [280] Me: 1.85

^aCD₂Cl₂ a 233 K, ^bCD₂Cl₂ a 253 K

Tabla 2.26. Selección de datos espectroscópicos de ¹H y ³¹P R.M.N.

En lo que respecta a los espectros de R.M.N. de ³¹P las resonancias no siguen ninguna tendencia relacionada con la electronegatividad o con el tamaño del calcógeno. Si comparamos estos desplazamientos químicos con los de sus respectivos precursores de tipo **20**, se observa un desplazamiento de las señales a campos más bajos, atribuible a la naturaleza catiónica de las especies. Por otro lado, cabe destacar que en todos los complejos de tipo **24** el desplazamiento químico del isómero *anti* es inferior al del isómero *syn*. El mismo efecto también

se observa en los espectros de R.M.N. de ^1H , fundamentalmente en las resonancias del grupo PH y en menor medida en las correspondientes al grupo EMe. Precisamente en estos registros, se observa como estas últimas aparecen a campos más altos al disminuir la electronegatividad del calcógeno. Por otro lado, la resonancia del protón unido al fósforo, se desplaza en sentido contrario a lo esperado. Así, esta resonancia aparece más desapantallada en los isómeros de tipo *syn* y al disminuir la electronegatividad del calcógeno.

En lo que respecta a las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{HP}}$ en el ligando $\{\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{-E(Me)PH}\}$, para los dos isómeros mayoritarios presentes en disolución, son del orden de las encontradas en los precursores de tipo **20**. Como se observa en el espectro registrado a 233 K para la especie **24b** (Figura 2.35), esta constante siempre es más alta en el isómero *syn*. En este derivado de azufre se detecta a dicha temperatura la presencia de trazas de un tercer isómero, que se distingue como muy minoritario en los espectros de ^1H a baja temperatura (Figura 2.32), en el que el ligando $\{\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{-S(Me)PH}\}$ presenta una constante de acoplamiento $^1J_{\text{HP}}$ con un valor intermedio. Dicho isómero, podría ser uno de los posibles derivados de la inversión piramidal en el átomo de azufre. Por último, cabe indicar que en el espectro análogo de la especie **24c**, en la resonancia correspondiente del isómero mayoritario se observa el subespectro debido al acoplamiento entre el fósforo y el isótopo ^{77}Se , y el valor de constante de acoplamiento ($J_{77\text{SeP}} = 170 \text{ Hz}$) es mucho menor que el valor de 391 Hz encontrado en el precursor **20c**. Ello, se puede relacionar con la disminución de la densidad electrónica en el enlace P-Se, que se produce tras la adición del catión Me^+ al calcógeno.

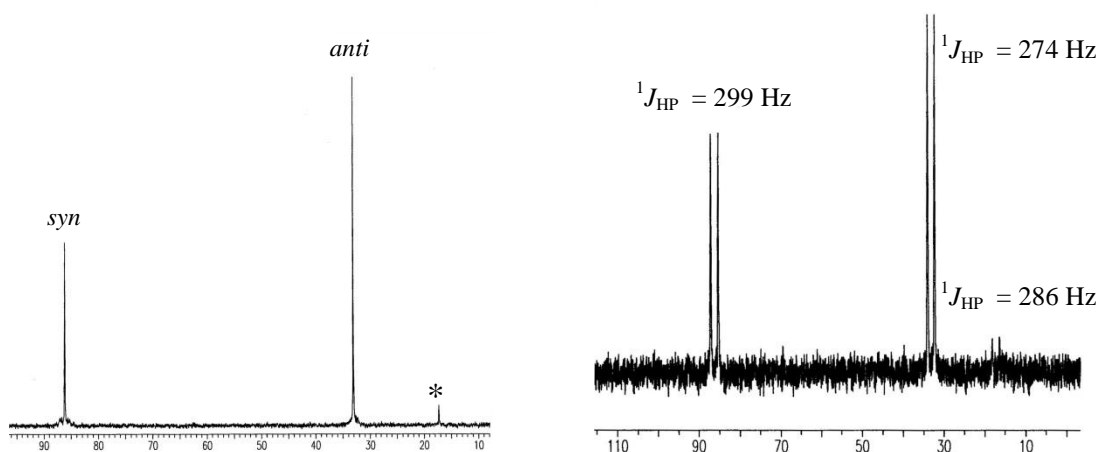
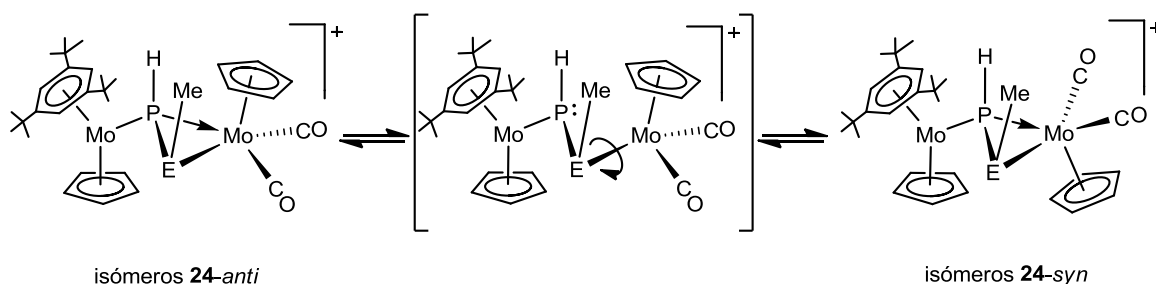


Figura 2.35. Espectros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{31}P del complejo **24b** a 233 K.
(*) Trazas del tercer isómero.

Un posible mecanismo que facilite la interconversión entre los diferentes isómeros, podría ser el que se presenta en el Esquema 2.21, y que requiere la apertura del anillo de tres miembros a través del enlace dativo $\text{P} \rightarrow \text{Mo}$ y rotación de aproximadamente 180° del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$. Por otro lado, el intermedio sin enlace Mo-P también facilitaría la inversión piramidal en el calcógeno y la interconversión con los isómeros derivados de ella, que se observan como trazas en los espectros de R.M.N. discutidos previamente.



Esquema 2.21. Mecanismo propuesto para la interconversión entre isómeros en las especies de tipo **24**.

2.3.2.3. Reactividad de los complejos calcógenofosfinideno **20b** y **20c** frente a derivados catiónicos de Au(I).

Los complejos **20b** y **20c** disueltos en CH₂Cl₂ reaccionan instantáneamente con las especies [Au(THT)₂]⁺ o [Au(PR₃)(THT)]⁺ (R = Me, ⁱPr, *p*-tol) disueltas en el mismo disolvente, generándose las especies de tipo **25** y **26** (Esquema 2.19). Todas ellas son bastante inestables, lo cual ha impedido obtener cristales adecuados para un estudio difractométrico. En la tabla siguiente se recogen los datos espectroscópicos más significativos de estas especies en disolución.

Compuesto	^a ν _{CO} /cm ⁻¹	^b δ _P /ppm; [J _{HP}]/Hz	^b δ _H /ppm; [J _{HP}]/Hz
25b (E = S)	1951 (mf), 1866 (f)	P ^{<i>i</i>} Pr ₃ : 67.2 PH: -4.8 [260]	Cp: 5.42, 4.49 [5] HMes*: 4.91 [8], 1.34 CH: 4.43-2.30
26a (E = Se)	1951 (mf), 1868 (f)	PH: 12.7 PMe ₃ : -1.70	PH: 5.50 [272] Cp: 5.33, 4.46 [5] HMes*: 4.94 [8], 1.34 Me: 1.26
26b (E = Se)	1950 (mf), 1867 (f)	P ^{<i>i</i>} Pr ₃ : 66.7 PH: 20.7	PH: 5.72 [260] Cp: 5.39, 4.49 [5] HMes*: 4.95 [8], 1.35
26c (E = Se)	1952 (mf), 1869 (f)	P(<i>p</i> -tol) ₃ : 33.0 PH: 22.6	PH: 5.88 [257] Cp: 5.33, 4.88 [5] Me: 2.29

^aCH₂Cl₂, ^bCD₂Cl₂

Tabla 2.27. Datos espectroscópicos de las especies de tipo **25** y **26**.

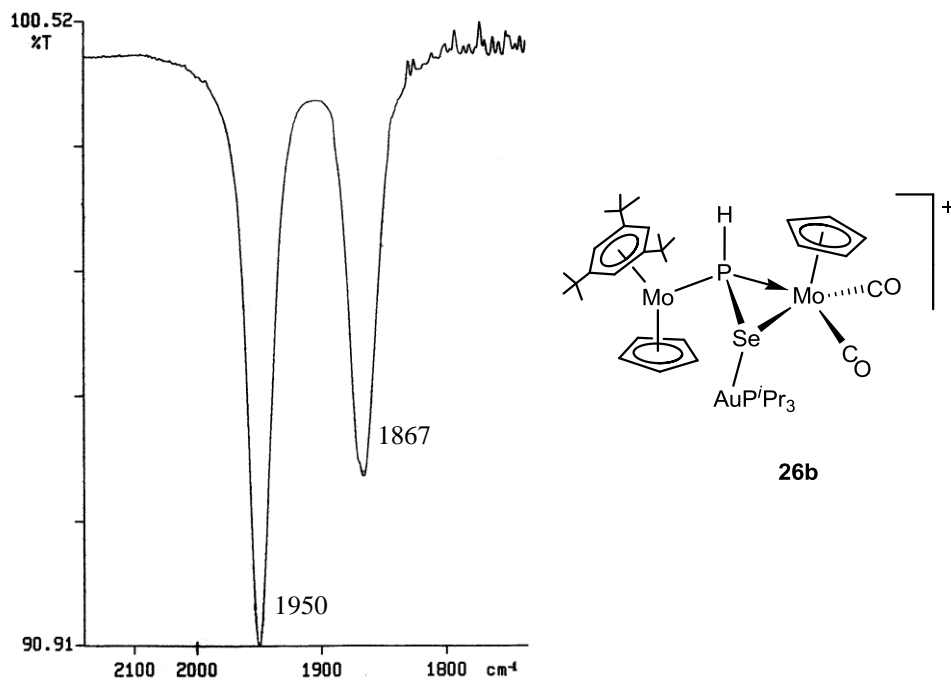


Figura 2.36. Espectro de I.R. en la zona de tensión C-O (CH_2Cl_2), y estructura propuesta para el complejo **26b**.

Como se aprecia en la Figura 2.36 y en la Tabla 2.27, el espectro de I.R. de estas especies en la zona de tensión C-O responde a un patrón típico de compuestos *cis*-dicarbonílicos. La posición y la diferencia entre las frecuencias de las dos bandas es similar a las observadas en los espectros de los complejos de tipo **24**, por lo que la densidad electrónica y los ángulos en el entorno de coordinación del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ de las especies de tipo **24**, **25** y **26** son análogos. De modo que la naturaleza catiónica de estas especies es el factor dominante en la posición de las bandas ν_{CO} , y a diferencia de lo observado en los precursores de tipo **20**, la naturaleza del calcógeno no influye en su posición.

Los espectros de R.M.N. de ^{31}P , en lo referente al entorno de coordinación del átomo de fósforo del ligando puente, también reflejan la similitud entre las especies catiónicas derivadas de la metilación y las de tipo **25** y **26**. Si analizamos los datos de la Tabla 2.27, se observa como al pasar del azufre al selenio la resonancia se desplaza a campos más bajos. Por otro lado, si

comparamos los datos espectroscópicos de las especies de tipo **26** claramente se deduce que el desplazamiento químico del ligando calcógenofosfinideno se modifica al cambiar la fosfina coordinada al átomo de oro. Sin embargo, no parece que exista una correlación definida por los efectos estéricos o electrónicos del grupo “AuPR₃”, más bien parece una combinación de ambos lo que provoca las modificaciones en las posiciones de las resonancias.

Los espectros de R.M.N. de ¹H muestran, como era de esperar, la presencia de dos ligandos ciclopentadienilo no equivalentes y de un ligando η⁶-HMes* con libre giro, y que al igual que en los precursores, muestra para los hidrógenos aromáticos, un doblete con una ³J_{HP} de 8 Hz. En el complejo **25b** la resonancia del grupo “PH” está enmascarada por el resto de señales del espectro, sin embargo, su presencia es indiscutible por el desdoblamiento de la resonancia de fósforo en el espectro acoplado de ³¹P (¹J_{HP} = 260 Hz). Por otro lado, los complejos de tipo **26** presentan, en el espectro de R.M.N. de ¹H, una señal para el grupo “PH” que, al igual que lo comentado para el espectro de ³¹P, su posición en el espectro y los valores de ¹J_{HP} parecen obedecer a una combinación de los factores estéricos y electrónicos del fragmento de oro. Por último, indicar que en todas las especies de tipo **25** y **26** las constantes de acoplamiento ¹J_{HP} son análogas a las presentes en las especies de tipo **24**.

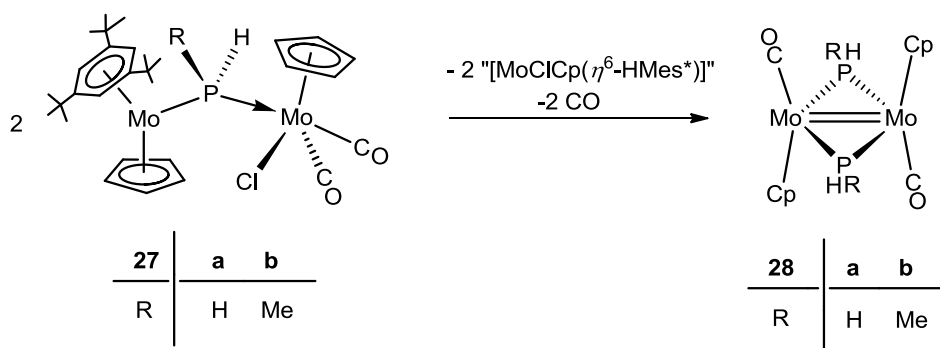
Una diferencia fundamental entre estos complejos y las especies de tipo **24**, es que en los derivados de oro sólo se observa un único producto de reacción y no una mezcla de isómeros en equilibrio como ocurría en las especies metiladas. Este resultado puede ser atribuido al mayor tamaño del fragmento oro-fosfina que dificultaría un proceso dinámico.

Como hemos visto en esta sección las especies **4a,b** son excelentes precursores de derivados calcógeno-fosfinideno dinucleares. El estudio del compartimiento químico de estos últimos es un objetivo desde el punto de vista de la química básica y los resultados que se discuten en esta sección muestran que dichas especies presentan un comportamiento nucleofílico localizado sobre el átomo de calcógeno.

2.4. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (4a) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMe})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (4b) FRENTE A HCl E HIDRUIROS Y HALÓGENODERIVADOS DE Sn, Pb y Hg.

Una de las reacciones que discrimina el comportamiento nucleofílico/electrofílico de los complejos con ligandos fosfinideno en derivados mononucleares, son los procesos de adición-oxidante. Por ello, como parte importante de la investigación desarrollada se ha realizado un estudio de la reactividad de los complejos fosfinideno **4a,b** frente a HCl, hidruros de estaño y halógenoderivados de estaño, plomo y mercurio. Como se discute en las secciones siguientes, dicho estudio revela que estos complejos fosfinideno promueven la adición oxidante de enlaces H-Cl, H-Sn, Cl-Sn, Cl-Pb y Cl-Hg al enlace Mo-P de mayor multiplicidad. Sin embargo, el producto inicial de reacción puede experimentar una posterior evolución, y la tipología del producto final depende ligeramente de la naturaleza del precursor y del reactivo utilizado (Esquema 2.22).

forma instantánea a los complejos fosfuro puente $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\text{Cl}(\mu\text{-PHR})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ [$\text{R} = \text{H}$ (**27a**), Me (**27b**)] (Esquema 2.22). Estas especies son el resultado de un proceso de adición oxidante del enlace H-Cl al enlace múltiple Mo-P presente en los derivados fosfinideno precusores, y sugiere, para los derivados de tipo **4**, un comportamiento análogo al observado en los fosfinidenos mononucleares de carácter nucleofílico. Los complejos **27a,b** son muy inestables por lo que no se pueden aislar, ya que evolucionan rápidamente a los complejos bisfosfuro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PHR})_2(\text{CO})_2]$ [$\text{R} = \text{H}$ (**28a**), Me (**28b**)] (Esquema 2.23).



Esquema 2.23. Transformación de los complejos de tipo **27** en los derivados de tipo **28**.

La formación de las especies de tipo **28** se puede explicar a partir de la dimerización de los fosfuro-complejos $[\text{MoCp}(\text{PRH})(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$), que podrían generarse tras la transposición del cloro y la ruptura del enlace sencillo Mo-P en los sustratos de tipo **27**. Esta propuesta no puede confirmarse, el clorocomplejo $[\text{MoClCp}(\eta^6\text{-HMes}^*)]$ no ha podido ser identificado en los espectros de las mezclas de reacción, debido, presumiblemente, a su elevada inestabilidad y posterior evolución. Los datos espectroscópicos de las especies de tipo **27** se recogen en la siguiente tabla.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{P}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$
27a (R = H)	1943 (mf), 1851 (f)	-123.3 [266]
27b (R = Me)	1938 (mf), 1847 (m), 1841 (m)	-92.2 [267][11], -106.1 [282][11]

Tabla 2.28. Datos espectroscópicos más significativos de los compuestos **27a,b** en THF.

Como se observa en la Tabla 2.28, en la zona de tensión C-O del espectro de I.R. de los complejos **27a** y **27b**, aparecen dos bandas de intensidad adecuada para un fragmento *cis*-dicarbonilo. En el caso del derivado **27b** la banda a frecuencias más bajas se desdobra en dos bandas, indicativo de la presencia de isómeros en disolución. La adición del átomo de cloro al molibdeno reduce notablemente la densidad electrónica en el centro metálico, que produce un desplazamiento acusado de las bandas a frecuencias más altas en relación con las de los complejos precursores **4a,b**. Debido al carácter dador del grupo Me unido al fósforo, en el complejo **27b** el desplazamiento de las bandas es menor.

Los espectros de R.M.N. de ^{31}P de estas especies muestran señales a campos muy altos, como consecuencia del fuerte cambio que experimenta el fósforo al pasar de un entorno trigonal a uno tetraédrico. El complejo **27a** exhibe un triplete a -123.3 ppm, que muestra la equivalencia de los dos hidrógenos unidos al átomo de fósforo y evidencia el libre giro alrededor del enlace dativo P→Mo. El valor de la constante de acoplamiento, $^1J_{\text{HP}}$ de 266 Hz, es relativamente bajo. Ello está relacionado con la ausencia de enlace M-M que permite un mayor alejamiento entre los fragmentos metálicos y consecuentemente ángulos más cerrados MPH y HPH, lo que lleva a un mayor carácter “*p*” en los orbitales de los enlaces P-H y a valores de J_{HP} significativamente más bajos que los encontrados en los complejos dinucleares de tipo **9** y **10**, en los que existe un enlace intermetálico. Por su parte, el espectro

del derivado **27b** exhibe dos resonancias de aproximadamente la misma intensidad. La presencia de un átomo de fósforo quiral determina la posibilidad de dos diastereoisómeros, *cis-A* y *cis-B* (Figura 2.37) que se diferencian en la orientación del ligando Cl con respecto a la unión P-H. Este hecho parece indicar que el mecanismo de adición oxidante no es un proceso concertado sino que transcurre a través de la activación heterolítica de la molécula de HCl. Como era de esperar, las señales de ambos isómeros se muestran a campos más bajos que la del derivado **27a**.

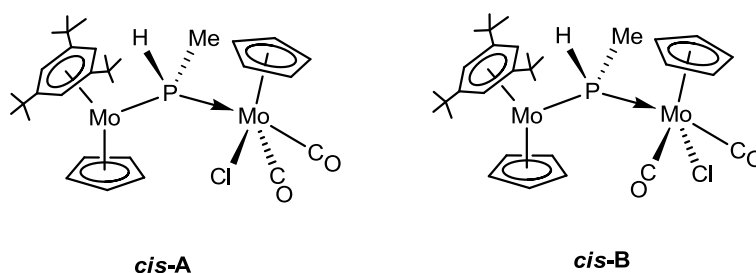


Figura 2.37. Estructura propuesta para los isómeros del complejo **27b**.

Por otro lado, las especies de tipo **27** son muy inestables y evolucionan rápidamente a los derivados bisfosfuro de tipo **28**. Como muestra la Tabla 2.29 y la Figura 2.38, los espectros de I.R. muestran un patrón típico de compuestos *trans*-dicarbonílicos, con un ligando CO en cada centro metálico, y un ángulo entre ellos de aproximadamente 180°,⁷⁵ y son análogos a los de los derivados dicarbonílicos con dos ligandos fosfuros sintetizados previamente en nuestro grupo de investigación.⁹⁹ La posición de las bandas es ligeramente sensible a los sustituyentes del fósforo y, como era de esperar, éstas se desplazan a frecuencias menores en el caso del derivado **28b**.

Compuesto	^a $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	^b $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	^b $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}](J_{\text{HH}})/\text{Hz}$
28a (R = H)	1890 (h, d), 1872 (mf)	-4.8	$\mu\text{-PH}_2$: 5.91 [374] Cp: 4.89 [1]
28b (R = Me)	1880 (h, d), 1867 (mf)	56.4	$\mu\text{-PHMe}$: 6.88 [362](5) Cp: 4.89 $\mu\text{-PHMe}$: 1.75 [12](5)

^ahexano, ^bC₆D₆

Tabla 2.29. Datos espectroscópicos más significativos de los compuestos **28a,b**.

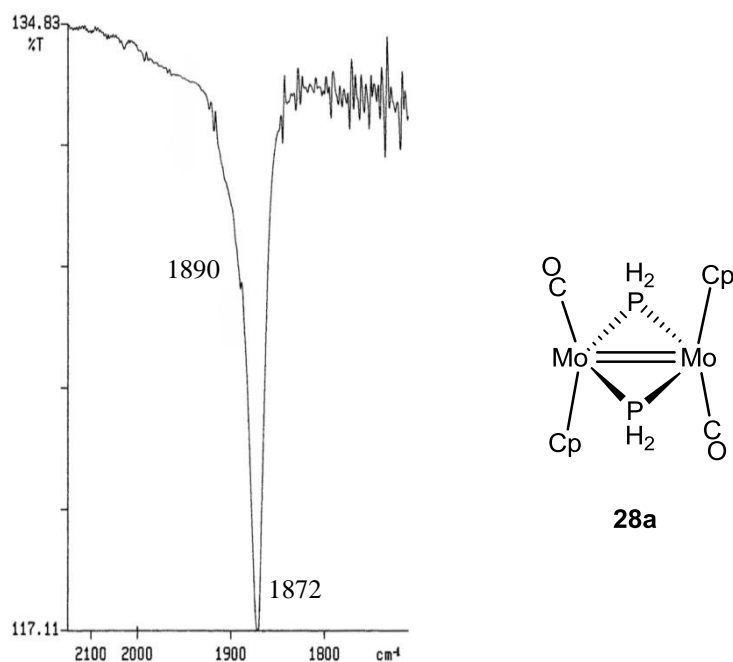


Figura 2.38. Espectro de I.R. en la zona de tensión C-O (hexano), y estructura propuesta para el complejo **28a**.

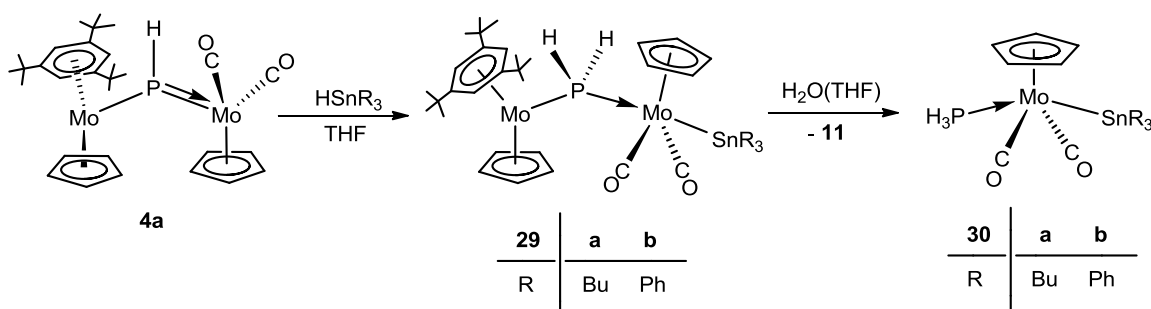
Los espectros de R.M.N. de ³¹P y ¹H de las especies **28a,b** son concluyentes. Así, los primeros son similares a los del derivado isoestructural [Mo₂Cp₂(μ -PHCy)₂(CO)₂] [δ_{P} = 45.4 ppm, ¹J_{HP} = 336 Hz].⁹⁹ Las constantes de acoplamiento ¹J_{HP} son más elevadas que las observadas en los precursores **27a,b**,

e incluso superiores a las encontradas en los derivados fosfuro de tipo **9**, **10** y **12**, en los que los metales están unidos por un enlace sencillo. En los complejos de tipo **28**, la presencia de un enlace M-M de orden 2, permite un ángulo R-P-H mucho más abierto, de modo que los orbitales involucrados en los enlaces P-H tienen un mayor carácter “s” lo que se traduce en valores de J_{HP} más altos.

Por otro lado, en los espectros de R.M.N. de ^1H , las resonancias del hidrógeno unido al átomo de fósforo en el ligando puente (μ -PRH) aparecen como un doblete y como un doblete de cuatripletas, respectivamente para los derivados **28a** y **28b**, y la de este último, como era de esperar, a campos ligeramente más bajos (Tabla 2.29).

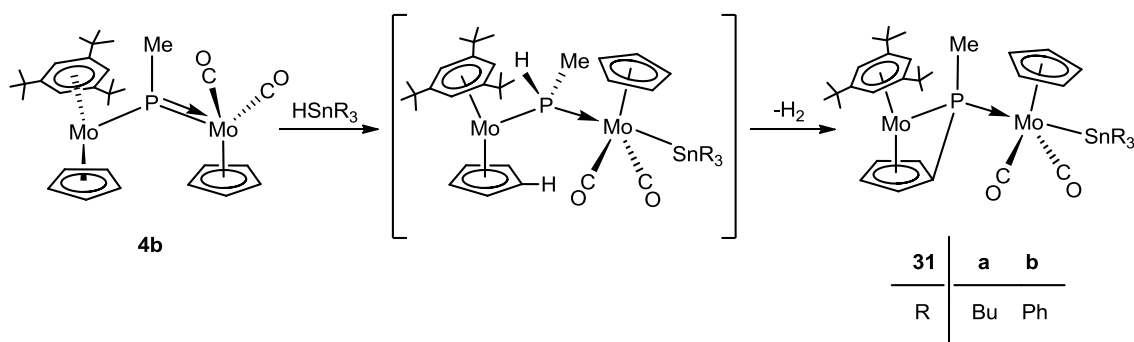
2.4.2. Estudio de las reacciones de las especies **4a,b** con HSnR_3 , ECIR_3 (E = Sn, Pb) y HgClPh .

Como muestra el Esquema 2.22, los productos que se aíslan en las reacciones de los precursores **4a,b** con hidruros de Sn y con cloroderivados de Sn, Pb y Hg dependen de diversos factores. En general, se puede decir que el primer paso es la adición oxidante del enlace H-Sn o Cl-E al enlace múltiple P-Mo presente en el precursor **4**. Sin embargo, bien la facilidad a la hidrólisis del enlace P-Mo(metaloceno), la naturaleza del ligando fosfuro generado, o las propias condiciones del medio de reacción, hacen que el sustrato que se forma inicialmente experimente una evolución posterior. Así, los productos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH}_2)(\text{SnR}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ [R = Bu(**29a**), Ph(**29b**), que resultan de la reacción en THF del complejo **4a** con un ligero exceso de los hidruros de estaño HSnR_3 (R = Bu, Ph), son sensibles a la humedad. El proceso de hidrólisis, que es análogo al discutido para las especies de tipo **7** y **8** (Sección 2.2.2), conduce a la formación de los complejos $[\text{MoCp}(\text{SnR}_3)(\text{CO})_2(\text{PH}_3)]$ [R = Bu(**30a**), Ph(**30b**)] y al derivado mononuclear **11** (Esquema 2.24).



Esquema 2.24. Reacción de formación e hidrólisis de los complejos de tipo **29**.

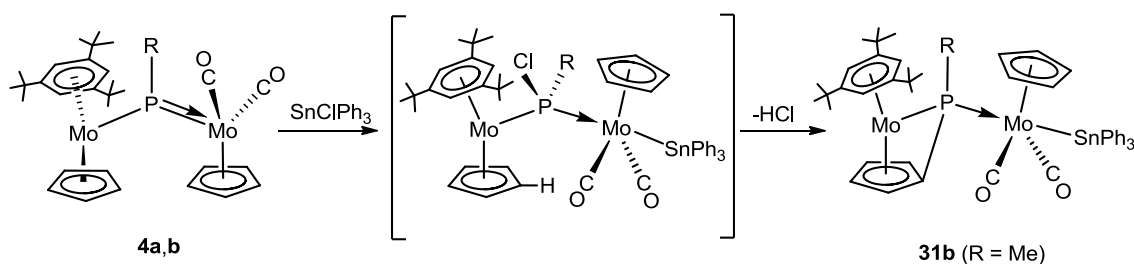
Por otro lado, la reacción del sustrato **4b** con los hidruros de estaño HSnR_3 ($\text{R} = \text{Bu}, \text{Ph}$) da lugar a los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\text{SnR}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ [$\text{R} = \text{Bu}$ (**31a**), Ph (**31b**)]. Las reacciones transcurren en una hora y media a temperatura ambiente, y durante este tiempo no se detecta ninguna especie intermedia. Ello, parece indicar que tras la adición oxidante H-Sn, rápidamente ocurre la activación de un enlace C-H del ligando Cp del fragmento metaloceno, con la consiguiente eliminación de H_2 y formación de un enlace C-P (Esquema 2.25).



Esquema 2.25. Mecanismo propuesto para la formación de los complejos **31a,b**.

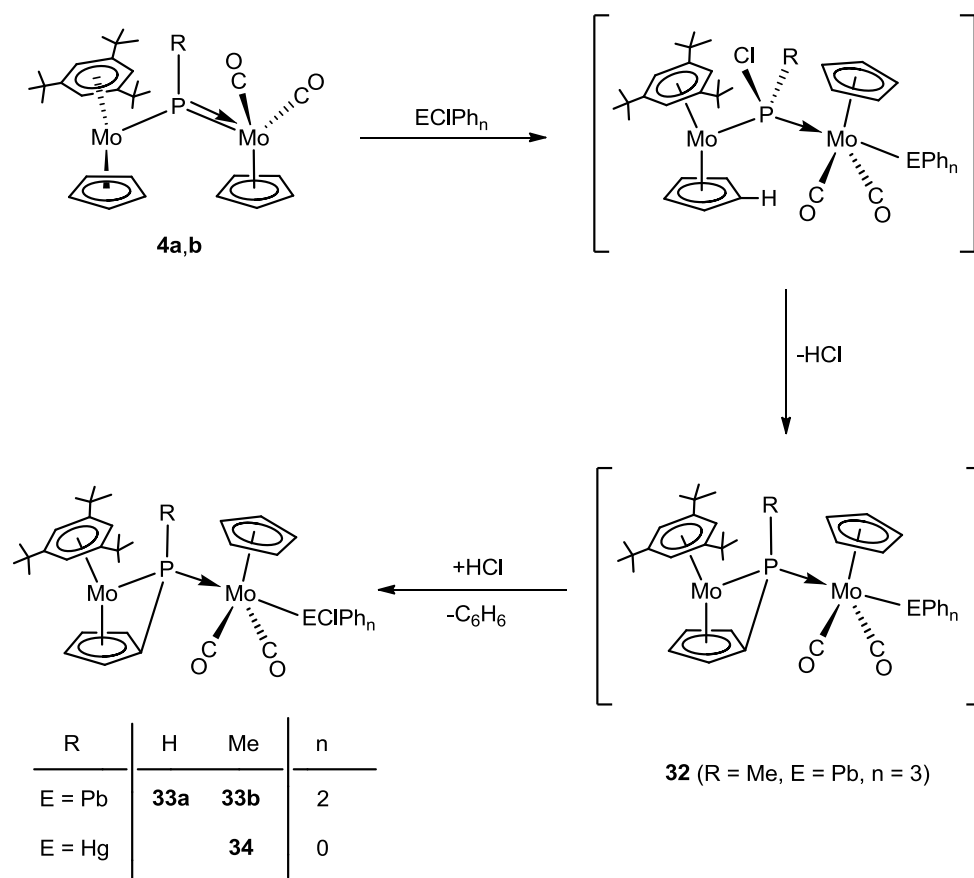
Con anterioridad a estos resultados, en nuestro grupo de investigación se estudió la reacción del ciclopentadienilideno **2** con HSnPh_3 , en la que se genera el derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_4\}(\text{SnPh}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$, estructuralmente análogo a los complejos de tipo **31**, y cuya estructura en estado

sólido ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X.⁸¹ Esta especie también se genera en la reacción del derivado **4a** con SnClPh₃, mientras que la reacción análoga con el derivado **4b** conduce al compuesto **31b**. Ello significa que en el transcurso de ambas reacciones tiene lugar la eliminación de HCl, en un proceso similar a la eliminación de H₂, comentado previamente en la reacción del complejo **4b** con HSnR₃ (Esquema 2.26).



Esquema 2.26. Reacción de los complejos **4a,b** con SnClPh₃.

De modo análogo, las reacciones de los fosfinidenos **4a,b** con PbClPh₃, y **4b** con HgClPh en un schlenk cerrado con válvula Young, conducen a los derivados [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹, η⁵-P(R)C₅H₄}(PbClPh₂)(η⁶-HMes*)(CO)₂] (R = H (**33a**), Me (**33b**)) y [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹, η⁵-P(Me)C₅H₄}(HgCl)(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**34**) respectivamente, que son isoestructurales con los complejos generados en las reacciones análogas con SnClPh₃. Además, cuando la reacción de **4b** con PbClPh₃, se realiza en un schlenk con la llave abierta bajo atmósfera de N₂, se puede aislar por cromatografía el compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹, η⁵-P(Me)C₅H₄}(PbPh₃)(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**32**). La caracterización de esta especie y las condiciones de su formación, descarta que inicialmente se produzca una adición oxidante Pb-Ph al enlace múltiple P-Mo del precursor **4b**, y sugiere la reacción con HCl y simultánea eliminación de benceno como último paso en la formación de los fosfuros de tipo **33**. Por su parte, la génesis del derivado de mercurio es instantánea y se puede considerar que transcurre por un mecanismo análogo al de las especies de tipo **33** (Esquema 2.27).



Esquema 2.27. Síntesis de los derivados de tipo **32-34**.

2.4.2.1. Caracterización estructural de los derivados *trans*-dicarbonilo de tipo **29**, **31-34**.

La estructura del compuesto **31b** fue determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal (Figura 2.39). En la tabla 2.30 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

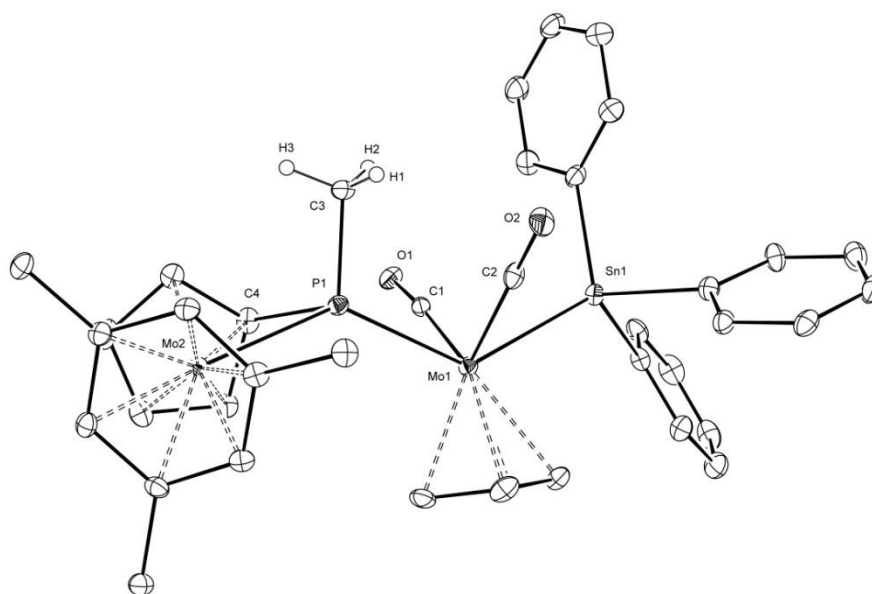


Figura 2.39. Estructura molecular en estado sólido del complejo **31b**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-P(1)	2.4868(9)	P(1)-Mo(1)-C(1)	78.33(11)
Mo(2)-P(1)	2.5711(10)	P(1)-Mo(1)-C(2)	75.99(11)
Mo(1)-Sn(1)	2.7630(4)	C(1)-Mo(1)-Sn(1)	70.65(11)
Mo(1)-C(1)	1.965(4)	C(2)-Mo(1)-Sn(1)	74.13(11)
Mo(1)-C(2)	1.954(4)	C(3)-P(1)-Mo(1)	113.72(13)
P(1)-C(3)	1.843(4)	C(3)-P(1)-Mo(2)	111.55(13)
P(1)-C(4)	1.784(4)	C(3)-P(1)-C(4)	103.59(19)
		Mo(1)-P(1)-Mo(2)	134.15(4)
		Mo(1)-P(1)-C(4)	116.68(12)
		C(4)-P(1)-Mo(2)	57.30(12)

Tabla 2.30. Distancias y ángulos de enlace más significativos en el complejo **31b**.

Como se puede observar en la figura anterior, el átomo de Mo(1) presenta un entorno de coordinación de geometría de banqueta de piano de cuatro patas, con el fragmento SnPh₃ en disposición *trans* al ligando fósforo, formando un ángulo P(1)-Mo(1)-Sn(1) de 130.70(2)°. De igual modo se encuentran los ligandos CO con un ángulo C(1)-Mo(1)-C(2) de 101.82(15)°. Las distancias Mo(1)-P(1) de 2.4868(9) y Mo(2)-P(1) de 2.5711(10) Å están en buen acuerdo con la formulación de enlaces dativo y sencillo respectivamente. El entorno de coordinación alrededor del átomo de P(1) es de tipo de pirámide trigonal, de modo que el átomo de fósforo se desvía tan sólo 0.100 Å del plano definido por los átomos de Mo(1), Mo(2) y C(3). El átomo de P(1) completa su esfera de coordinación uniéndose al átomo C_{ipso}(C4) del grupo C₅H₄, que se encuentra por detrás de dicho plano. La distancia Mo(1)-Sn(1) de 2.7630(4) Å, es ligeramente más corta que lo esperado para un enlace sencillo, como es la encontrada en el derivado tricarbónico [Mo{ η^5 -C₅H₄(CH₂)₂NMe₂}(SnPh₃)(CO)₃] [2.8153(3) Å].¹¹⁹ Ello podría estar relacionado con la diferente naturaleza del ligando situado en *trans* al átomo de Sn, que en el caso del compuesto **31b** es un grupo σ -dador mientras que en la especie tricarbónica es un ligando CO de conocida “*influencia trans*”.¹²⁰

Los datos espectroscópicos de los complejos de tipo **29**, **31-34** son coherentes con la estructura encontrada en estado sólido para el derivado **31b**. Así, los espectros de I.R. de estas moléculas (Tabla 2.31) muestran un patrón típico de compuestos *trans*-dicarbónicos, y su posición se modifica ligeramente con los sustituyentes en el fósforo, y la naturaleza del grupo ER_n unido al átomo de molibdeno. En efecto, las bandas se desplazan a frecuencias más altas al aumentar la electronegatividad de E, y con la presencia de grupos aceptores unidos a dicho átomo. La posición de las bandas también es sensible al sustituyente en el fósforo, desplazándose a frecuencias más bajas en los

¹¹⁹ Fischer, P.J.; Khron, K.M.; Mwenda, E.T.; Young, V.G. *Organometallics* **2005**, *24*, 1776.

¹²⁰ Cotton, F.A.; Wilkinson, G. “*Advanced Inorganic Chemistry*”. 5ª Ed., J. Wiley, New York **1988**, pág. 1299.

metilfosfuros. Además, al igual que sucede en los complejos [MoCp(SnR₃)(CO)₂L] (R = Me, Ph; L = PPh₃, P(OPh)₃, SbPh₃), que existen en disolución exclusivamente como isómeros *trans*,¹²¹ en las disoluciones de los complejos de tipo **29** no hay ningún indicio de la presencia de isómeros *cis*. Ello, podría ser debido a los requerimientos estéricos de los fragmentos ER₃, que al situarse *trans* respecto al ligando fosfuro, minimizan la repulsión estérica entre ellos.

¹²¹ a) Manning, A.R. *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 651. b) George, T.A. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 77.

Compuesto	^a ν _{CO} /cm ⁻¹	^b δ _P /ppm; {J _{PE} }/Hz	^b δ _H /ppm; {J _{HP} }{J _{HE} }/Hz
29a (E = Sn)	1884 (d), 1818 (mf)	-111.7 {100}	Cp: 4.91, 4.53 [5] μ-PH ₂ : 3.63 [263]{9}
29b (E = Sn)	1901 (d), 1830 (mf)	-113.8 {120}	Cp: 4.86, 4.39 [5] μ-PH ₂ : 3.61 [266]{9}
31a (E = Sn)	1894 (d), 1828 (mf)	49.6 {115}	Cp: 4.99 [1] μ-PMe: 1.81 [8]
31b (E = Sn)	1906 (d), 1839 (mf)	43.9 {145}	Cp: 4.93 μ-PMe: 1.77 [8]
32 (E = Pb)	1912 (d), 1846 (mf)	43.4 {250}	Cp: 4.93 [1] μ-PMe: 1.74 [8]
33a (E = Pb)	1938 (d), 1866 (mf)	-5.7 {288}	Cp: 5.03 [1] μ-PH: 3.85 [291]
33b (E = Pb)	1933 (d), 1858 (mf)	35.1 {308}	Cp: 5.04 μ-PMe: 1.60 [8]
34 (E = Hg)	1922 (d), 1858 (mf)	43.4 {462}	Cp: 4.59 μ-PMe: 1.63 [8]

^ahexano, ^bC₆D₆

Tabla 2.31. Datos espectroscópicos más significativos de los derivados de tipo **29, 31-34.**

Como se aprecia en la Tabla anterior, todos estos derivados con un ligando puente de tipo fosforo, en los espectros de R.M.N. de ³¹P, presentan resonancias a campos altos, en coherencia con la ausencia de enlace intermetálico. Esto es incluso más acusado con la presencia de hidrógenos unidos al átomo de fósforo (Figura 2.40). Así, para las especies de tipo **29**, se observan las señales a δ_P ≈ -110 ppm, mucho más apantalladas que la del complejo **28a** (δ_P = -4.8 ppm),

donde los metales están unidos por un enlace de orden dos. Por otro lado, los valores de la constante de acoplamiento, $^1J_{\text{HP}}$, son análogos a los encontrados en los derivados de tipo **27**, y consecuentes con ángulos MPH y HPH más pequeños que los esperados en un entorno tetraédrico perfecto. Ello lleva a un mayor carácter “p” en los orbitales de los enlaces P-H y a valores de J_{HP} significativamente más bajos que los encontrados en los derivados de tipo **28**, donde el doble enlace intermetálico obliga a que dichos ángulos sean superiores al valor ideal. Por otro lado, tanto en las especies de tipo **29** como en las de tipo **31**, los subspectros por acoplamiento con los isótopos activos del estaño, ^{119}Sn y ^{117}Sn , muestran valores de J_{PSn} más altos para los derivados con el fragmento SnPh_3 , lo que está de acuerdo con un mayor carácter “s” en el enlace Sn-Mo cuando los sustituyentes son Ph.¹²² En lo que respecta a los correspondientes derivados de plomo, la J_{PPb} es mayor en los complejos de tipo **33** que en el derivado **32**. De nuevo la presencia de un grupo más aceptor en la esfera del átomo de plomo, incrementa el carácter “s” del enlace Pb-Mo, lo que repercute en el valor de la J_{PPb} , que aumenta significativamente. Variaciones análogas se observan en las especies $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SnPh}_2\text{X})(\text{CO})_2]$ ¹²³ [X = Ph ($^2J_{\text{PSn}}$ = 85 Hz), Cl ($^2J_{\text{PSn}}$ = 100 Hz)], sintetizadas en nuestro grupo de investigación, y en los derivados mononucleares $[\text{MoCp}\{\text{P}(\text{O})\text{Mes}^*\}(\text{SnPh}_2\text{X})(\text{CO})_2]$ [X = Ph ($^2J_{\text{PSn}}$ = 116 Hz), Cl ($^2J_{\text{PSn}}$ = 149 Hz)].^{112d} En el caso del derivado **34**, en el registro también se observa el subspectro correspondiente al acoplamiento con el núcleo activo del mercurio, con una constante de acoplamiento $^2J_{199\text{HgP}}$ de 462 Hz. Esta constante es similar a la encontrada en los compuestos $[\text{MoCp}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)(\text{HgX})]$ ¹²⁴ (X = Cl, I) y en los derivados oxofosfinideno $[\text{MoCp}\{\text{P}(\text{O})\text{Mes}^*\}(\text{CO})_2(\text{HgX})]$ [X = Cl ($J_{199\text{HgP}}$ = 512 Hz, Br ($J_{199\text{HgP}}$ = 464

¹²² Nakazawa, H.; Kishishita, M.; Ishiyama, T.; Mizuta, T.; Miyoshi, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 453.

¹²³ Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 36.

¹²⁴ Cano, M.; Campo, J.A.; Le Gall, J.Y.; Pichon, R.; Salaun, J.Y.; Kubicki, M.M. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 193, 207.

Hz)],¹²⁵ que presentan un fragmento HgX en disposición *trans* al ligando fósforo-dador.

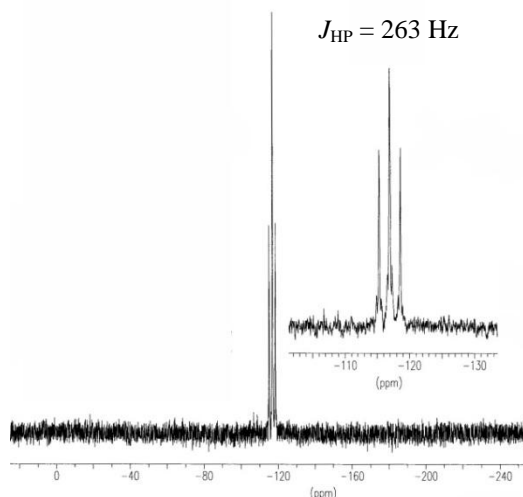


Figura 2.40. Espectro de R.M.N. de ^{31}P del complejo **29a** disuelto en C_6D_6 .

El espectro de R.M.N. de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del complejo **29b** muestra un doblete a 76.8 ppm, siendo este valor de desplazamiento químico similar al encontrado en el complejo *trans*- $[\text{MoCp}\{\text{P}[\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})](\text{OMe})\}(\text{SnPh}_3)(\text{CO})_2]$ ($\delta_{\text{P}} = 74.9$ ppm), que contiene un grupo trifenilestannilo coordinado al átomo de molibdeno.¹²²

Los espectros de R.M.N. de ^1H de los derivados con el ligando ($\mu\text{-PH}_2$), muestran la equivalencia de los dos hidrógenos unidos al átomo de fósforo y evidencia el libre giro alrededor del enlace dativo $\text{P}\rightarrow\text{Mo}$. Así, para los complejos de tipo **29**, la resonancia de dichos hidrógenos se muestra como un doblete ($^1J_{\text{HP}} \approx 260$ Hz), con los satélites correspondientes al acoplamiento con Sn ($^3J_{\text{HSn}} = 9$ Hz). Por otro lado, los espectros de R.M.N. de ^1H de los derivados con el ligando $[\mu\text{-P}(\text{R})\text{C}_5\text{H}_4]$, muestran las señales esperadas para el grupo C_5H_4 coordinado η^5 a uno de los átomos de molibdeno, y, acorde con la asimetría de la molécula, se observan cuatro resonancias independientes para cada hidrógeno.

¹²⁵ Alonso, M. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, **2008**.

En lo que respecta a la resonancia del ligando Cp del fragmento “MoCp(CO)₂”, en la mayoría de los espectros, independientemente de la naturaleza del ligando puente y del grupo ER_n, la señal se muestra como un doblete, con una pequeña constante de acoplamiento, que es superior en los derivados de tipo **29**. Está bien establecido en especies mononucleares *trans*-[MoCpX(CO)₂(PR₃)], a diferencia de los isómeros *cis*, que los hidrógenos del ligando Cp se muestran como un doblete al acoplarse con el átomo de fósforo del ligando PR₃.¹²⁶

2.4.2.2. Caracterización estructural de las especies mononucleares de tipo 30.

La naturaleza dicarbonílica y la disposición *trans* de los dos ligandos CO en los derivados de tipo **30**, es evidente a la vista del espectro de I.R. (Tabla 2.32 y Figura 2.41). Por otro lado, al comparar las posiciones de las bandas con las de las especies de tipo **29**, se concluye que la presencia del ligando PH₃, desplaza las bandas a números de onda más altos, lo que permite establecer que la densidad electrónica en el fragmento dicarbonilo, disminuye al sustituir el fragmento metaloceno por un hidrógeno en el ligando fósforo dador.

Compuesto	^a ν _{CO} /cm ⁻¹	^b δ _P /ppm; [J _{HP}]{J _{SnP} }/Hz	^b δ _H /ppm; [J _{HP}](J _{SnH})/Hz
30a (R = Bu)	1916 (d), 1857(mf)	-104.6 {103}	Cp: 4.54 [2] PH ₃ : 3.71 [340](6)
30b (R = Ph)	1931 (m), 1870 (mf)	-105.9 {127}	Cp: 4.45 [2] PH ₃ : 3.54 [347](8)

^ahexano, ^bC₆D₆

Tabla 2.32. Selección de datos espectroscópicos de los compuestos **30a** y **30b**.

¹²⁶ a) Faller, J.W.; Anderson, A.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5852. b) Todd, L.J.; Wilkinson, J.R.; Hickey, J.P; Beach, D.L.; Barnett, K.W. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 154, 151.

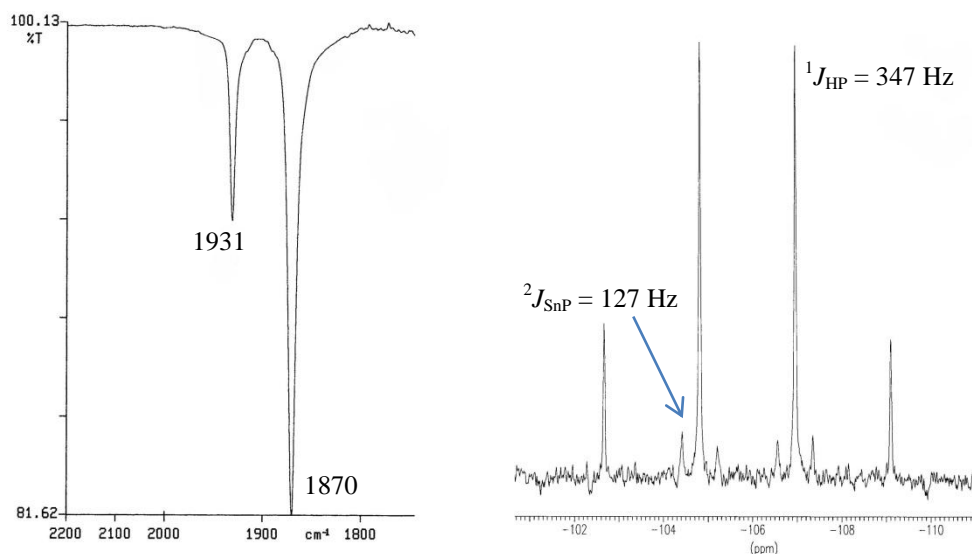
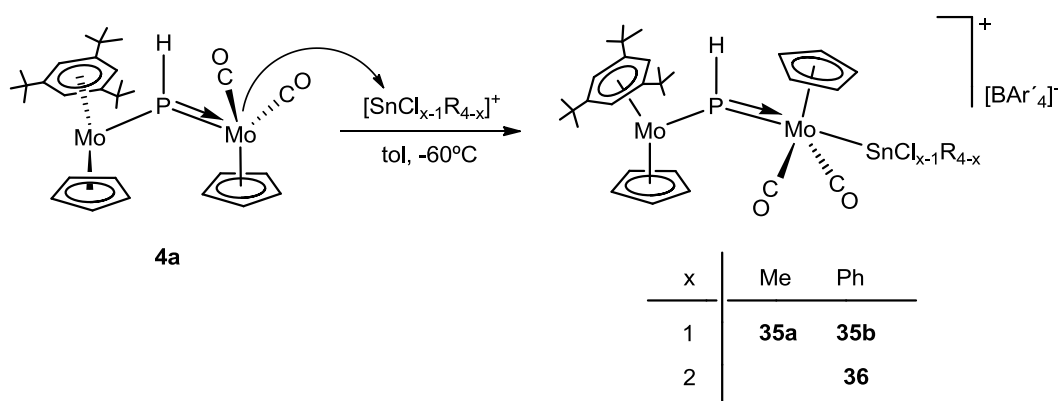


Figura 2.41. Espectro de I.R., en la zona de tensión C-O (hexano), y de R.M.N. de ^{31}P del complejo **30b**.

Los espectros de R.M.N. de ^{31}P de los complejos **30a** y **30b** (Figura 2.41) exhiben sendos cuatripletos a -104.6 y -105.9 ppm respectivamente, que confirma la presencia del ligando PH_3 unido al centro metálico. Además, las constantes de acoplamiento ($^1J_{\text{HP}} \approx 345$ Hz) son adecuadas para un entorno tetraédrico no distorsionado en el átomo de fósforo. Por otro lado, la constante de acoplamiento P-Sn en el derivado **30b** ($\delta_{\text{Sn}} = 62.8$ ppm, $J_{\text{SnP}} = 127$ Hz) es del orden de la encontrada en la especie **29b** e indicativas ambas de una disposición *trans* entre dichos átomos.^{93,112d} Esta disposición *trans* también se manifiesta en el espectro de R.M.N. de ^1H , en el que la resonancia correspondiente al ligando Cp aparece como un doblete con una pequeña constante de acoplamiento, $J_{\text{HP}} = 2$ Hz. En el mismo registro sólo aparece otra resonancia ($\delta_{\text{H}} \approx 3.5$ ppm), la correspondiente a los tres hidrógenos del ligando fosfina, que se muestra como un doblete, por acoplamiento con el fósforo, y con un subespectro correspondiente al acoplamiento con los núcleos activos del Sn ($^3J_{\text{HSn}} = 6\text{-}8$ Hz).

2.4.3. Estudio de la reacción del complejo **4a** con SnClR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) y SnCl_2Ph_2 en presencia de 1 equivalente de la sal $\text{Li}[\text{BAr}'_4]$.

Cuando al complejo **4a** disuelto en tolueno a -60°C , en presencia de la sal coproducto $\text{Li}[\text{BAr}'_4]$, se le adiciona un equivalente de un cloruro de estaño como: SnClMe_3 , SnClPh_3 y SnCl_2Ph_2 , se generan instantáneamente los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\text{SnR}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**35a**), Ph (**35b**)] y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\text{SnClPh}_2)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**36**) (Esquema 2.28).



Esquema 2.28. Reacción del complejo **4a** con $\text{SnCl}_x\text{R}_{4-x}$ ($x = 1$ ó 2) en presencia de LiBAr'_4 .

Como refleja el esquema anterior, la presencia de la sal $\text{Li}[\text{BAr}'_4]$ en el medio de reacción, modifica drásticamente la tipología de los productos obtenidos. Así, en lugar del proceso de adición oxidante, que ocurre lentamente en ausencia de la sal, la presencia de ésta promueve previsiblemente la extracción de un sustituyente Cl del reactivo $\text{SnCl}_x\text{R}_{4-x}$ generando “*in situ*” las especies $[\text{SnR}_3][\text{BAr}'_4]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) y $[\text{SnClPh}_2][\text{BAr}'_4]$. Estos derivados de naturaleza iónica, son electrófilos potentes y se adicionan rápidamente al centro de $\text{Mo}(1)$, que es donde reside más densidad de carga negativa, y facilita que el proceso transcurra bajo un control de carga.

Compuesto	^a $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	^b $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}]\{J_{\text{SnP}}\}/\text{Hz}$	^b $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$
35a	1920 (d), 1870 (mf)	646.4 [203]{103}	
35b	1927 (d), 1876 (mf)	641.6	$\mu\text{-PH}$: 12.25 [206]
36	1938 (d), 1884 (mf)	635.9 [208]	

^atolueno, ^bC₆D₆

Tabla 2.33. Datos espectroscópicos más significativos de los complejos de tipo **35** y **36**.

Los espectros de I.R. de estos sustratos, en la zona de tensión C-O, muestran un patrón típico de complejos *trans*-dicarbonílicos (Tabla 2.33, Figura 2.42).⁷⁵ La posición de las bandas se desplaza, un promedio de 60 cm⁻¹, a frecuencias más altas con respecto a las del sustrato precursor, acorde con la naturaleza catiónica de la especie. La diferencia de frecuencias entre las bandas, en estas especies, de unos 52 cm⁻¹, es mucho menor que en la especie precursora [$\Delta\nu_{\text{CO}}(\mathbf{4a}) = 86 \text{ cm}^{-1}$], lo cual es consecuencia de la variación que experimenta el ángulo OC-Mo-CO, ya que al coordinarse el fragmento “SnR₃” el metal pasa de una coordinación de banqueta de piano de tres patas a una de cuatro. Además, como se puede observar en la tabla anterior, la posición de las bandas es sensible a los sustituyentes en el Sn. Así, en las especies de tipo **35** las bandas se desplazan a frecuencias más altas para el derivado **35b** debido a la mayor capacidad aceptora de los grupos Ph frente a los Me. Por la misma razón, el complejo **36** exhibe bandas de tensión C-O a frecuencias más altas. La sustitución de uno de los grupos Ph por Cl en el grupo estannilo, disminuye la densidad electrónica en el Mo(1).

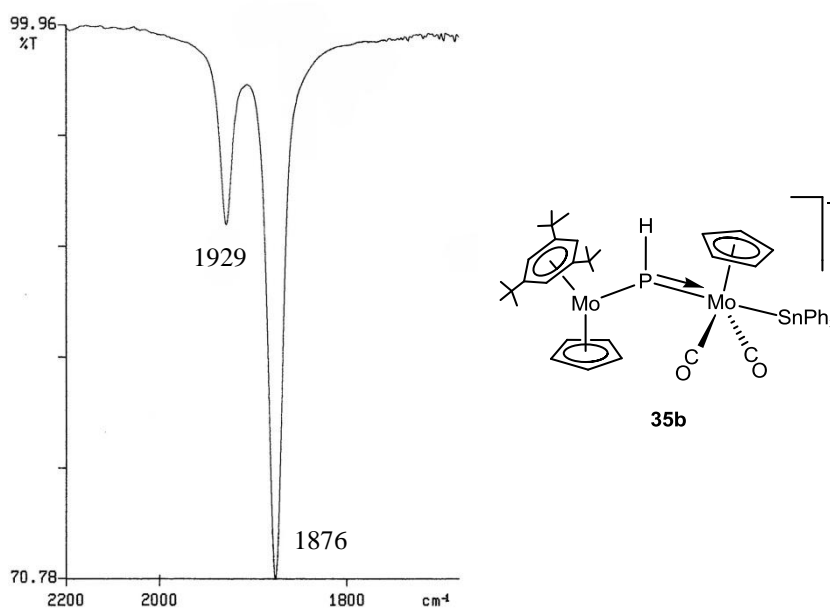


Figura 2.42. Espectro de I.R. en la zona de tensión C-O (CH_2Cl_2), y estructura propuesta para el complejo **35b**.

Los registros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{31}P muestran señales a campos muy bajos (Tabla 2.33, Figura 2.43), que indiscutiblemente indican la presencia de un ligando fosfinideno en coordinación plano-trigonal. Las resonancias de los derivados **35b** y **36** aparecen como singuletes anchos que dificultan la observación del subespectro correspondiente al acoplamiento entre los núcleos activos de fósforo y estaño. Éste sí aparece en el registro del derivado **35a** con un valor de J_{SnP} de 103 Hz, que es el esperado para una $^2J_{\text{SnP}}$ con el Sn situado en disposición *trans* al ligando fósforo-dador. La coordinación plano-trigonal del ligando PH, y la ausencia de enlace intermetálico, justifican los valores tan bajos observados para la $^1J_{\text{HP}}$.

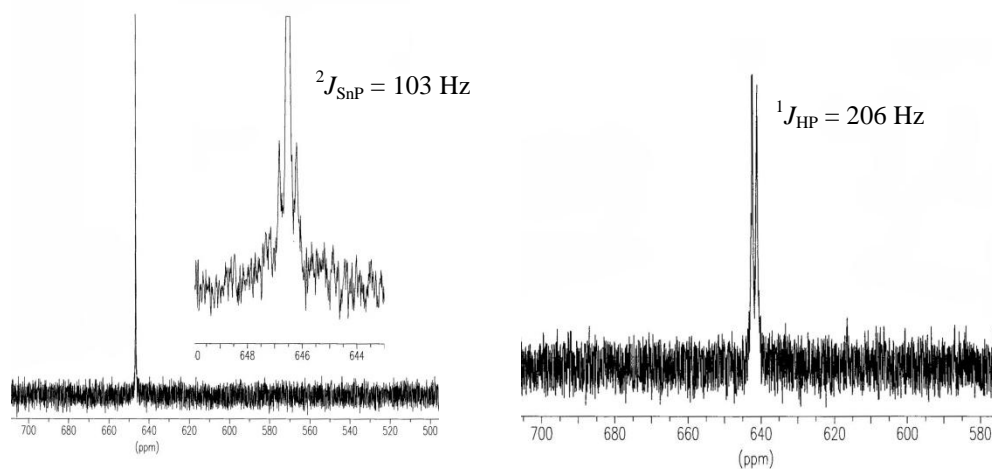


Figura 2.43. Espectro de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **35a** (izquierda), y de R.M.N. de ^{31}P del complejo **35b** (derecha).

El espectro ^1H R.M.N. del complejo **35b** muestra las señales esperadas. El hidrógeno del ligando puente aparece a campos muy bajos ($\delta_{\text{p}} = 12.25$ ppm) (12.47 ppm en el sustrato precursor), las resonancias de los dos ligandos Cp se muestran como singuletes a 4.95 y 4.67 ppm y el libre giro del ligando HMe * hace equivalentes a los hidrógenos del mismo tipo.

Para finalizar este apartado de la Memoria, procede hacer una pequeña reflexión de lo discutido. Las especies **4a** y **4b** reaccionan con diferentes hidruro y halógenoderivados produciendo la activación de enlaces H-Cl, H-Sn, Cl-Sn, Cl-Pb y Cl-Hg. Sin embargo, considerando exclusivamente la polaridad de los enlaces en los reactivos, los productos no obedecen a un mismo camino de reacción.

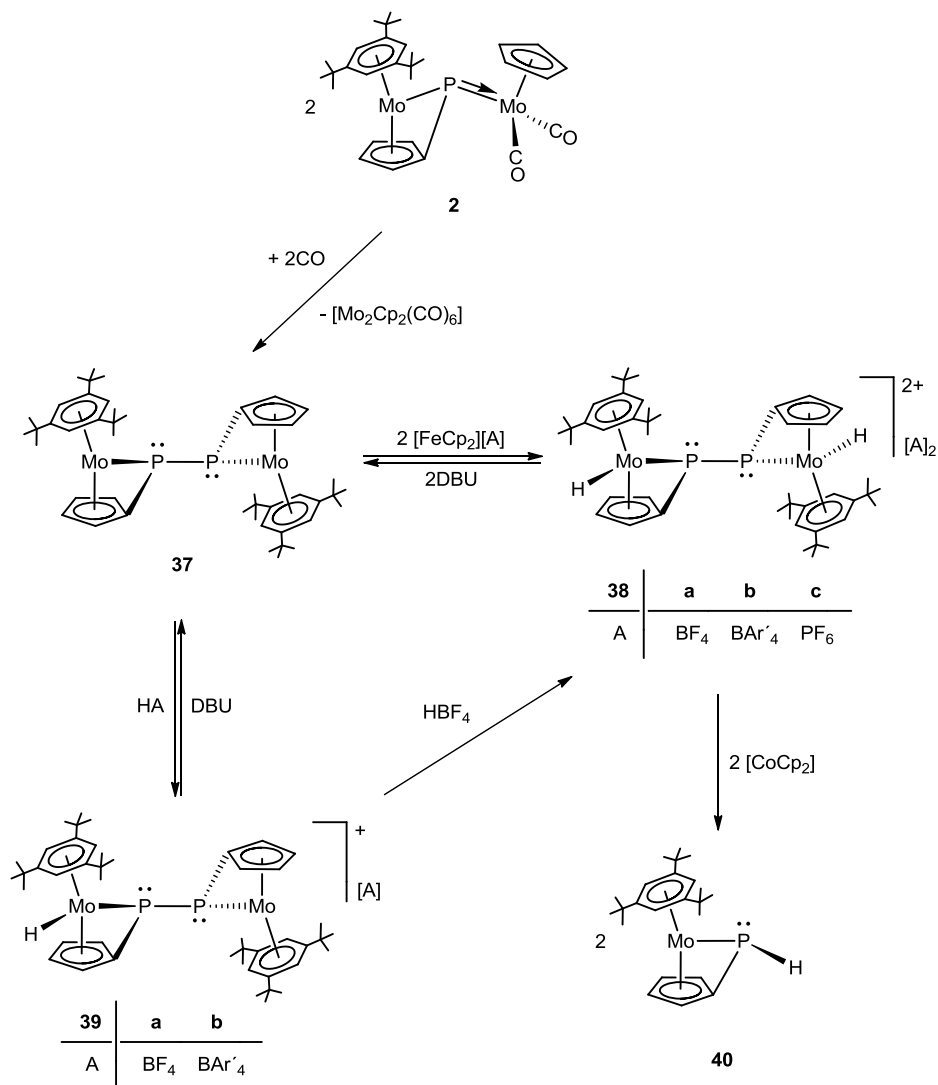
Se puede proponer como primer paso el ataque electrofílico, gobernado por un control orbital, al orbital HOMO-4 de las especies de tipo **4**, que como hemos visto se corresponde con la interacción π del enlace Mo(1)-P (Sección 2.1.4). Este comportamiento sería análogo al observado en los complejos mononucleares con ligandos fosfinideno de carácter nucleofílico.^{1a,h,27b} Sin embargo, la evolución posterior puede ser diferente. Mientras que en las reacciones de los derivados mononucleares la estructura del producto final es la esperada en base a las consideraciones de polaridad del enlace M-P (que se correspondería con el camino “a” en el Esquema 2.29), en los procesos que se han discutido en las secciones previas, la evolución de la especie inicial parece depender del tamaño del electrófilo y de la fortaleza relativa de los enlaces que se generan. Así, se formarían productos de adición que son inversos a lo esperado, atendiendo a la polaridad de los enlaces, cuando la presión estérica es muy elevada (camino “b” en el Esquema 2.29). Ello, parece ocurrir en todas las reacciones excepto en el caso del HCl, donde el pequeño tamaño del halógeno permite el camino “a”. Además, el factor estérico también parece determinar la estereoquímica *trans* del producto final.

Por otro lado, los productos de adición oxidante, independientemente que se generen por la vía “a” o “b”, son susceptibles de experimentar con posterioridad reacciones de hidrólisis o simplemente reacciones intramoleculares con eliminación de hidrógeno o de HCl, que tienen lugar tras la activación de un enlace C-H del ligando Cp del fragmento metalloceno.

2.5. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE LA ESPECIE



Las reacciones descritas en las secciones anteriores ponen claramente de manifiesto un comportamiento básico del enlace múltiple Mo-P presente en los precursores **4a** y **4b**, sin embargo dichas especies presentan insaturación coordinativa y por lo tanto podrían comportarse como ácidos y ser susceptibles de reaccionar con bases. En efecto, tales derivados reaccionan rápidamente con moléculas sencillas de carácter dador, como CO, CNR o PR₃. Sin embargo, los procesos son poco selectivos y conducen a mezclas de productos, muchos de ellos inestables, lo que hace inviable cualquier intento de separación y purificación de los mismos. No ocurre lo mismo con el complejo fosfinideno **2** que exhibe una gran selectividad frente a este tipo de moléculas. De nuevo el efecto estabilizador del grupo C₅H₄ unido al fósforo y coordinado η^5 a uno de los átomos de Mo, marca la diferencia de comportamiento. Así, el complejo **2** reacciona con CO, CNR o PR₃, pero sólo cuando empleamos CO, se genera limpiamente el complejo $[\text{Mo}_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)P-P(C}_5\text{H}_4\text{)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2]$ (**37**), con formación simultánea del dímero de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ (Esquema 2.30).

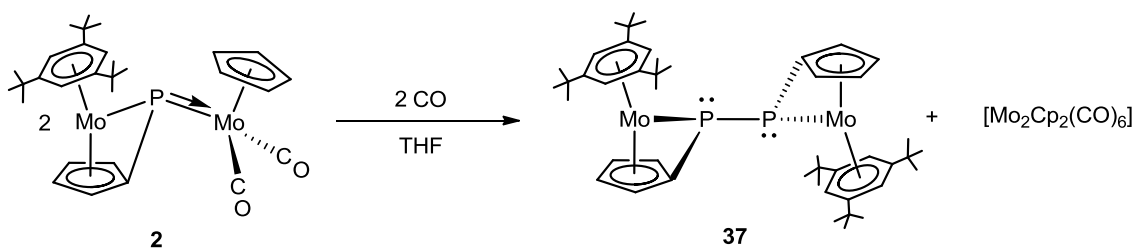


Esquema 2.30. Síntesis y reactividad del compuesto $[\text{Mo}_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2]$ (**37**).

Como se observa en el Esquema anterior, en esta nueva especie, un ligando puente P_2R_2 se coordina a dos fragmentos de $17e^-$. Por otro lado, como se discute en las secciones siguiente, el complejo **37** se comporta como una base, reacciona con oxidantes y con agentes próticos, sin embargo, y sorprendentemente, tanto su comportamiento ácido-base como red-ox están centrados en los átomos metálicos, lo cual se puede interpretar como un cierto carácter residual de difosfeno en el ligando puente P_2R_2 .

2.5.1. Síntesis y estudio estructural del compuesto **37**.

El compuesto **2** disuelto en THF reacciona en condiciones suaves (1h a t.a. o 15 min a 45°C) con CO (1 atm), para generar cuantitativamente el derivado $[\text{Mo}_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2]$ (**37**), que presenta un ligando difosfanodiilo (P_2R_2) puente entre los dos centros metálicos (Esquema 2.31).



Esquema 2.31. Reacción del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**2**) con CO.

La estructura molecular en estado sólido del complejo **37** se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.44 se muestra la figura ORTEP y en la Tabla 2.34 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos.

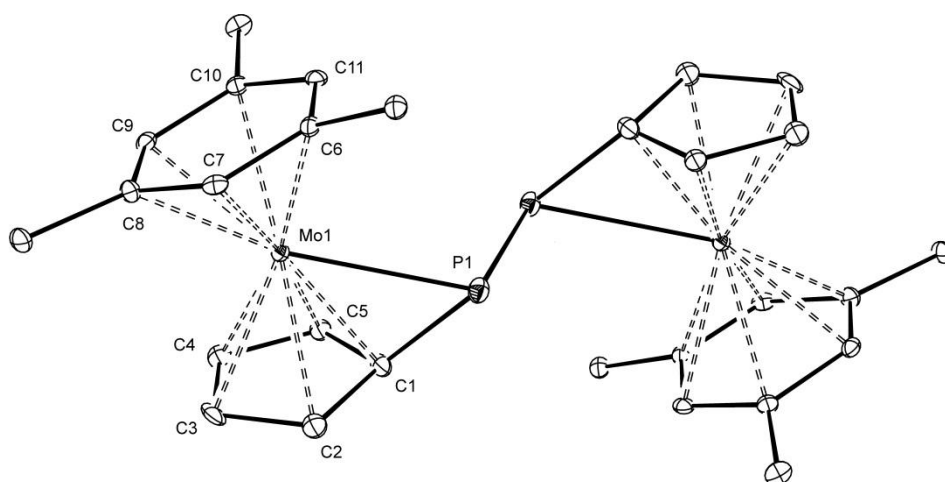


Figura 2.44. Estructura molecular en estado sólido del complejo **37**.

En los cristales, las moléculas presentan un desorden posicional que afecta a los átomos de fósforo y a tres de los grupos CH del ligando $P_2(C_5H_4)_2$, análogo al descrito previamente para diferentes difosfenos¹²⁷ y difosfinas,¹²⁸ y que en este caso fue satisfactoriamente refinado durante la resolución estructural, con porcentajes de ocupación del 20% y 80%.

¹²⁷ Protasiewicz, J.D.; Washington, M.P.; Gudimetla, V.B.; Payton, J.L.; Simpson, M.C. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 39.

¹²⁸ Brady, F.J.; Cardin, C.J.; Cardin, D.J.; Wilcock, D.J. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 1.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-P(1)	2.6075(11)	Mo(1)-P(1)-P(1)	104.55(7)
P(1)-P(1)	2.202(9)	C(1)-P(1)-P(1)	98.14(14)
P(1)-C(1)	1.810(4)	Mo(1)-P(1)-C(1)	55.53(10)
Mo(1)-C(1)	2.176(3)	P(1)-C(1)-Mo(1)	81.17(13)
Mo(1)-C(2)	2.281(5)	P(1)-Mo(1)-C(1)	43.28(11)
Mo(1)-C(3)	2.330(3)	P(1)-C(1)-C(2)	112.5(3)
Mo(1)-C(4)	2.335(3)	P(1)-C(1)-C(5)	125.3(3)
Mo(1)-C(5)	2.272(4)	C(2)-C(1)-C(5)	107.9(4)
Mo(1)-C(6)	2.332(3)		
Mo(1)-C(7)	2.291(3)		
Mo(1)-C(8)	2.291(3)		
Mo(1)-C(9)	2.235(3)		
Mo(1)-C(10)	2.293(3)		
Mo(1)-C(11)	2.296(3)		

Tabla 2.34. Distancias y ángulos más significativos en el complejo **37**.

El complejo **37** consta de dos fragmentos metalloceno de 17 electrones conectados a través de dos átomos de fósforo. Como se observa en la Figura 2.44 la estructura es centrosimétrica, con el centro de inversión situado en la mitad del enlace P-P. El modo de coordinación $[\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)P-P(C}_5\text{H}_4\text{)}]$ del ligando fósforo-dador no tiene precedentes en la química de complejos de metales de transición con ligandos difosfanodiilo.¹²⁹ Debido a la simetría de la

¹²⁹ a) Partyka, D.V.; Washington, M.P.; Gray, T.G.; Updegraff III, J.B.; Turner II, J.F.; Protasiewicz, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10041. b) Dillon, K.B.; Mathey, F.; Nixon, J.F. *Phosphorus: The Carbon-Copy*, Wiley, Chichester, **1998**, p. 164-180. c) Caminade, A.M.; Majoral, J.P.; Mathieu, R. *Chem Rev.* **1991**, *91*, 575.

molécula, el ligando adopta una conformación antiperiplanal ($\phi_{\text{CPPC}} = 180^\circ$) que sitúa los pares de electrones lo más alejados posible entre sí, tal como ocurre en algunas difosfinas. La suma de los ángulos alrededor de los átomos de fósforo de 258° es claramente indicativa de una fuerte piramidalización en estos átomos, mientras que la distancia del enlace P(1)-P(1) de 2.202(9) Å es la esperada para un enlace de carácter sencillo (2.211(2) Å en el complejo difosfina $[\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H}_2\text{P-PH}_2)(\text{PPh}_3)_4]^{2+}$)¹³⁰ y significativamente más larga que los valores típicos de entre 2.00 y 2.05 Å encontrados para enlaces dobles P=P en complejos con ligandos difosfeno,¹²⁹ o incluso más larga que la determinada en especies metálicas en las que el ligando difosfeno se coordina en modo κ^2 o $\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^2$.^{129c,131} Por otro lado, la distancia Mo(1)-P(1) de 2.608(1) Å es consistente con la presencia de un enlace Mo-P sencillo.⁷⁴

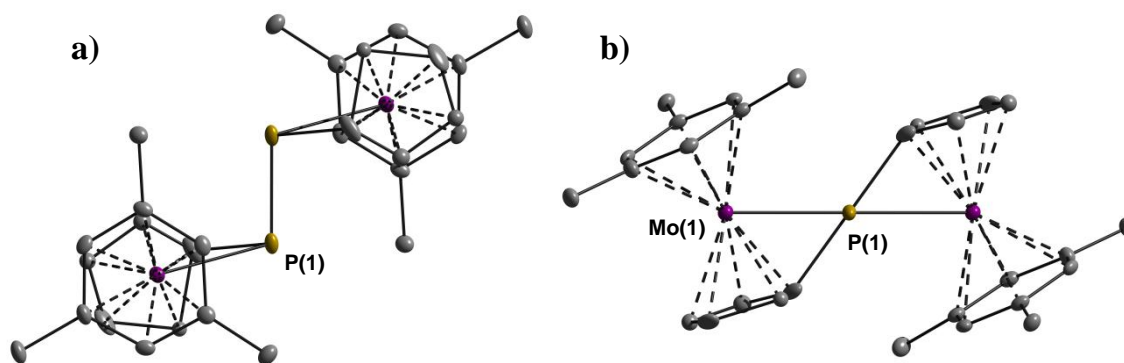


Figura 2.45. Proyecciones del compuesto **37**: a) Vista perpendicular al plano Mo_2P_2 . b) Vista en la dirección del enlace P-P.

Los datos espectroscópicos de la especie **37** en disolución confirman la estructura encontrada en estado sólido. Así, el espectro de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

¹³⁰ Barbaro, P.; Di Vaira, M.; Peruzzini, M.; Constantini, S.S.; Stoppioni, P. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6682.

¹³¹ a) Gómez-Ruiz, S.; Zhan, S.; Kichner, B.; Böhlmann, W.; Hey-Hawkins, E. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8980. b) Nagahora, N.; Tasamori, T.; Tokito, N. *Organometallics* **2008**, *27*, 4265. c) Gómez-Ruiz, S.; Hey-Hawkins, E. *Dalton Trans.* **2007**, 5678. d) Bai, G.; Wei, P.; Das, A.K.; Stephan, D.W. *Dalton Trans.* **2006**, 1141. e) Vogel, U.; Stober, G.; Scheer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1443.

muestra una única resonancia ($\delta_P = 55.2$ ppm) como era de esperar para una estructura en la que los dos átomos de fósforo de la molécula son equivalentes. El desplazamiento químico está mucho más próximo al de una difosfina, como por ejemplo la $\text{Mes}^*(\text{H})\text{P}-\text{P}(\text{H})\text{Mes}^*$ ($\delta_P = -64$ ppm),¹³² que al esperado para un complejo con un ligando difosfeno ($350 \leq \delta_P \leq 500$ ppm).¹²⁹

El espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 2.46) evidencia la existencia de un centro de inversión, situado en la mitad del enlace P-P, que hace equivalentes las dos partes de la molécula. Como era de esperar, todos los carbonos del ligando ciclopentadienilideno son inequivalentes, y para cada uno de ellos se observa una resonancia en el espectro, que corresponde a un sistema de spin AA'XX', siendo A un núcleo de carbono y X el de fósforo, y en donde los valores $|J_{\text{CP}} + J_{\text{CP}'}|$ oscilan entre 21 y 33 Hz para los CH en las posiciones 2 y 5 del anillo, y $|J_{\text{CP}} + J_{\text{CP}'}|$ entre 0 y 10 Hz para los CH en las posiciones 3 y 4. Por último, el carbono ipso (C^1) unido a cada átomo de fósforo presenta un valor de acoplamiento $|J_{\text{CP}} + J_{\text{CP}'}|$ de 54 Hz. Por otro lado, los ligandos HMes* son equivalentes y su libre giro en disolución se manifiesta en la equivalencia de las señales de carbono. Así, se observan sólo cuatro resonancias a 103.8, 73.0, 34.5 y 32.1 ppm, respectivamente asignadas a los tres carbonos cuaternarios del anillo, los tres carbonos CH, los tres cuaternarios de los grupos ^tBu y los metilos de estos grupos.

El espectro ^1H R.M.N. (Figura 2.47) está en buen acuerdo con lo observado en el espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Se distinguen cuatro resonancias para los cuatro hidrógenos del ligando ciclopentadienilideno, lo que confirma, como no podía ser de otro modo, la inequivalencia de todos ellos. Así pues, cada uno de los hidrógenos aparece como un multiplete, fruto de un sistema de spin de segundo orden. Además, para los ligandos HMes* se observa una única resonancia para los hidrógenos aromáticos ($\delta_{\text{H}} = 4.74$ ppm), y a $\delta_{\text{H}}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 1.27

¹³² Cowley, A.H.; Kilduff, J.E.; Lasch, J.G.; Mehrotra, S.K.; Norman, N.C.; Paluski, M.; Whittlesey, B.R.; Atwood, J.L.; Hunter, W.E. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2582.

ppm la correspondiente a los protones de los grupos ${}^t\text{Bu}$, todo ello consecuencia del libre giro del ligando.

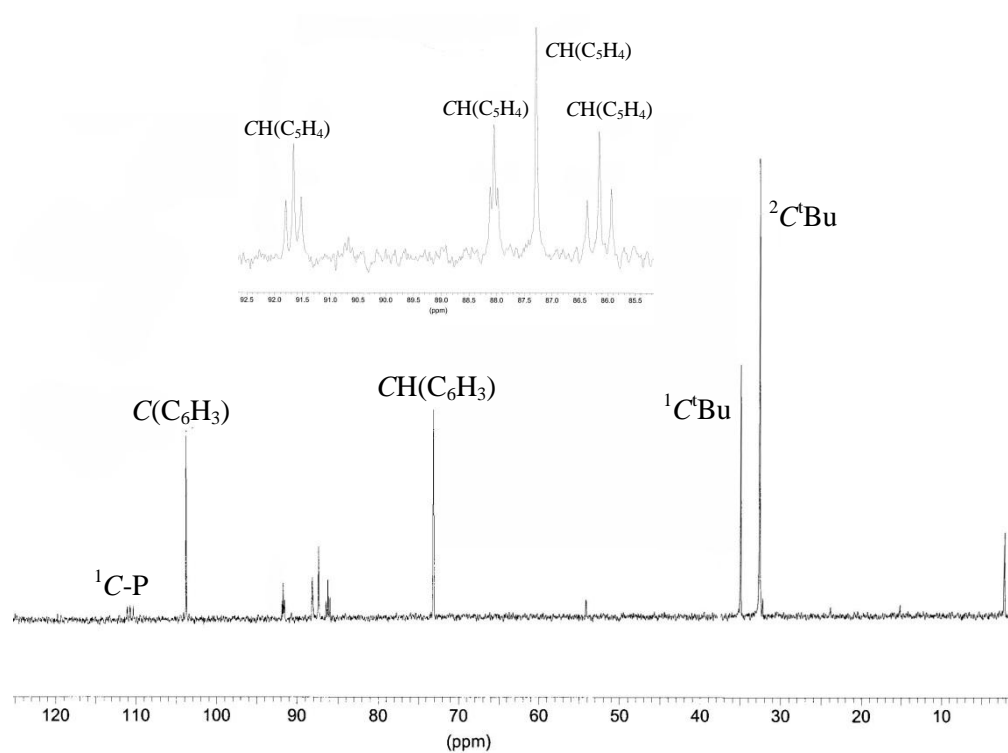


Figura 2.46. Espectro ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ R.M.N. del complejo **37** disuelto en C_6D_6 .

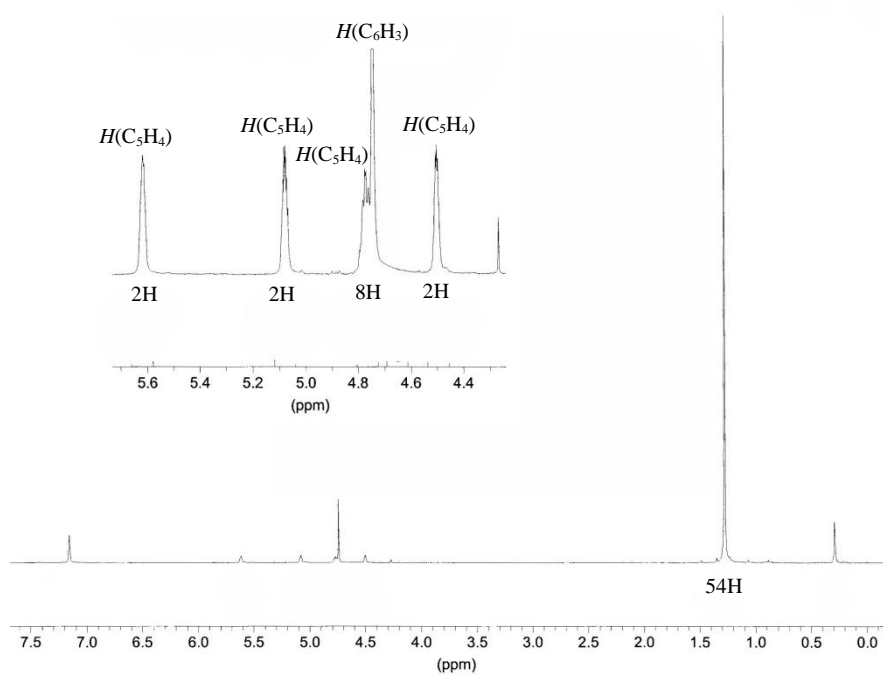
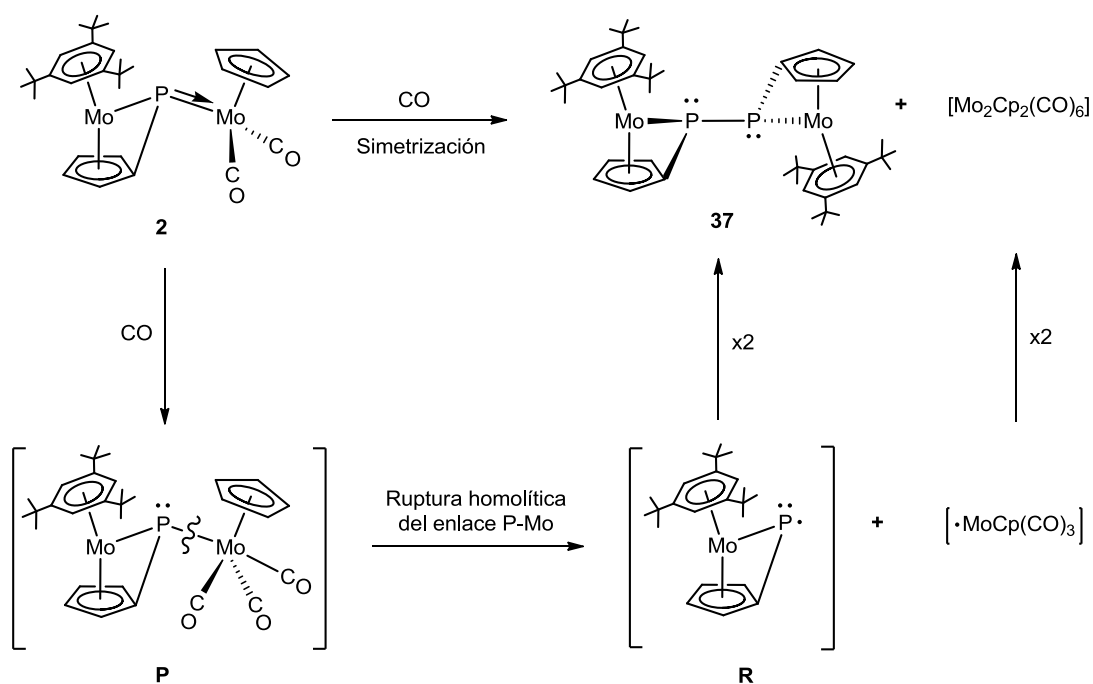


Figura 2.47. Espectro ${}^1\text{H}$ R.M.N. del complejo **37** disuelto en C_6D_6 .

2.5.1.1. Mecanismo propuesto para la formación del compuesto **37**.

Considerando que el LUMO en la especie **2** corresponde a la componente π^* de la interacción P-Mo(1), la molécula de CO se adicionará al átomo de Mo(1) generándose el intermedio piramidal (**P**) (Esquema 2.32). Así, el complejo **37** es fruto de una reacción de simetrización del enlace sencillo P-MoCp(CO)₃ presente en el intermedio tricarbonilo. La escisión homolítica de dicho enlace conduce a la formación de las especies mononucleares paramagnéticas [Mo{ μ - $\kappa^1:\kappa^1, \eta^5$ -P(C₅H₄)}(η^6 -HMes*)}] (**R**) y [MoCp(CO)₃], que posteriormente se acoplan de modo homólogo generando una especie con un enlace P-P y otra con un enlace Mo-Mo, los complejos **37** y el dímero hexacarbonilo de molibdeno [Mo₂Cp₂(CO)₆] respectivamente. En la bibliografía se pueden encontrar algunos ejemplos de reacciones de formación de complejos con ligandos difosfanodiilo (P₂R₂) mediante acoplamiento P-P entre ligandos fosfinideno coordinados,¹³³ sin embargo, las disposiciones coordinativas son muy diferentes y en ningún caso las especies se generan en una reacción de adición de ligandos.

¹³³ a) Stephan, D.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 315. b) Mathey, F.; Tran-Huy, N.H.; Marinetti, A. *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2938. c) García, F.; Stead, M.L.; Wright, D.S. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1673. d) Less, R.J.; Melen, R.L.; Naseri, V.; Wright, D.S. *Chem. Commun.* **2009**, 4929.



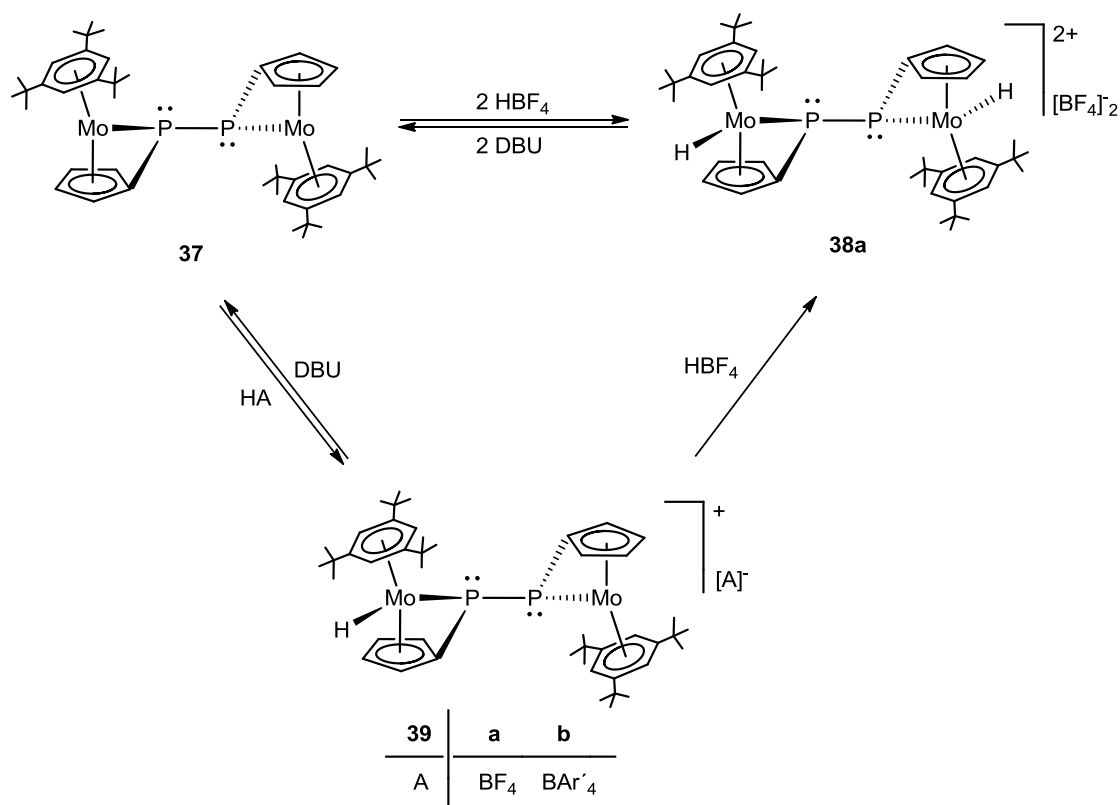
Esquema 2.32. Mecanismo propuesto para la formación del compuesto **37**.

2.5.2. Reacciones de protonación y oxidación del compuesto **37**.

La presencia de pares de electrones libres en los átomos de fósforo del compuesto **37** lo hace susceptible de experimentar una elevada reactividad frente a electrófilos de diferente naturaleza. De este modo, se llevó a cabo la reacción de protonación con diferentes ácidos próticos. Sorprendentemente, la protonación no ocurre en los átomos de fósforo sino que tiene lugar sobre los centros metálicos.

La reacción del compuesto **37** con 2 equivalentes del ácido $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ en CH_2Cl_2 a -60°C , conduce de forma instantánea al complejo $[\text{Mo}_2\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5-(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P}-\text{P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\text{H})_2(\eta^6\text{-HMe}^*)_2][\text{BF}_4]_2$ (**38a**). La reacción es reversible, de modo que el empleo de bases fuertes como la DBU nos permite regenerar el complejo **37**. La formación del complejo **38a** se puede llevar a cabo secuencialmente en una reacción de protonación por etapas. Así, la adición de un equivalente de $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ o $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}'_4]$, en CH_2Cl_2 a -60°C , conduce a la

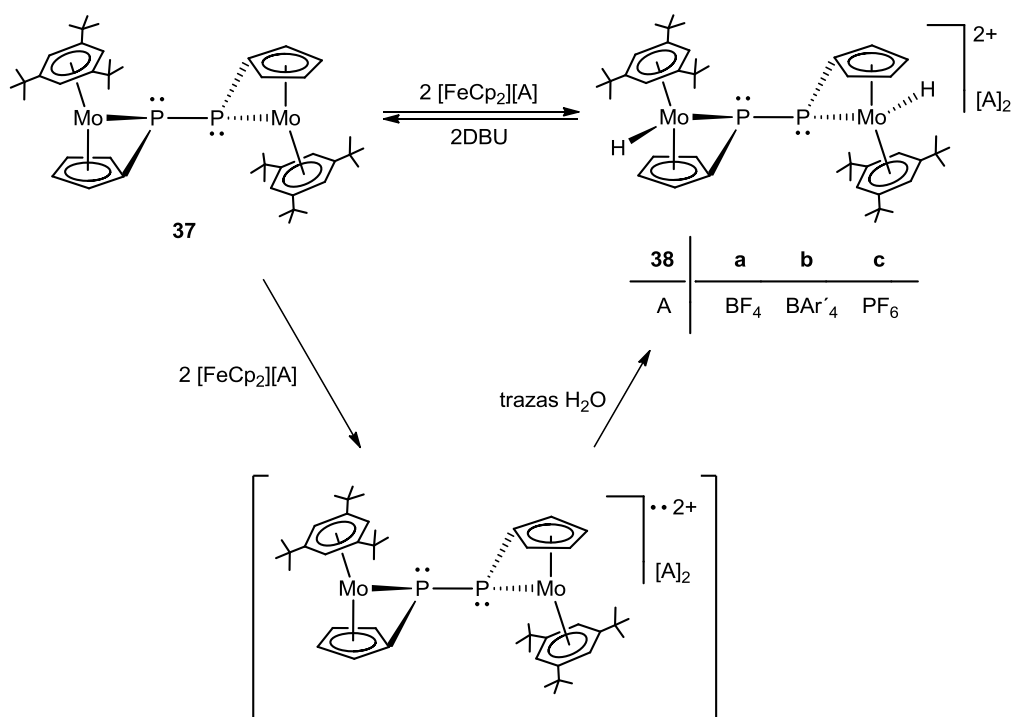
formación de los hidruros catiónicos $[\text{Mo}_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)P-P(C}_5\text{H}_4\text{)}\}\text{(H)(}\eta^6\text{-HMes}^*\text{)}_2][\text{A}]$ [**39a** (A = BF_4) y **39b** (A = BAr'_4)], que hemos podido aislar y caracterizar (Esquema 2.33).



Esquema 2.33. Reacciones de protonación del compuesto **37**.

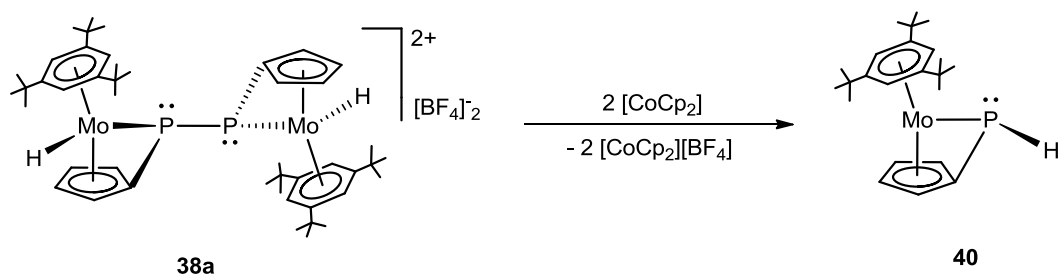
A la vista de estos resultados abordamos el estudio de la reacción de oxidación química del complejo **37**. A diferencia de lo que ocurre en la reacción de protonación, la oxidación no es reversible, y conduce a resultados inesperados (Esquema 2.34). La sustracción de 2 electrones del complejo **37** ocurre con diferentes sales del catión ferricinio. Sin embargo, como producto de reacción no se obtuvo ningún complejo difosfeno, como se podría haber esperado. De nuevo, los productos de reacción que se aíslan son los derivados dicatiónicos de tipo **38**. Sin embargo, realizando la reacción en un tubo de R.M.N. valvulado, hemos podido identificar el dicatión 37^{2+} , que se genera tras la doble oxidación, y que ha podido ser identificado en los espectros de R.M.N. de ^{31}P ($\delta_{\text{p}} = 25.1$ ppm). Esta

especie, es muy reactiva, y capta instantáneamente hidrógeno de trazas de agua presentes en el disolvente, transformándose en los dihidruros de tipo **38**. Cuando la reacción de oxidación se lleva a cabo con un sólo equivalente de ferricinio, la especie paramagnética que se debe generar no evoluciona al monocatión de tipo **39**, como se podría esperar, sino que se transforma inmediatamente en otras especies que no hemos podido identificar.



Esquema 2.34. Reacciones de oxidación del compuesto **37**.

La reacción del compuesto **38a** con dos equivalentes de $[\text{CoCp}_2]$, en CH_2Cl_2 a -60°C , conduce de forma instantánea al complejo $[\text{Mo}\{\kappa^1, \eta^5\text{-P(H)C}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}]$ (**40**) (Esquema 2.35). Esta nueva especie, es el resultado de la ruptura del enlace P-P, presente en el dication **38a**, seguido de una transposición de hidrógeno desde el metal hasta el átomo de fósforo.



Esquema 2.35. Reacción de reducción del compuesto **38a**.

2.5.2.1. Estudio estructural de los compuestos de tipo 38.

La estructura en estado sólido de la especie **38a** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.48 se muestra la figura ORTEP de la misma y en la Tabla 2.35 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

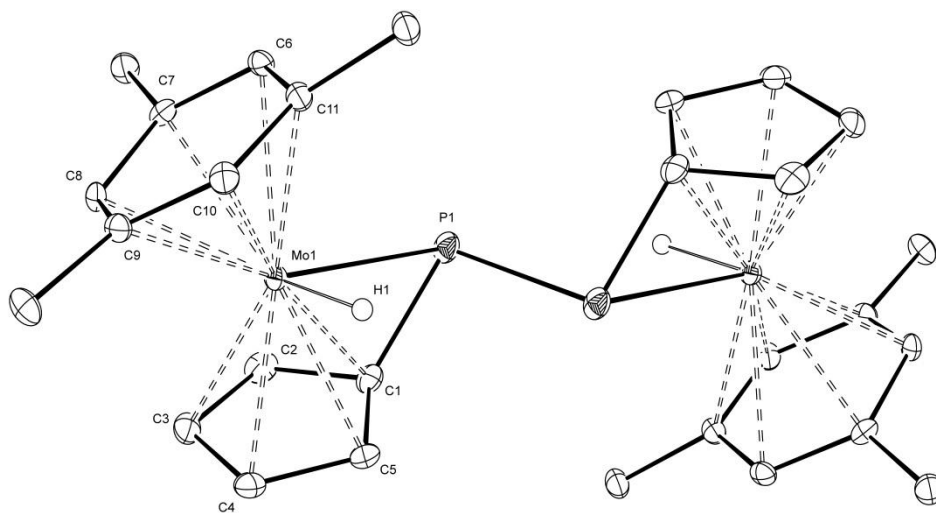


Figura 2.48. Estructura molecular en estado sólido del dicatión presente en el complejo **38a**.

La estructura del dicatión **38a** apenas se diferencia de la encontrada para el derivado **37** a excepción del ángulo entre los anillos del fragmento metaloceno que es ligeramente superior, y de ese modo puede acomodar el ligando hidruro coordinado al molibdeno (25° en **38a** y 16° en **37**). La posición de los hidrógenos unidos a los centros metálicos se pudo determinar utilizando el programa HYDEX, y pudo ser satisfactoriamente refinada a una distancia de los centros metálicos de 1.752(19) Å. Este valor es muy similar al encontrado para el complejo **14c** [$d_{\text{Mo-H}} = 1.73(6)$ Å] discutido en el apartado 2.2.3. Los ligandos hidruro se disponen *cis* con respecto a los átomos de fósforo, con un ángulo H-Mo-P de 84.2(19)°. La distancia P(1)-P(1) de 2.2235(18) Å es la esperada para un enlace sencillo P-P,¹³⁰ y ligeramente superior a la encontrada en el sustrato precursor **37** [2.202(9) Å].

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-P(1)	2.6001(10)	Mo(1)-P(1)-P(1)	105.55(6)
P(1)-P(1)	2.2235(18)	C(1)-P(1)-P(1)	98.59(13)
P(1)-C(1)	1.794(4)	Mo(1)-P(1)-C(1)	56.13(11)
Mo(1)-C(1)	2.186(3)	P(1)-C(1)-Mo(1)	80.93(13)
Mo(1)-C(2)	2.249(3)	P(1)-Mo(1)-C(1)	42.94(10)
Mo(1)-C(3)	2.314(4)	P(1)-C(1)-C(2)	114.0(3)
Mo(1)-C(4)	2.327(4)	P(1)-C(1)-C(5)	123.2(3)
Mo(1)-C(5)	2.278(3)	C(2)-C(1)-C(5)	106.9(3)
Mo(1)-C(6)	2.381(3)	H(1)-Mo(1)-P(1)	84.2(19)
Mo(1)-C(7)	2.350(3)		
Mo(1)-C(8)	2.273(3)		
Mo(1)-C(9)	2.385(3)		
Mo(1)-C(10)	2.367(3)		
Mo(1)-C(11)	2.360(3)		
Mo(1)-H(1)	1.752(19)		

Tabla 2.35. Distancias y ángulos de enlace en el complejo **38a**.

Al igual que ocurre con la estructura en estado sólido del complejo **37**, los átomos metálicos y los átomos de fósforo son coplanares. Los ligandos hidruro se disponen del lado contrario al par de electrones del átomo de fósforo adyacente, y se sitúan 0.257 Å por encima y por debajo de dicho plano (Figura 2.49).

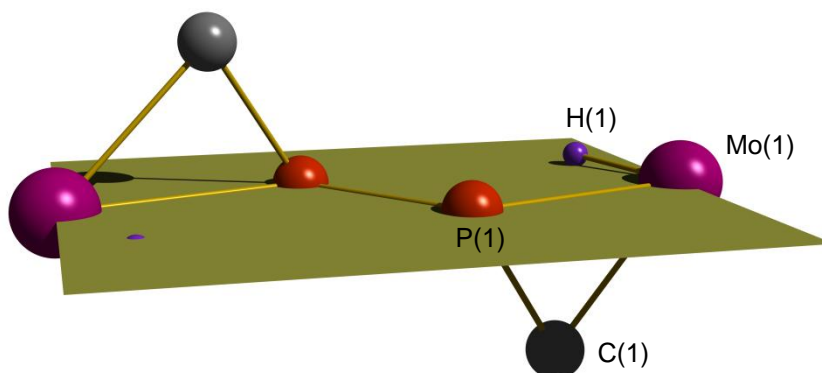


Figura 2.49. Plano formado por los átomos metálicos y los dos fósforos del compuesto **38a**.

Los datos espectroscópicos de las especies de tipo **38** están en buen acuerdo con la estructura encontrada en estado sólido para **38a**. En la siguiente Tabla se recoge una selección de los datos espectroscópicos más significativos.

Compuesto	δ_P /ppm	δ_H /ppm
38a	112.5	C_5H_4 : 6.24, 6.17, 5.90, 4.94 Mo-H: -7.10
38b	112.4	C_5H_4 : 6.16, 5.84, 5.71, 4.78 Mo-H: -7.11
38c	112.5	C_5H_4 : 6.26, 6.05, 5.88, 4.90 Mo-H: -7.06

Tabla 2.36. Datos espectroscópicos más significativos de los compuestos **38a-c** disueltos en CD_2Cl_2 .

Los espectros de R.M.N. de $^{31}P\{^1H\}$ de los complejos **38a-c** muestran una señal, a aproximadamente 112 ppm, como era de esperar para la presencia en la molécula de dos fósforos químicamente equivalentes. De acuerdo a su naturaleza

catiónica, dicho valor se desplaza 60 ppm a campos más bajos con respecto al valor encontrado en el espectro del complejo precursor **37**.

Los registros de R.M.N. de ^1H muestran las señales esperadas. Los dos ligandos HMes* son equivalentes y para ellos se observan únicamente dos señales como corresponde al libre giro en disolución de estos ligandos. Los dos grupos C_5H_4 son también equivalentes, y aunque los cuatro hidrógenos son inequivalentes, se observan únicamente 3 resonancias, la cuarta se oculta bajo la señal de los CH aromáticos de los ligandos HMes* y su posición ha sido localizada mediante la realización de un experimento COSY(^1H - ^1H) a una disolución del complejo **38a** en CD_2Cl_2 . La resonancia más significativa es la correspondiente a los dos ligandos hidruro que aparece como un singulete a $\delta_{\text{H}} = -7.1$ ppm.

2.5.2.2. Estudio estructural de los compuestos de tipo **39**.

Los datos espectroscópicos en disolución de los complejos de tipo **39** confirman la estructura propuesta (Tabla 2.37). En los espectros de R.M.N. de ^{31}P aparecen dos dobletes con una constante de acoplamiento muy alta ($J_{\text{PP}} \approx 272$ Hz), como corresponde a la presencia de dos átomos de fósforo no equivalentes unidos por un enlace sencillo. Este valor de la constante de acoplamiento es mucho menor que los valores típicos de entre 400 y 600 Hz que son característicos de complejos difosfeno.¹²⁹ Las dos señales se pueden asignar sin ninguna duda, así, la correspondiente al átomo de fósforo más próximo al ligando hidruro aparece a $\delta_{\text{P}} \approx 130$ ppm, unas 20 ppm más desapantallada que la observada en los espectros de los derivados dihidruro de tipo **38** ($\delta_{\text{P}} = 112.5$ ppm), mientras que la resonancia del fósforo más alejado del ligando hidruro se encuentra a $\delta_{\text{P}} \approx 40$ ppm, unas 15 ppm a campos más altos que la del complejo neutro **37** ($\delta_{\text{P}} = 54.3$ ppm).

Compuesto	δ_P /ppm; [J_{PP}]/Hz	δ_H /ppm
39a	130.9, 40.0 [272]	C_5H_4 : 6.29, 5.82, 5.63, 5.37, 5.00, 4.81, 4.66, 4.48 Mo-H: -6.35
39b	131.9, 39.8 [274]	C_5H_4 : 6.30, 5.71, 5.61, 5.38, 5.00, 4.80, 4.62, 4.49 Mo-H: -6.30

Tabla 2.37. Datos espectroscópicos más significativos de los compuestos **39a-b** disueltos en CD_2Cl_2 a 233 K.

Los registros de R.M.N. de 1H muestran la inequivalencia de los ligandos HMes*. En la región del espectro correspondiente a los hidrógenos aromáticos de estos ligandos se observan 6 señales que corresponden a los hidrógenos de los dos grupos C_5H_4 . Las dos resonancias restantes coinciden accidentalmente con las de uno de los CH de los ligandos HMes* y la señal residual del disolvente. La resonancia del ligando hidruro aparece aproximadamente a $\delta_H \approx -6$ ppm y al igual que ocurre con las especies de tipo **38** no muestra acoplamiento con el fósforo (Figura 2.50).

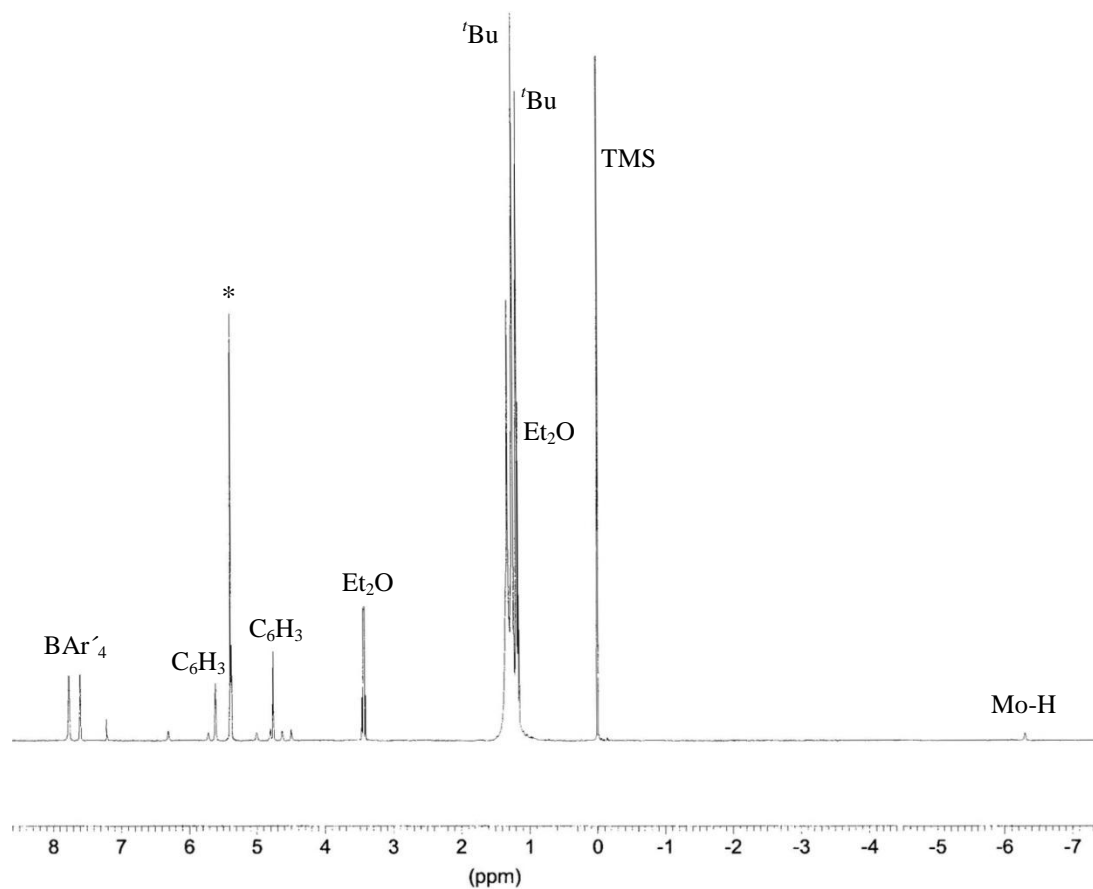


Figura 2.50. Espectro ^1H R.M.N. (233 K) del complejo **39b** disuelto en $^*\text{CD}_2\text{Cl}_2$.

Un experimento NOESY llevado a cabo para una disolución en CD_2Cl_2 del complejo **39a** mostró un importante efecto NOE entre la señal del ligando hidruro ($\delta_{\text{H}} = -6.35$ ppm) y la resonancia que se observa a $\delta_{\text{H}} = 6.29$ ppm. Ello unido al espectro COSY (^1H - ^1H) registrado para el complejo **39b** (Figura 2.51), nos ha permitido diferenciar de forma inequívoca las resonancias de los ligandos HMes* y C_5H_4 correspondientes a cada fragmento metálico, así como las posiciones α y β de los hidrógenos de los ligandos C_5H_4 en ambos fragmentos. Además, por analogía se pueden asignar las resonancias correspondientes al grupo C_5H_4 del fragmento metálico no protonado (Figura 2.52).

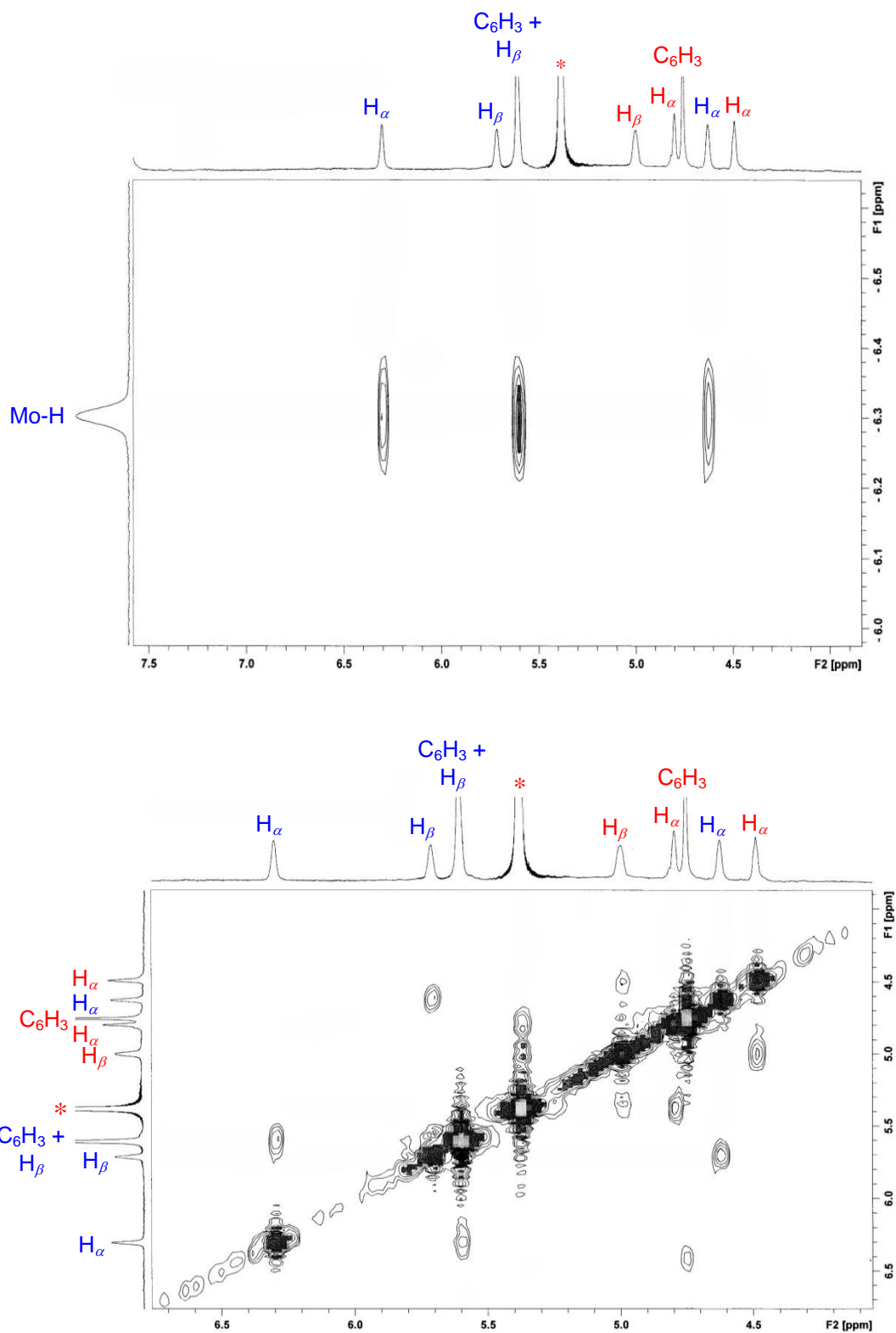


Figura 2.51. Espectro COSY (^1H - ^1H) del compuesto **39b** registrado en CD_2Cl_2 a 233 K. a) Correlaciones del ligando Hidruro. b) Correlaciones observadas para los hidrógenos del ligando $\text{P}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2$. *(Disolvente y H_β).

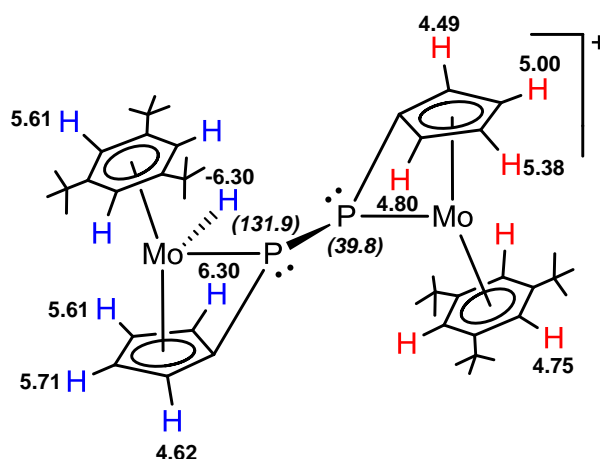


Figura 2.52. Asignación de los desplazamientos químicos de ^1H y ^{31}P en el complejo **39b**.

2.5.2.3. Estudio estructural del compuesto **40**.

Los datos espectrocópicos del derivado **40** en disolución permiten proponer una estructura mononuclear para esta especie. En el espectro de R.M.N. de ^{31}P , se observa una señal a $\delta_{\text{P}} = -49.6$ ppm, que refleja la presencia de un ligando fosforo terminal en disposición piramidal.¹³⁴ Además, el espectro acoplado exhibe un valor de constante de acoplamiento $^1J_{\text{HP}}$ de 144 Hz, relativamente bajo, que indica una fuerte contribución “p” en el enlace P-H. Este hidrógeno unido al átomo de fósforo, se muestra como un doblete en el espectro de ^1H R.M.N. a $\delta_{\text{H}} = 2.07$ ppm. El resto de señales que aparecen en este registro corresponden al grupo C_5H_4 y al ligando HMe * . El primero, de acuerdo con la asimetría de la molécula, exhibe 4 resonancias independientes a $\delta_{\text{H}} = 5.15, 5.02, 4.81, 4.49$ ppm. El libre giro en del anillo HMe * justifica la aparición de dos resonancias para todos los protones de este ligando: un doblete, a 4.69 ppm con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{HP}}$ de 2 Hz, correspondiente a los 3 hidrógenos aromáticos, y un singulete a 1.16 ppm correspondiente a los grupos ^tBu .

¹³⁴ a) Malisch, W.; Hirth, U.A.; Grün, K.; Schmeuber, M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 207. b) Hou, Z.; Breen, T.L.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1993**, 12, 3158.

2.5.3. Estudio electroquímico del compuesto **37**.

Con el objeto de completar el estudio de las reacciones redox se llevó a cabo un estudio electroquímico del complejo **37**. El voltamograma (Figura 2.53) muestra dos oxidaciones y dos reducciones monoeléctricas consecutivas correspondientes a dos procesos pseudoreversibles que han sido asignados, en el sentido del barrido, a la oxidación $37/37^+$ ($E_{1/2} = -0.78$ V) y $37^+/37^{2+}$ ($E_{1/2} = -0.32$ V) respectivamente.

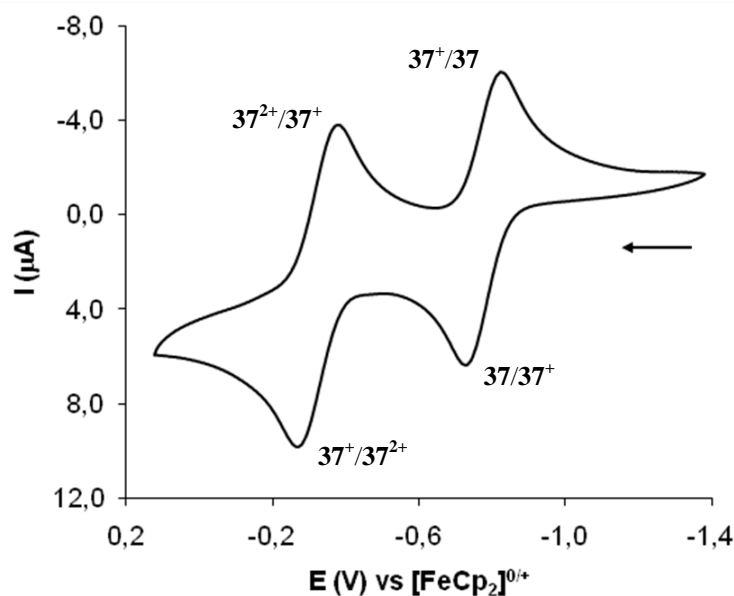
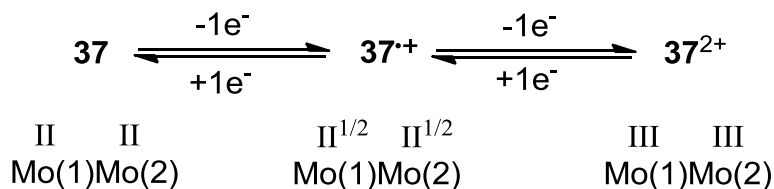


Figura 2.53. Voltamograma del compuesto **37** registrado en CH_2Cl_2 con una velocidad de barrido de $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ hacia potenciales positivos.

La diferencia entre los potenciales de las dos ondas consecutivas ($\Delta E_{1/2}$) se suele tomar como una medida de la interacción electrónica que tiene lugar a través de un ligando puente entre dos centros redox equivalentes.¹³⁵ En el estudio electroquímico del compuesto **37**, se encuentra un valor de $\Delta E_{1/2} = 0.46$ V notablemente elevado, que refleja una fuerte comunicación electrónica entre los dos fragmentos metaloceno, y nos permite además, catalogar al catión radical

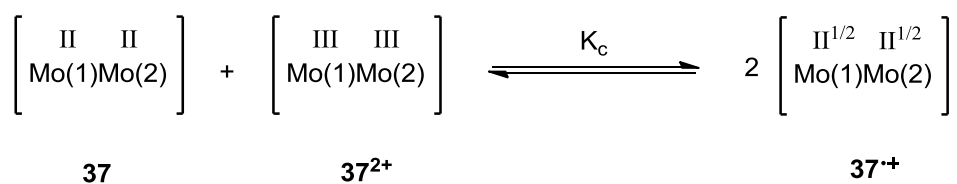
¹³⁵ Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **1980**.

37^{*+} como un compuesto de valencia mixta del grupo III¹³⁶ de la clasificación de Robin-Day (Esquema 2.36).¹³⁷



Esquema 2.36. Especies generadas en la oxidación electroquímica del complejo **37**.

La constante del equilibrio de comproporcionación (K_c), y la energía libre asociada al proceso (ΔG_c), son una alternativa para determinar el grado de deslocalización electrónica y para estimar la estabilidad de la especie de valencia-mixta.¹³⁸ Así, en el equilibrio que recoge la ecuación siguiente (Esquema 2.37), la constante del equilibrio expresa la estabilidad de la especie de valencia mixta 37^{*+} $\{[\text{Mo(1)}^{\text{II}/2}\text{Mo(2)}^{\text{II}/2}]\}$ frente a las especies 37 $\{[\text{Mo(1)}^{\text{II}}\text{Mo(2)}^{\text{II}}]\}$ y 37^{2+} $\{[\text{Mo(1)}^{\text{III}}\text{Mo(2)}^{\text{III}}]\}$.



Esquema 2.37. Equilibrio de comproporcionación de formación de 37^{*+} .

¹³⁶ a) Astruc, D. *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, VCH, New York, **1995**, Capítulo 1. b) Zanella, P. *Inorganic Electrochemistry*, R.S.C., Cambridge, U.K., **2003**, Capítulo 2.

¹³⁷ Robin, M.B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.

¹³⁸ Richardson, D.E.; Taube, H. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107.

El valor de K_c se puede determinar electroquímicamente a partir de la expresión (1), donde $\Delta E_{1/2}$ es la diferencia de potencial entre las dos ondas del voltamograma, mientras que el valor de la energía libre la calculamos a partir de la expresión (2).

$$K_c = \exp(\Delta E_{1/2}F/RT) \quad (1)$$

$$\Delta G_c = -RT \ln K_c = -\Delta E_{1/2}F \quad (2)$$

$$F: 23060 \text{ cal.V}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$R: 1.987207 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

En las expresiones anteriores F es la constante de Faraday, R la constante universal de los gases ideales y T la temperatura en K. El factor F/RT tiene un valor de $38,94 \text{ V}^{-1}$ a temperatura ambiente, lo que nos ha permitido calcular un valor K_c de 6×10^7 y $\Delta G_c = -44.4 \text{ KJ.mol}^{-1}$. A pesar de estos valores, las reacciones del derivado **37** con un equivalente de oxidante sólo conducen a descomposición. Así, la especie **37**⁺ es estable en las condiciones electroquímicas pero presenta una elevada reactividad, de modo que en las condiciones de oxidación química evoluciona rápidamente a mezclas complejas.

Los valores encontrados de $\Delta E_{1/2}$ y K_c son indicativos de una elevada deslocalización electrónica en la molécula, con el resultado de que la falta del electrón queda repartida, de modo que ambos centros metálicos resultan parcialmente oxidados. De este modo, el ligando difosfanodiilo $P_2(C_5H_4)_2$ actúa como un “hilo conductor” que permite la comunicación electrónica entre los dos átomos de molibdeno.

La fuerte comunicación electrónica presente en el complejo **37** es inesperada si se tiene en cuenta la naturaleza del ligando difosfanodiilo, con una cadena Mo–P–P–Mo en la que los átomos involucrados están unidos por enlaces σ . Ello contrasta con los valores encontrados en complejos con cierta similitud, por ejemplo, en el compuesto dinuclear de cromo $[Cr_2(\mu-\eta^6:\eta^6\text{-PhCH}_2\text{Ph})(CO)_4(\mu\text{-Me}_2\text{P-PMe}_2)]$, con un ligando difosfina puente, el valor de $\Delta E_{1/2}$ es sólo de 0.29 V a pesar incluso de la pequeña contribución del puente

difenilmetano.¹³⁹ Por ello, se abordó un estudio teórico de la estructura electrónica de la especie **37**, cuyo resultado se discute a continuación.

2.5.4. Estudio teórico del compuesto **37**.

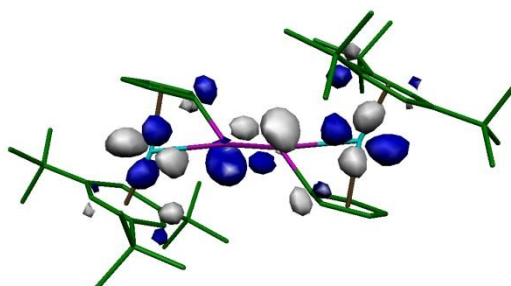
El estudio de la estructura electrónica del complejo **37**, nos ha permitido entender la singularidad de su comportamiento ácido-base y red-ox, y proponer un mecanismo para explicar la comunicación electrónica observada entre los dos fragmentos metalloceno. Los orbitales frontera más representativos del complejo **37**, que se generan del cálculo DFT, se muestran en la siguiente figura y los valores de distribución de cargas se recogen en la Tabla 2.38.

¹³⁹ a) Geiger, W.E.; Van Order Jr, N.; Pierce, D.T.; Bitterwolf, T.E.; Rheingold, A.L.; Chasteen, N.D. *Organometallics* **1991**, *10*, 2403. b) Van Order Jr, N.; Geiger, W.E.; Bitterwolf, T.E.; Rheingold, A.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5680.

Proyección 1

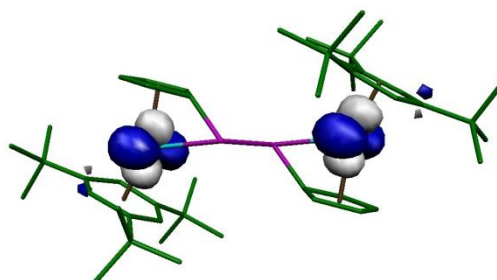
LUMO

-1.09

 π^* Mo-P**HOMO**

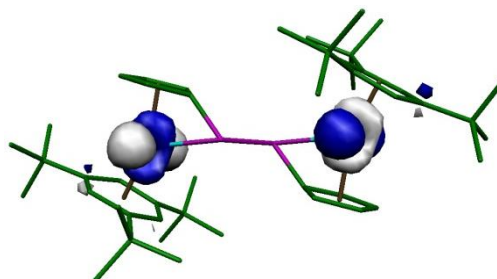
-4.00

L.P. Mo's

**HOMO-1**

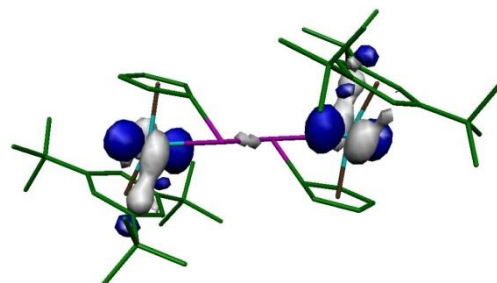
-4.17

L.P. Mo's

**HOMO-2**

-4.20

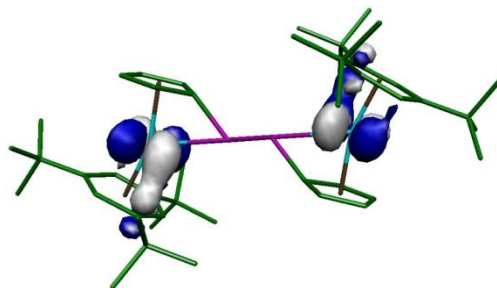
L.P. Mo's



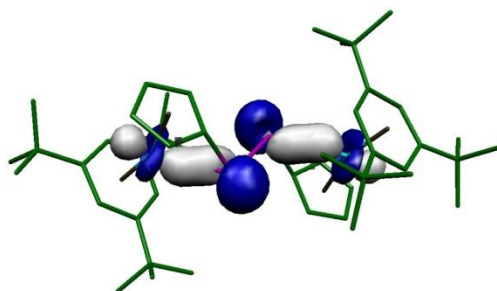
HOMO-3

-4.39

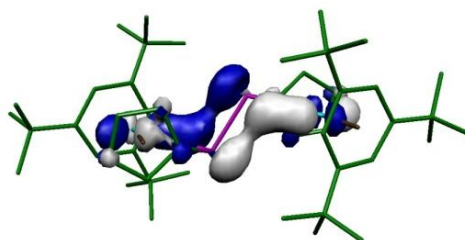
L.P. Mo's

**HOMO-4**

-4.96

 $\sigma_{\text{Mo-P}} + \text{LP P}$ **HOMO-5**

-5.97

 $\sigma_{\text{Mo-P}} + \pi_{\text{P-P}}$ **HOMO-6**

-6.06

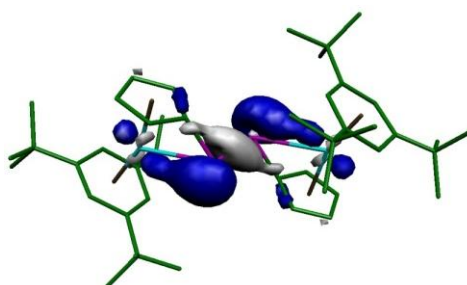
 $\sigma_{\text{P-P}} + \sigma_{\text{P-C}} +$
LP P

Figura 2.54. Orbitales frontera más significativos del compuesto **37** y su energía expresada en eV.

Átomo	Mulliken	NPA
Mo(1)	-0.09	0.02
P(1)	0.14	0.30
C(1)	-0.25	-0.39

Tabla 2.38. Distribución de cargas Mulliken y NPA en el complejo **37**.

Como se observa en la Figura 2.54, los cuatro orbitales moleculares ocupados de más alta energía corresponden a orbitales no enlazantes de tipo “*d*” de los metales, además estos últimos presentan mayor acumulación de densidad de carga negativa que los átomos de fósforo. Ello explica que tanto la reacción de protonación como la de oxidación tengan lugar exclusivamente en los centros metálicos y no en los fósforos. No obstante, la característica más llamativa es que los orbitales “*p*” que albergan los pares de electrones libres de los fósforos están notablemente mezclados con los orbitales de carácter σ enlazante P–Mo y P–C, lo que explica la baja actividad química de estos electrones, un comportamiento muy inusual en especies de fósforo trivalente,¹⁴⁰ incluyendo complejos metalofosfina.^{133a,141} Esta mezcla de orbitales está claramente representada en el HOMO-4/HOMO-5 que ilustra la mezcla LP/Mo–P. Como resultado de tal solapamiento, se desarrolla una cierta interacción enlazante de tipo π (P–P) que permitiría explicar la fuerte comunicación intermetálica que se deduce del estudio electroquímico de voltametría cíclica. Este tipo de interacción enlazante P–P no ha sido descrita previamente en moléculas con ligandos difósforo semejantes y representa un nuevo mecanismo de comunicación entre centros redox conectados a través de enlaces sencillos P–P, lo que supone una alternativa

¹⁴⁰ Corbridge, D.E.C. *Phosphorus 2000, Chemistry, Biochemistry and Technology*, Elsevier, Amsterdam, **2000**, Capítulos 6 y 8.

¹⁴¹ a) Malisch, W.; Spörl, A.; Pfister, H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 568, 241. b) Sauvageot, P.; Blacque, O.; Kubicki, M.M.; Möise, C. *Organometallics* **1996**, 15, 2399. c) Barre, C.; Boudot, P.; Kubicki, M.M.; Möise, C. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 284.

al mecanismo de acoplamiento a través de enlaces P-P en el que participan orbitales σ y σ^* P-P,¹⁴² que ha sido descrito en bisfosfoles tienilsustituídos.¹⁴³

En el complejo **37**, la eficacia del acoplamiento electrónico entre los dos fragmentos metaloceno puede ser indirectamente deducida a partir de la diferencia de energía entre los orbitales moleculares HOMO/HOMO-1 de 0.17 eV. Este valor es mayor que la misma separación encontrada en los bisfosfoles que acabamos de comentar (0.15 eV). De forma sencilla podemos explicar la comunicación electrónica observada considerando una pequeña contribución de las formas zwitteriónicas **B1** y **B2**, de tipo difosfeno, a la estructura electrónica del complejo **37**, que se sumaría así a la contribución fundamental **A** esperada para una estructura de dimetaladifosfina (Figura 2.55).

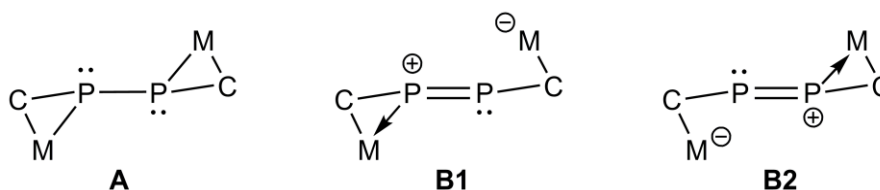


Figura 2.55. Formas canónicas que contribuyen a la estructura electrónica del compuesto **37**.

La génesis del derivado **37** constituye el primer ejemplo descrito en la bibliografía de una reacción de acoplamiento P-P a través de un proceso que implica la simetrización de un complejo con un ligando fosfinideno puente en condiciones suaves.¹⁴⁴ La reacción de acoplamiento P-P descrita conduce al derivado dimetalodifosfina **37**, que presenta un nuevo modo de coordinación del

¹⁴² Hoffmann, R. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1.

¹⁴³ Fave, C.; Hissler, M.; Karpati, T.; Rault-Berthelot, J.; Deborde, V.; Toupet, L.; Nyulaszi, L.; Reau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6058.

¹⁴⁴ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Inorg. Chem.* **2011**, Publicado en Web 06/12/2011, D.O.I.: 10.1021/ic2023456.

ligando P_2R_2 . Los estudios de voltametría cíclica llevados a cabo para la especie **37** revelan una fuerte comunicación electrónica entre los dos fragmentos metaloceno, que se puede considerar derivada de la participación de los pares de electrones de los átomos de fósforo en una ligera interacción enlazante de carácter $\pi(P-P)$. Como resultado el complejo **37** presenta una reactividad red-ox y ácido-base localizada en los centros metálicos.

2.6. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**2**) Y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4a**) FRENTE A ALQUENOS Y ALQUINOS: REACCIONES MULTICOMPONENTE.

Un capítulo relevante de la investigación realizada, es sin duda el que abarca las reacciones de los derivados **2** y **4a** frente a moléculas orgánicas insaturadas, como alquenos y alquinos. La presencia en tales complejos de un ligando fosfinideno coordinado de modo asimétrico a dos átomos de molibdeno, determina un enlace Mo-P de elevada multiplicidad, susceptible de experimentar reacciones con enlaces múltiples C-C. Además, como hemos visto en la sección previa, la nucleofilia del átomo de fósforo aumenta con la presencia de ligandos, lo que puede facilitar tales reacciones. Así, la viabilidad y selectividad de los procesos estudiados depende de la naturaleza del precursor, ya sea **2** o **4a**, del alqueno o del alquino, y de la presencia de CO o de CNXyl en el medio de reacción. Por otro lado, el producto inicial también está sujeto a posibles evoluciones, de modo que la naturaleza de la especie aislada, puede ser fruto de transposiciones que facilitan interacciones de hidrógeno y la formación de exociclos que contribuyen a la estabilización de la molécula. En la Figura 2.56 se recoge de modo esquemático la tipología de los fosfmetalaciclos que se generan en estas reacciones, las condiciones particulares de síntesis de los nuevos complejos se discuten en las secciones siguientes.

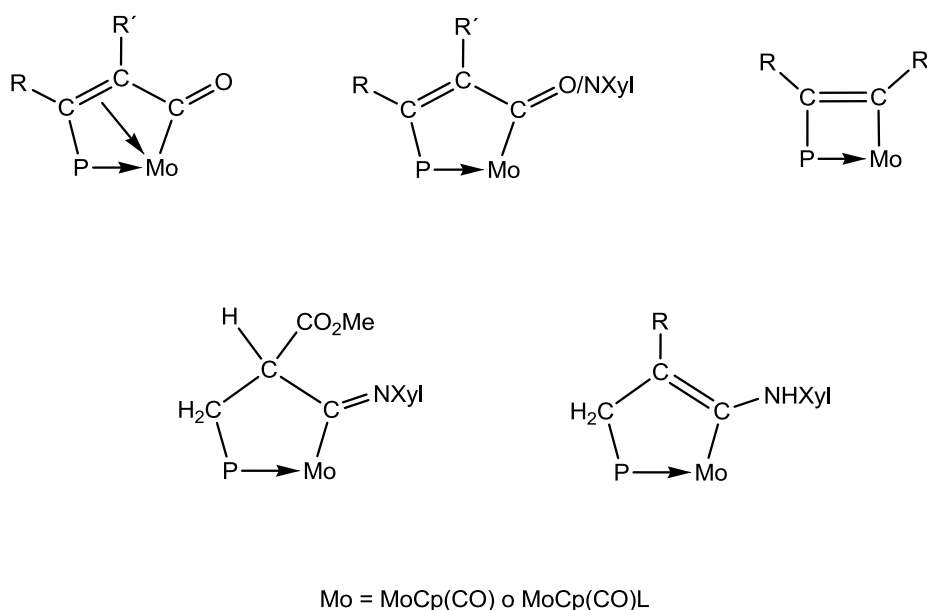
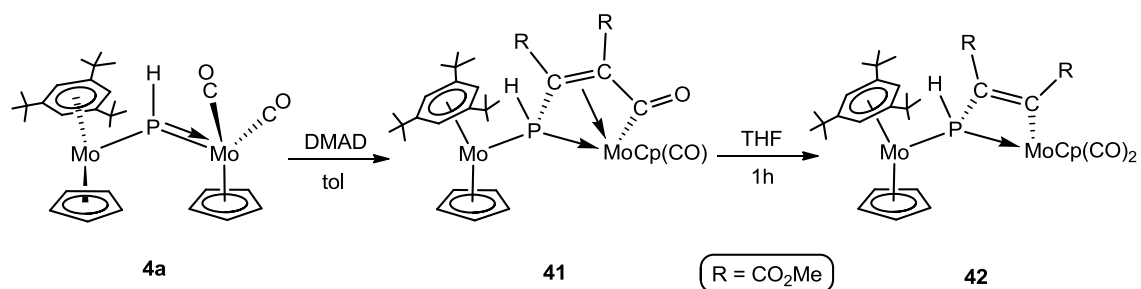


Figura 2.56. Tipos de fosfometalaciclos que se generan en las reacciones de **2** y **4a** con alquenos y alquinos, en diferentes condiciones de reacción.

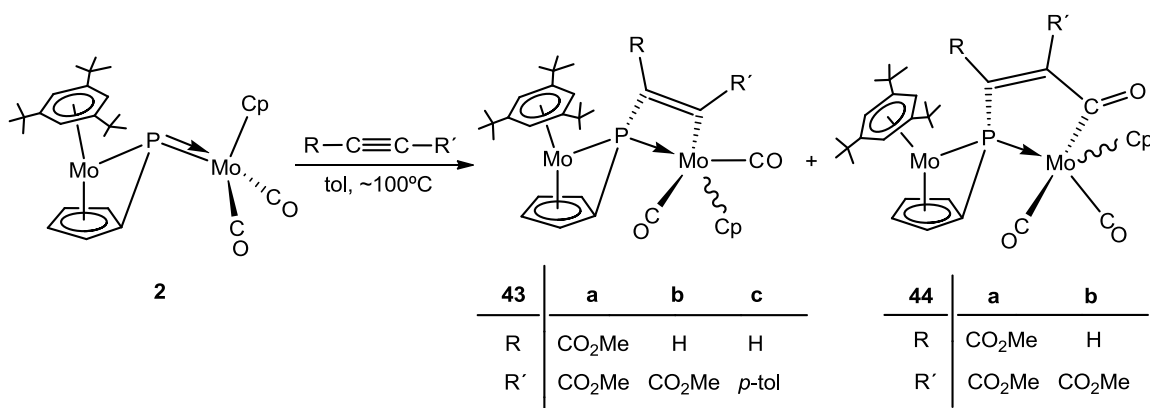
2.6.1. Reactividad de los complejos **2** y **4a** con alquinos.

Los derivados **2** y **4a** reaccionan con alquinos en condiciones muy diferentes. Así, el complejo **4a** disuelto en tolueno reacciona casi instantáneamente a temperatura ambiente con alquinos activados como el DMAD y el propiolato de metilo. Desafortunadamente, la reacción con este último conduce a una mezcla compleja de productos que no han podido ser identificados. En el caso de la reacción con DMAD, como muestra el Esquema 2.38, tiene lugar inicialmente la formación del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^3\text{-PHC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})]$ (**41**), sin embargo, esta especie es inestable e isomeriza lentamente en disolución al complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^1\text{-PHC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**42**). Esta isomerización es mucho más rápida (1h) en THF.



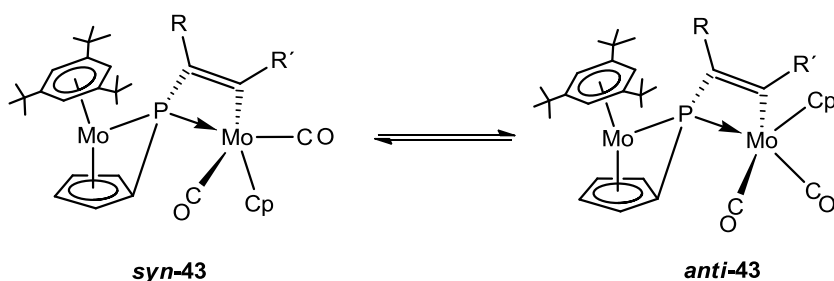
Esquema 2.38. Reacción del complejo **4a** con DMAD.

Por el contrario, el complejo **2** es menos reactivo que **4a**, y no reacciona con alquinos a temperatura ambiente. Tales procesos ocurren en tolueno a temperaturas del orden de 100°C, generándose los derivados $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PC(R)=C(R')}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ [**R** = **R'** = CO₂Me (**43a**), **R** = H, **R'** = CO₂Me (**43b**), **R** = H, **R'** = *p*-tol (**43c**)] (Esquema 2.39). El compuesto **43a** se caracterizó previamente en nuestro grupo, y su estructura en estado sólido fue determinada mediante el correspondiente estudio difractométrico. La reacción sólo es selectiva cuando se realiza con HC≡C(*p*-tol), ya que con alquinos activados también se forman pequeñas cantidades de las especies $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PC(R)=C(R')C(O)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ [**R** = **R'** = CO₂Me (**44a**), **R** = H, **R'** = CO₂Me (**44b**)], cuya estructura y formación se discutirá más adelante.



Esquema 2.39. Reactividad del complejo **2** con alquinos.

Las especies de tipo **43** en disolución se encuentran como una mezcla de isómeros *syn/anti* en equilibrio (Esquema 2.40), y la proporción entre ellos depende del disolvente. La diferencia estructural entre dichos isómeros radica en la orientación relativa de los ligandos Cp con respecto al plano del fosfometalaciclo, situándose ambos del mismo lado del plano en el isómero *syn* o en lados opuestos a dicho plano en el isómero *anti*. El estudio de difracción de rayos X de la molécula de **43a**, realizado previamente en nuestro grupo de investigación, revela que la disposición *syn* es la que adopta la molécula en estado sólido.^{2e}



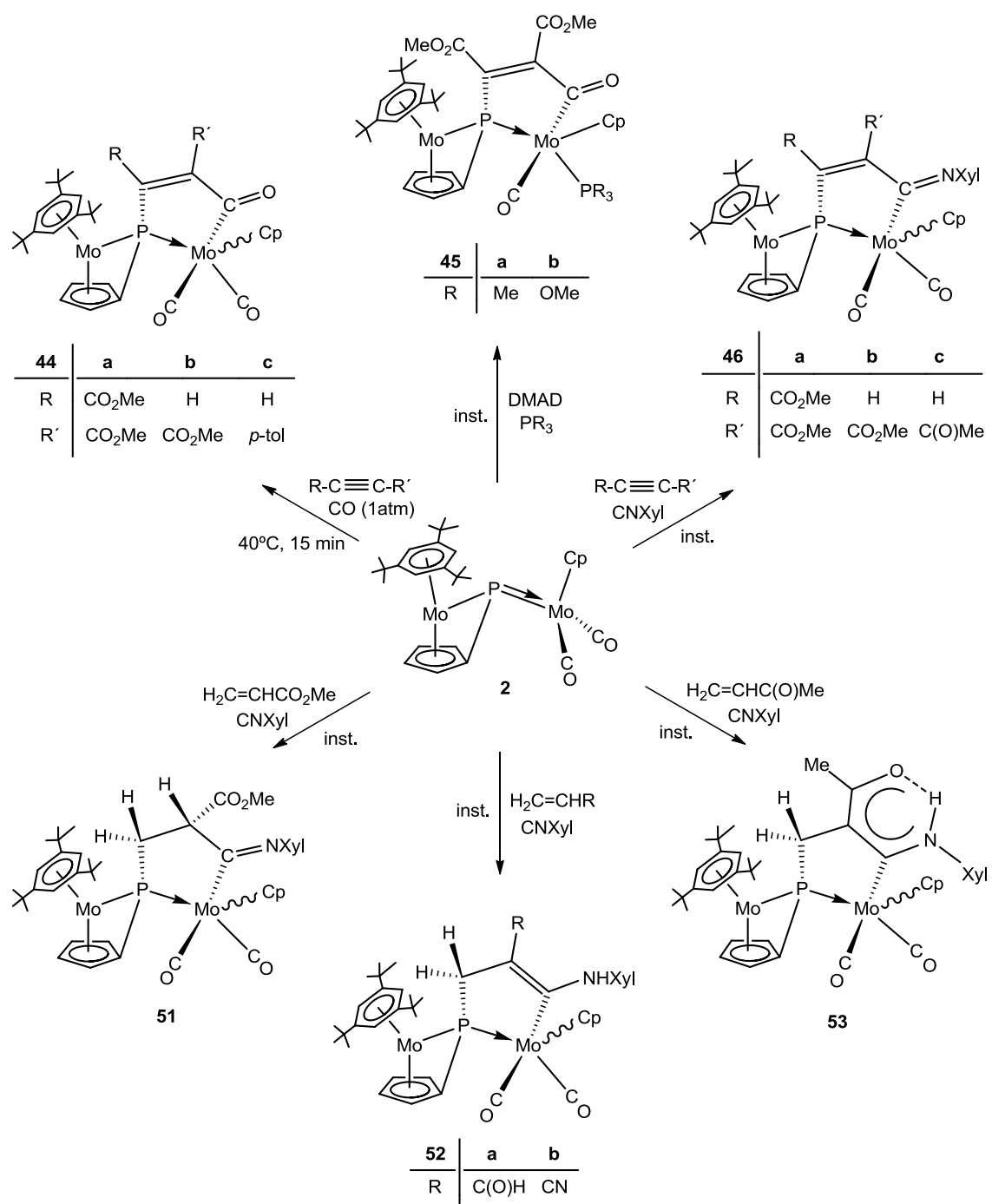
Esquema 2.40. Isómeros *syn/anti* en los complejos de tipo **43**.

La molécula de los complejos de tipo **42** y **43** consta de un anillo de 4 eslabones de tipo fosfometalaciclobuteno, mientras que la especie **41** exhibe un anillo de 5 eslabones del tipo fosfometalaciclopentenona. Formalmente, los complejos **42** y **43a-c** son el producto de una reacción de cicloadición [2+2] entre el enlace C≡C del alquino y el enlace múltiple Mo-P del complejo fosfinideno. Sin embargo, considerando que el complejo **42** se genera a partir del derivado **41**, y el comportamiento de la especie **2** frente alquinos y alquenos en presencia de ligandos, que se discute a continuación, la reacción claramente no es un proceso de cicloadición, y se propone un mecanismo alternativo para la formación de las especies **42** y **43a-c**, que se discutirá más adelante.

2.6.2. Reactividad del complejo **2** con alquinos y alquenos en presencia de ligandos de 2 electrones.

El complejo **2** reacciona a temperatura ambiente con diferentes alquinos, si a la mezcla de reacción se añaden moléculas sencillas de carácter dador como CO, PMe₃, P(OMe)₃ o CNXyl (Esquema 2.41). Así, si tras añadir el alquino, se hace vacío en el matraz de reacción y a continuación se introduce CO (1 atm), se generan rápidamente los derivados con un ligando acil-fosfuro [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PC(R)=C(R')C(O)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] [R = R' = CO₂Me (**44a**), R = H, R' = CO₂Me (**44b**), R = H, R' = *p*-tol (**44c**)]. En el caso de emplear fosfinas o fosfitos se generan de forma instantánea las especies [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PC(CO₂Me)=C(CO₂Me)C(O)}(η⁶-HMes*)(CO)(PR₃)] [R = Me (**45a**), OMe (**45b**)]. De modo análogo, cuando a la mezcla se añade CNXyl, se forman los complejos iminoacil-fosfuro [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PC(R)=C(R')C(NXyl)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] [R = R' = CO₂Me (**46a**), R = H, R' = CO₂Me (**46b**), R = H, R' = C(O)Me (**46c**)].

Por otro lado, el derivado **2** también reacciona a temperatura ambiente con olefinas con sustituyentes electroattractores, y en presencia de CNXyl (Esquema 2.41). Dichos procesos conducen selectivamente bien a derivados con ligandos de tipo iminoacilo, como el complejo [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PCH₂CH(CO₂Me)C(NXyl)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**51**), o a los complejos [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PCH₂C(R)=C(NHXyl)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] [R = C(O)H (**52a**), CN (**52b**)] y [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PCH₂C{C(O)Me}=C(NHXyl)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**53**) que contienen un ligando enil-amino.



Esquema 2.41. Reacciones multicomponente (MCR) del complejo **2** con alquenos y alquinos en presencia de ligandos como CO, CNXyl, PMe₃, P(OMe)₃.

Todas las especies que recoge el Esquema anterior, son el resultado de un proceso altamente selectivo de acoplamiento entre el sustrato orgánico correspondiente, el ligando CO/CNXyl y el enlace múltiple Mo-P presente en el precursor **2**. Estas reacciones se asemejan a las reacciones multicomponente (MCR) habitualmente empleadas en síntesis de compuestos orgánicos heterocíclicos,¹⁴⁵ y no tienen precedente en la química de derivados con ligandos fosfinideno. Streubel y col. han propuesto la participación de complejos mononucleares con ligandos fosfinideno como especies transitorias en reacciones multicomponente, sin embargo, en ningún caso los procesos son selectivos, y además, los rendimientos de los productos finales son muy bajos.¹⁴⁶

Al igual que ocurre con los compuestos de tipo **43**, todas las especies generadas, a excepción de los complejos **45a-b** y **46a**, se encuentran en disolución como una mezcla de isómeros *syn/anti* en equilibrio. Finalmente, cabe destacar que en la reacción con *p*-tolilacetileno en presencia de CO, se obtienen cantidades significativas del complejo **37**. Ello es debido a que la reacción de simetrización del intermedio piramidal, que se genera tras la adición de CO (ver Esquema 2.32 de la sección 2.5.1.1), es un proceso más rápido que la reacción de dicho intermedio con el alquino no activado.

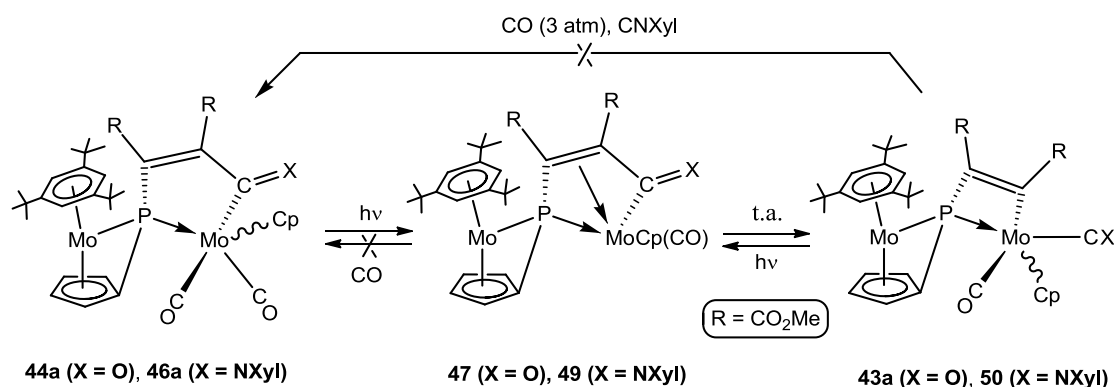
2.6.3. Transformaciones entre fosfametalciclos.

Como se ha discutido previamente la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^3\text{-PHC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})]$ (**41**) se transforma en su isómero $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^1\text{-PHC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**42**), lo que establece una posible interconversión entre los derivados de tipo **44** y **46**, en los que el fosfametalciclo es de cinco miembros, y los de tipo **43**, con un fosfametalciclo de cuatro eslabones. El estudio se realizó con los derivados del DMAD, y se observó que el complejo **43a**, no reacciona con CO, a 3 atm en

¹⁴⁵ Dömling, A.; Ugi, U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3168.

¹⁴⁶ Streubel, R.; Wilkens, H.; Ruthe, F.; Jones, P.G. *Organometallics* **2006**, *25*, 4830.

tolueno a reflujo, ni tampoco lo hace con CNXyl. Sin embargo, cuando se irradia con luz *vis*-U.V. una disolución de la especie **44a** en tolueno, se produce un proceso de descarbonilación y se transforma en el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^3\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PC(CO}_2\text{Me)=C(CO}_2\text{Me)C(O)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})]$ (**47**) (Esquema 2.42). Este nuevo derivado es isómero del sustrato **43a**, e isoestructural al compuesto **41**. La reacción fotoquímica no es selectiva, y también se generan cantidades variables del hidroxocomplejo $[\text{Mo}_2\text{Cp(OH)}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^2\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PC(CO}_2\text{Me)=CH(CO}_2\text{Me)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})]$, que ha sido identificado en el bruto de reacción ($\delta_{\text{P}} = 45.8$ ppm), y cuya formación, previsiblemente, es consecuencia de una reacción de **47** con trazas de H_2O presentes en el medio de reacción. Esta especie no ha podido ser aislada como tal, ya que en el proceso de purificación por cromatografía en alúmina, se transforma en el clorocomplejo $[\text{Mo}_2\text{CpCl}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^2\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PC(CO}_2\text{Me)=CH(CO}_2\text{Me)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})]$ (**48**), cuya estructura ha podido ser confirmada mediante el correspondiente estudio difractométrico.



Esquema 2.42. Procesos que interrelacionan los complejos **43a**, **44a** y **46a**.

El sustrato **47** isomeriza lentamente en disolución al derivado **43a**, dicha transformación se completa en aproximadamente 3 días, aunque tiene lugar de forma mucho más rápida calentando suavemente las disoluciones del complejo **47** en tolueno. Curiosamente esta isomerización es reversible fotoquímicamente.

Sin embargo, al igual que ocurre con la especie **43a**, el derivado **47** no reacciona con CO (3atm) a temperatura ambiente.

Del mismo modo, el derivado de tipo iminoacilo **46a**, en condiciones fotoquímicas se transforma en el compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^3\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{NXyl})\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})]$ (**49**), generándose también pequeñas cantidades del isómero $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CNXyl})\}(\text{CO})]$ (**50**), isoestructural a los derivados **42** y **43a-c**. La isomerización completa entre los compuestos **49** y **50** se acelera en presencia de THF, o bien, mediante un ligero calentamiento, y, como indica el esquema anterior, en condiciones fotoquímicas ocurre en sentido inverso.

2.6.4. Estudio estructural de los compuestos de tipo **42**, **43** y **50**.

Las especies **42**, **43a-c** y **50** son isoestructurales, la estructura molecular del compuesto **42** en estado sólido fue determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal (Figura 2.57a), recogiendo en la Tabla 2.39 una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos. Como se observa en la Figura 2.57, la estructura de la especie **42** difiere de la del complejo **43a**, determinada previamente en nuestro grupo de investigación,^{2e} en la disposición relativa del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$, lo que determina en los dos derivados una conformación *anti* o *syn* respectivamente.

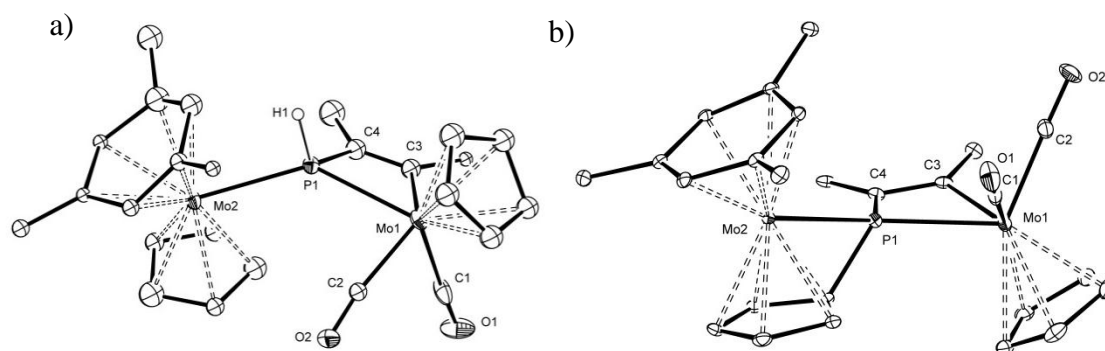


Figura 2.57. Estructura molecular en estado sólido de los complejos: a) **42**; b) **43a**. Para mayor claridad se omiten los grupos CO₂Me, exceptuando los C¹ de estos grupos.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-P(1)	2.580(5)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	134.50(19)
Mo(2)-P(1)	2.575(5)	Mo(1)-P(1)-C(4)	82.8(6)
Mo(1)-C(1)	1.86(2)	Mo(2)-P(1)-C(4)	119.9(7)
Mo(1)-C(2)	1.923(19)	Mo(1)-C(3)-C(4)	113.8(16)
Mo(1)-C(3)	2.17(2)	P(1)-Mo(1)-C(3)	63.5(6)
C(3)-C(4)	1.38(3)	C(3)-C(4)-P(1)	99.6(15)
P(1)-C(4)	1.90(2)	H(1)-P(1)-Mo(1)	118(10)
P(1)-H(1)	1.4(3)	H(1)-P(1)-Mo(2)	100(10)
		H(1)-P(1)-C(4)	95(10)

Tabla 2.39. Distancias y ángulos más significativos en el complejo **42**.

Como se puede observar en la figura anterior, la especie **42** mantiene los fragmentos metaloceno y “MoCp(CO)₂” presentes en el sustrato precursor, sin embargo la disposición relativa de ambos respecto al grupo PH es diferente. Así,

en el nuevo complejo el eje del fragmento metaloceno es paralelo al enlace P-H, mientras que el otro fragmento metálico se sitúa a aproximadamente 180° con respecto a su disposición en el precursor. La adición del alquino al enlace múltiple Mo(1)-P(1) da lugar a la formación de un fosfometalaciclobuteno plano (ángulo de torsión 4.37°), cuyos átomos de carbono presentan una hibridación sp^2 , la suma de los ángulos alrededor de cada uno de ellos es del orden de 360° , y la distancia C(3)-C(4) de $1.38(3) \text{ \AA}$ es análoga a la encontrada en el derivado **43a** [$1.352(4) \text{ \AA}$]^{2e} y ambas consistentes con la presencia de un enlace doble.¹⁴⁷ Las distancias Mo(1)-P(1) y Mo(2)-P(1) de $2.580(5)$ y $2.575(5) \text{ \AA}$ respectivamente, son próximas a los valores de referencia propios de un enlace sencillo Mo-P,⁷⁴ y ligeramente más largas que las determinadas en la especie **43a** [$2.4810(8)$ y $2.5136(9) \text{ \AA}$ respectivamente].^{2e}

El entorno de coordinación alrededor del átomo de P(1) es tetraédrico muy distorsionado, la suma de los ángulos alrededor de dicho átomo, en el plano que conforman los dos metales, y el átomo de hidrógeno es de aproximadamente 352° . Por otro lado, la disposición coordinativa del átomo de Mo(1), de banqueta de piano de cuatro patas, fuerza un ángulo de $77.6(9)^\circ$ entre los ligandos CO.

Los datos espectroscópicos en disolución de los compuestos **42**, **43a-c** y **50** son coherentes con las estructuras encontradas en estado sólido para los derivados **42** y **43a**. Todas las especies se muestran en disolución como una mezcla de isómeros *syn/anti* en equilibrio, a excepción del complejo **42** para el que únicamente se observa un isómero, que presumiblemente corresponde con la disposición *anti*, que es la encontrada en el cristal. Los isómeros de tipo *syn* están favorecidos en disolventes de baja polaridad como benceno o tolueno, mientras que en disolventes más polares como CH_2Cl_2 aumenta la proporción de los isómeros de tipo *anti* (Tabla 2.40).

Los espectros de I.R. muestran, en la zona de tensión C-O, dos bandas con una intensidad relativa adecuada para un fragmento *cis*-dicarbonílico, a

¹⁴⁷ Huheey, J.E. "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity". 3ª Ed., Harper and Row Publishers, New York **1983**.

excepción del complejo **50** que sólo exhibe una banda, acorde con su naturaleza monocarbonílica. En los complejos de tipo **43** las bandas se desplazan a frecuencias más altas al aumentar el número de grupos CO₂Me presentes en el alquino coordinado [$\nu_{\text{CO}}(\mathbf{43a}) > \nu_{\text{CO}}(\mathbf{43b}) > \nu_{\text{CO}}(\mathbf{43c})$]. Finalmente, cabe destacar que la aparición de más de una banda de tensión C≡N, en el sustrato **50**, es muy común en complejos con ligandos isocianuro terminales, e indica la presencia en disolución de pequeñas proporciones de conformeros con disposiciones angulares de dicho ligando.¹⁴⁸

Los espectros de R.M.N. de ³¹P muestran señales en el rango que va desde 10 a -25 ppm, a excepción del complejo **42**, cuya resonancia se muestra fuertemente apantallada, -137.8 ppm (¹J_{HP} = 258 Hz). En cualquier caso, los valores encontrados son consistentes con la presencia de un ligando fósforo puente entre dos metales sin unión M-M. Los desplazamientos químicos son similares a los que presentan los complejos mononucleares con un fragmento fosfometalaciclobuteno [Ru(η^5 -indenyl)(κ^2 -C(Ph)=C(H)PⁱPr₂)(PPh₃)] (δ_{P} = -26.5 ppm) y [Ru(η^5 -indenyl)(κ^2 -C(ⁿBu)=C(H)PⁱPr₂)(PPh₃)] (δ_{P} = -24.8 ppm), descritos recientemente por Rosenberg.¹⁴⁹

¹⁴⁸ a) Singleton, E.; Oosthuizen, H.E. *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 209. b) Yamamoto, Y. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 32, 193.

¹⁴⁹ Derrah, E.J.; McDonald, R.; Rosenberg, L. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4592.

Compuesto	^d ν/cm^{-1}	^a $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	^a $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$	$\delta_{\text{C}}/\text{ppm}; [J_{\text{CP}}]/\text{Hz}$
42	^e ν_{CO} : 1941 (mf), 1860 (f)		^c $\mu\text{-PH}$: 3.87 [258]	^f C_{α} : 200.5 [16]
	^e $\nu_{\text{C=O}}$: 1698 (m)	^c -137.8	Cp : 5.14, 4.52 [5]	C_{β} : 158.3 [5]
43a (<i>syn/anti</i> : 8:1) ^a (<i>syn/anti</i> : 17:1) ^b	ν_{CO} : 1944 (mf), 1864 (f)	-21.5 (<i>syn</i>)	Cp : 5.34 (<i>syn</i>),	^a C_{α} : 199.2 [25] (<i>syn</i>)
	$\nu_{\text{C=O}}$: 1696 (m)	-12.7 (<i>anti</i>)	5.38 (<i>anti</i>)	C_{β} : 157.3 [4] (<i>syn</i>)
43b (<i>syn/anti</i> : 5:6) ^a (<i>syn/anti</i> : 2:1) ^b	ν_{CO} : 1933 (mf), 1848 (f)	-25.4 (<i>syn</i>)	$\text{C}_{\beta\text{H}}$: 7.04 [11] (<i>syn</i>),	
	$\nu_{\text{C=O}}$: 1728 (m)	-12.4 (<i>anti</i>)	6.97 [11] (<i>anti</i>)	
43c (<i>syn/anti</i> : 5:6) ^a (<i>syn/anti</i> : 4:3) ^c	ν_{CO} : 1923 (mf), 1836 (f)	-23.9 (<i>syn</i>)	$\text{C}_{\beta\text{H}}$: 7.19 [11] (<i>syn</i>),	^c C_{β} : 138.5 [4] (<i>syn</i>)
		-10.5 (<i>anti</i>)	6.85 [10] (<i>anti</i>)	C_{β} : 138.6 (<i>anti</i>)
50 (<i>syn/anti</i> : 5:1) ^c	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 2047 (mf), 2007 (m)	^c -8.5 (<i>syn</i>)	^c Cp : 5.33 (<i>syn</i>),	
	ν_{CO} : 1848 (mf)	^c 8.9 (<i>anti</i>)	5.43 (<i>anti</i>)	
	$\nu_{\text{C=O}}$: 1689 (f)			

^a CD_2Cl_2 , ^b $d_8\text{-tol}$, ^c C_6D_6 , ^d CH_2Cl_2 , ^ehexano, ^f $d_8\text{-tol}$ a 188 K.

Tabla 2.40. Selección de datos espectroscópicos más significativos de los complejos **42**, **43a-c** y **50**.

La formación del fosfometalaciclo es regioselectiva. Así, en el caso de emplear alquinos terminales, el grupo CH se une al átomo de fósforo, lo que sitúa a dicho grupo en posición β con respecto al centro metálico Mo(1). Mediante un experimento 2D-NOESY ^1H - ^1H realizado a una disolución de la especie **43c** en C_6D_6 , se observa que tanto en el isómero *syn* como en el *anti*, existe un fuerte NOE entre la resonancia del hidrógeno del grupo CH del alquino coordinado y uno de los hidrógenos del grupo ciclopentadienilideno unido al átomo de fósforo, y entre los hidrógenos en posición *orto* del grupo *p*-tol y los del ligando Cp. Además, las señales correspondientes al isómero *syn*, sin lugar a duda se corresponden con las que presentan NOE entre los hidrógenos del ligando Cp y uno de los hidrógenos del grupo ciclopentadienilideno, mientras que la disposición *anti* favorece un fuerte NOE entre los hidrógenos del ligando Cp y los del anillo HMe^{*}. Por otro lado, el experimento nos permite asignar, en el espectro de R.M.N. de ^{31}P , la resonancia correspondiente al isómero mayoritario, que inequívocamente corresponde al isómero *syn*.

Estas observaciones son coherentes con el valor de J_{HP} encontrado para las especies **43b** ($J_{\text{HP}} = 11$ Hz) y **43c** [$J_{\text{HP}} = 11$ Hz (*syn*), 10 Hz (*anti*)], que son del orden de las $^2J_{\text{HP}}$ descritas en las especies de rutenio anteriormente citadas, [$\text{Ru}(\eta^5\text{-indenyl})(\kappa^2\text{-C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{Pr}_2)(\text{PPh}_3))$] ($^2J_{\text{HP}} = 7$ Hz),¹⁴⁹ mientras que las constantes de acoplamiento $^3J_{\text{HP-trans}}$ a través de dobles enlaces C=C suelen ser significativamente mayores ($^3J_{\text{HP}} \sim 30$ Hz).¹⁵⁰

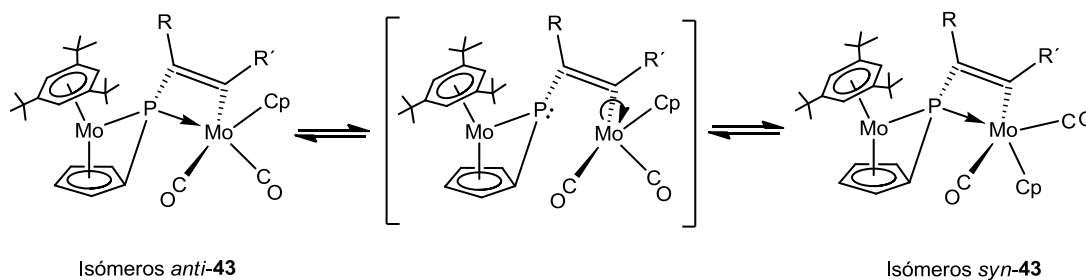
Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ son coherentes con la asimetría que presentan estas moléculas. La resonancia del ligando CO en disposición *cis* al átomo de fósforo se muestra como un doblete con valores de J_{CP} entre 25 y 35 Hz, mientras que el ligando CO en *trans* se muestra como un singulete o un doblete, con un valor de J_{CP} bajo (< 3 Hz).^{93,94} La gran diferencia de desplazamiento químico que se observa entre los carbonos sp^2 del alquino coordinado nos permite asignar

¹⁵⁰ Bentrude, W.G.; Setzer, W.N. "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis" Ed. By Verkade, J.G.; Quin, L.D., VCH, Florida (USA), 1987, Capítulo 11.

inequívocamente las posiciones α y β con respecto al centro metálico Mo(1). Así, el C_α exhibe resonancias en torno a 200 ppm, con valores de J_{CP} relativamente elevados (15-25 Hz), mientras que el carbono unido al átomo de fósforo, C_β , muestra resonancias a campos más altos, en el rango 160-135 ppm, con valores anormalmente bajos de J_{CP} (< 5 Hz) para una unión directa P-C. Estos desplazamientos químicos son comparables a los encontrados en el complejo mononuclear de zirconio $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{P}(\text{Mes}^*)\text{C}(\text{H})=\text{CPh}\}]^{30b}$ y en el derivado de rutenio $[\text{Ru}(\eta^5\text{-indenyl})(\kappa^2\text{-C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})\text{P}^i\text{Pr}_2)(\text{PPh}_3)]^{149}$. La resonancia del C_α (CPh) en el primero aparece a 200 ppm, mientras que la del C_β (CH) en el segundo lo hace a 122.9 ppm.

2.6.4.1. Mecanismo de interconversión entre isómeros.

Como se ha comentado previamente, las especies de tipo **43** se encuentran en disolución como una mezcla de isómeros *syn/anti* en equilibrio, cuyas proporciones relativas son muy sensibles a la polaridad del disolvente. En el Esquema 2.43, se propone la apertura del fosfometalaciclo a partir de la descoordinación del fósforo al átomo metálico, con la consiguiente modificación del entorno de coordinación de este último. La formación de este intermedio facilitaría el giro del fragmento “MoCp(CO)₂”, que puede de ese modo rotar libremente alrededor del enlace Mo- C_α , situándose el ligando Cp a uno u otro lado del plano definido por los átomos del fosfometalaciclo.



Esquema 2.43. Equilibrio entre isómeros en los complejos de tipo **43**.

2.6.5. Estudio estructural de los compuestos de tipo 44, 45 y 46.

Las especies de tipo **44**, **45** y **46** son isoestructurales, y en todas ellas está presente un anillo de 5 eslabones, como consecuencia del acoplamiento entre el precursor **2**, el alquino y el ligando entrante. En los dos primeros el anillo es de tipo fosfometalaciclopentenona, y de tipo fosfometalaciclopentenimina en los sustratos de tipo **46**. La estructura molecular del complejo **44a** en estado sólido ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal (Figura 2.58), recogiendo en la Tabla 2.41 una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

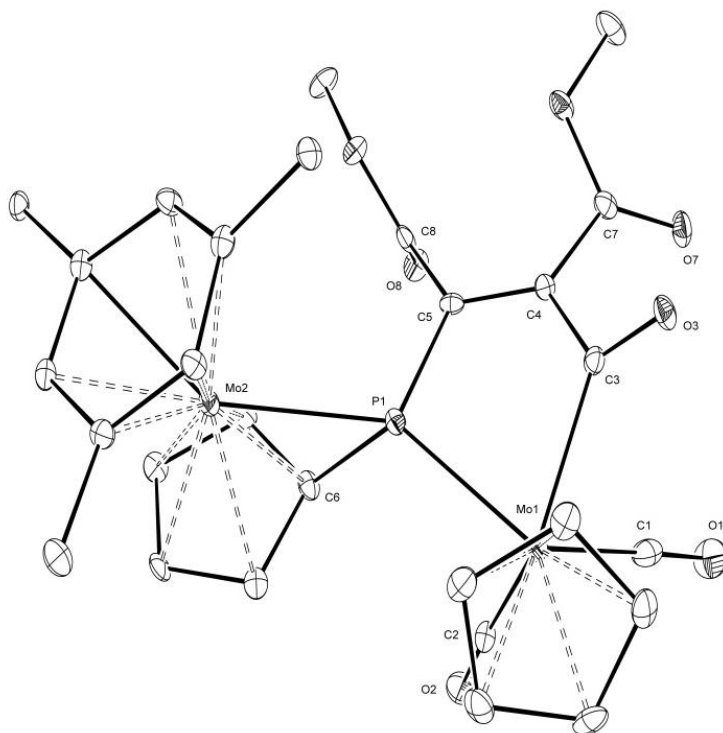


Figura 2.58. Estructura molecular en estado sólido del complejo **44a**.

Como se puede observar en la Figura anterior, la especie **44a**, con respecto a su precursor, mantiene los fragmentos metaloceno y “MoCp(CO)₂”. Este último conserva la disposición *anti* del ligando Cp con respecto al fragmento metaloceno. El átomo de fósforo exhibe un entorno de coordinación de pirámide

trigonal, con los átomos Mo(1), Mo(2), P(1) y C(5) prácticamente coplanares (suma de los ángulos alrededor del átomo de fósforo 358.7°). La posición apical es ocupada por el carbono *ipso* C(6) del grupo ciclopentadienilideno unido al fósforo y coordinado en modo η^5 al átomo de Mo(2).

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-P(1)	2.4744(14)	P(1)-Mo(1)-C(3)	73.16(13)
Mo(2)-P(1)	2.5570(14)	P(1)-Mo(1)-C(2)	77.99(16)
Mo(1)-C(1)	1.957(6)	C(2)-Mo(1)-C(1)	77.5(2)
Mo(1)-C(2)	1.954(6)	C(1)-Mo(1)-C(3)	70.4(2)
Mo(1)-C(3)	2.211(5)	Mo(1)-C(3)-O(3)	122.6(4)
C(3)-C(4)	1.518(7)	Mo(1)-C(3)-C(4)	119.8(3)
C(4)-C(5)	1.343(6)	C(4)-C(3)-O(3)	117.6(4)
C(5)-P(1)	1.820(5)	C(3)-C(4)-C(5)	118.7(4)
P(1)-C(6)	1.787(5)	C(3)-C(4)-C(7)	117.6(4)
C(3)-O(3)	1.221(6)	C(5)-C(4)-C(7)	123.6(5)
C(4)-C(7)	1.346(6)	P(1)-C(5)-C(4)	112.8(4)
C(7)-O(7)	1.200(6)	P(1)-C(5)-C(8)	125.8(4)
C(5)-C(8)	1.505(7)	C(4)-C(5)-C(8)	121.3(4)
C(8)-O(8)	1.211(6)	C(5)-P(1)-Mo(1)	104.97(17)
		C(5)-P(1)-Mo(2)	116.96(17)
		Mo(2)-P(1)-C(6)	57.31(16)
		C(6)-P(1)-Mo(1)	120.29(18)
		Mo(1)-P(1)-Mo(2)	136.77(6)

Tabla 2.41. Distancias y ángulos más significativos en el complejo **44a**.

La distancia de enlace Mo(2)-P(1) de 2.5570(14) Å, es considerablemente más larga que la misma distancia en la especie precursora **2**, $d_{\text{Mo(2)-P}} = 2.403(1)$ Å. Por otro lado, las distancias de enlace Mo(1)-P(1) y Mo(1)-C(3) son comparables a las del complejo acil-fosfina [MoCp{Ph₂PCH=C(Ph)C(O)}(CO)₂] ($d_{\text{Mo-P}} = 2.467(2)$ Å y $d_{\text{Mo-C}} = 2.273(3)$ Å).¹⁵¹ Los átomos C(3), C(4), C(5) y P(1) del metalacilo son coplanares y las distancias C(3)-C(4) y C(4)-C(5) de 1.518(7) y 1.343(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] [$d_{\text{C=C}} = 1.337(4)$ Å].¹⁵¹

Los datos espectroscópicos de las especies **44**, **45** y **46** son coherentes con la estructura molecular encontrada para **44a** en estado sólido. Así, los espectros de I.R. muestran, en la zona de tensión C–O, dos bandas con una intensidad relativa adecuada para un fragmento *cis*-dicarbonilo, a excepción de las especies de tipo **45** que exhiben una única banda, acorde con su naturaleza monocarbonílica. Al igual que ocurre con los complejos de tipo **43**, las bandas se desplazan a números de onda más altos con la presencia de grupos aceptores [$\nu_{\text{CO}}(\mathbf{44a}) > \nu_{\text{CO}}(\mathbf{44b}) > \nu_{\text{CO}}(\mathbf{44c})$] (Tabla 2.42). Por otro lado, al comparar las especies de tipo **44** y **46** con las de tipo **43**, se observa que las bandas se desplazan ligeramente hacia frecuencias más altas en los primeros, lo cual es una consecuencia de la presencia en estas moléculas de los ligandos acilo e iminoacilo. Estos últimos muestran bandas características a frecuencias menores. Así, el ligando acilo exhibe una banda de intensidad media en torno a 1580 cm⁻¹ en las especies de tipo **44** y a frecuencias ligeramente mayores en las de tipo **45** (1640 cm⁻¹), mientras que la correspondiente a la tensión C–N del ligando iminoacilo se muestra a frecuencias menores ($\nu_{\text{C=N}} \sim 1540$ cm⁻¹) (Tabla 2.42).

¹⁵¹ Adams, H.; Bailey, N.A.; Day, A.N.; Morris, M.J. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 247.

Compuesto	^a ν/cm^{-1}	^b $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$
44a	ν_{CO} : 1949 (mf), 1877 (f) $\nu_{\text{C=O}}$: 1730 (m), 1589 (m, h), 1566 (m)	C_p : 5.34 (<i>syn</i>), 5.15 (<i>anti</i>) CO_2Me : 3.72, 3.64 (<i>syn</i>), 3.74, 3.68 (<i>anti</i>)
44b	ν_{CO} : 1942 (mf), 1866 (f) $\nu_{\text{C=O}}$: 1724 (m), 1580 (m), 1565 (m, h)	C_7H : 7.53 [8] (<i>syn</i>), 7.65 [8] (<i>anti</i>)
44c	ν_{CO} : 1936 (mf), 1857 (f) $\nu_{\text{C=O}}$: 1585 (m)	^c C_7H : 7.41 [10] (<i>syn</i>), 7.07 [10] (<i>anti</i>)
45a	ν_{CO} : 1807 (f) $\nu_{\text{C=O}}$: 1735 (f), 1652 (m)	^c C_p : 5.11 PMe_3 : 1.43 [9]
45b	ν_{CO} : 1839 (f) $\nu_{\text{C=O}}$: 1731 (f), 1632 (d)	C_p : 5.16 P(OMe)_3 : 3.48 [11]
46a	ν_{CO} : 1942 (mf), 1869 (f) $\nu_{\text{C=O}}$: 1730 (m) $\nu_{\text{C=N}}$: 1540 (d)	C_p : 5.20 CO_2Me : 3.65, 3.30
46b	ν_{CO} : 1939 (mf), 1863 (f) $\nu_{\text{C=O}}$: 1718 (m) $\nu_{\text{C=N}}$: 1542 (d)	C_7H : 6.72 [7] (<i>syn</i>), 6.78 [7] (<i>anti</i>)
46c	ν_{CO} : 1937 (mf), 1860 (f) $\nu_{\text{C=O}}$: 1691 (m) $\nu_{\text{C=N}}$: 1531 (d)	C_7H : 6.50 [8] (<i>syn</i>), 6.59 [8] (<i>anti</i>)

^a CH_2Cl_2 , ^b CD_2Cl_2 , ^c C_6D_6

Tabla 2.42. Datos de I.R. (ν) y de R.M.N. de ^1H de los complejos de tipo **44**, **45** y **46**.

Al igual que ocurre con los derivados de tipo **43**, la mayor parte de estos complejos se encuentran en disolución como una mezcla de isómeros *syn/anti* en equilibrio, a excepción de los derivados **45a-b** y **46a** que se muestran como un único isómero. No hemos encontrado en este caso una tendencia general que relacione la polaridad del disolvente con la proporción relativa de cada isómero en disolución. La asignación de las resonancias correspondientes a cada isómero se ha realizado en base a experimentos bidimensionales (NOESY), que permiten una asignación inequívoca de las resonancias correspondientes a cada isómero. En la Figura 2.59 se muestran con flechas las correlaciones espaciales más importantes observadas para los isómeros *syn/anti* de los complejos **44b** y **46b**. Por otro lado, es bastante razonable proponer para estas especies un mecanismo de interconversión entre los isómeros *syn* y *anti* análogo al discutido para las especies de tipo **43** (Esquema 2.43). La formación de una especie intermedia sin enlace P-Mo, facilitaría el giro alrededor del enlace Mo-C_α del fragmento de banqueta de piano de tres patas, permitiendo que el ligando Cp se sitúe a uno u otro lado del pseudoplano definido por los 5 átomos del metalaciclo.

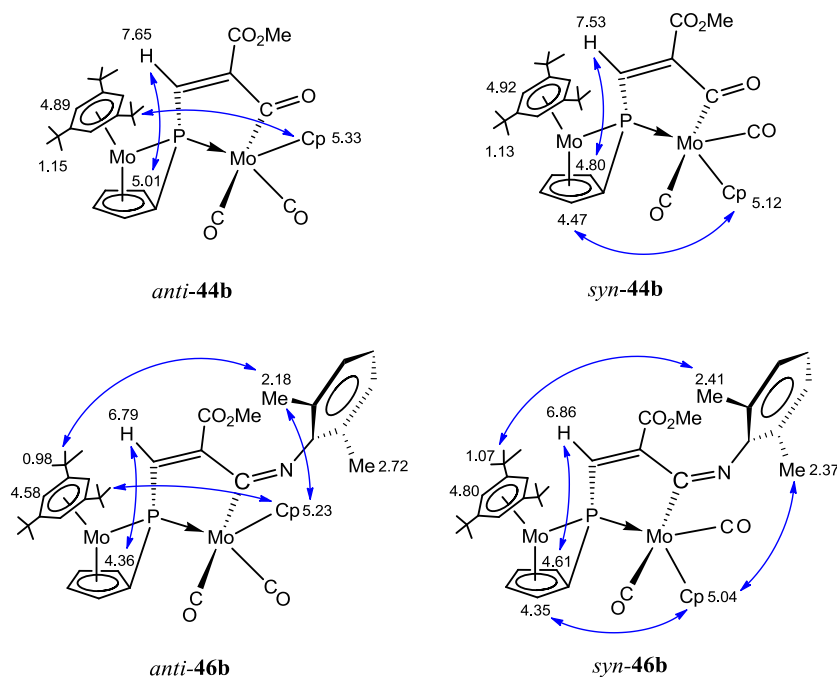


Figura 2.59. Isómeros *syn/anti* presentes en las disoluciones de los complejos **44b** y **46b**.

Como se observa en la Figura anterior, en los isómeros de tipo *syn*, existe un importante efecto NOE entre los hidrógenos del ligando Cp y uno de los hidrógenos del grupo C₅H₄ unido al átomo de fósforo, mientras que en los de tipo *anti* dicho efecto aparece entre los hidrógenos de los ligandos HMes* y ciclopentadienilo. Además, la regioselectividad del proceso de formación del ciclo se confirma con la presencia de efecto NOE, en ambos isómeros, entre el CH del alquino y uno de los hidrógenos del grupo C₅H₄. Ello identifica la posición C_β del carbono terminal del alquino, que siempre está unido al átomo de fósforo. Estas observaciones son coherentes con el bajo valor encontrado para las constantes de acoplamiento J_{HP} (entre 7 y 10 Hz) que muestran las resonancias del hidrógeno de dicho grupo en los espectros de los complejos **44b-c** y **46b-c**, y son del orden de las ²J_{HP} observadas en los derivados mononucleares con un fosfometalaciclo análogo [MoCp{Ph₂PCH=C(R)C(O)}(CO)₂] [R = Ph (²J_{HP} = 7 Hz), CO₂Me (²J_{HP} = 6 Hz)].¹⁵¹

En el espectro de R.M.N. de ³¹P de todos los compuestos aparecen resonancias en la zona entre 65-105 ppm. Este desplazamiento químico es consistente con la presencia de un ligando fosforo puente entre dos metales sin enlace M-M.⁸⁵ Al comparar estos valores con los de las especies de tipo **43** se observa que la resonancia del fósforo se desplaza aproximadamente 100 ppm a campos más bajos. Este hecho puede ser atribuido a la mayor tensión de anillo en los ciclos de 4 eslabones en comparación con los de 5. Este efecto de apantallamiento del núcleo de fósforo en anillos tensionados está bien establecido en complejos con ligandos difosfina coordinados en modo quelato.¹⁵² Los desplazamientos químicos de las especies de tipo **44** y **46** (Tabla 2.43) son muy similares a los encontrados en los derivados mononucleares previamente mencionados [MoCp{Ph₂PCH=C(R)C(O)}(CO)₂] [R = CO₂Me (δ_P = 89.3 ppm), Ph (δ_P = 82.1 ppm)]¹⁵¹ y en el complejo iminoacilo [Nb(η⁵-

¹⁵² Garrou, P.E. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\{\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{NXyl})\}$] ($\delta_{\text{P}} = 82.4$ ppm).¹⁵³ Finalmente cabe destacar que la resonancia del ligando fosfuro en los complejos de tipo **45** se muestra como un doblete debido al acoplamiento con el ligando PR_3 . Los valores de J_{PP} de 7 Hz en **45a** y 11 Hz en **45b**, parecen coherentes con una disposición *trans* entre los dos átomos de fósforo de la molécula.

¹⁵³ Antiñolo, A.; García-Yuste, S.; López-Solera, I.; Otero, A.; Pérez-Flores, J.C.; Reguillo-Carmona, R.; Villaseñor, E.; Santos, E.; Zuidema, E.; Bo, C. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1962.

Compuesto	Proporción relativa	^a δ _P /ppm; [J _{PP}]/Hz	^a δ _C /ppm; [J _{CP}]/Hz
44a	(<i>syn/anti</i> : 1/2) ^a	82.3 (<i>syn</i>)	<u><i>syn</i></u> : C _α : 268.0 [11], C _β : 164.2 [19], C _γ : 157.5
	(<i>syn/anti</i> : 1/4) ^b	83.8 (<i>anti</i>)	<u><i>anti</i></u> : C _α : 263.4 [11], C _β : 165.1 [20], C _γ : 157.8
44b	(<i>syn/anti</i> : 1/2) ^a	79.7 (<i>syn</i>)	<u><i>syn</i></u> : C _α : 271.3 [9], C _γ : 160.3 [5]
	(<i>syn/anti</i> : 1/1) ^b	76.1 (<i>anti</i>)	<u><i>anti</i></u> : C _α : 268.2 [9], C _γ : 162.9
44c	(<i>syn/anti</i> : 1/2) ^a	^b 86.3 (<i>syn</i>)	
	(<i>syn/anti</i> : 1/2) ^b	^b 84.0 (<i>anti</i>)	
45a	Un único isómero	^b 102.7 [7]	
45b	Un único isómero	^b 97.6 [11]	C _α : 278.4 [38][11], C _β : 165.6 [26], C _γ : 159.2
46a	Un único isómero	81.5	C _α : 206.6; C _β : 168.4 [22]; C _γ : 151.8
46b	(<i>syn/anti</i> : 7/3) ^a	75.4 (<i>syn</i>)	<u><i>syn</i></u> : C _α : 206.4; C _β : 169.8 [22]; C _γ : 151.7
	(<i>syn/anti</i> : 7/2) ^b	68.2 (<i>anti</i>)	<u><i>anti</i></u> : C _α : 208.1; C _β : 168.6 [25]; C _γ : 154.6
46c	(<i>syn/anti</i> : 9/4) ^a	76.4 (<i>syn</i>)	<u><i>syn</i></u> : C _α : 203.4; C _β : 170.9 [20], C _γ : 144.5
	(<i>syn/anti</i> : 9/4) ^b	67.1 (<i>anti</i>)	<u><i>anti</i></u> : C _α : 207.1; C _β : 171.3 [20]; C _γ : 148.3

^aCD₂Cl₂, ^bC₆D₆

Tabla 2.43. Datos espectroscópicos más significativos de los registros de R.M.N. de ³¹P y ¹³C de los complejos **44**, **45** y **46**.

Al igual que lo observado para las especies de tipo **43**, en los espectros de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de todos los complejos se confirma la regioselectividad del proceso de cicloadición. Así, el carbono unido al átomo de fósforo, C_γ , se muestra como un singulete, a valores de δ_{C} entre 165-145 ppm, mientras que el otro carbono del alquino, C_β , que ahora se une al ligando acilo o iminoacilo, se muestra como un doblete a campos ligeramente más bajos (δ_{C} entre 170-160 ppm), con valores relativamente altos de J_{CP} (20-25 Hz). Finalmente la resonancia del carbono unido al átomo de Mo, C_α , aparece fuertemente desapantallada, en torno a 270 ppm en el caso de los derivados de tipo acilo y ligeramente a campos más altos en los derivados iminoacilo (205 ppm). La posición encontrada en los primeros es comparable a la descrita para especies mononucleares de molibdeno con un fosfometalacilo similar,¹⁵⁴ mientras que la posición de la segunda es análoga a la encontrada para el mismo carbono en el complejo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{H})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{NXyl})\}]$ ($\delta_{\text{C}\alpha} = 220$ ppm).¹⁵³

Por otro lado, a diferencia de lo que ocurre con las especies de tipo **44** o **46**, en las disoluciones de los complejos de tipo **45** está presente un único isómero. Aparte de la isomería *syn/anti* se podrían presentar dos disposiciones relativas del ligando PR_3 , *cis* o *trans* con respecto al otro átomo de fósforo. Del espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **45b** se deduce una disposición *trans* entre los dos ligandos fósforo-dadores, ya que tanto el ligando acilo ($J_{\text{CP}} = 38$ y 11 Hz) como el CO ($J_{\text{CP}} = 42$ y 28 Hz) muestran valores elevados de acoplamiento P-C, lo cual es indicativo de ángulos agudos entre los átomos P-Mo-C.^{93,94} Este tipo de disposición es de hecho la que permite que se minimicen las repulsiones estéricas entre ligandos.

¹⁵⁴ Adams, H.; Bailey, N.A.; Blenkinsop, P.; Morris, M.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3074.

2.6.6. Estudio estructural de los compuestos **41**, **47** y **49**.

Como se ha comentado previamente, los complejos **41**, **47** y **49**, isomerizan a los derivados **42**, **43a** y **50**, lo que ha dificultado su caracterización estructural en disolución y nos ha impedido obtener monocristales para poder determinar su estructura molecular en estado sólido. No obstante, los datos espectroscópicos disponibles apoyan la estructura propuesta. Así, los espectros de I.R. de estas especies muestran, en la zona de tensión C–O, una única banda fuerte como corresponde a especies de naturaleza monocarbonílica.⁷⁵ En el caso de los complejos con ligandos acilo **41** y **47**, disueltos respectivamente en tolueno y en CH₂Cl₂, se observa a frecuencias más bajas, una banda ancha de intensidad fuerte o muy fuerte y ancha en la que están solapadas las absorciones correspondientes a las tensiones de los enlaces C=O de los grupos éster y del ligando acilo. En el registro correspondiente al derivado **47** disuelto en hexano, se observan dos bandas de intensidad media, correspondiendo al ligando acilo la que aparece a números de onda más bajos. Por su parte, el espectro del complejo **49** disuelto en CH₂Cl₂ exhibe, en esta misma región del espectro, dos bandas, de intensidad fuerte y débil, que respectivamente corresponden a la tensión C=O, de los grupos CO₂Me, y a la C=N del grupo iminoacilo.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	$^{\text{d}}\delta_{\text{P}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$	$^{\text{e}}\delta_{\text{C}}/\text{ppm}; [J_{\text{CP}}]/\text{Hz}$
41	^a 1903 (mf), 1690 (f)	-6.00 [317]	
47	^b 1946 (mf), 1758 (m), 1695 (m)	57.5	C $_{\alpha}$: 254.0 CO: 237.0 [6]
49	^c 1928 (mf), 1683 (f) $\nu_{\text{C=N}}$: 1587 (d)	52.2	

^atol, ^bhexano, ^cCH₂Cl₂, ^dC₆D₆, ^eCD₂Cl₂ a 233 K

Tabla 2.44. Datos espectroscópicos de los compuestos **41**, **47** y **49**.

Los espectros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **47** y **49** exhiben resonancias entre 50 y 60 ppm (Tabla 2.44), un valor de desplazamiento químico intermedio entre el observado para los fosfometalaciclos de cuatro eslabones, como las especies de tipo **43** o **50**, y los de cinco eslabones como los derivados de tipo **44** o **46**. Además, al comparar estos valores con el del complejo isoestructural **41** (δ_{P} : -6.0 ppm), se observa que dichas resonancias se encuentran unas 60 ppm a campos más bajos, coherente con la sustitución del ligando (μ -PH) por el ligando bifuncional (μ - $\kappa^1, \eta^5: \kappa^1, \eta^1$ -PC₅H₄).

Los espectros ^1H R.M.N. muestran las señales esperadas. Cabe destacar la resonancia del hidrógeno unido al átomo de fósforo en el complejo **41**, que se muestra como un doblete con una $^1J_{\text{HP}}$ de 317 Hz. Este valor es superior al que presenta su isómero, el derivado **42** ($^1J_{\text{HP}} = 258$ Hz), y refleja una mayor contribución de carácter “s” al enlace P-H en el primero, previsiblemente como consecuencia de una disposición más piramidal del átomo de fósforo.

El espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **47** concuerda en buena medida con el espectro de I.R., y apoya la estructura propuesta para estas especies. Así, se observan dos resonancias a 254.0 y 237.0 ($J_{\text{CP}} = 6$) ppm, que han sido asignadas a los ligandos acilo y carbonilo respectivamente. La posición de la primera resonancia no es muy diferente a la encontrada para los isómeros del complejo precursor **44a** ($\delta_{\text{C}} \sim 265$ ppm). Ello confirma que en la descarbonilación de las especies **44a** y **46a** se mantiene la estructura de 5 eslabones y la posición vacante en la esfera de coordinación del átomo de Mo, que se genera tras la salida del ligando CO, estaría ocupada por la coordinación del doble enlace C=C del ciclo. Ello, implicaría un apantallamiento significativo de las resonancias correspondientes a dichos carbonos, aspecto que no pudo ser confirmado, ya que desafortunadamente, dichas resonancias no pudieron ser localizadas en el espectro, probablemente por ser demasiado anchas. El resto de las señales que aparecen en el registro son las esperadas para los grupos presentes en la molécula y no merecen mayor comentario.

A pesar de que no hemos encontrado en la bibliografía especies con fosfometalaciclos análogos a los propuestos para las especies **41**, **47** y **49**, cabe destacar la similitud con algunos complejos dinucleares con ligandos alquenil-acilo y alquenil-iminoacilo, como los que se muestran en la Figura 2.60.^{155,156,157,158} De hecho, algunos de estos derivados se generan en procesos de descarbonilación análogos a los que relacionan los derivados **44a** y **46a** con las especies **47** y **49** (Esquema 2.29).

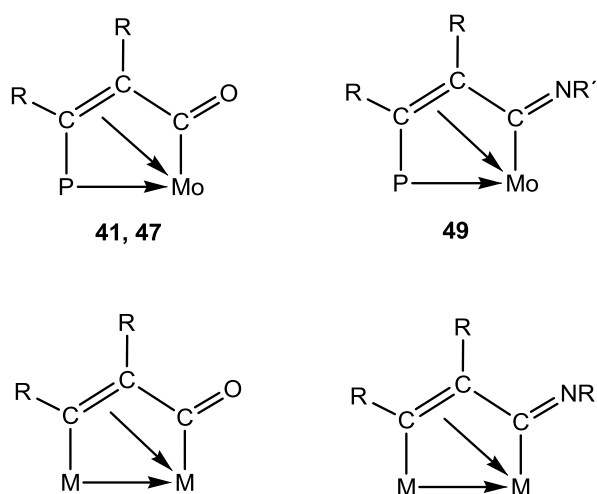


Figura 2.60. Analogías entre los fosfometalaciclos presentes en las especies **41**, **47** y **49** y dimetalaciclos de cinco miembros.

¹⁵⁵ a) Dyke, A.F.; Knox, S.A.R.; Naish, P.J.; Taylor, G.E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 409. b) Dyke, A.F.; Knox, S.A.R.; Naish, P.J.; Taylor, G.E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1297. c) King, P.J.; Knox, S.A.R.; Legge, M.S.; Wilkinson, J.N.; Hill, E.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1547. d) King, P.J.; Knox, S.A.R.; McCormick, G.J.; Orpen, A.G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2975.

¹⁵⁶ a) Cooke, J.; Takats, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11088. b) Casey, C.P.; Ha, Y.; Powell, D.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *115*, 3424.

¹⁵⁷ Albano, V.G.; Busetto, L.; Marchetti, F.; Monari, M.; Zacchini, S.; Zanotti, V. *Organometallics* **2007**, *26*, 3448.

¹⁵⁸ a) Albano, V.G.; Busetto, L.; Marchetti, F.; Monari, M.; Zacchini, S.; Zanotti, V. *Organometallics* **2003**, *22*, 1326. b) Busetto, L.; Mazzoni, R.; Salmi, M.; Zacchini, S.; Zanotti, V. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2519.

2.6.7. Estudio estructural del compuesto 48.

Como ya se ha comentado previamente, en la cromatografía de la mezcla de reacción que se genera al fotolizar el derivado **44a**, se separan cantidades variables del cloroderivado **48**. La estructura molecular en estado sólido de dicho compuesto ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal (Figura 2.61), recogiendo en la Tabla 2.45 una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

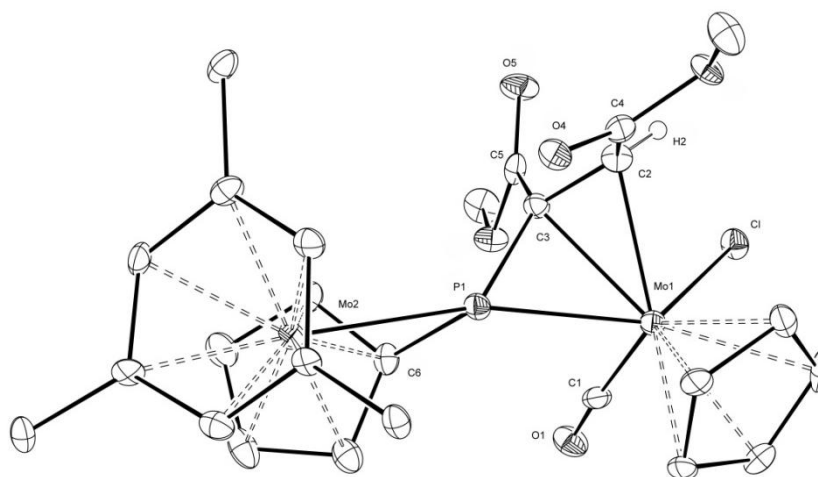


Figura 2.61. Estructura molecular en estado sólido del complejo **48**.

Como se observa en la Figura anterior, el clorocomplejo **48** presenta un ligando alquénil-fosfuro que se coordina, a través del doble enlace C=C, en modo π al fragmento “MoCpCl(CO)”. Así, el átomo de fósforo y los dos átomos de carbono del ligando fosforo dador, están unidos al centro de Mo(1) de modo análogo a como lo hace un ligando fosfa-alilo dador de 4 electrones.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)-P(1)	2.436(2)	P(1)-Mo(1)-C(1)	82.4(2)
Mo(2)-P(1)	2.553(2)	P(1)-Mo(1)-C(3)	44.99(19)
Mo(1)-C(1)	1.992(8)	P(1)-Mo(1)-C(2)	70.1(2)
Mo(1)-C(2)	2.250(8)	P(1)-Mo(1)-Cl(1)	128.05(7)
Mo(1)-C(3)	2.243(7)	C(1)-Mo(1)-Cl(1)	80.6(2)
Mo(1)-Cl(1)	2.5100(19)	Cl(1)-Mo(1)-C(2)	79.6(2)
C(2)-C(3)	1.428(10)	C(2)-Mo(1)-C(3)	37.1(3)
C(3)-P(1)	1.799(7)	Mo(1)-C(2)-C(3)	71.2(4)
P(1)-C(6)	1.789(7)	Mo(1)-C(2)-H(2)	104(6)
C(2)-C(4)	1.469(10)	H(2)-C(2)-C(4)	112(6)
C(4)-O(4)	1.223(8)	C(4)-C(2)-C(3)	125.4(7)
C(3)-C(5)	1.481(10)	Mo(1)-C(3)-C(2)	71.7(4)
C(5)-O(5)	1.188(9)	Mo(1)-C(3)-P(1)	73.2(3)
C(2)-H(2)	0.79(8)	P(1)-C(3)-C(5)	130.1(6)
		C(5)-C(3)-C(2)	117.1(7)
		Mo(2)-P(1)-C(6)	57.5(2)
		Mo(1)-P(1)-C(3)	61.8(2)
		Mo(2)-P(1)-C(3)	132.7(2)
		Mo(1)-P(1)-C(6)	121.5(2)

Tabla 2.45. Distancias y ángulos más significativos en el complejo **48**.

La distancia de enlace C(2)-C(3) de 1.428(10) Å muestra, como era de esperar, un valor intermedio entre un enlace sencillo y uno doble, mientras que las distancias Mo(1)-C(2) y Mo(1)-C(3) de aproximadamente 2.25 Å son las

correspondientes a enlaces sencillos. Las distancias Mo(1)-P(1) y Mo(2)-P(1) de 2.436(2) y 2.553(2) Å son adecuadas para una asignación de enlace dativo y sencillo respectivamente. Por otro lado, la distancia Mo(1)-Cl(1) de 2.5100(19) Å es similar a la encontrada en el derivado tricarbonilo [MoCpCl(CO)₃] ($d_{\text{Mo-Cl}} = 2.54$ Å).¹⁵⁹ Finalmente, cabe destacar la geometría alrededor del átomo de fósforo, que es tipo de pirámide trigonal, con los átomos Mo(1), Mo(2), C(3) y P(1) coplanares y el átomo C(6) del grupo C₅H₄ ocupando la posición apical.

Los datos espectroscópicos en disolución son consistentes con la estructura encontrada en estado sólido. Así, el espectro de I.R. muestra una única banda de intensidad fuerte en la zona de tensión C–O (1982 cm⁻¹), correspondiente al ligando carbonilo, y otra de intensidad media a frecuencias más bajas (1691 cm⁻¹), correspondiente al carbonilo de los grupos CO₂Me. La resonancia de fósforo se muestra a 45.5 ppm, un valor muy similar al del derivado acilo **47**. Por otro lado, el espectro ¹H R.M.N. muestra las señales esperadas (Figura 2.62). Así, la correspondiente al hidrógeno del grupo alqueno aparece como un doblete a 4.84 ppm, con una ³J_{HP} = 31 Hz coherente con la conformación *E* encontrada en el cristal. El ligando Cp se muestra como un doblete ($J_{\text{HP}} = 3$ Hz), al igual que los hidrógenos aromáticos del ligando HMes* ($J_{\text{HP}} = 5$ Hz). Este último muestra una única señal para los hidrógenos de los grupos ^tBu, como consecuencia del libre giro del ligando en disolución, que los hace equivalentes. Finalmente, se observan 4 resonancias independientes para el grupo C₅H₄ unido al átomo de fósforo, como era de esperar dada la asimetría de la molécula.

¹⁵⁹ Chaiwasie, S.; Fenn, R.H. *Acta Cryst.* **1968**, B24, 525.

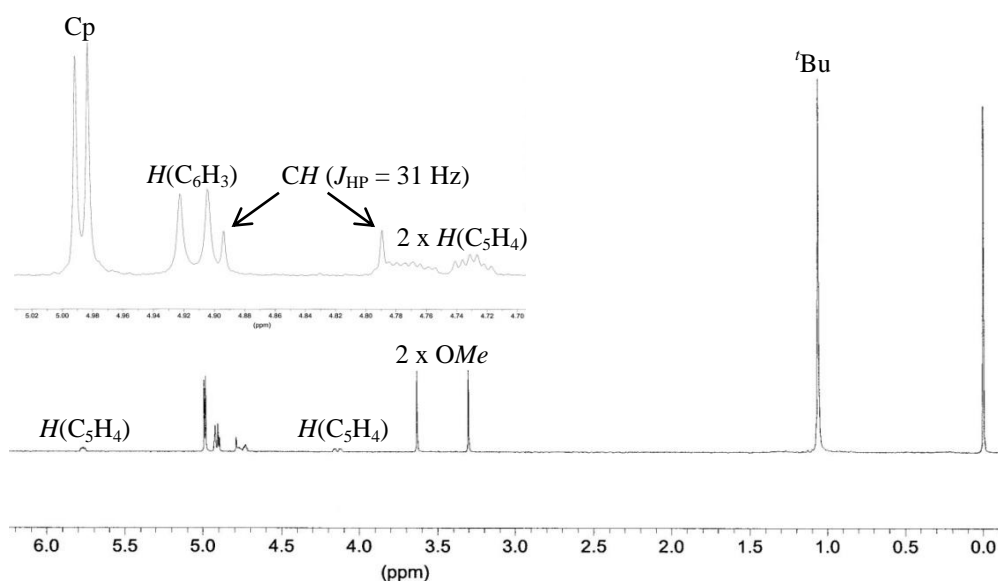


Figura 2.62. Espectro ^1H R.M.N. del complejo **48** disuelto en C_6D_6 .

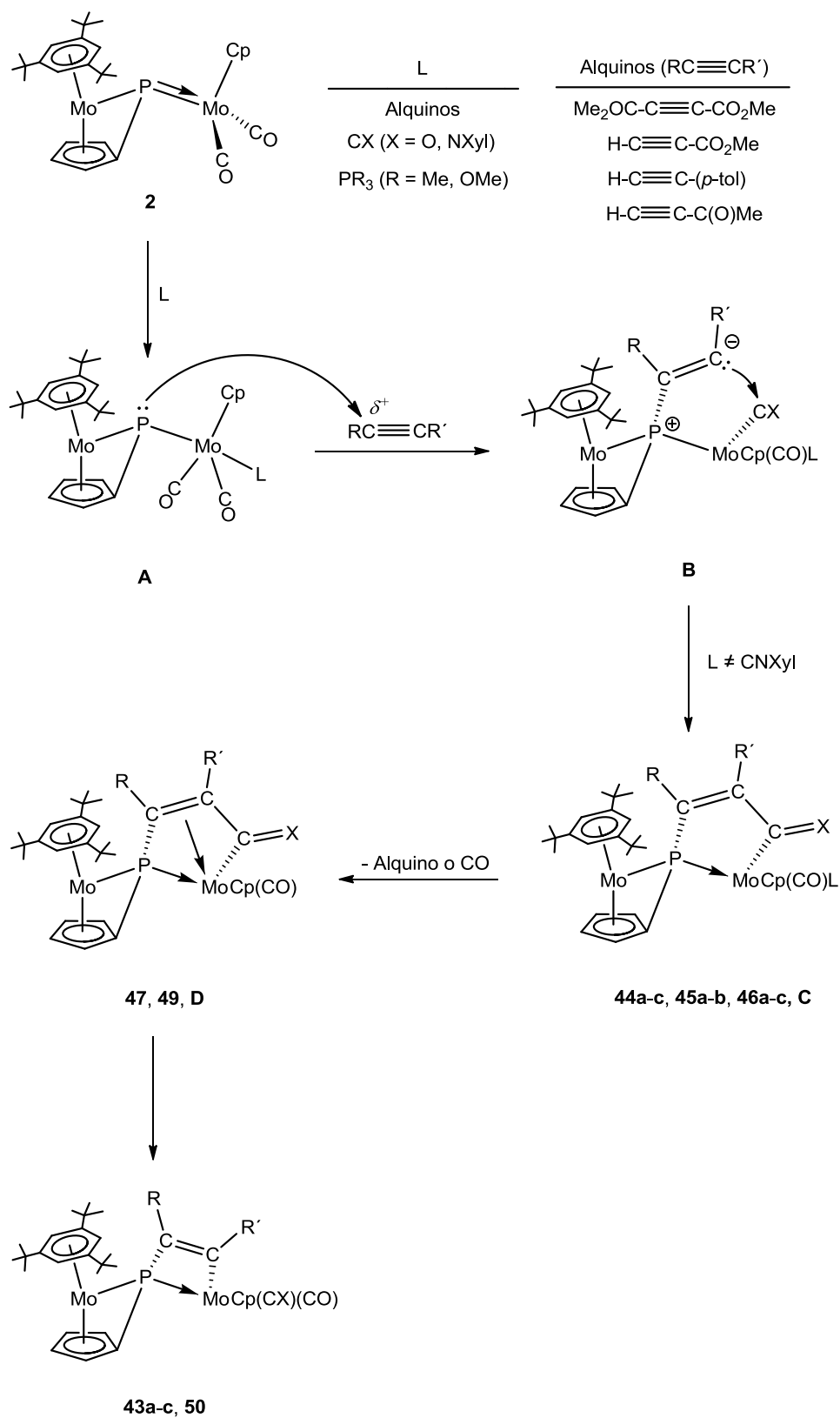
2.6.8. Mecanismo implicado en la reacción de los complejos **2** y **4a** con alquinos en ausencia o en presencia de otros ligandos.

Como hemos visto en la sección 2.1.4, tanto la interacción enlazante π -(Mo-P) como la antienlazante π^* -(Mo-P), en los complejos **2** y **4a**, son perpendiculares al plano definido por los átomos Mo(1), Mo(2) y P(1). Así pues, estos orbitales moleculares tienen la geometría adecuada para generar fosfometalaciclobutenos en su reacción con alquinos, a través de un proceso de cicloadición [2+2]. Este comportamiento sería análogo al que exhiben los complejos mononucleares con ligandos fosfinideno nucleofílicos. Sin embargo, los resultados de las reacciones y las observaciones que se indican a continuación, permiten proponer un mecanismo de reacción alternativo:

- La reactividad de **2** frente alquinos se ve fuertemente incrementada en presencia de ligandos como CO, PMe_3 , P(OMe)_3 o CNXyl, dando lugar a la formación de fosfometalaciclos de 5 eslabones (**44**, **45** y **46**).

- La reacción del compuesto **4a** con DMAD, a temperatura ambiente, conduce inicialmente al complejo **41**, que es isoestructural con el derivado **47**. Este último no se observa en la reacción de **2** con DMAD, en la que es necesario calentar, lo que conduce al isómero termodinámicamente más estable, el complejo **43a**.
- Las especies **44a** y **46a**, experimentan procesos de descarbonilación en condiciones fotoquímicas, para generar los derivados **47** y **49**.
- Cuando las disoluciones de los complejos **41**, **47** y **49** se calientan ligeramente, experimentan una rápida isomerización a los correspondientes fosfometalaciclobutenos **42**, **43a** y **50**, respectivamente.

Todos estos datos nos han permitido proponer un mecanismo común para las reacciones de los complejos **2** y **4a** con alquinos, tanto en presencia como en ausencia de moléculas sencillas de carácter dador (Esquema 2.44); para simplificar el esquema sólo se representan los derivados del sustrato **2**.



Esquema 2.44.

Como se observa en el Esquema anterior, todas las reacciones estudiadas han de iniciarse con la coordinación del ligando (L) al fragmento “MoCp(CO)₂”. Este ligando puede ser CO, PMe₃, P(OMe)₃, CNXyl o incluso el propio alquino, que es siempre usado en un ligero exceso, y que en ausencia de otros ligandos se coordinaría al centro metálico. Ello conduce a los intermedios de tipo [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹, η⁵-PC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂L] (**A**), que son el resultado de la piramidalización del átomo de fósforo tras la entrada del ligando, lo cual se traduce en un fuerte incremento de la nucleofilia de dicho átomo. Ello, facilitaría el ataque nucleofílico a la posición más electrofílica del alquino libre presente en el medio de reacción, para generar los intermedios zwitteriónicos de tipo **B**. Este paso se asemeja a las reacciones de alquilación de complejos con ligandos fosfinideno puente piramidales.^{3,16,44c,e} Así, cuando el alquino es terminal, el ataque ocurre específicamente en el carbono del grupo CH del alquino debido, no sólo, al menor impedimento estérico sino también porque esta es la posición más electrofílica del alquino y la carga negativa generada en el intermedio **B** se encuentra mejor estabilizada debido a la deslocalización electrónica en el sustituyente CO₂Me, C(O)Me o *p*-tol, del carbono adyacente. En este sentido, cabe destacar que este mismo tipo de regioselectividad ha sido encontrada en las reacciones de cicloadición [2+2] entre alquinos y complejos mononucleares con ligandos fosfinideno nucleofílicos¹⁶⁰ o con ligandos fosfuros.¹⁴⁹

El intermedio zwitteriónico **B** puede evolucionar de diferentes formas dependiendo del ligando L coordinado al centro metálico. Así, cuando L es PR₃ o CO, se produce el ataque del carbono interno del alquino sobre uno de los ligandos CO para generar los derivados con ciclos de cinco eslabones del tipo fosfometalaciclopentenona presentes en los complejos de tipo **44** y **45**. Este resultado es similar al observado en la reacción del complejo fosfinideno

¹⁶⁰ a) Zhao, G.; Basuli, F.; Kilgore, U.J.; Fan, H.; Aneetha, H.; Huffman, J.C.; Wu, G.; Mindiola, D.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13575. b) Waterman, R.; Hillhouse, G.L. *Organometallics* **2003**, *22*, 5182. c) Breen, T.L.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1996**, *15*, 5729.

piramidal $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ con diferentes alquinos.^{3b} Por otro lado, cuando L es un alquino, como ocurre en la ausencia de otros ligandos, el intermedio de tipo **C** generado (isoestructural a los complejos **44** y **45**) no sería estable, y evolucionaría eliminando el alquino de la esfera de coordinación del metal y simultánea coordinación del doble enlace C=C del fosfometalaciclo, para dar los intermedios monocarbonílicos de tipo **D**, que son isoestructurales con las especies **41** y **47**. Debido a las condiciones térmicas (reflujo de tolueno), en las que se llevan a cabo las reacciones en ausencia de ligandos, las especies de tipo **D** rápidamente isomerizan a los fosfometalaciclobutenos de tipo **43**. Cabe destacar que la transformación **44a**→**47**→**43a** accesible por vía fotoquímica, y que hemos comentado previamente, es análoga a la secuencia **C**→**D**→**43a-c** que se propone en el mecanismo de reacción, y justifica que los intermedios **C** y **D** no sean detectados cuando la reacción con alquinos se lleva a cabo en ausencia de ligandos. Transformaciones similares a éstas tienen lugar también en los derivados dimetalaciclopentenona comentados previamente (Figura 2.60), no sólo en lo referente a la coordinación del doble enlace C=C (etapa **C**→**D**),^{156a} sino también en la desinserción de CO para generar anillos de 4 eslabones del tipo dimetalaciclobuteno (etapa **D**→**43a-c**).^{155,156b}

Finalmente, cuando el ligando L es CNXyl, el ataque nucleofílico del carbanión, en el intermedio **B**, ocurre específicamente sobre el ligando CNXyl coordinado, y no en el CO, generando los complejos iminoacilo **46a-c**. Se ha observado una quimioselectividad similar en reacciones análogas del complejo tiolato $[\text{FeCp}(\text{SPh})(\text{CNMe})(\text{CX})]$ (X = O, S) con DMAD para dar los derivados metalatiociclopentenimina $[\text{FeCp}\{\text{SPhCR}=\text{CRC}(\text{NMe})\}(\text{CX})]$, que son fruto de la unión específica del alquino al ligando isocianuro.¹⁶¹

¹⁶¹ Ashby, M.T.; Enemark, J.H. *Organometallics* **1987**, 6, 1318.

2.6.9. Estudio teórico de los intermedios de tipo A.

Los intermedios de reacción de tipo A ($L = \text{CO}$, CNXyl), han sido objeto de un estudio teórico con el fin de determinar su estructura electrónica. En las siguientes figuras se muestran sus geometrías optimizadas.

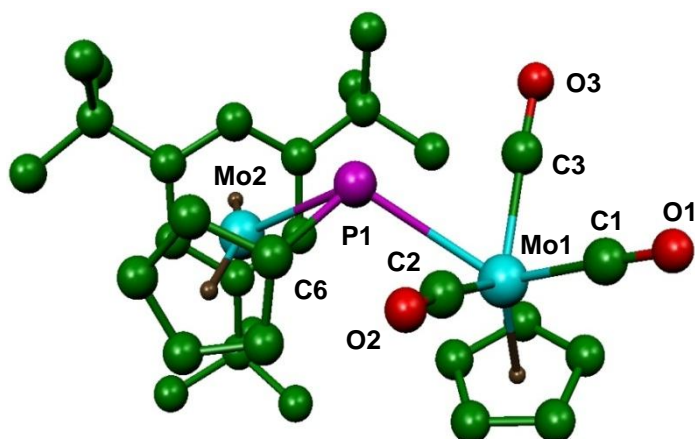


Figura 2.63. Geometría optimizada del fosfinideno piramidal I-CO.

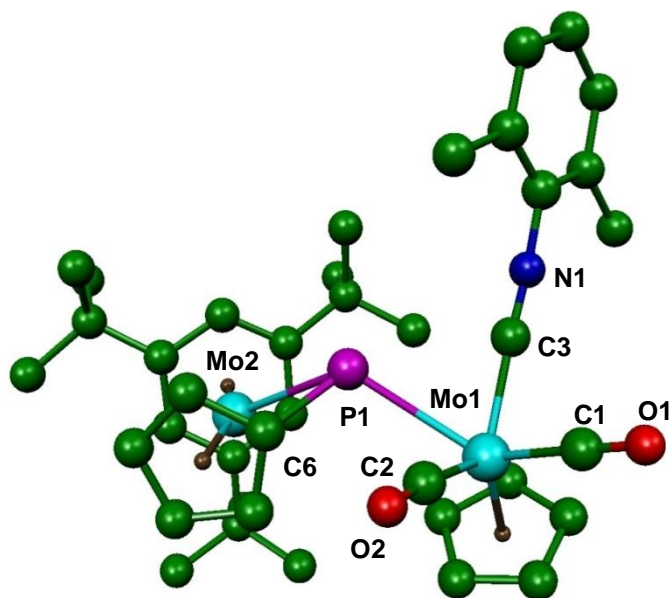


Figura 2.64. Geometría optimizada del fosfinideno piramidal I-CNXyl.

Compuesto	$d_{\text{Mo(1)-P(1)}}$	$d_{\text{Mo(2)-P(1)}}$	$\rho_{\text{Mo(1)-P(1)}}$
2	2.272	2.505	0.627
I-CO	2.835	2.701	0.311
I-CNXYl	2.779	2.753	0.335

Tabla 2.46. Distancias optimizadas (Å) y densidad electrónica ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$) del enlace Mo(1)-P(1) en los intermedios **I-CO** e **I-CNXYl**.

Las estructuras optimizadas de los intermedios **I-CO** e **I-CNXYl** (Figuras 2.63 y 2.64) muestran una geometría de banqueta de piano de cuatro patas para el fragmento “MoCp(CO)₂(L)P” (L = CO, CNXYl) y un entorno piramidal alrededor del átomo de P(1) [$\Sigma(^{\circ})$ alrededor del P(1): 284.7° (**I-CO**), 285.3° (**I-CNXYl**)]. Además, como se puede observar en la Tabla 2.46, la longitud del enlace Mo(1)-P(1) experimenta un importante alargamiento [2.835 Å (**I-CO**), 2.779 Å (**I-CNXYl**)] tras la coordinación del ligando L al átomo de Mo(1) [$d_{\text{Mo(1)-P(1)}}(\mathbf{2}) = 2.272$ Å]. Ello se refleja en la densidad electrónica de los enlaces Mo(1)-P(1) [0.311 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$ (**I-CO**), 0.335 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$ (**I-CNXYl**)] que es mucho menor que en la especie precursora [0.627 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$ (**2**)]. Estos resultados son coherentes con la ruptura homolítica del enlace Mo(1)-P(1) que experimentan los intermedios de tipo **A** en ausencia de alquino, y que conduce al complejo **37** cuando L = CO, como se ha discutido en la Sección 2.5.

La incorporación del ligando L (L = CO, CNXYl) a la esfera de coordinación del fragmento dicarbonílico provoca un fuerte cambio en la estructura electrónica del complejo **2**. Como se puede observar en la Figura 2.65, correspondiente a los orbitales moleculares frontera de los intermedios **I-CO** e **I-CNXYl**, el átomo de P(1) es ahora mucho mejor dador. Ello se ilustra en la naturaleza del orbital HOMO-2 que corresponde al par de electrones no enlazante del átomo de fósforo. Como resultado se espera que estos intermedios piramidales muestren mayor capacidad dadora que el precursor **2**.

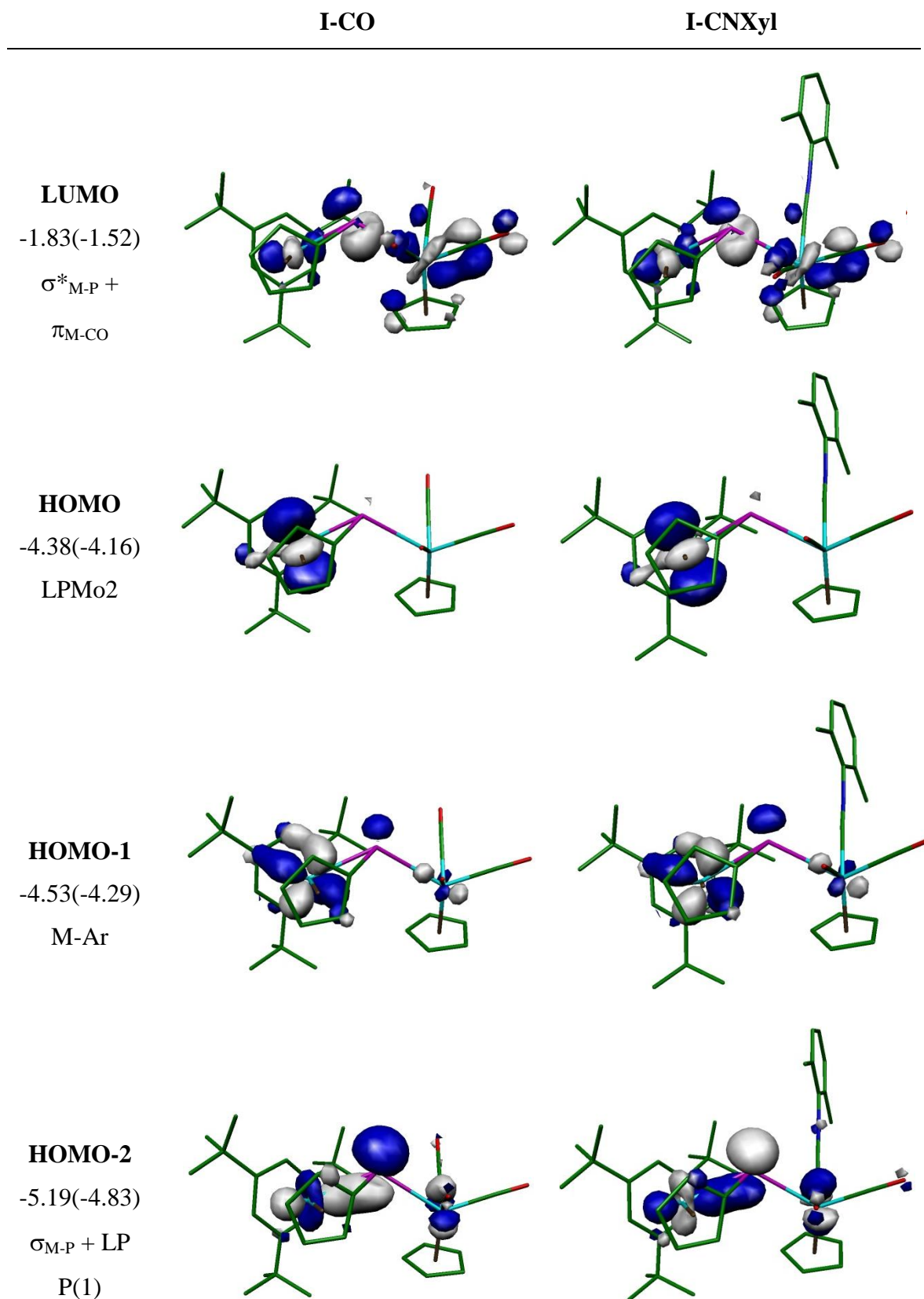
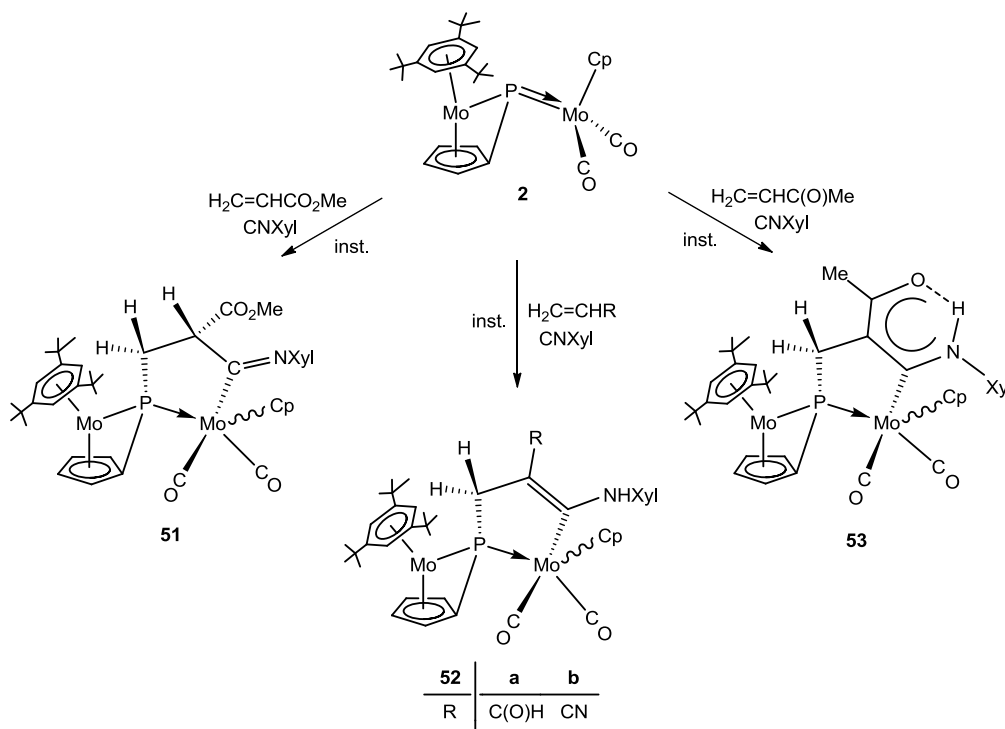


Figura 2.65. Orbitales frontera más significativos de los intermedios **I-CO** (izquierda) e **I-CNXYl** (derecha) y su energía en eV.

2.6.10. Estudio estructural de los compuestos **51**, **52a-b** y **53**.

Como se comentó en la sección 2.6.2, el sustrato **2** es capaz de reaccionar con algunas olefinas terminales tales como, acrilato de metilo, acroleína, acrilonitrilo o 3-buten-2-ona, en presencia de CNXyl, dando lugar de forma instantánea a los complejos **51**, **52a-b** y **53** respectivamente. Estas especies son fruto de un proceso altamente selectivo de acoplamiento entre la olefina, el ligando CNXyl y el enlace múltiple Mo-P del sustrato **2**. El producto de acoplamiento es sólo estable en el caso de emplear acrilato de metilo, lo que da lugar al complejo **51**. Cuando se emplean otras olefinas, tras la formación del producto inicial de acoplamiento, tiene lugar una transposición [1,3] del hidrógeno unido al C β , que se coordina al átomo de nitrógeno del grupo iminoacilo, generándose los compuestos **52a-b** y **53** (Esquema 2.45).



Esquema 2.45. Reacción del complejo **2** con olefinas terminales en presencia de CNXyl.

Las estructuras moleculares de los compuestos **52a** y **52b** en estado sólido han sido determinadas mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal (Figuras 2.66 y 2.67), recogiendo en las Tablas 2.47 y 2.48 una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

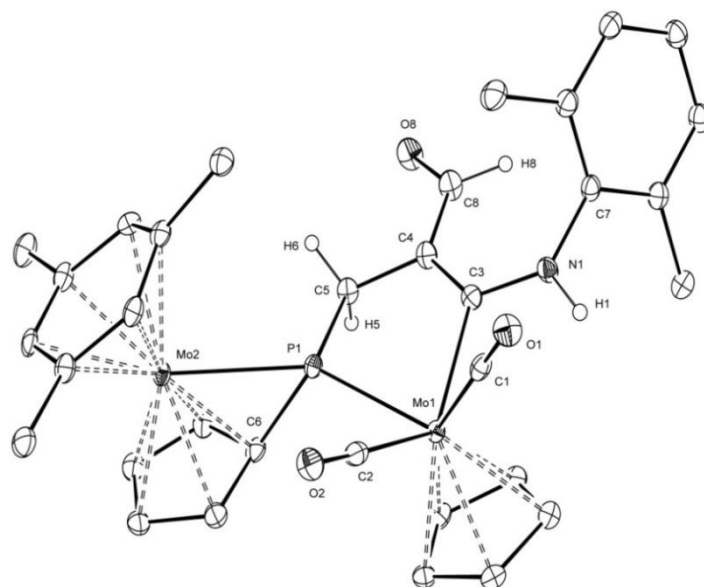


Figura 2.66. Estructura molecular en estado sólido del complejo **52a**.

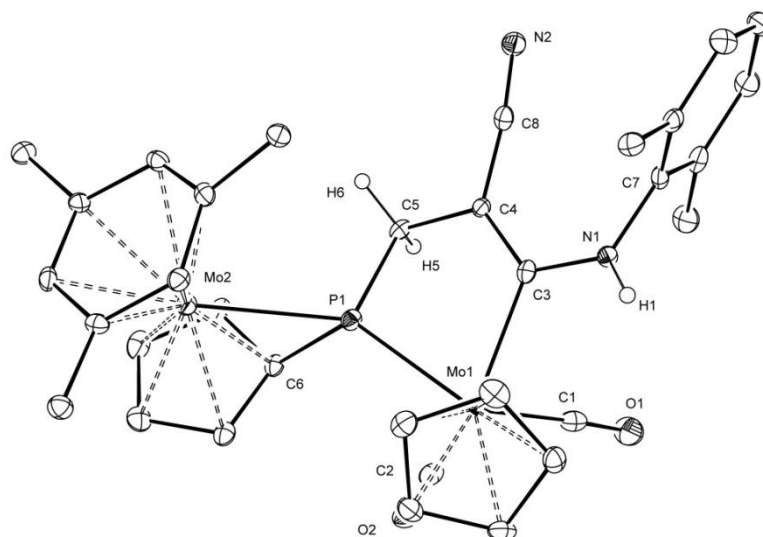


Figura 2.67. Estructura molecular en estado sólido del complejo **52b**.

Distancias (Å)	52a	52b
Mo(1)-P(1)	2.4529(8)	2.4729(14)
Mo(2)-P(1)	2.5565(8)	2.5736(14)
Mo(1)-C(1)	1.963(3)	1.968(6)
Mo(1)-C(2)	1.983(3)	1.927(5)
Mo(1)-C(3)	2.259(3)	2.265(5)
C(3)-C(4)	1.388(5)	1.384(6)
C(4)-C(5)	1.511(4)	1.510(6)
C(4)-C(8)	1.430(5)	1.424(7)
C(5)-P(1)	1.838(3)	1.834(5)
P(1)-C(6)	1.788(3)	1.783(5)
C(3)-N(1)	1.377(4)	1.359(6)
N(1)-H(1)	0.94(4)	0.80(2)
N(1)-C(7)	1.432(4)	1.438(6)
C(8)-O(8)	1.241(5)	
C(8)-N(2)		1.151(6)
C(8)-H(8)	0.96(4)	

Tabla 2.47. Distancias (Å) más significativas en los complejos **52a** y **52b**.

Como se puede ver en las Figuras 2.66 y 2.67, las estructuras moleculares en estado sólido de los complejos **52a** y **52b** se diferencian en la orientación relativa del fragmento “MoCp(CO)₂”, que en el caso del complejo **52a** muestra una disposición *syn*, mientras que en el derivado **52b** es de tipo *anti*, como ocurre en el precursor **2**. El átomo de Mo(1) presenta un entorno de coordinación de banqueta de piano de cuatro patas con el átomo de P(1) situado en disposición *cis* al átomo de C(3) del grupo enil-amino.

Ángulos (°)	52a	52b
P(1)-Mo(1)-C(3)	74.54(9)	73.78(12)
P(1)-Mo(1)-C(2)	78.30(10)	77.98(15)
C(2)-Mo(1)-C(1)	72.65(13)	75.7(2)
C(1)-Mo(1)-C(3)	80.02(12)	75.30(18)
Mo(1)-C(3)-N(1)	112.0(2)	114.3(3)
Mo(1)-C(3)-C(4)	123.7(2)	123.7(3)
C(4)-C(3)-N(1)	124.1(3)	121.9(4)
C(3)-C(4)-C(5)	119.4(3)	120.1(4)
C(3)-C(4)-C(8)	126.9(3)	125.2(4)
C(5)-C(4)-C(8)	113.4(3)	114.6(4)
P(1)-C(5)-C(4)	108.4(2)	105.3(3)
C(5)-P(1)-Mo(1)	105.36(11)	105.74(16)
C(5)-P(1)-Mo(2)	114.29(11)	114.52(16)
Mo(2)-P(1)-C(6)	57.09(11)	56.91(16)
C(6)-P(1)-Mo(1)	111.84(12)	120.48(7)
C(3)-N(1)-H(1)	116(2)	116(3)
C(3)-N(1)-C(7)	131.4(3)	127.5(4)
C(7)-N(1)-H(1)	113(2)	116(3)

Tabla 2.48. Ángulos más significativos en los complejos **52a** y **52b**.

En las dos estructuras el átomo de P(1) presenta una geometría de pirámide trigonal distorsionada, con los átomos Mo(1), Mo(2), P(1) y C(5) coplanares [Σ (°) alrededor del P(1): 360° (**52a**), 358.5° (**52b**)], y el carbono *ipso* del grupo C₅H₄ ocupando la posición apical. Las distancias Mo(2)-P(1) de

2.5565(8) y 2.5736(14) Å son consistentes con enlaces de carácter sencillo, mientras que las distancias Mo(1)-P(1) de 2.4529(8) y 2.4729(14) Å son las esperadas para enlaces dativos P→Mo. Por otro lado, las distancias C(4)-C(5), de 1.511(4) Å en **52a** y 1.510(6) Å en **52b**, son consistentes con la formulación de enlaces sencillos C-C, mientras que las C(3)-C(4) [1.388(5) Å (**52a**), 1.384(6) Å (**52b**)] son ligeramente más largas que lo esperado para enlaces dobles C-C (habitualmente éstas son del orden de 1.35 Å).¹⁴⁷ Ello sugiere una importante deslocalización electrónica a través de los enlaces N(1)-C(3)-C(4), fruto de la participación del par de electrones del grupo “NHXyl” exocíclico. En efecto, el entorno de coordinación alrededor del átomo de N(1) es plano, siendo las distancias de enlace N(1)-C(3) de [1.377(4) Å en **52a** y 1.359(6) Å en **52b**] y las N(1)-C(7) de [1.432(4) Å en **52a** y 1.438(6) Å en **52b**], valores éstos consistentes con enlaces sencillos C(sp²)-N (1.38 Å).¹⁶²

Como acabamos de ver, las estructuras moleculares en estado sólido de los complejos de tipo **52** son prácticamente idénticas. Sin embargo, el empaquetamiento de estas moléculas en la red sólida presenta notables diferencias. Así, en el caso del complejo **52a** la disposición relativa *syn* entre el ligando Cp y el grupo C₅H₄ facilita la formación de interacciones intermoleculares de tipo π··π stacking (Figura 2.68),¹⁶³ siendo la distancia entre los anillos Cp y C₅H₄ de aproximadamente 3.29 Å, ligeramente más corta que el espaciado interlaminar en el grafito (3.35 Å). Además, la orientación relativa del grupo xylyl y del aldehído permite un acercamiento entre el hidrógeno de este último y el centroide (X) del anillo xylyl, siendo la distancia H(8)···X de 2.767 Å y el ángulo C-H(8)···X de 155.9°. Estos valores son indicativos de una notable interacción intramolecular C-H···π (Figura 2.68).¹⁶⁴

¹⁶² Allen, F.H.; Kennard, O.; Watson, D.G.; Brammer, L.; Orpen, A.G.; Taylor, R.J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.

¹⁶³ Chen, X.M.; Tong, M.L. “*Frontiers in Crystal Engineering*” (Eds.: Tiekink, E.R.T.; Vittal, J.J.), Wiley, Chichester, UK, **2006**, Capítulo 10.

¹⁶⁴ Braga, D.; Grepioni, F.; Tedesco, E. *Organometallics* **1998**, *17*, 2669.

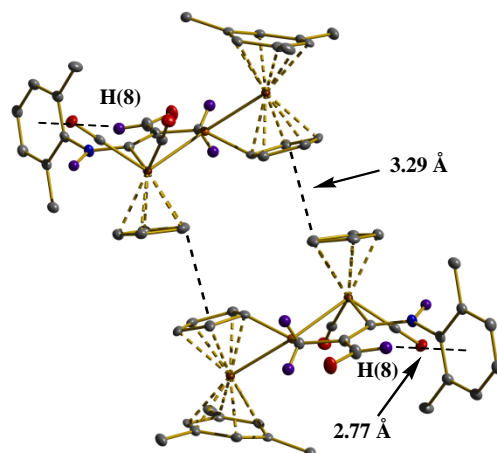


Figura 2.68. Interacciones $\pi \cdots \pi$ entre anillos y $C-H \cdots \pi$ en el compuesto **52a**.

Por otro lado, el complejo **52b** se empaqueta de forma muy diferente. Así, como se observa en la Figura 2.69, se establecen interacciones de tipo de enlace de hidrógeno entre el N(2) del grupo nitrilo de una molécula y el H(1) del grupo NH de otra molécula adyacente, siendo la distancia N(1)-H(1) \cdots N(2) de 2.301 Å significativamente inferior al promedio encontrado habitualmente para $d_{N-H \cdots N} = 2.70$ Å.¹⁶⁵

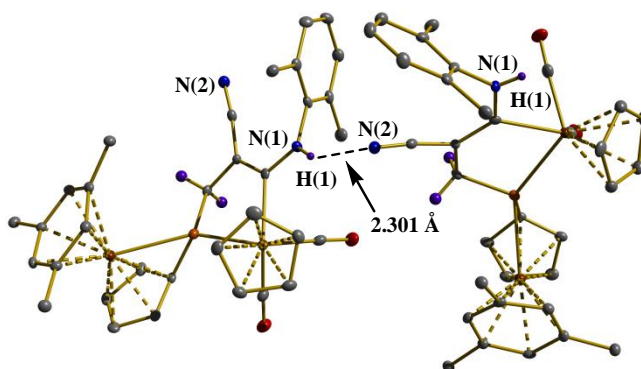


Figura 2.69. Enlaces de hidrógeno $N-H \cdots N$ ($d = 2.301$ Å) en el complejo **52b**.

¹⁶⁵ Huheey, J.E. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 3ª Ed., Harper and Row Publishers, New York **1983**, pág. 268.

El enlace de hidrógeno intermolecular presente en la estructura en estado sólido del complejo **52b** es responsable de un empaquetamiento muy singular de las moléculas. Así, como se observa en la Figura 2.70, dicha interacción facilita un encadenamiento de las mismas en la dirección del eje *c*, lo que da lugar a la generación de una estructura en forma de hélice (a). El apilamiento de las hélices genera un entramado en canales (c), cada uno de los cuales está formado por la participación de cuatro hélices adyacentes, siendo el diámetro de estos canales de aproximadamente 3.57 Å.

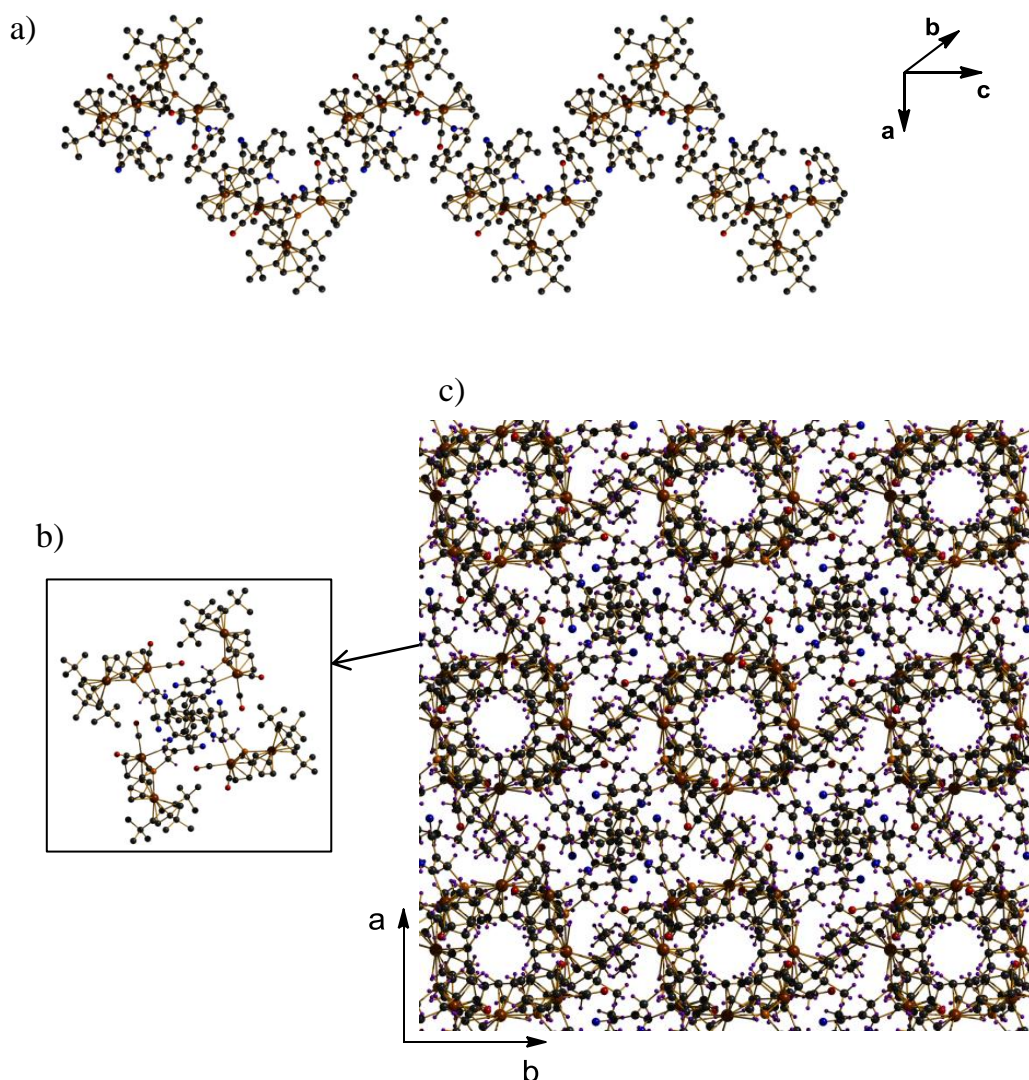


Figura 2.70. a) hélice. b) vista de la hélice en la dirección del eje *c*.
c) apilamiento de las hélices y generación de canales.

Los datos espectroscópicos de los complejos **51**, **52a-b** y **53** están en buen acuerdo con la estructura molecular en estado sólido encontrada para las especies de tipo **52**. Así, los espectros de I.R. en CH₂Cl₂ (Tabla 2.49) muestran, en la zona de tensión C-O, un patrón típico de compuestos *cis*-dicarbonilo. La posición de las bandas es similar en todos los derivados, por lo que la densidad electrónica en el átomo Mo(1) parece no verse afectada por la naturaleza de la olefina coordinada. Los registros en hexano muestran un desdoblamiento de las bandas, que típicamente es indicativo de la presencia de isómeros, aspecto que confirman los espectros de R.M.N. En la misma zona, pero a frecuencias menores se observan, para los complejos **51**, **52a** y **53**, las bandas de tensión de los carbonilos correspondientes a los sustituyentes éster, aldehído y cetona respectivamente. Por su parte, la tensión C=N del grupo iminoacilo, en el derivado **51**, se muestra a 1558 cm⁻¹, mientras que la C≡N del grupo nitrilo, en **52b**, aparece por encima de 2100 cm⁻¹. Además, en los espectros en nujol de los complejos **52a** y **52b** se observan nítidamente las bandas de tensión N-H.

Compuesto	^a ν/cm ⁻¹	^b ν/cm ⁻¹
51	ν _{CO} : 1934 (mf), 1853 (f); ν _{C=O} : 1726 (m); ν _{C=N} : 1584 (m), 1559 (m)	ν _{CO} : 1951 (mf), 1946 (mf), 1886 (f), 1873 (f); ν _{C=O} : 1733 (m); ν _{C=N} : 1558 (m)
52a	ν _{CO} : 1938 (mf), 1857 (f); ν _{C=O} : 1574 (m)	ν _{CO} : 1942 (mf), 1873 (m, h), 1868 (f); ν _{C=O} : 1607 (d)
52b	ν _{C≡N} : 2159 (m); ν _{CO} : 1939 (mf), 1859 (f)	ν _{C≡N} : 2172 (d); ν _{CO} : 1953 (mf), 1943 (f), 1883 (f), 1873 (m)
53	ν _{CO} : 1932 (mf), 1849 (f); ν _{C=O} : 1705 (md)	^c ν _{CO} : 1938 (mf), 1931 (mf), 1865 (h, m), 1853 (f); ν _{C=O} : 1706 (d)

^aCH₂Cl₂, ^bhexano, ^cNujol

Tabla 2.49. Datos de I.R. (ν) de los compuestos **51**, **52a-b** y **53**.

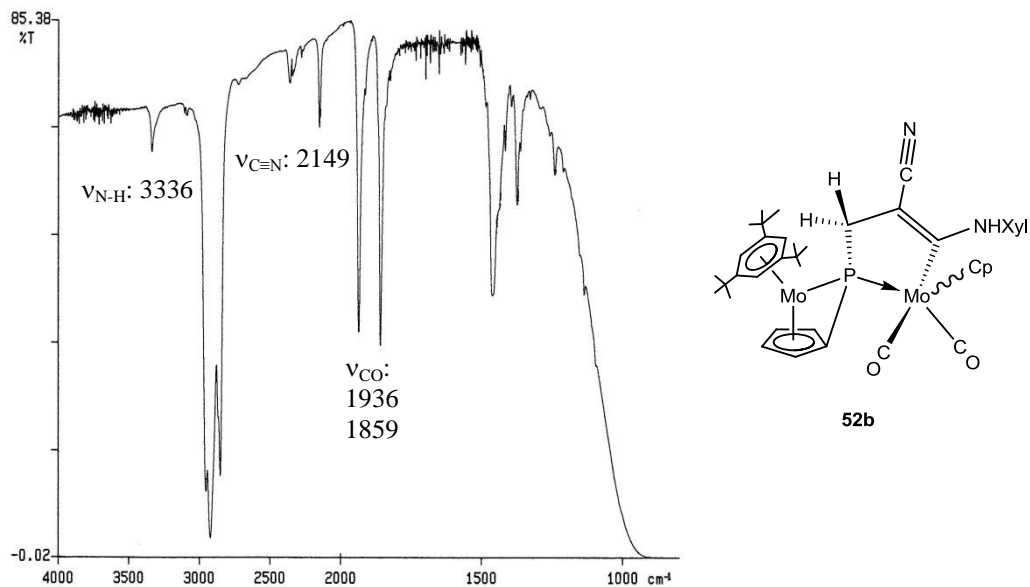


Figura 2.71. Espectro de I.R. (nujol, ventanas de CaF_2), y estructura del compuesto **52b**.

Los espectros de R.M.N. de ^{31}P de todos los derivados exhiben dos resonancias entre 65 y 90 ppm (Tabla 2.50), correspondientes a la presencia en disolución de dos isómeros *syn* y *anti* que se encuentran en equilibrio, y cuya asignación se ha realizado en base a experimentos 2D-NOESY ^1H - ^1H . La diferencia de desplazamiento químico entre los isómeros *syn/anti* es muy pequeña en todos los derivados [$\Delta\delta_{\text{P}}(\text{syn/anti}) < 2$ ppm], a excepción del sustrato **51** que muestra una diferencia notablemente mayor, siendo la resonancia a campos más altos la correspondiente al isómero *anti*. En cualquier caso, independientemente del derivado y del isómero, todas las resonancias aparecen a valores de δ_{P} análogos a los encontrados en los derivados iminoacilo **46a-c**, discutidos previamente y en los que también está presente un fosfometalaciclo de 5 eslabones.

Compuesto	^b δ _p /ppm; [J _{HF}]/Hz	^b δ _H /ppm; [J _{HF}]{J _{HH} }/Hz	^a δ _C /ppm; [J _{CP}]/Hz
51		<u>syn</u> : C _β H: 3.96 [23]{8}{4};	
	87.5 [23] (<i>syn</i>)	C _γ H ₂ : 2.19 [13]{4}, 1.72 [14]{8};	^b <u>syn</u> : C _β : 61.1; C _γ : 32.2 [6]
	70.5 [37] (<i>anti</i>)	^c <u>anti</u> : C _β H: 3.57 [37]{6};	^c <u>anti</u> : C _β : 59.8 [9], C _γ : 29.1
(<i>syn/anti</i> : 7:2) ^a		C _γ H ₂ : 1.58 [9]{14}, 1.45 {14}{6}	
(<i>syn/anti</i> : 8:1) ^b		^a <u>syn</u> : C(O)H: 8.35; NH: 6.81;	<u>syn</u> : C _α : 201.7 [8];
52a	69.6 (<i>syn</i>)	C _γ H ₂ : 3.64 [14]{15}, 3.27 [10]{15};	C(O)H: 177.5 [16];
	71.9 (<i>anti</i>)	^a <u>anti</u> : C(O)H: 8.28; NH: 6.50	C _β : 124.9 [18]; C _γ : 42.3
<i>syn</i> >>> <i>anti</i>		<u>syn</u> : NH: 5.75;	<u>syn</u> : C _α : 186.0 [11]; CN: 119.1 [23];
52b	73.2 (<i>syn</i>)	C _γ H ₂ : 3.66 [13]{15}, 2.97 [11]{15};	C _β : 77.9 [26], C _γ : 44.7
	73.1 (<i>anti</i>)	<u>anti</u> : NH: 5.57;	<u>anti</u> : C _α : 190.8 [9]; CN: 119.4 [22];
(<i>syn/anti</i> : 5/1) ^a		C _γ H ₂ : 3.33 [12]{15}, 2.72 [10]{15}	C _β : 75.6 [26]; C _γ : 44.5 [4]
53	^a 83.8 (<i>syn</i>)	^a <u>syn</u> : NH: 14.77;	^d <u>syn</u> : C _α : 218.2 [11];
	^a 83.1 (<i>anti</i>)	C _γ H ₂ : 3.40 [13]{14}, 3.02 [3]{14};	C(O)Me: 181.4 [16];
(<i>syn/anti</i> : 11:1) ^a		^a <u>anti</u> : NH: 15.00	C _β : 118.7 [14]; C _γ : 42.9

^aCD₂Cl₂, ^bC₆D₆, ^cCD₂Cl₂ a 233 K, ^dCD₂Cl₂ a 213 K

Tabla 2.50. Selección de datos espectroscópicos más significativos de los complejos **51**, **52a,b** y **53**.

Los espectros de R.M.N. de ^1H muestran las señales esperadas. Así, en el complejo **51** cabe destacar la resonancia del hidrógeno unido al carbono β que se muestra, en el isómero *syn*, como un doble doblete de dobletes, debido al acoplamiento con el fósforo y con los dos hidrógenos del grupo metileno, y en el isómero *anti* como un doble doblete. Previsiblemente la conformación del fosfaciclo en este último, favorezca un ángulo diedro ($\text{H}_\beta\text{-C-C-H}$) próximo a 90° , lo que explica que una de las constantes de acoplamiento J_{HH} sea cero, y el valor de J_{HP} de 37 Hz. De hecho, esta última constante es mucho mayor que la análoga observada en la misma resonancia del isómero *syn* ($J_{\text{HP}} = 23$ Hz), que a su vez está acorde con un ángulo diedro ($\text{H}_\beta\text{-C-C-P}$) menor. Por otro lado, los hidrógenos diastereotópicos del grupo CH_2 se muestran, como era de esperar, a campos ligeramente más altos como dobles dobletes. Los experimentos NOESY y COSY nos permiten hacer una asignación rigurosa de las señales (Figura 2.72), así como determinar la configuración R/S del centro quiral (C_β) que en ambos isómero es S.

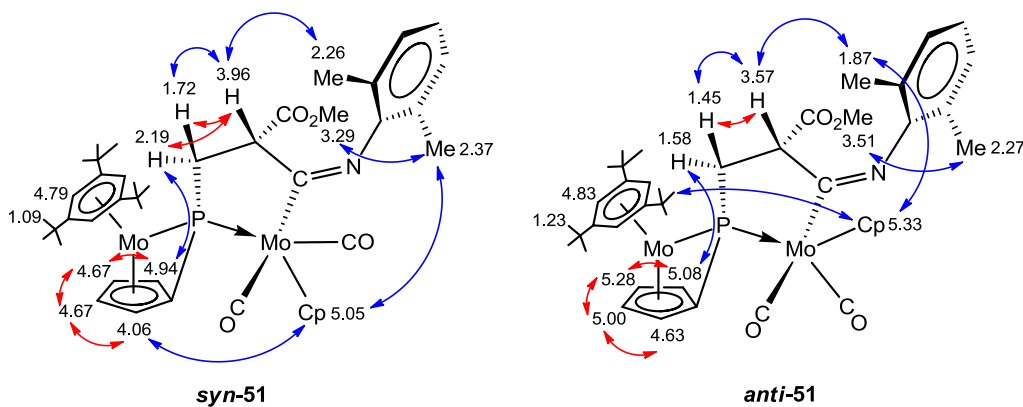


Figura 2.72. Geometrías moleculares de los isómeros *syn-51* y *anti-51* deducidas de los experimentos NOESY (azul) y COSY (rojo).

En el caso de los complejos **52a-b** y **53** cabe destacar la resonancia del grupo NH exocíclico que aparece a aproximadamente 6 ppm en los complejos de tipo **52** y a 15 ppm en el sustrato **53**. Esta diferencia se atribuye a la formación de un fuerte enlace de hidrógeno intramolecular N-H...O con el oxígeno del grupo cetónico presente en este último derivado, lo que facilita la deslocalización electrónica a través de los enlaces O-C-C-C-N. El experimento NOESY (Figura 2.73) es coherente con dicha interacción. Así, se observa un fuerte NOE entre los hidrógenos del grupo metilo de la cetona y los del grupo metileno, lo cual sitúa al átomo de oxígeno de la cetona en la disposición adecuada para facilitar la interacción con el grupo NH. Esta disposición es precisamente la contraria a la observada en el derivado **52a**, en donde el átomo de oxígeno se dispone próximo al grupo metileno, facilitando, como ya se ha discutido, una interacción H--- π entre el hidrógeno del aldehído y el anillo del sustituyente xililo (ver Figuras 2.66 y 2.68). Por otro lado, las resonancias del grupo CH₂ se muestran a campos significativamente más bajos que en el sustrato **51**. Ello podría ser una consecuencia de la presencia del doble enlace C=C endocíclico, que sitúa a dichos hidrógenos en una posición alílica. Las resonancias se muestran como dobles dobletes con constantes de acoplamiento geminales J_{HH} de \approx 15 Hz y valores de J_{HP} entre 10 y 15 Hz, a excepción del complejo **53** cuya resonancia muestra un valor anormalmente bajo para una de las J_{HP} (\sim 3 Hz). Esta circunstancia, puede estar relacionada con la presencia del ciclo de 6 miembros adicional, que modifica ligeramente los ángulos dentro del fosfometalacilo, y desplaza la resonancia del átomo de fósforo a campos ligeramente inferiores que las correspondientes de los sustratos de tipo **52**. El resto de señales son las esperadas y no merecen mayor comentario.

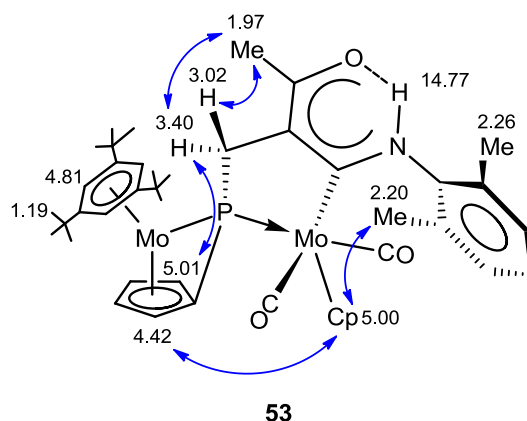


Figura 2.73. Geometría molecular del isómero *syn*-**53** deducida del experimento 2D-NOESY.

Los espectros de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran las señales esperadas. Las resonancias correspondientes a los ligandos CO aparecen con diferente acoplamiento dependiendo de su posición con respecto al átomo de fósforo. La que corresponde al ligando CO situado en disposición *cis*, aparece más desapantallada, con valores de J_{CP} entre 25 y 35 Hz, mientras que el CO en *trans* se muestra como un singlete o como un doblete con un valor bajo de J_{CP} . El carbono del fosfaciclo unido al átomo de Mo, C_{α} , exhibe un doblete en el intervalo 185-220 ppm, con una J_{CP} comprendida entre 8 y 11 Hz. Por su parte, el C_{β} en el derivado **51** se muestra próximo a 60 ppm, acorde con una hibridación sp^3 , y exhibe un valor bajo de J_{CP} [0 Hz (*syn*), 9 Hz (*anti*)]. Por el contrario, dicho carbono se muestra en torno a 120 ppm en el caso de los derivados **52a** y **53**, siendo este desplazamiento habitual para un carbono con hibridación sp^2 . En el caso del derivado **52b**, el triple enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ del sustituyente nitrilo ejerce un fuerte efecto apantallante sobre el C_{β} desplazando su señal a campos altos ($\delta_{\text{C}\beta} = 75$ ppm). Independientemente de que el isómero sea *syn* o *anti*, dicho carbono se acopla fuertemente con el átomo de fósforo, con valores de J_{CP} que oscilan entre 14 y 25 Hz. Finalmente, la resonancias del C_{γ} se muestra en la zona esperada y, o bien no muestra acoplamiento con el fósforo, o cuando se acopla lo hace con valores de J_{CP} ($\sim 5\text{Hz}$) inferiores a lo esperado para una unión directa P-C.

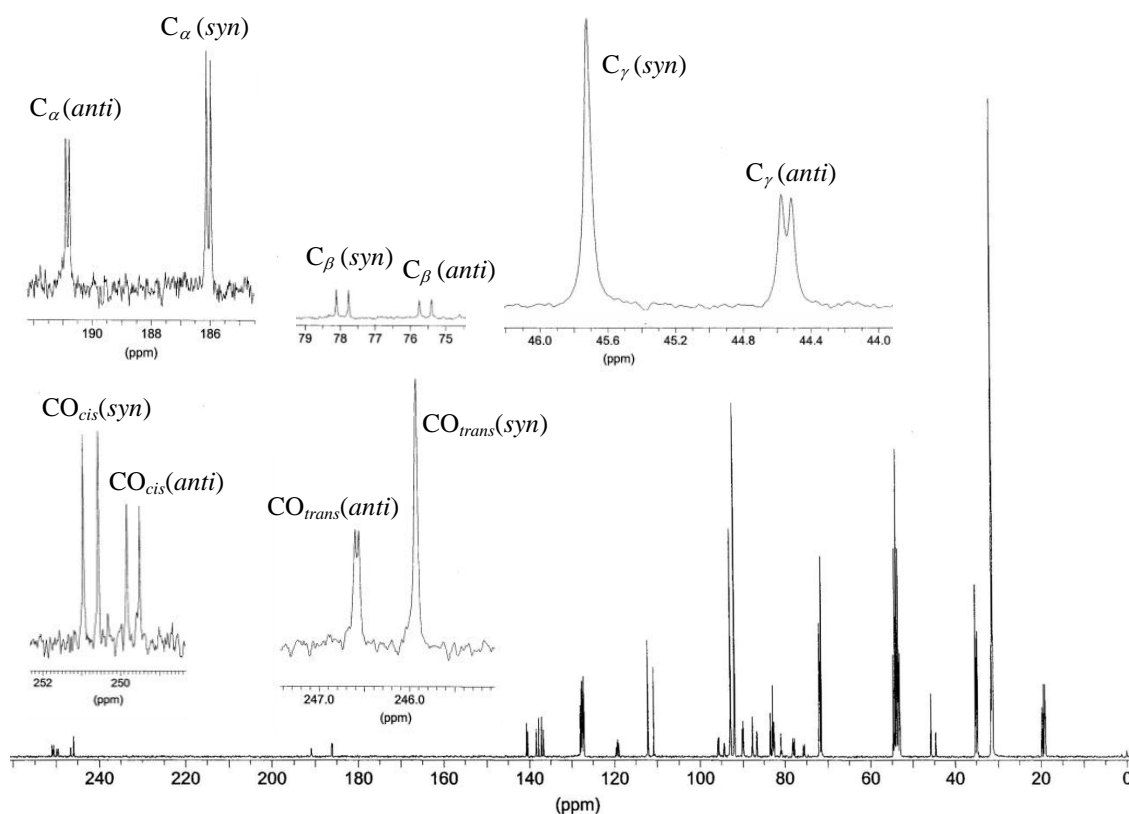
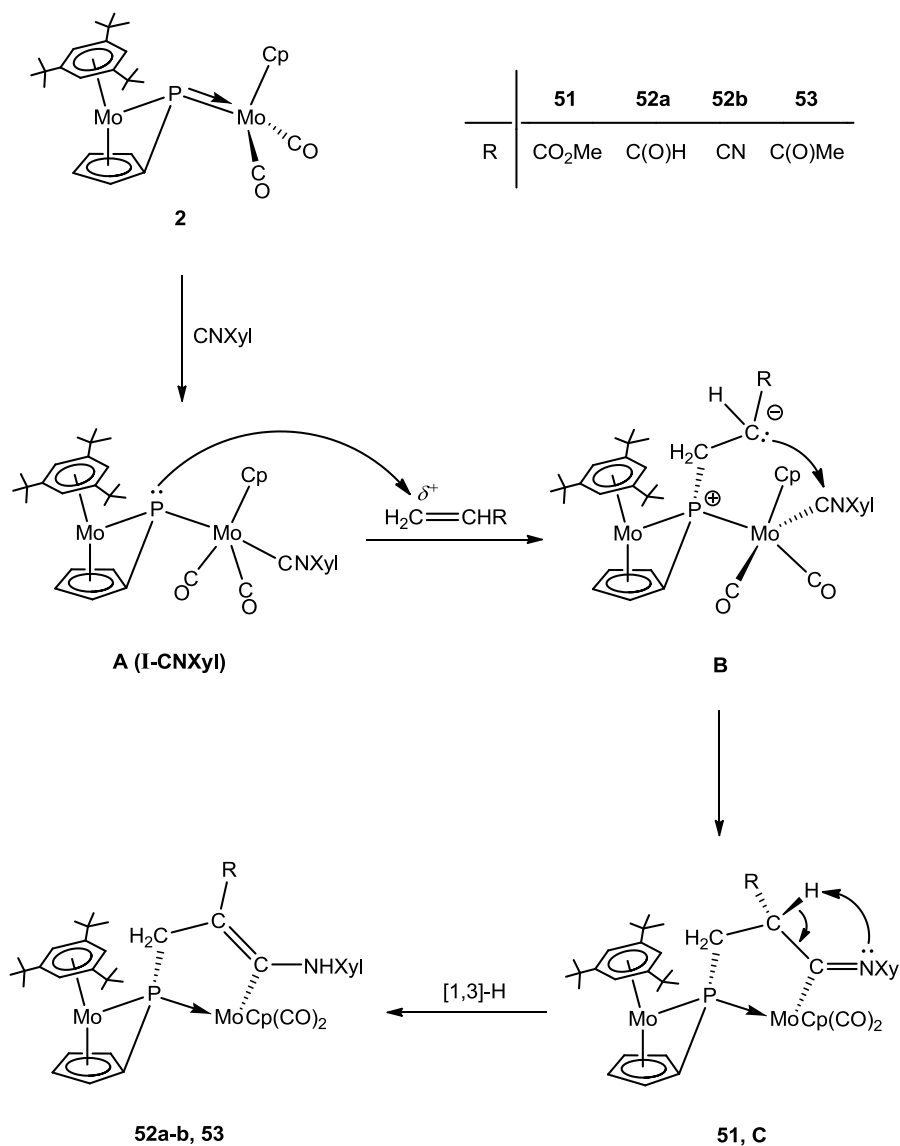


Figura 2.74. Espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **52b** en CD_2Cl_2 .

2.6.11. Mecanismo implicado en la reacción del complejo **2** con alquenos terminales.

El mecanismo que se propone (Esquema 2.46) es análogo al discutido en las reacciones del complejo **2** con alquinos. El intermedio piramidal (**A**), que previsiblemente se forma tras la adición del ligando CNXyl, atacaría al carbono terminal de la olefina, la posición más electrofílica, para generar el zwitterión de tipo **B**. Este intermedio podría cerrar el ciclo selectivamente con un ataque nucleofílico al carbono del ligando isocianuro coordinado, generando así el fosfmetalaciclo saturado **C**. Este intermedio sólo es estable en el caso de emplear acrilato de metilo, ya que con otras olefinas terminales parece producirse una rápida transposición [1,3] del hidrógeno unido al C_β , para de ese modo

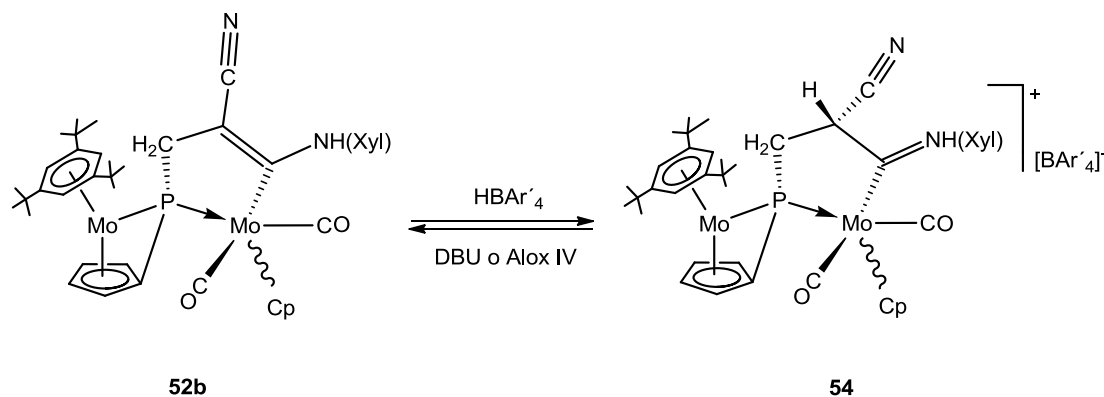
coordinarse al átomo de nitrógeno del ligando iminoacilo, en un proceso comparable a la tautomerización imina-enamina. La forma enamina, presumiblemente más estable, es la que presentan los derivados **52a**, **52b** y **53**, y es la que facilita la formación de interacciones intermoleculares N-H \cdots N, caso del derivado **52b**, e intramoleculares C(O)H \cdots π y N-H \cdots O en los derivados **52a** y **53** respectivamente.



Esquema 2.46. Mecanismo de formación de los complejos **51**, **52a-b** y **53**.

2.6.12. Reacción de protonación del compuesto **52b**.

Como se acaba de discutir, los complejos de tipo **52** presentan un grupo enil-amino, que es susceptible de experimentar ataques electrofílicos en el C_{β} . Efectivamente, la reacción de protonación del complejo **52b** con el ácido $H\text{BAr}'_4$ conduce instantáneamente al compuesto **54**, fruto de la adición del protón al carbono C_{β} . El proceso es reversible de modo que la adición de bases, como la DBU o simplemente cromatografiando el sustrato **54** en alúmina, permite regenerar la especie **52b** (Esquema 2.47). Si bien no hemos estudiado en profundidad el mecanismo por el que transcurre la reacción de desprotonación, es bastante probable que ocurra en el átomo de nitrógeno con simultánea migración [1,3] del hidrógeno unido al C_{β} hasta el átomo de nitrógeno del ligando iminoacilo.



Esquema 2.47. Reacción de protonación del compuesto **52b**.

Los datos espectroscópicos en disolución del complejo **54** son coherentes con la estructura propuesta. Así, el espectro de I.R. en la zona de tensión C-O exhibe dos bandas con una intensidad relativa adecuada para un fragmento *cis*-dicarbonílico, cuya posición, a frecuencias 48 cm^{-1} más altas que las del precursor, es una consecuencia de la naturaleza catiónica de la especie. Además, a 2196 cm^{-1} aparece la banda correspondiente a la tensión $\text{C}\equiv\text{N}$ del grupo nitrilo.

Compuesto	δ_P /ppm; [J_{HP}]/Hz	δ_H /ppm; [J_{HP}]{ J_{HH} }/Hz	δ_C /ppm; [J_{CP}]/Hz
54	<u>syn</u> : 45.8 [30]	<u>syn</u> : NH: 10.50	<u>syn</u> : C_β : 46.1 C_γ : 38.3 [7]
		$C_\beta H$: 3.85 [30]{7} $C_\gamma H_2$: 2.10 [9]{14}, 1.67 [4]{14}{7}	
	<u>anti</u> : 39.5 [31]	<u>anti</u> : NH: 9.89	<u>anti</u> : C_β : 48.6 C_γ : 34.8
		$C_\beta H$: 3.93 [31]{6} $C_\gamma H_2$: 1.90 [8]{14}, 1.57 [5]{14}{6}	

Tabla 2.51. Datos espectroscópicos más significativos del complejo **54** en CD_2Cl_2 .

Al igual que el complejo precursor, en las disoluciones del compuesto **54** están presentes dos isómeros *syn/anti*, que previsiblemente se encuentran en equilibrio, al igual que ocurre con el resto de los derivados neutros discutidos en estas últimas secciones. La geometría en ambos isómeros se ha podido establecer a partir de un experimento 2D-NOESY, realizado a una disolución del complejo **54** en CD_2Cl_2 . Así, el isómero *anti* muestra la señal más apantallada en el espectro de R.M.N. de ^{31}P , como por otro lado era de esperar. Los espectros de R.M.N. de 1H de ambos isómeros son análogos, tanto en la posición relativa de las diferentes resonancias como en la multiplicidad y valores de las constantes de acoplamiento correspondientes. Así, la resonancia del grupo NH, con respecto a la misma señal en el complejo precursor, se muestra fuertemente desapantallada. Por otro lado, el hidrógeno unido al C_β aparece como un doble doblete, como consecuencia de un fuerte acoplamiento con el átomo de fósforo, siendo la constante de acoplamiento J_{HP} de unos 30 Hz, del orden de la encontrada en los complejos **48** y **51**, y la J_{HH} vecinal de unos 7 Hz. Finalmente, las resonancias correspondientes a los hidrógenos diastereotópicos del grupo metileno, se muestran como un doble doblete y un doble doblete de dobletes. El valor de la

J_{HH} geminal es de 14 Hz, mientras que la ${}^2J_{\text{HP}}$ muestra valores entre 4 y 9 Hz. El resto de señales del espectro son las esperadas y no merecen mayor comentario.

Los experimentos de R.M.N. ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [DEPT-135] y HSQC del complejo **54** confirman la estructura de la molécula. Como resonancias más significativas destacan las correspondientes a los grupos CH y CH₂ del fosfmetalaciclo. La del primero, el C_β, refleja el cambio producido en la hibridación de dicho átomo tras la protonación ($sp^2 \rightarrow sp^3$), y aparece como un singulete a campos más altos que la correspondiente al C_β del precursor. Por otro lado, la señal debida al C_γ, no modifica de modo significativo su posición con respecto a lo observado en el espectro del precursor, pero se muestra diferente dependiendo del isómero, la resonancia del isómero *anti* como un singulete, mientras que la del isómero *syn* aparece como un doblete ($J_{\text{CP}} = 7$ Hz).

A lo largo de este capítulo, hemos discutido la singular reactividad de los complejos dinucleares **2** y **4a** frente a moléculas orgánicas insaturadas como alquinos y alquenos. Así, la especie con el ligando (μ -PH) reacciona casi instantáneamente con alquinos, mientras que el derivado **2**, con el ligando puente (μ - $\kappa^1:\kappa^1,\eta^5$ -PC₅H₄), necesita condiciones más enérgicas de reacción. Sin embargo, la reactividad del sustrato **2** frente alquinos y olefinas puede ser notablemente incrementada en presencia de moléculas sencillas de carácter dador como CO, PR₃ o CNXyl. De este modo reacciona en condiciones muy suaves y de forma instantánea con olefinas y alquinos para generar fosfmetalaciclos de 5 eslabones de diferente naturaleza, que son fruto de un acoplamiento regio y quimioselectivo entre el alquino/olefina, el ligando CO/CNXyl y el enlace múltiple Mo-P presente en el complejo precursor. Estas reacciones ponen en relieve un comportamiento químico sin precedentes de las especies dinucleares

con un ligando fosfinideno puente coordinado de modo asimétrico.¹⁶⁶ Ello, supone la apertura a un estudio más amplio, a realizar en el futuro, con otros dienófilos utilizando condiciones de reacciones multicomponente en presencia de diversos ligandos de 2 electrones.

¹⁶⁶ a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6383. b) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2011**, aceptado.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.

3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en los espectrofotómetros PERKIN-ELMER FT 1720-X, PERKIN-ELMER Spectrum 100 y PARAGON-1000 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 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a la tensión C-O de los ligandos carbonilo. Para ello, se utilizaron ventanas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm. Los espectros en estado sólido fueron registrados en emulsión de nujol, empleando como soporte dos monocristales de CaF_2 o de NaCl, y registrándose la zona comprendida entre 4000 y 600 cm^{-1} (NaCl) o 1000 cm^{-1} (CaF_2).

3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de R.M.N. fueron registrados en los espectrómetros BRUKER DPX-300, BRUKER AV-300, BRUKER AV-400 y BRUKER NAV-400 de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm de diámetro, y la señal del deuterio del disolvente para el mantenimiento y ajuste de la homogeneidad del campo magnético. Cuando los espectros de ^{31}P se realizan en disolventes no deuterados se utiliza un capilar interno con D_2O . Los valores del desplazamiento químico (δ) en los espectros de ^1H y ^{13}C se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la

señal del tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los valores positivos indican desplazamientos a frecuencias más altas o a campos más bajos. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hz. Para los registros de ^{31}P se ha tomado como referencia externa la señal del H_3PO_4 acuoso al 85% contenido en un capilar inmerso a su vez en el disolvente pertinente. El criterio de signos es el mismo que el empleado en los espectros de ^1H y ^{13}C . Todos los espectros de ^{31}P y ^{13}C se efectuaron con desacoplamiento total de protón y a temperatura ambiente salvo que se especifique lo contrario, y se expresan como $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ respectivamente.

3.1.3. 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, de nuestro grupo de investigación.

La toma de datos, reducción y corrección de absorción para los cristales de los compuestos **7a**, **7c**, **8**, **14c**, **19b**, **37**, **42**, **44a**, **48** y **52b** se realizó en los difractómetros de la Unidad de Rayos X de los Servicios Científico-Técnicos de

la Universidad de Santiago de Compostela, empleando el difractómetro Bruker Kappa-Appex-II. En el caso de los cristales de las especies **3b**, **4b**, **17b**, **20c**, **31b**, **38a** y **52a** se utilizaron los difractómetros Nonius KappaCCD y Oxford Diffraction Xcalibur Nova de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

3.1.5. Voltametría cíclica.

El estudio electroquímico del compuesto **37** fue llevado a cabo por el Dr. Alberto Ramos Alonso, de nuestro grupo de investigación, utilizando un potenciostato μ AUTOLAB Type III y una celda de tres electrodos. Se utilizó un electrodo de trabajo de platino, y para el electrodo de referencia y el auxiliar se emplearon hilos de plata y platino respectivamente. Para las medidas de potencial se utilizó como referencia interna el sistema ferroceno/ferricinio ($\text{Cp}_2\text{Fe}^{0/+}$), utilizando disoluciones del complejo **37** en CH_2Cl_2 , concentración de 10^{-3} M, y como electrolito la sal $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ en una concentración aproximada 0.1 M.

3.1.6. Cálculos teóricos.

Los cálculos teóricos realizados para los compuestos **2**, **3a**, **4a**, **4b**, **7a**, $[\text{FeMo}_2\text{Cp}(\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$ y **37**, y para los intermedios de reacción **I-CO** e **I-CNXYl** 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 Gaussian03,¹⁶⁷ en

¹⁶⁷ 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.;

donde el método híbrido B3LYP fue aplicado con los tres parámetros Becke de intercambio funcional¹⁶⁸ y la correlación funcional Lee-Yang-Parr.¹⁶⁹ Los átomos metálicos se describen mediante el potencial efectivo de “core” de Hay y Wadt en combinación con la base doble- ζ LANL2DZ.¹⁷⁰

Para el resto de elementos (P, O, C e H) se empleó la base 6-31G*.¹⁷¹ 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 3.1¹⁷² incorporado en el paquete Gaussian03, y los diagramas moleculares se realizaron con el programa Molekel.¹⁷³

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**.

¹⁶⁸ Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

¹⁶⁹ Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

¹⁷⁰ Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

¹⁷¹ 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.

¹⁷² Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.

¹⁷³ 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 bajo atmósfera de N₂ (99.995%) en matraces tipo Schlenk de 100 ml o matraces dotados con válvula de cierre tipo young de 50 ml. 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 bibliografía¹⁷⁴ 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 necesitaron tratamiento térmico se llevaron a cabo en baños de aceite 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 previamente desoxigenada (Aldrich, actividad I, 150 mesh). 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.

¹⁷⁴ Armarego, W.L.F.; Chai, C.L.L.; *"Purification of Laboratory Chemicals"*. 5ª Ed., Elsevier, Oxford **2003**.

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

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

En la Tabla siguiente se recogen las referencias bibliográficas en las que se describen los métodos preparativos de los precursores o reactivos utilizados. El resto de los reactivos fueron adquiridos de fuentes comerciales convencionales y salvo que se especifique lo contrario utilizados sin ulterior purificación.

COMPUESTO	REFERENCIA
[Mo ₂ Cp ₂ (μ-κ ¹ :κ ¹ , η ⁶ -PMes*)(CO) ₂] (1)	2b
[Mo ₂ Cp(μ-κ ¹ :κ ¹ , η ⁵ -PC ₅ H ₄)(η ⁶ -HMes*)(CO) ₂] (2)	2d
[Mo ₂ Cp ₂ (μ-P)(η ⁶ -HMes*)(CO) ₂][BAr' ₄] (3a)	2b
[Mo ₂ Cp ₂ (μ-PH)(η ⁶ -HMes*)(CO) ₂] (4a)	2f
[MMo ₂ Cp(μ-κ ¹ :κ ¹ :κ ¹ , η ⁵ -PC ₅ H ₄)(η ⁶ -HMes*)(CO) ₇] (M = Cr, Mo, W)	2h
[FeMo ₂ Cp(μ-κ ¹ :κ ¹ :κ ¹ , η ⁵ -PC ₅ H ₄)(η ⁶ -HMes*)(CO) ₆]	2h
[M(CO) ₅ (THF)] (M = Cr, Mo, W)	175
[AuCl(THT)]	176
[AuCl(PR ₃)] (R = Me, ⁱ Pr, <i>p</i> -tol)	177
[AgCl(PPh ₃)]	178
Na[BAr' ₄]	179
[H(OEt ₂) ₂][BAr' ₄]	180
Me ₂ CO ₂	181
[FeCp ₂][X] (X = BF ₄ , BAr' ₄ , PF ₆)	182

Tabla 3.1. Métodos preparativos de los precursores y reactivos utilizados.

¹⁷⁵ Strohmeier, W. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 873.

¹⁷⁶ Kaesz, H.D. *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 86.

¹⁷⁷ Braunstein, P.; Lehner, H.; Matt, D. *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 218.

¹⁷⁸ Cariati, F.; Naldini, L. *Gazz. Chim. Ital.* **1965**, 95, 201.

¹⁷⁹ Yakelis, N.A.; Bergman, R.G. *Organometallics* **2005**, 24, 3579.

¹⁸⁰ Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe Jr., A.F. *Organometallics* **1992**, 11, 3920.

¹⁸¹ Adam, W.; Bialas, J.; Hadjiarapoglou, L. *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2377.

¹⁸² a) Connelly, N.G.; Geiger, W.E. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877. b) Chávez, I.; Álvarez-Carena, A.; Molins, E.; Roig, A.; Maniukiewicz, W.; Arancibia, A.; Arancibia, V.; Brand, H.; Manríquez, J.M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 601, 126.

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

3.3.1. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{PF}_6]$ (**3b**).

A una disolución que contiene 0.060 g (0.092 mmol) del compuesto **1** en 4 ml de CH_2Cl_2 se le añaden 10 μl (0.113 mmol) de HPF_6 y se agita durante 5 minutos a temperatura ambiente, tras los cuales, se adicionan 0.5 ml de THF y la mezcla se deja agitar durante otros 10 minutos más. Transcurrido este tiempo se evaporan los disolventes y el residuo se lava con éter (3 x 5 ml) y éter de petróleo (3 x 5 ml). El compuesto se extrae con 10 ml de CH_2Cl_2 y se filtra a través de una cánula. Tras eliminar el disolvente a vacío se obtienen 0.070 g (95 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{PF}_6]$ (**3b**) como un sólido microcristalino de color marrón. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión a baja temperatura en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1985 (mf), 1924 (f).

I.R. (THF): 1974 (mf), 1914 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.98 MHz, CD_2Cl_2): δ 913.3 (s, $\mu\text{-P}$), -144.0 (sep, $J_{\text{PF}} = 711$, PF_6).

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.48 (s, 5H, Cp), 5.38 (d, $^3J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 5.18 (d, $^3J_{\text{HP}} = 3$, 5H, Cp), 1.35 (s, 27H, ^tBu).

Análisis Elemental:Calculado para $C_{30}H_{40}Mo_2F_6O_2P_2$: %C 45.02, %H 5.04.

Encontrado: %C 45.17, %H 5.16.

3.3.2. Síntesis de $[Mo_2Cp_2(\mu-PMe)(\eta^6-HMes^*)(CO)_2]$ (4b**).**

En un matraz de 100 ml se disuelven 0.060 g (0.040 mmol) del compuesto **3a** en 6 ml de THF, y la disolución se enfría hasta alcanzar $-78^\circ C$. A continuación, se adicionan 27 μl (0.040 mmol) de una disolución 1.5 M de LiMe en éter, lo que produce instantáneamente un oscurecimiento en el color de la disolución, tras lo cual, se evapora el disolvente y se lava el sólido con éter de petróleo (2 x 5 ml). El residuo se extrae con una mezcla tolueno/éter de petróleo (3:1) y se filtra a través de una cánula. Tras llevar a sequedad se obtienen 0.025 g (92 %) del compuesto $[Mo_2Cp_2(\mu-PMe)(\eta^6-HMes^*)(CO)_2]$ (**4b**) como un sólido microcristalino de color marrón oscuro. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión a $0^\circ C$ en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en THF.

Datos espectroscópicos:**I.R.** (CH_2Cl_2): 1895 (mf), 1809 (f).**I.R.** (THF): 1902 (mf), 1823 (f).**I.R.** (tolueno): 1905 (mf), 1828 (f).**I.R.** (éter): 1910 (mf), 1834 (f).**I.R.** (hexano): 1918 (mf), 1845 (f). $^{31}P\{^1H\}$ R.M.N. (162.14 MHz, THF): δ 579.0 (sa, $\mu-PMe$). $^{31}P\{^1H\}$ R.M.N. (162.14 MHz, C_6D_6): δ 569.0 (sa, $\mu-PMe$). $^{31}P\{^1H\}$ R.M.N. (161.98 MHz, CD_2Cl_2): δ 596.4 (sa, $\mu-PMe$). 1H R.M.N. (400.13 MHz, C_6D_6): δ 5.48, 4.34 (2 x s, 2 x 5H, 2 x Cp), 4.19 (s, 3H, C_6H_3), 2.93 (d, $^2J_{HP} = 12$, 3H, Me), 1.05 (s, 27H, tBu).

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.53, 4.57 (2 x s, 2 x 5H, 2 x Cp), 4.42 (s, 3H, C_6H_3), 2.76 (d, $^2J_{\text{HP}} = 13$, 3H, Me), 1.24 (s, 27H, ^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, C_6D_6): δ 244.2 (sa, CO), 112.9 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 95.1, 85.6 (2 x s, 2 x Cp), 67.3 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 47.7 (d, $J_{\text{CP}} = 25$, $\mu\text{-PMe}$), 35.1 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, CD_2Cl_2): δ 244.7 (sa, CO), 113.5 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 95.3, 85.7 (2 x s, 2 x Cp), 67.9 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 48.1 (d, $J_{\text{CP}} = 25$, $\mu\text{-PMe}$), 35.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.1 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{P}$: %C 55.53, %H 6.46.

Encontrado: %C 55.48, %H 6.42.

3.3.3. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PEt})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4c**).

Método A: En un matraz de 100 ml se disuelven 0.060 g (0.040 mmol) del compuesto **3a** en 6 ml de THF, y la disolución se enfría hasta alcanzar -78°C . A continuación, se adicionan 80 μl (0.040 mmol) de una disolución [0.5 M Benceno/Ciclohexano (90/10)] de LiEt, lo que produce instantáneamente un cambio de color en la disolución como en la formación de **4b**, tras lo cual, se evapora el disolvente y el residuo se extrae con una mezcla tolueno/éter de petróleo (3:1) y se filtra a través de una cánula. Tras llevar a sequedad la disolución, se obtienen 0.025 g (90 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PEt})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4c**) como un sólido de color marrón.

Método B: En un matraz de 100 ml se disuelven 0.060 g (0.040 mmol) del compuesto **3a** en 6 ml de THF, y la disolución se enfría hasta alcanzar -78°C . A continuación, se adicionan 40 μl (0.040 mmol) de una disolución de ZnEt_2 (1.0 M en hexano) y la mezcla se deja agitar a temperatura ambiente durante 40 minutos, tras los cuales, la disolución se lleva a sequedad y el residuo sólido se

extrae con una mezcla tolueno/éter de petróleo (3:1) y se filtra a través de una cánula. Tras eliminar los disolventes se obtienen 0.023 g (85 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PEt})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4c**) como un sólido de color marrón.

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): 1904 (mf), 1824 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, THF): δ 607.2 (sa, $\mu\text{-PEt}$).

3.3.4. Reacción del compuesto **3a** con LiBu.

En un matraz de 100 ml se disuelven 0.060 g (0.040 mmol) del compuesto **3a** en 6 ml de THF, y la disolución se enfría hasta alcanzar -78°C . A continuación, se adicionan 25 μl (0.040 mmol) de una disolución de LiBu (1.6 M en hexano). La disolución de color marrón que se genera contiene básicamente las especies $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PBu})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4d**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-P})(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{Bu})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**5d**) en una proporción aproximada (1:1) en THF. La especie **5d** evoluciona en disolución, con el tiempo, al complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})(\mu\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**6d**). Todas las especies generadas son altamente inestables lo que dificulta su purificación y ha impedido su completa caracterización.

Datos espectroscópicos:

Compuesto **4d**:

I.R. (THF): 1904 (mf), 1824 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, THF): δ 603.8 (s, $\mu\text{-PBu}$).

Compuesto **5d**:

I.R. (THF): 1920 (mf), 1857 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, THF): δ 1052.3 (s, $\mu\text{-P}$).

Compuesto **6d**:

I.R. (THF): 1890 (mf), 1811 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, THF): δ 517.6 (s, μ -PH).

^{31}P R.M.N. (121.49 MHz, THF): δ 517.6 (d, $J_{\text{HP}} = 183$, μ -PH).

^1H R.M.N. (300.13 MHz, C_6D_6): δ 12.53 (d, $J_{\text{HP}} = 183$, μ -PH).

3.3.5. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCN})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4e**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 0.060 g (0.040 mmol) del compuesto **3a** en 8 ml de una disolución THF/EtOH 15:1. A continuación, se adicionan 0.004 g (60 mmol) de KCN, y se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos. Tras llevar a sequedad la disolución, el residuo sólido se extrae con una mezcla tolueno/éter de petróleo (2:1), se filtra rápidamente a través de una cánula y se evaporan los disolventes, generándose un sólido marrón correspondiente al compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCN})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**4e**), que se manipula y caracteriza en frío debido a su rápida transformación al complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**2**).

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): 1901 (mf), 1826 (f).

I.R. (hexano): 1916 (mf), 1846 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.47 MHz, THF): δ 652.9 (s, μ -PCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.97 MHz, C_6D_6): δ 640.7 (s, μ -PCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.98 MHz, d_8 -THF, 233 K): δ 656.7 (s, μ -PCN).

^1H R.M.N. (400.13 MHz, C_6D_6): δ 5.28, 4.50 (2 x s, 2 x 5H, 2 x Cp), 4.27 (sa, 3H, C_6H_3), 1.10 (s, 27H, ^tBu).

^1H R.M.N. (400.13 MHz, d_8 -THF, 233 K): δ 5.30, 4.72 (2 x s, 2 x 5H, 2 x Cp), 4.50 (s, 3H, C_6H_3), 1.28 (s, 27H, ^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, d_8 -THF, 233 K): δ 241.3 (sa, MoCO), 128.9 (d, $J_{\text{CP}} = 74$, P-CN), 112.7 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 93.4, 85.2 (2 x s, 2 x Cp), 67.9 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 35.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.8 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

3.3.6. Reacción del compuesto 3a con Li^tBu.

En un matraz de 100 ml se disuelven 0.060 g (0.040 mmol) del compuesto **3a** en 6 ml de THF, y la disolución se enfría hasta alcanzar -78°C. La adición de 24 μ l (0.040 mmol) de una disolución de Li^tBu (1.7 M en pentano) produce un oscurecimiento instantáneo en el color de la disolución. Básicamente la especie que se genera es el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-P})(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5^t\text{Bu})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**5f**), que es muy inestable y evoluciona rápidamente a otros derivados entre los cuales se identifica el compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^t\text{Bu})(\mu\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**6f**), que no se puede aislar puro.

Datos espectroscópicos:

Compuesto 5f:

I.R. (THF): 1920 (mf), 1857 (f).

Compuesto 6f:

I.R. (THF): 1888 (mf), 1809 (f).

3.3.7. Reacción del compuesto 3a con LiPh.

En un matraz de 100 ml se disuelven 0.060 g (0.040 mmol) del compuesto **3a** en 6 ml de THF. A la disolución marrón-anaranjada que se genera enfriada a -78°C, se adicionan 21 μ l (0.040 mmol) de una disolución de LiPh (~1.9 M en dibutiléter), observándose un cambio instantáneo de color a marrón-rojizo. La disolución contiene mayoritariamente el compuesto **2**, y cantidades variables del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-P})(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ph})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**5g**), que es inestable y evoluciona a especies no identificadas.

Datos espectroscópicos:

Compuesto 5g:

I.R. (THF): 1921 (mf), 1858 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.98 MHz, THF): δ 1051.8 (s, μ -P).

3.3.8. Síntesis de $[\text{CrMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ (**7a**).

En un matraz de 100 ml se prepara una disolución de 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** en 4 ml de tolueno, se enfría a -20°C y se le adicionan 2 ml (0.080 mmol) de $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$, preparado a partir de 0.018 g (0.080 mmol) de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en 2 ml de THF. La disolución resultante se agita durante 10 minutos hasta que alcanza temperatura ambiente, tras lo cual, se evaporan los disolventes y el residuo se cromatografía. Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$ (1:3) se eluye una banda púrpura que tras llevar a sequedad origina 0.030 g (88 %) del compuesto $[\text{CrMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ (**7a**) como un sólido microcristalino de color rojo-vino. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión a baja temperatura en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en tolueno.

Datos espectroscópicos:

I.R. (hexano): 2039 (m), 1972 (d), 1949 (mf), 1942 (f), 1927 (f), 1909 (d), 1858 (m).

^{31}P R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ 181.1 (d, $J_{\text{HP}} = 221$, $\mu_3\text{-PH}$).

^{31}P R.M.N. (162.14 MHz, CH_2Cl_2): δ 187.0 (d, $J_{\text{HP}} = 221$, $\mu_3\text{-PH}$).

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 7.10 (d, $J_{\text{HP}} = 221$, 1H, $\mu_3\text{-PH}$), 4.94 (s, 5H, Cp), 4.58 (d, $^3J_{\text{HP}} = 6$, 3H, C_6H_3), 4.47 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 1.11 (s, 27H, $t\text{Bu}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (100.61 MHz, C_6D_6): δ 245.9 (d, $J_{\text{CP}} = 17$, MoCO), 237.0 (s, MoCO), 227.5 (s, CrCO), 108.2 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 93.1, 86.4 (2 x s, 2 x Cp), 74.2 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 35.4 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{CrMo}_2\text{O}_7\text{P}$: %C 49.54, %H 4.87.

Encontrado: %C 49.36, %H 4.79.

3.3.9. Síntesis de $[\text{Mo}_3\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ (**7b**).

Un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de la especie **7a**, utilizando 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** en 4 ml de tolueno y 2 ml (0.080 mmol) de la especie $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ recién preparada, conduce tras la cromatografía en condiciones análogas a la elución de una banda violeta. Tras evaporar los disolventes se generan 0.030 g (83 %) del compuesto $[\text{Mo}_3\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ (**7b**) como un sólido microcristalino de color morado.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 2053 (f), 1976 (m, h), 1945 (mf), 1904 (m), 1830 (m).

I.R. (hexano): 2053 (m), 1971 (m), 1954 (mf), 1947 (f), 1938 (f), 1916 (m), 1853 (m).

^{31}P R.M.N. (162.14 MHz, C_6D_6): δ 176.4 (d, $J_{\text{HP}} = 220$, $\mu_3\text{-PH}$).

^1H R.M.N. (400.54 MHz, C_6D_6): δ 7.36 (d, $J_{\text{HP}} = 220$, 1H, $\mu_3\text{-PH}$), 4.94 (s, 5H, Cp), 4.58 (d, $^3J_{\text{HP}} = 6$, 3H, C_6H_3), 4.45 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 1.11 (s, 27H, $t\text{Bu}$).

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{Mo}_3\text{O}_7\text{P}$: %C 47.10, %H 4.63.

Encontrado: %C 47.00, %H 4.54.

3.3.10. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ (**7c**).

Un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de la especie **7a**, utilizando 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** en 4 ml de tolueno y 2 ml (0.080 mmol) de la especie $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ recién preparada, conduce tras la cromatografía en condiciones análogas a la elución de una banda violeta. Tras evaporar los disolventes se generan 0.036 g (90 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ (**7c**) como un sólido microcristalino de color morado. Los cristales del compuesto empleados en el estudio

difractométrico se generan por difusión a baja temperatura en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en tolueno.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 2052 (f), 1963 (m, h), 1940 (mf), 1904 (m), 1832 (m).

I.R. (hexano): 2054 (m), 1969 (m), 1949 (mf), 1944 (f), 1933 (f), 1915 (m), 1853 (m).

³¹P{¹H} R.M.N. (121.49 MHz, C₆D₆): δ 135.5 (s, *J*_{PW} = 85, μ₃-PH).

³¹P R.M.N. (121.49 MHz, C₆D₆): δ 135.5 (d, *J*_{HP} = 227, μ₃-PH).

¹H R.M.N. (300.13 MHz, C₆D₆): δ 7.02 (d, *J*_{HP} = 227, 1H, μ₃-PH), 4.94 (s, 5H, Cp), 4.58 (d, ³*J*_{HP} = 6, 3H, C₆H₃), 4.45 (d, ³*J*_{HP} = 5, 5H, Cp), 1.10 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, C₆D₆): δ 244.2 (d, *J*_{CP} = 17, MoCO), 236.9 (s, MoCO), 201.9 (d, *J*_{CP} = 10, WCO), 196.7 (d, *J*_{CP} = 5, WCO), 107.6 [s, C(C₆H₃)], 92.5, 86.8 (2 x s, 2 x Cp), 74.6 [s, CH(C₆H₃)], 35.4 [s, C(CH₃)₃], 31.4 [s, C(CH₃)₃].

Análisis Elemental:

Calculado para C₃₅H₄₁Mo₂O₇PW: %C 42.88, %H 4.22.

Encontrado: %C 42.80, %H 4.15.

3.3.11. Síntesis de [FeMo₂Cp₂(μ₃-PH)(η⁶-HMes*)(CO)₆] (8).

En un matraz de 100 ml se disuelven 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** en 4 ml de una mezcla tolueno/THF (1:1) que se enfría hasta alcanzar -20°C. A continuación, se añaden 0.030 g (0.090 mmol) de [Fe₂(CO)₉], y la mezcla se agita durante unos 30 minutos dejando que alcance lentamente temperatura ambiente, obteniéndose una disolución marrón-parduzca. Tras evaporar los disolventes el residuo resultante se cromatografía. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:2) se eluye una banda marrón-anaranjada. Evaporados los disolventes se obtienen 0.024 g (75 %) del compuesto [FeMo₂Cp₂(μ₃-PH)(η⁶-

HMes*)(CO)₆] (**8**) como un sólido microcristalino de color marrón. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión a baja temperatura en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en tolueno.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 2042 (f), 1966 (mfa), 1900 (m), 1820 (m).

I.R. (hexano): 2045 (f), 1987(d), 1972 (mf), 1966 (mf), 1916 (f), 1845(m).

³¹P R.M.N. (162.14 MHz, CD₂Cl₂): δ 103.3 (d, *J*_{HP} = 220, μ₃-PH).

³¹P R.M.N. (121.47 MHz, C₆D₆): δ 100.3 (d, *J*_{HP} = 220, μ₃-PH).

¹H R.M.N. (400.54 MHz, C₆D₆): δ 5.61 (d, *J*_{HP} = 220, 1H, μ₃-PH), 4.96 (s, 5H, Cp), 4.63 (d, ³*J*_{HP} = 6, 3H, C₆H₃), 4.42 (d, ³*J*_{HP} = 5, 5H, Cp), 1.09 (s, 27H, ^tBu).

¹H R.M.N. (400.54 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.56 (d, *J*_{HP} = 220, 1H, μ₃-PH), 5.10 (s, 5H, Cp), 4.88 (d, ³*J*_{HP} = 6, 3H, C₆H₃), 4.54 (d, ³*J*_{HP} = 5, 5H, Cp), 1.31 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ 243.8 (d, *J*_{CP} = 18, MoCO), 238.8 (s, MoCO), 215.5 (ma, FeCO), 210.3 (d, *J*_{CP} = 10, FeCO), 103.8 [s, C(C₆H₃)], 91.4, 85.9 (2 x s, 2 x Cp), 79.0 [s, CH(C₆H₃)], 35.3 [s, C(CH₃)₃], 31.7 [s, C(CH₃)₃].

Análisis Elemental:

Calculado para C₃₄H₄₁FeMo₂O₆P: %C 49.54, %H 5.01.

Encontrado: %C 49.36, %H 5.02.

3.3.12. Síntesis de [CrMoCp(μ-PH₂)(CO)₇] (9a**).**

A) Reacción de **7a con H₂O:** En un matraz dotado de llave tipo young que contiene 0.017 g (0.020 mmol) del compuesto **7a** disuelto en 5 ml de CH₂Cl₂, se añaden (50 μl, 2.78 mmol) de agua desoxigenada y, a temperatura ambiente, se agita la disolución resultante durante 8 horas. Tras llevar a sequedad, se extrae el residuo sólido con éter de petróleo y se filtra a través de una cánula. Evaporado el disolvente se obtienen 0.008 g (90 %) del compuesto

[CrMoCp(μ -PH₂)(CO)₇] (**9a**) como un sólido marrón. En la fracción insoluble en éter de petróleo se identifica la especie [Mo(OH)Cp(η^6 -HMes*)] (**11**), que es muy inestable y evoluciona cuando se intenta su purificación.

B) Reacción de 7a con [H(OEt₂)₂][BAr'₄]: En un matraz de 100 ml que contiene 0.017 g (0.020 mmol) del compuesto **7a** disuelto en 5 ml de CH₂Cl₂ y enfriado a 0°C, se añaden 0.020 g (0.020 mmol) de [H(OEt₂)₂][BAr'₄], observándose un cambio instantáneo de color morado a marrón-anaranjado, tras lo cual, se evaporan los disolventes, se extrae el compuesto con éter de petróleo y se filtra a través de una cánula. Tras llevar a sequedad se obtienen 0.008 g (90 %) del compuesto [CrMoCp(μ -PH₂)(CO)₇] (**9a**) como un sólido marrón. En la fracción insoluble en éter de petróleo se identifica la especie catiónica [MoCp(η^6 -HMes*)][BAr'₄] (**13**), que es muy inestable y evoluciona cuando se intenta su purificación.

Datos espectroscópicos:

Compuesto 9a:

I.R. (hexano): 2064 (m), 1996 (d), 1986 (m), 1972 (mf), 1955 (f), 1923 (m), 1902 (d).

³¹P{¹H} **R.M.N.** (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 61.2 (s, μ -PH₂).

³¹P **R.M.N.** (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 61.2 (dd, $J_{HP} = 377$, $J_{HP} = 350$, μ -PH₂).

³¹P{¹H} **R.M.N.** (121.48 MHz, C₆D₆): δ 56.4 (s, μ -PH₂).

³¹P **R.M.N.** (121.48 MHz, C₆D₆): δ 56.4 (dd, $J_{HP} = 379$, $J_{HP} = 349$, μ -PH₂).

¹H **R.M.N.** (300.09 MHz, C₆D₆): δ 5.12 (dd, $J_{HP} = 349$, $^2J_{HH} = 7$, 1H, μ -PH₂), 4.85 (dd, $J_{HP} = 379$, $^2J_{HH} = 7$, 1H, μ -PH₂), 4.53 (s, 5H, Cp).

Análisis Elemental:

Calculado para C₁₂H₇CrMoO₇P: %C 32.60, %H 1.60.

Encontrado: %C 32.50, %H 1.53.

Compuesto 11:

$^1\text{H R.M.N.}$ (300.13 MHz, C_6D_6): δ 4.72 (s, 5H, Cp), 4.69 (s, 3H, C_6H_3), 1.21 (s, 27H, ^tBu). La señal del ligando OH no ha podido ser identificada en el espectro.

Compuesto 13:

$^1\text{H R.M.N.}$ (300.13 MHz, C_6D_6): δ 8.37 [sa, 8H, $o\text{-H}(\text{Ar}')$], 7.67 [sa, 4H, $p\text{-H}(\text{Ar}')$], 4.91 (s, 5H, Cp), 4.88 (s, 3H, C_6H_3), 1.35 (s, 27H, ^tBu).

$^1\text{H R.M.N.}$ (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 [sa, 8H, $o\text{-H}(\text{Ar}')$], 7.76 [sa, 4H, $p\text{-H}(\text{Ar}')$], 5.43 (s, 5H, Cp), 5.41 (s, 3H, C_6H_3), 1.30 (s, 27H, ^tBu).

3.3.13. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_7]$ (9b**).**

A) Reacción de 7b con H_2O : Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la reacción de la especie **7a**, a partir de 0.018 g (0.020 mmol) del compuesto **7b** se obtienen 0.009 g (93 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_7]$ (**9b**) como un sólido marrón. En la fracción insoluble en éter de petróleo se identifica la especie $[\text{Mo}(\text{OH})\text{Cp}(\eta^6\text{-HMes}^*)]$ (**11**).

B) Reacción de 7b con $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}'_4]$: Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la reacción de la especie **7a**, a partir de 0.018 g (0.020 mmol) del compuesto **7b** y 0.020 g (0.020 mmol) de $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}'_4]$, se obtienen 0.009 g (93 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_7]$ (**9b**) como un sólido marrón. En la fracción insoluble en éter de petróleo se identifica la especie catiónica $[\text{MoCp}(\eta^6\text{-HMes}^*)][\text{BAr}'_4]$ (**13**).

Datos espectroscópicos:

I.R. (hexano): 2077 (m), 2008 (m), 1990 (f), 1960 (mf), 1948 (f), 1940 (m), 1898 (m).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (121.48 MHz, C_6D_6): δ 35.8 (s, $\mu\text{-PH}_2$).

^{31}P **R.M.N.** (121.48 MHz, C_6D_6): δ 35.8 (dd, $J_{\text{HP}} = 379$, $J_{\text{HP}} = 349$, $\mu\text{-PH}_2$).

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 5.32 (dd, $J_{\text{HP}} = 349$, $^2J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\mu\text{-PH}_2$), 4.97 (dd, $J_{\text{HP}} = 379$, $^2J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\mu\text{-PH}_2$), 4.57 (s, 5H, Cp).

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Mo}_2\text{O}_7\text{P}$: %C 29.65, %H 1.45.

Encontrado: %C 29.47, %H 1.41.

3.3.14. Síntesis de $[\text{MoWCp}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_7]$ (**9c**).

A) Reacción de 7c con H_2O : Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la reacción de la especie **7a**, a partir de 0.020 g (0.020 mmol) del compuesto **7c** se obtienen 0.011 g (95 %) del compuesto $[\text{MoWCp}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_7]$ (**9c**) como un sólido marrón. En la fracción insoluble en éter de petróleo se identifica la especie $[\text{Mo}(\text{OH})\text{Cp}(\eta^6\text{-HMes}^*)]$ (**11**).

B) Reacción de 7c con $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}'_4]$: Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la especie **7a**, a partir de 0.020 g (0.020 mmol) del compuesto **7c** y 0.020 g (0.020 mmol) de $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}'_4]$, se obtienen 0.011 g (95 %) del compuesto $[\text{MoWCp}(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_7]$ (**9c**) como un sólido marrón. En la fracción insoluble en éter de petróleo se identifica la especie catiónica $[\text{MoCp}(\eta^6\text{-HMes}^*)][\text{BAr}'_4]$ (**13**).

Datos espectroscópicos:

I.R. (hexano): 2077 (m), 2001 (m), 1983 (f), 1969 (mf), 1954 (f), 1941 (m), 1898 (m).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ 14.0 (s, $J_{\text{PW}} = 138$, $\mu\text{-PH}_2$).

^{31}P R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ 14.0 (dd, $J_{\text{HP}} = 390$, $J_{\text{HP}} = 358$, $\mu\text{-PH}_2$).

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 5.36 (dd, $J_{\text{HP}} = 358$, $^2J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\mu\text{-PH}_2$), 4.97 (dd, $J_{\text{HP}} = 390$, $^2J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\mu\text{-PH}_2$), 4.57 (s, 5H, Cp).

Análisis Elemental:Calculado para C₁₂H₇MoO₇PW: %C 25.11, %H 1.23.

Encontrado: %C 24.99, %H 1.17.

3.3.15. Síntesis de [FeMoCp(μ -PH₂)(CO)₆] (10).

A) Reacción de 8 con H₂O: Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la reacción de la especie **7a**, a partir de 0.016 g (0.020 mmol) del compuesto **8** y un tiempo de reacción de 5 horas, se obtienen 0.008 g (96%) del compuesto [FeMoCp(μ -PH₂)(CO)₆] (**10**) como un sólido marrón. En la fracción insoluble en éter de petróleo se identifica la especie [Mo(OH)Cp(η^6 -HMes*)] (**11**).

B) Reacción de 8 con [H(OEt₂)₂][BAr'₄]: Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la especie **7a**, a partir 0.016 g (0.020 mmol) del compuestos **8** y 0.020 g (0.020 mmol) de [H(OEt₂)₂][BAr'₄], se obtienen 0.008 g (96 %) del compuesto [FeMoCp(μ -PH₂)(CO)₆] (**10**) como un sólido marrón. En la fracción insoluble en éter de petróleo se identifica la especie catiónica [MoCp(η^6 -HMes*)][BAr'₄] (**13**).

Datos espectroscópicos:**I.R.** (CH₂Cl₂): 2075 (f), 1999 (mfa), 1935 (m), 1862 (m).**I.R.** (hexano): 2076 (f), 2022 (m), 2000 (f, h), 1996 (mf), 1950 (f), 1888 (f).**³¹P{¹H} R.M.N.** (162.14 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.6 (s, μ -PH₂).**³¹P R.M.N.** (162.14 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.6 (t, J_{HP} = 360, μ -PH₂).**³¹P{¹H} R.M.N.** (121.48 MHz, C₆D₆): δ 2.2 (s, μ -PH₂).**³¹P R.M.N.** (121.48 MHz, C₆D₆): δ 2.2 (t, J_{HP} = 360, μ -PH₂).**¹H R.M.N.** (300.09 MHz, C₆D₆): δ 4.56 (s, 5H, Cp), 3.98 (d, J_{HP} = 360, 2H, μ -PH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (75.45 MHz, C_6D_6): δ 238.1 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, 2MoCO), 210.3 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, FeCO), 90.8 (s, Cp).

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{FeMoO}_6\text{P}$: %C 31.61, %H 1.69.

Encontrado: %C 31.53, %H 1.71.

3.3.16. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-PHMe})(\text{CO})_7]$ (**12b**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 0.027 g (0.040 mmol) del compuesto **4b** en 4 ml de tolueno y se añaden 2 ml (0.080 mmol) de $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})]$. Se agita la mezcla durante 30 minutos, tras lo cual, se evaporan los disolventes y el residuo se cromatografía a -20°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$ (1:4) se eluye una banda morada que tras evaporar los disolventes origina 0.017 g (85%) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-PHMe})(\text{CO})_7]$ (**12b**) como un sólido microcristalino de color marrón. En las disoluciones de esta especie en C_6D_6 se identifica una mezcla de isómeros *anti/syn* en una proporción relativa (3:1).

Datos espectroscópicos:

I.R. (hexano): 2073 (m), 1998 (d), 1986 (f), 1960 (mf), 1958 (f), 1942 (m), 1890 (m).

Isómero *anti* (mayoritario):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.98 MHz, C_6D_6): δ 109.9 (s, $\mu\text{-PHMe}$).

^{31}P R.M.N. (161.98 MHz, C_6D_6): δ 109.9 (dq, $J_{\text{HP}} = 340$, $^2J_{\text{HP}} = 11$, $\mu\text{-PHMe}$).

^1H R.M.N. (400.13 MHz, C_6D_6): δ 6.47 (dq, $J_{\text{HP}} = 340$, $^3J_{\text{HH}} = 5$, 1H, PH), 4.62 (s, 5H, Cp), 1.81 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 11$, $^3J_{\text{HH}} = 5$, 3H, Me).

Isómero *syn* (minoritario):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.98 MHz, C_6D_6): δ 123.6 (s, $\mu\text{-PHMe}$).

^1H R.M.N. (400.13 MHz, C_6D_6): δ 4.66 (s, 5H, Cp). El resto de señales no se pueden asignar sin error, debido a su multiplicidad y pequeña intensidad.

Análisis Elemental:Calculado para C₁₃H₉Mo₂O₇P: %C 31.22, %H 1.81.

Encontrado: %C 31.10, %H 1.72.

3.3.17. Síntesis de [MoWCp(μ -PHMe)(CO)₇] (12c).

Mediante un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de **12b**, la reacción de 0.027 g (0.040 mmol) de la especie **4b** con aproximadamente 2 ml (0.080 mmol) de [W(CO)₅(THF)], se aíslan 0.019 g (81 %) del compuesto [MoWCp(μ -PHMe)(CO)₇] (**12c**) como un sólido microcristalino de color marrón. En las disoluciones de esta especie en C₆D₆ se identifica una mezcla de isómeros *anti/syn* en una proporción relativa (3:1).

Datos espectroscópicos:

I.R. (hexano): 2073 (m), 1992 (d), 1979 (f), 1966 (mf), 1953 (f), 1940 (m), 1890 (m).

Isómero *anti* (mayoritario):

³¹P{¹H} R.M.N. (121.49 MHz, tol): δ 85.3 (s, $J_{PW} = 132$, μ -PHMe).

³¹P R.M.N. (121.49 MHz, tol): δ 85.3 (dq, $J_{HP} = 346$, $^2J_{HP} = 11$, μ -PHMe).

³¹P{¹H} R.M.N. (161.98 MHz, C₆D₆): δ 84.9 (s, $J_{PW} = 132$, μ -PHMe).

³¹P R.M.N. (161.98 MHz, C₆D₆): δ 84.9 (dq, $J_{HP} = 346$, $^2J_{HP} = 11$, μ -PHMe).

¹H R.M.N. (400.13 MHz, C₆D₆): δ 6.52 (dq, $J_{HP} = 346$, $^3J_{HH} = 6$, 1H, PH), 4.61 (s, 5H, Cp), 1.89 (dd, $^2J_{HP} = 11$, $^3J_{HH} = 6$, 3H, Me).

Isómero *syn* (minoritario):

³¹P{¹H} R.M.N. (121.49 MHz, tol): δ 98.1 (s, μ -PHMe).

³¹P R.M.N. (121.49 MHz, tol): δ 98.1 (dq, $J_{HP} = 383$, $^2J_{HP} = 11$, μ -PHMe).

³¹P{¹H} R.M.N. (161.98 MHz, C₆D₆): δ 97.8 (s, μ -PHMe).

³¹P R.M.N. (161.98 MHz, C₆D₆): δ 97.8 (dq, $J_{HP} = 383$, $^2J_{HP} = 11$, μ -PHMe).

^1H R.M.N. (400.13 MHz, C_6D_6): δ 4.66 (s, 5H, Cp), 1.62 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 11$, $^3J_{\text{HH}} = 6$, 3H, Me). La resonancia correspondiente al PH no se distingue con nitidez en el espectro.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{MoO}_7\text{PW}$: %C 26.56, %H 1.54.

Encontrado: %C 26.42, %H 1.45.

3.3.18. Síntesis de $[\text{CrMo}_2(\text{H})\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7][\text{BAr}'_4]$ (14a).

En un matraz de 100 ml que contiene 0.040 g (0.047 mmol) del compuesto $[\text{CrMo}_2\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ disuelto en 5 ml de CH_2Cl_2 a 0°C , se añaden 0.047 g (0.047 mmol) de $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}'_4]$, observándose instantáneamente que la disolución adquiere un color marrón-anaranjado, tras lo cual, la disolución se lleva a sequedad y el residuo se lava con éter de petróleo (3 x 5 ml), para a continuación extraerlo con CH_2Cl_2 y filtrarlo a través de una cánula. Tras evaporar el disolvente, se obtienen 0.076 g (95 %) del compuesto $[\text{CrMo}_2(\text{H})\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7][\text{BAr}'_4]$ (14a) como un sólido microcristalino de color marrón.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 2059 (f), 1985 (m, h), 1972 (mf), 1952 (m), 1926 (d), 1890 (d).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.98 MHz, CD_2Cl_2): δ 313.9 [s, $\mu_3\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^{31}P R.M.N. (161.98 MHz, CD_2Cl_2): δ 313.9 [d, $J_{\text{HP}} = 20$, $\mu_3\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 [sa, 8H, *o*-H(Ar')], 7.56 [s, 4H, *p*-H(Ar')], 6.43 (s, 3H, C_6H_3), 5.82 (m, 2H, C_5H_4), 5.61, 4.77 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 5.41 (s, 5H, Cp), 1.26 (s, 27H, ^tBu), -6.50 (d, $J_{\text{HP}} = 20$, 1H, Mo-H).

Análisis Elemental:Calculado para $C_{67}H_{52}BCrF_{24}Mo_2O_7P$: %C 47.04, %H 3.06.

Encontrado: %C 47.19, %H 3.11.

3.3.19. Síntesis de $[Mo_3(H)Cp\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5-P(C_5H_4)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_7][BAr'_4]$ (14b**).**

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del compuesto **14a**, y utilizando 0.042 g (0.047 mmol) del compuesto $[Mo_3Cp\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5-P(C_5H_4)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_7]$ y 0.047 g (0.047 mmol) de $[H(OEt_2)_2][BAr'_4]$, se aíslan 0.078 g (95 %) del compuesto $[Mo_3(H)Cp(\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5-PC_5H_4)(\eta^6-HMes^*)(CO)_7][BAr'_4]$ (**14b**) como un sólido microcristalino de color marrón.

Datos espectroscópicos:**I.R.** (CH_2Cl_2): 2074 (f), 1994 (m, h), 1977 (mf), 1960 (m), 1940 (d), 1885 (d). **$^{31}P\{^1H\}$ R.M.N.** (161.97 MHz, CD_2Cl_2): δ 291.8 [s, $\mu_3-P(C_5H_4)$]. **^{31}P R.M.N.** (161.97 MHz, CD_2Cl_2): δ 291.8 [d, $J_{HP} = 20$, $\mu_3-P(C_5H_4)$]. **1H R.M.N.** (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 [sa, 8H, *o*-H(Ar \prime)], 7.56 [s, 4H, *p*-H(Ar \prime)], 6.45 (s, 3H, C_6H_3), 5.89, 5.83, 5.51, 4.75 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 5.37 (s, 5H, Cp), 1.28 (s, 27H, t Bu), -6.60 (d, $J_{HP} = 20$, 1H, Mo-H).Análisis Elemental:Calculado para $C_{67}H_{52}BF_{24}Mo_3O_7P$: %C 45.86, %H 2.99.

Encontrado: %C 45.77, %H 2.94.

3.3.20. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{W}(\text{H})\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7][\text{BAr}'_4]$ (**14c**).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del compuesto **14a**, y utilizando en este caso 0.046 g (0.047 mmol) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{WCp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ y 0.047 g (0.047 mmol) de $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}'_4]$, se aíslan 0.084 g (97 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{W}(\text{H})\text{Cp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7][\text{BAr}'_4]$ (**14c**) como un sólido microcristalino de color marrón. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se obtienen por difusión a baja temperatura en éter dietílico y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 2073 (f), 1989 (m, h), 1972 (mf), 1955 (m), 1939 (d), 1884 (d).

I.R. (Nujol): 2076 (f), 1997 (f), 1988 (m, h), 1963 (f), 1949 (mf), 1938 (f), 1889 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 264.3 [s, $J_{\text{PW}} = 132$, $\mu_3\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^{31}P R.M.N. (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 264.3 [d, $J_{\text{HP}} = 19$, $J_{\text{PW}} = 132$, $\mu_3\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (300.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 [sa, 8H, *o*-H(Ar $\hat{\text{C}}$)], 7.56 [s, 4H, *p*-H(Ar $\hat{\text{C}}$)], 6.45 (s, 3H, C_6H_3), 5.95, 5.80, 5.48, 4.73 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 5.36 (s, 5H, Cp), 1.26 (s, 27H, tBu), -6.65 (d, $J_{\text{HP}} = 19$, 1H, Mo-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (75.47 MHz, CD_2Cl_2): δ 241.3 (d, $J_{\text{CP}} = 21$, MoCO), 229.2 (s, MoCO), 195.0 (d, $J_{\text{CP}} = 16$, WCO), 162.2 [q, $J_{\text{CB}} = 50$, $\text{C}^1(\text{Ar}\hat{\text{C}})$], 135.2 [s, $\text{C}^{2,6}(\text{Ar}\hat{\text{C}})$], 129.3 [q, $J_{\text{CF}} = 32$, $\text{C}^{3,5}(\text{Ar}\hat{\text{C}})$], 125.0 (q, $J_{\text{CF}} = 272$, CF_3), 117.9 [s, $\text{C}^4(\text{Ar}\hat{\text{C}})$], 128.0 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 97.6 [d, $J_{\text{CP}} = 37$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 95.7 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 95.6 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 93.4 (s, Cp), 93.2 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 91.3 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 90.0 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 36.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)$], 31.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)$].

Análisis Elemental:Calculado para $C_{67}H_{52}BF_{24}Mo_2O_7PW$: %C 43.67, %H 2.84.

Encontrado: %C 43.72, %H 2.91.

3.3.21. Síntesis de $[FeMo_2(H)Cp\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5-P(C_5H_4)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_6][BAr^4]$ (15).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del compuesto **14a**, pero utilizando en este caso 0.039 g (0.047 mmol) del compuesto $[FeMo_2Cp\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5-P(C_5H_4)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_6]$ y 0.047 g (0.047 mmol) de $[H(OEt_2)_2][BAr^4]$, se obtienen 0.075 g (94 %) del compuesto $[FeMo_2(H)Cp\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1,\eta^5-P(C_5H_4)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_6][BAr^4]$ (**15**) como un sólido de color marrón-morado.

Datos espectroscópicos:**I.R.** (CH_2Cl_2): 2075 (f), 2004 (mf), 1942 (m), 1875 (m).**I.R.** (Nujol): 2076 (mf), 2030 (f), 1999 (mf), 1990 (mf), 1937 (f), 1867 (f). **$^{31}P\{^1H\}$ R.M.N.** (161.97 MHz, CD_2Cl_2): δ 268.4 [sa, $\mu_3-P(C_5H_4)$]. **^{31}P R.M.N.** (161.97 MHz, CD_2Cl_2): δ 268.4 [d, $J_{HP} = 21$, $\mu_3-P(C_5H_4)$]. **1H R.M.N.** (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 [sa, 8H, *o*-H(Ar \prime)], 7.56 [s, 4H, *p*-H(Ar \prime)], 6.24 (sa, 3H, C_6H_3), 5.84, 5.66 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 5.36 (s, 6H, Cp + C_5H_4), 5.26 (m, 1H, C_5H_4), 1.25 (s, 27H, tBu), -6.91 (d, $J_{HP} = 21$, 1H, Mo-H). **$^{13}C\{^1H\}$ R.M.N.** (100.61 MHz, CD_2Cl_2): δ 210.1 (sa, FeCO), 162.2 [q, $J_{CB} = 50$, $C^1(Ar^{\prime})$], 135.2 [s, $C^{2,6}(Ar^{\prime})$], 129.3 [q, $J_{CF} = 32$, $C^{3,5}(Ar^{\prime})$], 125.0 (q, $J_{CF} = 272$, CF_3), 117.9 [s, $C^4(Ar^{\prime})$], 127.0 [s, $C(C_6H_3)$], 96.0-94.0 [m, 2 x CH(C_5H_4)], 92.2 (sa, Cp), 91.8 [m, CH(C_5H_4)], 90.1 [s, CH(C_6H_3)], 88.9 [sa, CH(C_5H_4)], 36.0 [s, C(CH_3)], 31.3 [s, C(CH_3)]. Las resonancias correspondientes al carbono $C^1(C_5H_4)$ y a los ligandos carbonilo del fragmento $MoCp(CO)_2$ no se distinguen con nitidez en el espectro.

Análisis Elemental:Calculado para $C_{66}H_{52}BFeF_{24}Mo_2O_6P$: %C 47.00, %H 3.11.

Encontrado: %C 47.18, %H 3.20.

3.3.22. Síntesis de $[AuMo_2ClCp_2(\mu_3-PH)(\eta^6-HMes^*)(CO)_2]$ (16).

En un matraz de 100 ml se disuelven 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** en 4 ml de CH_2Cl_2 , y la disolución se enfría a $-60^\circ C$. A continuación, se añaden 0.013g (0.040 mmol) de $[AuCl(THT)]$, observándose un cambio instantáneo de color del rojo-púrpura al violeta intenso. La disolución se lleva a sequedad, el residuo sólido se lava con éter de petróleo (2 x 5 ml), se extrae con CH_2Cl_2 y se filtra a través de una cánula. Tras evaporar el disolvente se obtienen 0.031 g (88 %) del compuesto $[AuMo_2ClCp_2(\mu_3-PH)(\eta^6-HMes^*)(CO)_2]$ (**16**) como un sólido microcristalino de color violeta.

Datos espectroscópicos:**I.R.** (CH_2Cl_2): 1924 (mf), 1847 (f). **$^{31}P\{^1H\}$ R.M.N.** (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 357.7 (s, μ_3-PH). **^{31}P R.M.N.** (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 357.7 (d, $J_{HP} = 238$, μ_3-PH). **1H R.M.N.** (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 9.06 (d, $J_{HP} = 238$, 1H, μ_3-PH), 5.50 (sa, 5H, Cp), 5.00 (d, $^3J_{HP} = 6$, 3H, C_6H_3), 4.98 (d, $J_{HP} = 4$, 5H, Cp), 1.27 (s, 27H, tBu).Análisis Elemental:Calculado para $C_{30}H_{41}AuClMo_2O_2P$: %C 40.54, %H 4.65.

Encontrado: %C 40.70, %H 4.75.

3.3.23. Síntesis de $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**17a**).

Se prepara una disolución de $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{THT})][\text{BAr}'_4]$, agitando 0.038 g (0.043 mmol) de $\text{Na}[\text{BAr}'_4]$, 0.013 g (0.043 mmol) de $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$ y 1 gota de THT en 4 ml de CH_2Cl_2 durante 10 minutos. La disolución resultante se filtra mediante una cánula sobre una disolución que contiene 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** en 5 ml de CH_2Cl_2 a -60°C . La reacción es instantánea observándose un cambio de color de la disolución de rojo-púrpura a azul intenso. Tras llevar a sequedad, el sólido se cromatografía a -20°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$ (5:1) se eluye una fracción azul que, tras llevar a sequedad, origina 0.067 g (93 %) del compuesto $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**17a**) como un sólido microcristalino de color azul.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1927 (mf), 1854 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 416.6 (d, $J_{\text{PP}} = 68$, $\mu_3\text{-PH}$), 30.7 (d, $J_{\text{PP}} = 68$, PMe_3).

^{31}P R.M.N. (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 416.6 (dd, $J_{\text{HP}} = 234$, $J_{\text{PP}} = 68$, $\mu_3\text{-PH}$), 30.7 (d, $J_{\text{PP}} = 68$, PMe_3).

^1H R.M.N. (300.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 10.15 (dd, $J_{\text{HP}} = 234$, $J_{\text{HP}} = 3$, 1H, $\mu_3\text{-PH}$), 7.72 [ma, 8H, *o*-H(Ar $\hat{\text{C}}$)], 7.56 [sa, 4H, *p*-H(Ar $\hat{\text{C}}$)], 5.57 (s, 5H, Cp), 5.12 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 3H, C_6H_3), 5.05 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 1.50 (d, $^2J_{\text{HP}} = 10$, 9H, Me), 1.25 (s, 27H, ^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (75.47 MHz, CD_2Cl_2): 242.4 (d, $J_{\text{CP}} = 27$, MoCO), 239.1 (s, MoCO), 161.9 [q, $J_{\text{CB}} = 50$, $\text{C}^1(\text{Ar}\hat{\text{C}})$], 135.0 [s, $\text{C}^{2,6}(\text{Ar}\hat{\text{C}})$], 129.0 [q, $J_{\text{CF}} = 32$, $\text{C}^{3,5}(\text{Ar}\hat{\text{C}})$], 124.7 (q, $J_{\text{CF}} = 272$, CF_3), 117.6 [s, $\text{C}^4(\text{Ar}\hat{\text{C}})$], 112.3 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 93.1, 86.3 (2 x s, 2 x Cp), 83.0 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 35.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)$], 31.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)$], 15.5 (d, $J_{\text{CP}} = 32$, PMe_3).

Análisis Elemental:Calculado para $C_{65}H_{62}AuBF_{24}Mo_2O_2P_2$: %C 43.55, %H 3.49.

Encontrado: %C 43.41, %H 3.39.

3.3.24. Síntesis de $[AuMo_2Cp_2(\mu_3-PH)(\eta^6-HMes^*)(CO)_2(P^iPr_3)][BAR^4]$ (17b).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para **17a**, utilizando en este caso 0.043 mmol de $[Au(P^iPr_3)(THT)][BAR^4]$ y 0.026 g (0.040 mmol) del precursor **4a**, se aíslan 0.068 g (90 %) del compuesto $[AuMo_2Cp_2(\mu_3-PH)(\eta^6-HMes^*)(CO)_2(P^iPr_3)][BAR^4]$ (**17b**) como un sólido microcristalino de color azul. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se obtienen por difusión lenta a baja temperatura en Et_2O y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:**I.R.** (CH_2Cl_2): 1928 (mf), 1855 (f). **$^{31}P\{^1H\}$ R.M.N.** (161.97 MHz, CD_2Cl_2): δ 422.7 (d, $J_{PP} = 60$, μ_3-PH), 92.2 (d, $J_{PP} = 60$, P^iPr_3). **^{31}P R.M.N.** (161.97 MHz, CD_2Cl_2): δ 422.7 (dd, $J_{HP} = 232$, $J_{PP} = 60$, μ_3-PH), 92.2 (d, $J_{PP} = 60$, P^iPr_3). **1H R.M.N.** (300.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 10.34 (d, $J_{HP} = 232$, 1H, μ_3-PH), 7.72 [ma, 8H, *o*-H(Ar \wedge)], 7.56 [sa, 4H, *p*-H(Ar \wedge)], 5.54 (s, 5H, Cp), 5.08 (da, $^3J_{HP} = 4$, 8H, Cp + C_6H_3), 2.47-2.35 (m, 3H, P^iPr_3), 1.29-1.25 (m, 18H, Me), 1.24 (s, 27H, tBu).Análisis Elemental:Calculado para $C_{71}H_{74}AuBF_{24}Mo_2O_2P_2$: %C 45.43, %H 3.97.

Encontrado: %C 45.48, %H 4.01.

3.3.25. Síntesis de $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}][\text{BAr}'_4]$ (**17c**).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para **17a**, utilizando en este caso 0.043 mmol de $[\text{Au}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}(\text{THT})][\text{BAr}'_4]$ y 0.026 g (0.040 mmol) del precursor **4a**, se aíslan 0.075 g (93 %) del compuesto $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}][\text{BAr}'_4]$ (**17c**) como un sólido microcristalino de color azul.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1929 (mf), 1856 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 425.0 (d, $J_{\text{PP}} = 65$, $\mu_3\text{-PH}$), 60.4 [d, $J_{\text{PP}} = 65$, $\text{P}(p\text{-tol})_3$].

^{31}P **R.M.N.** (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 425.0 (dd, $J_{\text{HP}} = 233$, $J_{\text{PP}} = 65$, $\mu_3\text{-PH}$), 60.4 [d, $J_{\text{PP}} = 65$, $\text{P}(p\text{-tol})_3$].

^1H **R.M.N.** (300.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 10.47 (d, $J_{\text{HP}} = 233$, 1H, $\mu_3\text{-PH}$), 7.73 [ma, 8H, $o\text{-H}(\text{Ar}')$], 7.56 [sa, 4H, $p\text{-H}(\text{Ar}')$], 7.40-7.18 (m, 3 x 4H, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 5.55 (s, 5H, Cp), 5.08 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 3H, C_6H_3), 5.01 (da, $^3J_{\text{HP}} = 3$, 5H, Cp), 2.41 (s, 9H, $p\text{-tol-Me}$), 1.17 (s, 27H, ^tBu).

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{83}\text{H}_{74}\text{AuBF}_{24}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{P}_2$: %C 49.33, %H 3.69.

Encontrado: %C 49.19, %H 3.60.

3.3.26. Síntesis de $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PMe})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**18**).

Se prepara una disolución de $[\text{Au}(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\text{THT})][\text{BAr}'_4]$, agitando 0.038 g (0.043 mmol) de $\text{Na}[\text{BAr}'_4]$, 0.017 g (0.043 mmol) de $[\text{AuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]$ y 1 gota de THT en 4 ml de CH_2Cl_2 durante 10 minutos. La disolución resultante se filtra

mediante una cánula sobre una disolución que contiene 0.027 g (0.040 mmol) del compuesto **4b** en 5 ml de CH₂Cl₂ a -60°C. La reacción es instantánea, observándose un cambio de color de la disolución de marrón a verde. El disolvente se evapora y el sólido se lava con éter de petróleo (2 x 5 ml), para posteriormente extraerlo con CH₂Cl₂ y filtrarlo a través de una cánula. Tras evaporar el disolvente a vacío se identifica por espectroscopia de I.R. y ³¹P{¹H} el compuesto [AuMo₂Cp₂(μ₃-PMe)(η⁶-HMes*)(CO)₂(PⁱPr₃)] [BAr'₄] (**18**), que evoluciona con la manipulación a una mezcla de especies no identificadas.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1939 (mf), 1863 (f).

I.R. (THF): 1937 (mf), 1863 (f).

³¹P{¹H} R.M.N. (161.97 MHz, CD₂Cl₂): δ 450.5 (d, J_{PP} = 71, μ₃-PMe), 88.5 (d, J_{PP} = 71, PⁱPr₃).

3.3.27. Síntesis de [Ag{Mo₂Cp₂(μ₃-PH)(η⁶-HMes*)(CO)₂}]₂[BAr'₄] (19a**).**

Se prepara una disolución de [Ag(PPh₃)(THT)][BAr'₄], agitando 0.037 g (0.042 mmol) de Na[BAr'₄], 0.019 g (0.042 mmol) de [AgCl(PPh₃)] y 1 gota de THT en 4 ml de CH₂Cl₂ durante 10 minutos. La disolución resultante se filtra mediante una cánula sobre una disolución que contiene 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** en 5 ml de CH₂Cl₂ a -60°C. La reacción es instantánea adquiriendo la disolución un color azul-violeta. Se deja que la mezcla alcance temperatura ambiente y a continuación se agita durante 20 minutos, observándose un cambio de color del azul al verde. Tras llevar a sequedad, el sólido se lava con éter de petróleo (3 x 5 ml) y a continuación se extrae el compuesto con una mezcla CH₂Cl₂/tolueno (1:2) y se filtra a través de una cánula. Tras llevar a sequedad se identifica en disolución de CD₂Cl₂ la especie [Ag{Mo₂Cp₂(μ₃-PH)(η⁶-

HMes*)(CO)₂]₂][BAr'₄] (**19a**) que es muy inestable y sensible a la manipulación, evolucionando a una mezcla compleja.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1912 (mf), 1840 (f).

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 474.4 (d, $J_{109\text{AgP}} \approx J_{107\text{AgP}} = 100$, μ_3 -PH).

³¹P R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 474.4 (dd, $J_{\text{HP}} = 211$, $J_{109\text{AgP}} \approx J_{107\text{AgP}} = 100$, μ_3 -PH).

3.3.28. Síntesis de [Au{Mo₂Cp₂(μ_3 -PH)(η^6 -HMes*)(CO)₂]₂][BAr'₄] (**19b**).

Se prepara una disolución de [Au(THT)₂][BAr'₄], agitando 0.020 g (0.023 mmol) de Na[BAr'₄], 0.007 g (0.023 mmol) de [AuCl(THT)] y 1 gota de THT en 4 ml de CH₂Cl₂ durante 10 minutos. La disolución resultante se filtra mediante una cánula sobre una disolución que contiene 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** en 5 ml de CH₂Cl₂ a -60°C. La reacción es instantánea observándose un cambio de color de la disolución de rojo-púrpura a verde. Tras llevar a sequedad, el sólido se cromatografía a -15°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:4) se eluye una fracción verde que tras evaporar los disolventes origina 0.040 g (85 %) del compuesto [Au{Mo₂Cp₂(μ_3 -PH)(η^6 -HMes*)(CO)₂]₂][BAr'₄] (**19b**) como un sólido microcristalino de color verde. En las disoluciones de esta especie en CD₂Cl₂ se identifica por R.M.N. de ³¹P una mezcla de 4 isómeros. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión lenta a baja temperatura en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en Et₂O.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1937 (m, h), 1916 (mf), 1849 (f).

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 433.8 (s, μ₃-PH), 427.6 (s, μ₃-PH), 423.6 (s, μ₃-PH), 417.4 (s, μ₃-PH).

³¹P R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 433.8 (d, J_{HP} = 268, μ₃-PH), 427.6 (d, J_{HP} = 225, μ₃-PH), 423.6 (d, J_{HP} = 224, μ₃-PH), 417.4 (d, J_{HP} = 238, μ₃-PH).

¹H R.M.N. (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 10.78-9.42 (m, 2H, μ₃-PH), 7.72 [ma, 8H, *o*-H(Ar^ˆ)], 7.56 [sa, 4H, *p*-H(Ar^ˆ)], 5.47 (sa, 10H, Cp), 5.04 (sa, 10H, Cp), 4.97 (sa, 6H, C₆H₃), 1.24 (s, 54H, ^tBu).

Análisis Elemental:

Calculado para C₉₂H₉₄AuBF₂₄Mo₄O₄P₂: %C 46.56, %H 3.99.

Encontrado: %C 46.67, %H 4.11.

3.3.29. Síntesis de [Mo₂Cp₂{μ-κ²:κ¹-OPH}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (20a).

En un matraz de 100 ml que contiene 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** disuelto en 4 ml de THF y enfriado a -40°C, se adiciona 1 ml (2.5 eq.) de Me₂CO₂ (disolución ~ 0.1 M en acetona) y la mezcla se deja agitando hasta que alcanza temperatura ambiente. Después de llevar a sequedad, el residuo se extrae con una mezcla tolueno/éter de petróleo (2:1) y se filtra a través de una cánula. Tras evaporar los disolventes se realiza la caracterización en disolución mediante espectroscopia de I.R., ³¹P{¹H} R.M.N. y ¹H R.M.N., identificándose como único producto de reacción el derivado [Mo₂Cp₂{μ-κ²:κ¹-OPH}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**20a**). Su elevada sensibilidad al aire impide una manipulación posterior de la especie ya que evoluciona a mezclas complejas.

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): 1913 (mf), 1818 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.97 MHz, C_6D_6): δ 38.6 (s, OPH).

^{31}P R.M.N. (161.97 MHz, C_6D_6): δ 38.6 (d, $J_{\text{HP}} = 252$, OPH).

^1H R.M.N. (400.13 MHz, C_6D_6): δ 6.33 (d, $J_{\text{HP}} = 252$, 1H, OPH), 5.21 (s, 5H, Cp), 4.70 (d, $^3J_{\text{HP}} = 7$, 3H, C_6H_3), 4.54 (d, $^3J_{\text{HP}} = 6$, 5H, Cp), 1.16 (s, 27H, ^tBu).

3.3.30. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-SPH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (20b).

A una disolución en THF que contiene aproximadamente 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** a -40°C , se le adicionan, lentamente, 2 ml (0.040 mmol) de una disolución 0.02 M de azufre en THF y se agita hasta que alcanza temperatura ambiente, generándose una disolución de color marrón-anaranjado que se lleva a sequedad. El residuo sólido se extrae con una mezcla tolueno/éter de petróleo (1:10) y se filtra a través de una cánula. Una purificación posterior puede llevarse a cabo por cromatografía. Con una mezcla CH_2Cl_2 /éter de petróleo (1:8) se eluye una franja anaranjada que tras evaporar los disolventes genera 0.026 g (94 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-SPH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**20b**) como un sólido microcristalino de color marrón claro. Esta especie es soluble en todos los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1915 (mf), 1823 (f).

I.R. (THF): 1919 (mf), 1830 (f).

I.R. (hexano): 1934 (mf), 1844 (mf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, THF): δ -33.8 (s, SPH).

^{31}P R.M.N. (162.14 MHz, THF): δ -33.8 (d, $J_{\text{HP}} = 271$, SPH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.97 MHz, C_6D_6): δ -32.4 (s, SPH).

^{31}P R.M.N. (161.97 MHz, C_6D_6): δ -32.4 (d, $J_{\text{HP}} = 269$, SPH).

^1H R.M.N. (400.54 MHz, C_6D_6): δ 5.06 (s, 5H, Cp), 4.59 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8$, 3H, C_6H_3), 4.57 (d, $J_{\text{HP}} = 269$, 1H, PHS), 4.34 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 1.15 (s, 27H, ^tBu).

Análisis Elemental:Calculado para C₃₀H₄₁Mo₂O₂PS: %C 52.33, %H 6.00, %S 4.66.

Encontrado: %C 52.23, %H 5.92, %S 4.53.

3.3.31. Síntesis de [Mo₂Cp₂{μ-κ²:κ¹-SePH}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (20c).

En un matraz de 100 ml que contiene 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** disuelto en 4 ml de THF y enfriado a -40°C, se adicionan 6 mg (0.076 mmol) de Se, tras lo cual se agita la mezcla dejando que alcance temperatura ambiente; la disolución adquiere un color marrón-anaranjado y se lleva a sequedad. El residuo sólido se extrae con una mezcla tolueno/éter de petróleo (1:10), se filtra a través de una cánula y se purifica posteriormente por cromatografía. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:8) se eluye una franja anaranjada que tras evaporar los disolventes origina 0.028 g (95 %) del compuesto [Mo₂Cp₂{μ-κ²:κ¹-SePH}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**20c**) como un sólido microcristalino de color marrón claro. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión lenta a baja temperatura en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en tolueno.

Datos espectroscópicos:**I.R.** (CH₂Cl₂): 1916 (mf), 1825 (f).**I.R.** (THF): 1920 (mf), 1832 (f).**³¹P{¹H} R.M.N.** (161.98 MHz, THF): δ -25.4 (s, $J_{77\text{SeP}} = 392$, SePH).**³¹P R.M.N.** (161.98 MHz, THF): δ -25.4 (d, $J_{\text{HP}} = 261$, SePH).**³¹P{¹H} R.M.** (162.14 MHz, C₆D₆): δ -24.7 (s, $J_{77\text{SeP}} = 391$, SePH).**³¹P R.M.N.** (162.14 MHz, C₆D₆): δ -24.7 (d, $J_{\text{HP}} = 263$, SePH).**¹H R.M.N.** (400.54 MHz, C₆D₆): δ 5.03 (s, 5H, Cp), 4.75 (d, $J_{\text{HP}} = 263$, 1H, PHSe), 4.62 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8$, 3H, C₆H₃), 4.35 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 1.15 (s, 27H, ^tBu).

Análisis Elemental:Calculado para C₃₀H₄₁Mo₂O₂PSe: %C 48.99, %H 5.62.

Encontrado: %C 48.85, %H 5.49.

3.3.32. Síntesis de [Mo₂Cp₂{μ-κ²:κ¹-TePH}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (20d).

El complejo **20d** se puede sintetizar siguiendo una metodología análoga a la descrita para **20c**. En este caso se utilizan 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** y 20 mg (0.156 mmol) de Te. La franja amarilla que se genera en la columna de cromatografía origina, tras eliminar los disolventes, 0.030 g (95 %) del compuesto [Mo₂Cp₂{μ-κ²:κ¹-TePH}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**20d**) como un sólido de color ocre. Esta especie es soluble en todos los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:**I.R.** (THF): 1919 (mf), 1835 (f).³¹P{¹H} **R.M.N.** (162.14 MHz, C₆D₆): δ -38.3 (s, J_{125TeP} = 740, TePH).³¹P **R.M.N.** (162.14 MHz, C₆D₆): δ -38.3 (d, J_{HP} = 256, TePH).¹H **R.M.N.** (400.54 MHz, C₆D₆): 5.17 (d, J_{HP} = 256, 1H, TePH), 4.98 (s, 5H, Cp), 4.68 (d, ³J_{HP} = 8, 3H, C₆H₃), 4.35 (d, ³J_{HP} = 5, 5H, Cp), 1.14 (s, 27H, ^tBu).Análisis Elemental:Calculado para C₃₀H₄₁Mo₂O₂PTe: %C 45.95, %H 5.27.

Encontrado: %C 45.78, %H 5.11.

3.3.33. Síntesis de [Mo₂Cp₂{μ-κ²:κ¹-SPMe}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (21b).

A una disolución en THF que contiene aproximadamente 0.027 g (0.040 mmol) del compuesto **4b** se le adicionan 2 ml (0.040 mmol) de una disolución

0.02 M de azufre en THF. La mezcla se agita durante aproximadamente 1 hora, tras lo cual la disolución adquiere un color marrón-anaranjado y se lleva a sequedad. El residuo sólido se extrae con una mezcla tolueno/éter de petróleo (1:5) y se filtra a través de una cánula. Tras evaporar los disolventes se realiza la caracterización de la especie mayoritaria $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{-SPMe}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**21b**) mediante espectroscopia de I.R. y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N., ya que el complejo es inestable y evoluciona a otras especies que no se han podido caracterizar. En las disoluciones de esta especie en THF se identifica una mezcla de isómeros *anti/syn* en una proporción relativa (2:1).

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): 1916 (mf), 1826 (f).

Isómero *syn* (minoritario):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, THF): δ 3.2 (sa, SPMe).

Isómero *anti* (mayoritario):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, THF): δ -9.7 (sa, SPMe).

3.3.34. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{-SePMe}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (21c**).**

A una disolución en THF que contiene aproximadamente 0.027 g (0.040 mmol) del compuesto **4b**, se le añaden 0.006 g (0.076 mmol) de Se. La mezcla se agita durante aproximadamente 2 horas y se lleva a sequedad. El residuo sólido se extrae con una mezcla tolueno/éter de petróleo (1:5) y se filtra a través de una cánula. Dada la inestabilidad de la especie generada $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{-SePMe}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**21c**) su caracterización estructural se realiza mediante espectroscopia de I.R. y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N., ya que análogamente a lo que sucede con el derivado **21b**, evoluciona a otras especies que no hemos podido caracterizar. En las disoluciones de esta especie en THF se identifica una mezcla de isómeros *anti/syn* en una proporción relativa (2:1).

Datos espectroscópicos:**I.R.** (THF): 1916 (mf), 1827 (f).Isómero *syn* (minoritario):³¹**P**{¹**H**} **R.M.N.** (162.14 MHz, THF): δ 12.3 (sa, SePMe).Isómero *anti* (mayoritario):³¹**P**{¹**H**} **R.M.N.** (162.14 MHz, THF): δ 2.6 (sa, SePMe).**3.3.35. Síntesis de [Mo₂WCp₂(μ_3 - κ^2 : κ^1 : κ^1 -SPH)(η^6 -HMes*)(CO)₇] (22).**

A una disolución en tolueno que contiene 0.028 g (0.040 mmol) del compuesto **20b**, se añaden 2 ml (0.080 mmol) de una disolución de [W(CO)₅(THF)], preparada a partir de 0.028 g (0.080 mmol) de [W(CO)₆] en 2 ml de THF. La mezcla se agita durante 20 minutos, tras los cuales, los disolventes se evaporan y el residuo sólido se disuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:3) y se cromatografía. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:6) se eluye una banda marrón que tras eliminar los disolventes origina 0.029 g (71 %) del compuesto [Mo₂WCp₂{ μ_3 - κ^2 : κ^1 : κ^1 -SPH}(η^6 -HMes*)(CO)₇] (**22**) como un sólido microcristalino de color marrón.

Datos espectroscópicos:**I.R.** (CH₂Cl₂): 2065 (m), 2005 (md), 1973 (m), 1940 (hf), 1926 (mf), 1885 (m), 1848 (m).**I.R.** (hexano): 2065 (d), 1983 (md), 1971 (d), 1960 (m), 1926 (mf), 1907 (f), 1860 (m).³¹**P**{¹**H**} **R.M.N.** (121.48 MHz, C₆D₆): δ -11.1 (s, PHS).³¹**P** **R.M.N.** (121.48 MHz, C₆D₆): δ -11.1 (d, $J_{\text{HP}} = 267$, PHS).³¹**P**{¹**H**} **R.M.N.** (121.49 MHz, CD₂Cl₂): δ -10.8 (s, PHS).³¹**P** **R.M.N.** (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ -10.8 (d, $J_{\text{HP}} = 265$, PHS).

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 5.18 (sa, 5H, Cp), 4.49 (da, $J_{\text{HP}} = 8$, 3H, C_6H_3), 4.17 (da, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 1.06 (s, 27H, ^tBu). La señal del PH queda enmascarada por el resto de señales del espectro.

^1H R.M.N. (300.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.38 (sa, 5H, Cp), 4.83 (sa, 3H, C_6H_3), 4.68 (d, $J_{\text{HP}} = 265$, 1H, PHS), 4.44 (sa, 5H, Cp), 1.35 (s, 27H, ^tBu).

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{Mo}_2\text{O}_7\text{PSW}$: %C 41.52, %H 4.08, %S 3.17.

Encontrado: %C 41.45, %H 4.00, %S 2.98.

3.3.36. Síntesis de $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SPH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$ (**23**).

En un matraz de 100 ml de disuelven 0.028 g (0.040 mmol) del compuesto **20b** en 6 ml de una mezcla tolueno/éter (1:1), y a continuación se añaden 0.032 g (0.090 mmol) de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$. La mezcla se agita durante 1h y 30 minutos, tras los cuales, la disolución se lleva a sequedad, el residuo sólido se extrae con tolueno y se filtra a través de una cánula. La disolución contiene mayoritariamente la especie $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2\{\mu_3\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SPH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$ (**23**), que es muy sensible al aire y evoluciona a una mezcla de productos no identificados, lo que ha impedido su completa caracterización.

Datos espectroscópicos:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, tol): δ -7.2 (s, PHS).

^{31}P R.M.N. (121.48 MHz, tol): δ -7.2 (d, $J_{\text{HP}} = 282$, PHS).

3.3.37. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-S(Me)PH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**24b**).

A una disolución que contiene 0.028 g (0.040 mmol) del compuesto **20b** disuelto en 3 ml de CH_2Cl_2 se añaden, a -40°C , 0.4 ml (0.040 mmol) de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ (disolución 0.1 M en CH_2Cl_2). La mezcla se agita durante 15 minutos dejando que alcance temperatura ambiente para a continuación adicionarle 5 ml de éter de petróleo, con lo que precipita el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-S(Me)PH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**24b**) como un sólido marrón. La disolución sobrenadante se decanta y el sólido se lava con éter de petróleo (2 x 5 ml), y se extrae con CH_2Cl_2 para a continuación filtrarlo a través de una cánula. Tras secar el sólido a vacío se obtienen 0.030 g (89 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-S(Me)PH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**24b**) como un sólido marrón. En las disoluciones de esta especie se identifica una mezcla de isómeros *syn/anti* en una proporción relativa (2:3) en CD_2Cl_2 a 273 K. La sensibilidad del compuesto al aire ha impedido obtener datos satisfactorios de análisis elemental (C, H).

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1970 (mf), 1892 (f).

I.R. (THF): 1965 (mf), 1888 (f).

Isómero *anti*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2 , 233K): δ 33.1 (s, PHSMe).

^{31}P R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2 , 233K): δ 33.1 (d, $J_{\text{HP}} = 274$, PHSMe).

^1H R.M.N. (400.54 MHz, CD_2Cl_2 , 233K): 5.56 (s, 5H, Cp), 5.22 (d, $J_{\text{HP}} = 274$, 1H, PHSMe), 4.97 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8$, 3H, C_6H_3), 4.51 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 2.32 (sa, 3H, Me), 1.35 (s, 27H, ^tBu).

Isómero *syn*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2 , 233K): δ 86.1 (s, PHSMe).

^{31}P R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2 , 233K): δ 86.1 (d, $J_{\text{HP}} = 299$, PHSMe).

^1H R.M.N. (400.54 MHz, CD_2Cl_2 , 233K): 5.72 (s, 5H, Cp), 5.64 (d, $J_{\text{HP}} = 299$, 1H, PHSeMe), 5.13 (d, $^3J_{\text{HP}} = 7$, 3H, C_6H_3), 4.32 (d, $^3J_{\text{HP}} = 7$, 5H, Cp), 2.35 (sa, 3H, Me), 1.35 (sa, 27H, ^tBu).

3.3.38. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-Se(Me)PH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**24c**).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de la especie **24b**, y utilizando 0.029 g (0.040 mmol) del complejo **20c** y 0.4 ml (0.040 mmol) de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ (disolución 0.1 M en CH_2Cl_2) se aíslan 0.033 g (92 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-Se(Me)PH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**24c**) como un sólido marrón. En las disoluciones de esta especie se identifica una mezcla de isómeros *syn/anti* en una proporción relativa (1:2) en CD_2Cl_2 a 273 K. La sensibilidad del compuesto al aire ha impedido obtener datos satisfactorios de análisis elemental (C, H).

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1968 (mf), 1890 (f).

Isómero *anti*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ 65.1 (s, PHSeMe).

^{31}P R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ 65.1 (d, $J_{\text{HP}} = 263$, PHSeMe).

^1H R.M.N. (400.54 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ 5.62 (d, $J_{\text{HP}} = 263$, 1H, PHSeMe), 5.51 (s, 5H, Cp), 5.01 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8$, 3H, C_6H_3), 4.52 (d, $^3J_{\text{HP}} = 6$, 5H, Cp), 2.17 (sa, 3H, Me), 1.35 (sa, 27H, ^tBu).

Isómero *syn*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ 114.8 (s, PHSeMe).

^{31}P R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ 114.8 (d, $J_{\text{HP}} = 289$, PHSeMe).

^1H R.M.N. (400.54 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ 6.11 (d, $J_{\text{HP}} = 289$, 1H, PHSeMe), 5.70 (s, 5H, Cp), 5.17 (d, $^3J_{\text{HP}} = 7$, 3H, C_6H_3), 4.33 (d, $^3J_{\text{HP}} = 7$, 5H, Cp), 2.19 (sa, 3H, Me), 1.35 (sa, 27H, ^tBu).

3.3.39. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-Te(Me)PH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**24d**).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de la especie **24b**, y utilizando 0.031 g (0.040 mmol) del compuesto **20d** y 0.4 ml (0.040 mmol) de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ (disolución 0.1 M en CH_2Cl_2) se aíslan 0.034 g (91 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-Te(Me)PH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**24d**) como un sólido marrón. En las disoluciones de esta especie se identifica una mezcla de isómeros *syn/anti* en una proporción relativa (2:5) en CD_2Cl_2 a 273 K. La sensibilidad del compuesto al aire ha impedido obtener datos satisfactorios de análisis elemental (C, H).

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1963 (mf), 1889 (f).

Isómero *anti*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ 60.5 (s, PHTeMe).

^{31}P R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ 60.5 (d, $J_{\text{HP}} = 251$, PHTeMe).

^1H R.M.N. (400.54 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ 5.77 (d, $J_{\text{HP}} = 250$, 1H, PHTeMe), 5.42 (s, 5H, Cp), 5.04 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8$, 3H, C_6H_3), 4.49 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 1.85 (s, 3H, Me), 1.35 (s, 27H, ^tBu).

Isómero *syn*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ 99.1 (s, PHTeMe).

^{31}P R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ 99.1 (d, $J_{\text{HP}} = 278$, PHTeMe).

^1H R.M.N. (400.54 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ 6.21 (d, $J_{\text{HP}} = 280$, 1H, PHSeMe), 5.67 (s, 5H, Cp), 5.18 (d, $^3J_{\text{HP}} = 7$, 3H, C_6H_3), 4.29 (d, $^3J_{\text{HP}} = 7$, 5H, Cp), 1.85 (s, 3H, Me), 1.35 (s, 27H, ^tBu).

3.3.40. Síntesis de $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SPH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{THT})][\text{BAr}'_4]$ (**25a**).

Se prepara una disolución de $[\text{Au}(\text{THT})_2][\text{BAr}'_4]$, agitando 0.035 g (0.040 mmol) de $\text{Na}[\text{BAr}'_4]$, 0.012 g (0.040 mmol) de $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ y 1 gota de THT en 4 ml de CH_2Cl_2 durante 10 minutos. La disolución resultante se filtra mediante una cánula sobre una disolución que contiene 0.028 g (0.040 mmol) del compuesto **20b** en 4 ml de CH_2Cl_2 a -60°C . La reacción es instantánea observándose un cambio de color de la disolución de marrón-anaranjado a verde. Tras llevar a sequedad, el sólido se lava con éter de petróleo (4 x 5 ml) y se extrae con CH_2Cl_2 para a continuación filtrarlo a través de una cánula. Tras llevar a sequedad, se obtienen 0.053 g (72 %) del compuesto $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SPH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{THT})][\text{BAr}'_4]$ (**25a**) como un sólido microcristalino verde. La sensibilidad de la especie al aire ha impedido obtener resultados satisfactorios de análisis elemental (C, H).

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1952 (mf), 1867 (f).

^1H R.M.N. (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 [s, 8H, *o*-H(Ar \prime)], 7.56 [s, 4H, *p*-H(Ar \prime)], 5.90-5.20 (a, 5H, Cp), 4.97 (s, 3H, C_6H_3), 4.77 (s, 5H, Cp), 2.78, 1.99 (2 x m, 2 x 4H, THT), 1.26 (s, 27H, ^tBu). La resonancia correspondiente al PH no ha podido ser identificada en los espectros.

3.3.41. Síntesis de $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2\{\mu_3\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SPH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**25b**).

A una disolución que contiene aproximadamente 0.028 g (0.040 mmol) de la especie **20b**, disuelta en 4 ml de CH_2Cl_2 , se adiciona a través de una cánula una disolución en 2 ml de CH_2Cl_2 de $[\text{Au}(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\text{THT})][\text{BAr}'_4]$ (~0.040 mmol), preparada de forma análoga a como se describe en el apartado **3.3.23**. pero

empleando en este caso $[\text{AuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]$. Tras agitar la disolución resultante durante 10 minutos se evapora el disolvente, el residuo se lava con éter de petróleo (2 x 5 ml), se extrae con CH_2Cl_2 y se filtra a través de una cánula. Tras evaporar el disolvente, la especie $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2\{\mu_3\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SPH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)][\text{BAr}_4^-]$ (**25b**), se caracteriza en disolución por espectroscopia de I.R., $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. y ^1H R.M.N., ya que lentamente evoluciona a una mezcla de productos no identificados.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1951 (mf), 1866 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2): δ 67.2 (s, P^iPr_3), -4.8 (s, PHS).

^{31}P R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2): δ 67.2 (s, P^iPr_3), -4.8 (d, $J_{\text{HP}} = 260$, PHS).

^1H R.M.N. (400.54 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 [sa, 8H, *o*-H(Ar')], 7.56 [sa, 4H, *p*-H(Ar')], 5.42 (s, 5H, Cp), 4.91 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8$, 3H, C_6H_3), 4.49 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 2.43-2.30 (m, 3H, CHMe_2), 1.34 (s, 27H, ^tBu), 1.30-1.21 (m, 18H, CHMe_2). La señal correspondiente al hidrógeno unido al átomo de fósforo no se identifica con claridad en el espectro.

3.3.42. Síntesis de $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SePH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{PMe}_3)(\text{CO})_2][\text{BAr}_4^-]$ (**26a**).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de la especie **25b**, y utilizando aproximadamente 0.040 mmol de la especie **20c** y 0.040 mmol de $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{THT})][\text{BAr}_4^-]$, se aíslan 0.059 g (79 %) del compuesto $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SePH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)][\text{BAr}_4^-]$ (**26a**) como un sólido microcristalino de color marrón oscuro. La inestabilidad del compuesto al aire dificulta la obtención de datos de análisis elemental (C, H) satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1951 (mf), 1868 (f).

³¹P{¹H} R.M.N. (162.97 MHz, CD₂Cl₂): δ 12.7 (sa, PH), -1.70 (s, PMe₃).

¹H R.M.N. (400.54 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.72 [ma, 8H, *o*-H(Ar[^])], 7.56 [sa, 4H, *p*-H(Ar[^])], 5.50 (d, *J*_{HP} = 272, 1H, PH), 5.33 (s, 5H, Cp), 4.94 (d, ³*J*_{HP} = 8, 3H, C₆H₃), 4.46 (d, ³*J*_{HP} = 5, 5H, Cp), 1.34 (s, 27H, ^tBu), 1.26 (sa, 9H, Me).

3.3.43. Síntesis de [AuMo₂Cp₂{μ-κ²:κ¹:κ¹-SePH}(η⁶-HMes*)(CO)₂(P^{*i*}Pr₃)] [PF₆] (26b).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la obtención de la especie **25a** y utilizando aproximadamente 0.040 mmol de la especie **20c** y 0.040 mmol de [Au(P^{*i*}Pr₃)(THT)] [PF₆], se obtienen 0.062 g (80 %) del compuesto [AuMo₂Cp₂{μ-κ²:κ¹:κ¹-SePH}(η⁶-HMes*)(CO)₂(P^{*i*}Pr₃)] [PF₆] (**26b**) como un sólido microcristalino de color marrón oscuro. La inestabilidad del compuesto al aire dificulta la obtención de datos de análisis elemental (C, H) satisfactorios.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1950 (mf), 1867 (f).

³¹P{¹H} R.M.N. (162.14 MHz, CD₂Cl₂, 273K): δ 66.7 (s, P^{*i*}Pr₃), 20.7 (sa, PH), -144.6 (sep, *J*_{PF} = 711, PF₆).

¹H R.M.N. (400.54 MHz, CD₂Cl₂, 273K): δ 5.72 (d, *J*_{HP} = 260, 1H, PH), 5.39 (s, 5H, Cp), 4.95 (d, ³*J*_{HP} = 8, 3H, C₆H₃), 4.49 (d, ³*J*_{HP} = 5, 5H, Cp), 2.42-2.29 (m, 3H, P^{*i*}Pr₃), 1.35 (s, 27H, ^tBu), 1.30-1.27 (m, 18H, Me).

3.3.44. Síntesis de [AuMo₂Cp₂{μ-κ²:κ¹:κ¹-SePH}(η⁶-HMes*)(CO)₂{P(*p*-tol)₃}] [PF₆] (26c).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del complejo **25a** y utilizando aproximadamente 0.040 mmol del compuesto **20c** y

0.040 mmol de $[\text{Au}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}(\text{THT})][\text{PF}_6]$, se obtienen 0.064 g (76 %) del compuesto $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1\text{-SePH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}][\text{PF}_6]$ (**26c**) como un sólido microcristalino de color marrón oscuro. La elevada inestabilidad del compuesto al aire dificulta la obtención de datos satisfactorios del análisis elemental (C, H).

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1952 (mf), 1869 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2): δ 33.0 [s, $\text{P}(p\text{-tol})_3$], 22.6 (sa, PH), -144.6 (sep, $J_{\text{PF}} = 711$, PF_6).

^{31}P R.M.N. (162.14 MHz, CD_2Cl_2): δ 33.0 [s, $\text{P}(p\text{-tol})_3$], 22.6 (d, $J_{\text{HP}} = 257$, PH), -144.6 (sep, $J_{\text{PF}} = 711$, PF_6).

^1H R.M.N. (400.54 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.43-7.28 (m, 12H, C_6H_4), 5.88 (d, $J_{\text{HP}} = 257$, 1H, PH), 5.33 (s, 5H, Cp), 4.92 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8$, 3H, C_6H_3), 4.48 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 2.29 (s, 9H, Me), 1.30 (s, 27H, ^tBu).

3.3.45. Reacción del compuesto 4a con HCl.

En un matraz de 100 ml que contiene 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** disuelto en 4 ml de THF y enfriado a -40°C , se adicionan 14 μl (0.040 mmol) de una disolución 3 M de HCl en Et_2O . La reacción es instantánea observándose un ligero cambio de color de la disolución del rojo-púrpura al rojo-teja correspondiente a la formación del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\text{Cl}(\mu\text{-PH}_2)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**27a**). Esta especie es inestable y al manipularla se observa un cambio de color del rojo-teja al verde correspondiente a la formación del derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH}_2)_2(\text{CO})_2]$ (**28a**). Los disolventes se evaporan y el residuo sólido se extrae con éter de petróleo y se filtra a través de una cánula. Tras llevar a sequedad se obtienen 0.007 g (80 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH}_2)_2(\text{CO})_2]$ (**28a**) como un sólido verde. La sensibilidad del compuesto al aire dificulta la obtención de datos satisfactorios de análisis elemental (C, H).

Datos espectroscópicos:Compuesto 27a:

I.R. (THF): 1943 (mf), 1851 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (121.48 MHz, THF): δ -123.3 (s, μ -PH₂).

^{31}P **R.M.N.** (121.48 MHz, THF): δ -123.3 (t, $J_{\text{HP}} = 266$, μ -PH₂).

Compuesto 28a:

I.R. (hexano): 1890 (d, h), 1872 (mf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (121.48 MHz, C₆D₆): δ -4.8 (s, μ -PH₂).

^{31}P **R.M.N.** (121.48 MHz, C₆D₆): δ -4.8 (t, $J_{\text{HP}} = 374$, μ -PH₂).

^1H **R.M.N.** (300.09 MHz, C₆D₆): δ 5.91 (d, $J_{\text{HP}} = 374$, 4H, 2 x μ -PH₂), 4.89 (d, $J_{\text{HP}} = 1$, 10H, 2 x Cp).

3.3.46. Reacción del compuesto 4b con HCl.

En un matraz de 100 ml que contiene 0.027 g (0.040 mmol) del compuesto **4b** disuelto en 4 ml de THF y enfriado a -40°C, se adicionan 14 μ l (0.040 mmol) de una disolución 3 M de HCl en Et₂O. La reacción es instantánea observándose un cambio de color de la disolución del marrón al rojo-teja correspondiente a la formación del compuesto [Mo₂Cp₂Cl(μ -PHMe)(η^6 -HMes*)(CO)₂] (**27b**). En las disoluciones de esta especie en THF se observa una mezcla de isómeros. Al igual que la especie **27a**, el complejo **27b** es muy sensible a la manipulación y se transforma en el compuesto [Mo₂Cp₂(μ -PHMe)₂(CO)₂] (**28b**). Los disolventes se evaporan y el residuo sólido se extrae con éter de petróleo y se filtra a través de una cánula. Tras llevar a sequedad se obtienen 0.007 g (75 %) del compuesto [Mo₂Cp₂(μ -PHMe)₂(CO)₂] (**28b**) como un sólido verde. La sensibilidad del compuesto al aire dificulta la obtención de datos satisfactorios de análisis elemental (C, H).

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): 1938 (mf), 1847 (m), 1841 (m).

Compuesto 27b:Isómero A:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, THF): δ -92.2 (s, μ -PHMe).

^{31}P R.M.N. (121.48 MHz, THF): δ -92.2 (dc, $J_{\text{HP}} = 267$, $J_{\text{HP}} = 11$, μ -PHMe).

Isómero B:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, THF): δ -106.1 (s, μ -PHMe).

^{31}P R.M.N. (121.48 MHz, THF): δ -106.1 (dc, $J_{\text{HP}} = 282$, $J_{\text{HP}} = 11$, μ -PHMe).

Compuesto 28b:

I.R. (THF): 1871 (m, h), 1853 (mf).

I.R. (hexano): 1880 (d, h), 1867 (mf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ 56.4 (s, μ -PHMe).

^{31}P R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ 56.4 (dc, $J_{\text{HP}} = 362$, $J_{\text{HP}} = 12$, μ -PHMe).

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 6.88 (dc, $J_{\text{HP}} = 362$, $J_{\text{HH}} = 5$, 2H, PH), 4.89 (s, 10 H, 2 x Cp), 1.75 (dd, $J_{\text{HP}} = 12$, $J_{\text{HH}} = 5$, 6H, Me).

3.3.47. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH}_2)(\text{SnBu}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (29a).

En un matraz de 100 ml se disuelven 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** en 4 ml de THF. A continuación, se añaden 25 μl (0.093 mmol) de HSnBu_3 y la disolución se agita durante aproximadamente 1 hora, tras la cual, la disolución adquiere un color amarillento. Se evapora el disolvente y el residuo sólido se cromatografía a -20°C . Con éter de petróleo se eluye una fracción verde que tras llevar a sequedad da lugar a 0.031 g (82 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH}_2)(\text{SnBu}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**29a**) como un sólido microcristalino marrón.

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): 1882 (d), 1812 (mf).

I.R. (hexano): 1884 (d), 1818 (mf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, THF): δ -113.6 (s, $J_{119\text{SnP}} \approx J_{117\text{SnP}} = 104$, μ -PH₂).

^{31}P R.M.N. (121.49 MHz, THF): δ -113.6 (t, $J_{\text{HP}} = 264$, $\mu\text{-PH}_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ -111.7 (s, $J_{119\text{SnP}} \approx J_{117\text{SnP}} = 100$, $\mu\text{-PH}_2$).

^{31}P R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ -111.7 (t, $J_{\text{HP}} = 263$, $\mu\text{-PH}_2$).

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 4.91 (s, 5H, Cp), 4.59 (d, $^3J_{\text{HP}} = 6$, 3H, C_6H_3), 4.53 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 3.63 (d, $J_{\text{HP}} = 263$, $^3J_{119\text{SnH}} \approx ^3J_{117\text{SnH}} = 9$, 2H, $\mu\text{-PH}_2$), 2.04-1.93 (m, 6H, $\alpha\text{-CH}_2\text{Sn}$), 1.67-1.49 (m, 12H, $\beta\text{-CH}_2\text{Sn} + \gamma\text{-CH}_2\text{Sn}$), 1.10 (s, 27H, ^tBu), 1.08 (t, $J_{\text{HH}} = 7$, 9H, Me).

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{69}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{PSn}$: %C 53.24, %H 7.34.

Encontrado: %C 53.18, %H 7.19.

3.3.48. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH}_2)(\text{SnPh}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (29b).

Siguiendo una metodología análoga a la utilizada para la síntesis de la especie **29a**, cuando el reactivo es HSnPh_3 se añaden 0.024 g (0.068 mmol) y se aíslan 0.034 g (85 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH}_2)(\text{SnPh}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**29b**) como un sólido microcristalino marrón.

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): 1896 (d), 1825 (mf).

I.R. (hexano): 1901 (d), 1830 (mf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, THF): δ -116.9 (s, $J_{119\text{SnP}} \approx J_{117\text{SnP}} = 120$, $\mu\text{-PH}_2$).

^{31}P R.M.N. (162.14 MHz, THF): δ -116.9 (t, $J_{\text{HP}} = 266$, $\mu\text{-PH}_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.97 MHz, C_6D_6): δ -113.8 (s, $J_{119\text{SnP}} \approx J_{117\text{SnP}} = 120$, $\mu\text{-PH}_2$).

^{31}P R.M.N. (161.97 MHz, C_6D_6): δ -113.8 (t, $J_{\text{HP}} = 266$, $\mu\text{-PH}_2$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (149.21 MHz, C_6D_6): δ 76.8 (d, $J_{119\text{SnP}} = 120$, SnPh_3).

¹H R.M.N. (400.13 MHz, C₆D₆): δ 8.13, 7.67 (2 x m, 15H, Ph), 4.86 (s, 5H, Cp), 4.53 (d, ³J_{HP} = 6, 3H, C₆H₃), 4.39 (d, ³J_{HP} = 5, 5H, Cp), 3.61 (d, J_{HP} = 266, ³J_{119SnH} ≈ ³J_{117SnH} = 9, 2H, μ-PH₂), 1.03 (s, 27H, ^tBu).

Análisis Elemental:

Calculado para C₄₈H₅₇Mo₂O₂PSn: %C 57.22, %H 5.70.

Encontrado: %C 57.11, %H 5.61.

3.3.49. Síntesis de [MoCp(SnBu₃)(CO)₂(PH₃)] (30a).

En un matraz de 100 ml que contiene 0.030 g (0.032 mmol) del compuesto **29a** disuelto en 3 ml de THF se añaden 6 μl (0.33 mmol) de agua desoxigenada y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 8 horas, tras las cuales, se evapora el disolvente y el residuo sólido se cromatografía a -20°C. Con éter de petróleo se eluye una fracción amarilla pálida que tras llevar a sequedad da lugar a 0.012 g (70 %) del compuesto [MoCp(SnBu₃)(CO)₂(PH₃)] (**30a**) como un sólido amarillo.

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): 1906 (d), 1841 (mf).

I.R. (hexano): 1916 (d), 1857 (mf).

³¹P{¹H} R.M.N. (121.49 MHz, THF): δ -106.7 (s, J_{119SnP} ≈ J_{117SnP} = 103, PH₃).

³¹P R.M.N. (121.49 MHz, THF): δ -106.7 (q, J_{HP} = 341, PH₃).

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, C₆D₆): δ -104.6 (s, J_{119SnP} ≈ J_{117SnP} = 103, PH₃).

³¹P R.M.N. (121.48 MHz, C₆D₆): δ -104.6 (q, J_{HP} = 340, PH₃).

¹H R.M.N. (300.09 MHz, C₆D₆): δ 4.54 (d, ³J_{HP} = 2, 5H, Cp), 3.71 (d, J_{HP} = 340,

³J_{119SnH} ≈ ³J_{117SnH} = 6, 3H, PH₃), 1.89-1.80 (m, 6H, α-CH₂Sn), 1.61-1.51 (m, 6H, β-CH₂Sn), 1.50-1.34 (m, 6H, γ-CH₂Sn), 1.04 (t, J_{HH} = 7, 9H, Me).

Análisis Elemental:Calculado para C₁₉H₃₅MoO₂PSn: %C 42.17, %H 6.52.

Encontrado: %C 42.37, %H 6.70.

3.3.50. Síntesis de [MoCp(SnPh₃)(CO)₂(PH₃)] (30b).

De modo análogo al procedimiento descrito para la hidrólisis del derivado **29a**, 0.030 g (0.030 mmol) del complejo **29b**, se hidrolizan en presencia de 6 μ l (0.33 mmol) de agua desoxigenada para generar, tras la cromatografía, 0.014 g (78 %) del compuesto [MoCp(SnPh₃)(CO)₂(PH₃)] (**30b**) como un sólido amarillo.

Datos espectroscópicos:**I.R.** (THF): 1921 (m), 1855 (mf).**I.R.** (hexano): 1931 (m), 1870 (mf).³¹P{¹H} **R.M.N.** (162.14 MHz, THF): δ -107.9 (s, $J_{119\text{SnP}} \approx J_{117\text{SnP}} = 127$, PH₃).³¹P **R.M.N.** (162.14 MHz, THF): δ -107.9 (q, $J_{\text{HP}} = 347$, PH₃).³¹P{¹H} **R.M.N.** (161.97 MHz, C₆D₆): δ -105.9 (s, $J_{119\text{SnP}} \approx J_{117\text{SnP}} = 127$, PH₃).³¹P **R.M.N.** (161.97 MHz, C₆D₆): δ -105.9 (q, $J_{\text{HP}} = 347$, PH₃).¹¹⁹Sn{¹H} **R.M.N.** (149.21 MHz, C₆D₆): δ 62.8 (d, $J_{119\text{SnP}} = 127$, SnPh₃).¹H **R.M.N.** (400.13 MHz, C₆D₆): δ 7.92, 7.60 (2 x m, 15H, Ph), 4.45 (d, $^3J_{\text{HP}} = 2$, 5H, Cp), 3.54 (d, $J_{\text{HP}} = 347$, $^3J_{119\text{SnH}} \approx ^3J_{117\text{SnH}} = 8$, 3H, PH₃).Análisis Elemental:Calculado para C₂₅H₂₃MoO₂PSn: %C 49.96, %H 3.86.

Encontrado: %C 49.82, %H 3.79.

3.3.51. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P(Me)C}_5\text{H}_4\}(\text{SnBu}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**31a**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 0.027 g (0.040 mmol) del compuesto **4b** en 4 ml de THF. A continuación, se añaden 25 μl (0.093 mmol) de HSnBu_3 y la disolución se agita durante aproximadamente 1 hora y 20 minutos. Se evapora el disolvente y el residuo sólido se cromatografía a -20°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$ (1:5) se eluye una fracción verde que, tras llevar a sequedad, da lugar a 0.034 g (88 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P(Me)C}_5\text{H}_4\}(\text{SnBu}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**31a**) como un sólido microcristalino marrón.

Datos espectroscópicos:

I.R. (THF): 1889 (d), 1822 (mf).

I.R. (hexano): 1894 (d), 1828 (mf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (162.14 MHz, THF): δ 47.7 [s, $J_{119\text{SnP}} \approx J_{117\text{SnP}} = 116$, $\mu\text{-P(Me)C}_5\text{H}_4$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (161.97 MHz, C_6D_6): δ 49.6 [s, $J_{119\text{SnP}} \approx J_{117\text{SnP}} = 115$, $\mu\text{-P(Me)C}_5\text{H}_4$].

^1H **R.M.N.** (400.13 MHz, C_6D_6): δ 4.99 (d, $J_{\text{HP}} = 1$, 5H, Cp), 4.77 (m, 1H, C_5H_4), 4.66 (m, 2H, C_5H_4), 4.56 (d, $^3J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.42 (m, 1H, C_5H_4), 2.02-1.90 (m, 6H, $\alpha\text{-CH}_2\text{Sn}$), 1.81 (d, $J_{\text{HP}} = 8$, 3H, PMe), 1.67-1.50 (m, 12H, $\beta\text{-CH}_2\text{Sn} + \gamma\text{-CH}_2\text{Sn}$), 1.10 (s, 27H, ^tBu), 1.08 (t, $J_{\text{HH}} = 7$, 9H, Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [**DEPT-135**] **R.M.N.** (100.61 MHz, C_6D_6): δ 89.9 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 87.6 (s, Cp), 87.3 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 84.6 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 84.4 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 69.5 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 31.1 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.8 (s, $\alpha\text{-CH}_2\text{Sn}$), 28.2 (s, $\beta\text{-CH}_2\text{Sn}$), 22.5 (s, PMe), 13.9 (s, $\gamma\text{-CH}_2\text{Sn}$), 13.8 (s, CH_3).

Análisis Elemental:Calculado para C₄₃H₆₉Mo₂O₂PSn: %C 53.82, %H 7.25.

Encontrado: %C 53.69, %H 7.14.

3.3.52. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-P(Me)C₅H₄}(SnPh₃)(η⁶-HMes*)(CO)₂] (31b).

Método A: Mediante un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del derivado **31a**, la reacción de 0.027 g (0.040 mmol) del compuesto **4b** con 0.024 g (0.068 mmol) de HSnPh₃, conduce tras la cromatografía a 0.031 g (76 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-P(Me)C₅H₄}(SnPh₃)(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**31b**) como un sólido microcristalino de color marrón.

Método B: En un matraz de 100 ml se disuelven 0.027 g (0.040 mmol) del compuesto **4b** en 4 ml de tolueno. A continuación se añaden 0.020 g (0.052 mmol) de SnClPh₃ y la disolución se agita durante unos 10 minutos. Tras evaporar el disolvente, el residuo sólido se trata y purifica de forma análoga a la descrita para la especie **31a**. Evaporados los disolventes se obtienen 0.035 g (86 %) del compuesto **31b**. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión a baja temperatura en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en Et₂O.

Datos espectroscópicos:**I.R.** (CH₂Cl₂): 1901 (d), 1829 (mf).**I.R.** (tolueno): 1902 (d), 1833 (mf).**I.R.** (hexano): 1906 (d), 1839 (mf).**³¹P{¹H}** R.M.N. (121.48 MHz, THF): δ 42.1 [s, J_{119SnP} ≈ J_{117SnP} = 143, μ-P(Me)C₅H₄].**³¹P{¹H}** R.M.N. (121.48 MHz, tol): δ 43.4 [s, J_{119SnP} ≈ J_{117SnP} = 145, μ-P(Me)C₅H₄].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (111.48 MHz, C_6D_6): δ 43.9 [s, $J_{119\text{SnP}} \approx J_{117\text{SnP}} = 145$, $\mu\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4$].

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 8.18-7.98 [m, 6H, *o*-H(Ph)], 7.35-7.18 [m, 9H, *m*-H(Ph) + *p*-H(Ph)], 4.93 (s, 5H, Cp), 4.75 (m, 1H, C_5H_4), 4.61 (m, 2H, C_5H_4), 4.52 (d, $^3J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.36 (m, 1H, C_5H_4), 1.77 (d, $J_{\text{HP}} = 8$, 3H, PMe), 0.98 (s, 27H, ^tBu).

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{49}\text{H}_{57}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{PSn}$: %C 57.73, %H 5.64.

Encontrado: %C 57.90, %H 5.09.

3.3.53. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\text{PbPh}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (32).

En un matraz de 100 ml que contiene 0.027 g (0.040 mmol) del compuesto **4b** disuelto en 4 ml de tolueno se añaden 0.028 g (0.060 mmol) de PbClPh_3 y la disolución se agita durante 5 minutos, tras los cuales, la disolución adquiere un color marrón-amarillento. La especie que se genera es inestable en las condiciones de reacción y evoluciona lentamente al compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\text{PbClPh}_2)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**33b**). Sin embargo, puede purificarse por cromatografía a -10°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$ (1:5) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes origina 0.035 g (80 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\text{PbPh}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**32**) como un sólido marrón.

Datos espectroscópicos:

I.R. (tolueno): 1909 (d), 1841 (mf).

I.R. (hexano): 1912 (d), 1846 (mf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, tol): δ 42.9 [s, $J_{207\text{PbP}} = 250$, $\mu\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, C_6D_6): δ 43.4 [s, $J_{207\text{PbP}} = 250$, $\mu\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4$].

^1H R.M.N. (400.13 MHz, C_6D_6): δ 8.25-7.95 [m, 6H, *o*-H(Ph)], 7.36-7.26 [m, 6H, *m*-H(Ph)], 7.24-7.15 [m, 3H, *p*-H(Ph)], 4.93 (d, $^3J_{\text{HP}} = 1$, $^3J_{207\text{PbH}} = 6$, 5H, Cp), 4.76 (m, 1H, C_5H_4), 4.59 (m, 2H, C_5H_4), 4.53 (d, $^3J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.36 (m, 1H, C_5H_4), 1.74 (d, $J_{\text{HP}} = 8$, 3H, PMe), 0.99 (s, 27H, ^tBu).

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{49}\text{H}_{57}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{PPb}$: %C 53.12, %H 5.19.

Encontrado: %C 52.93, %H 4.96.

3.3.54. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P(H)C}_5\text{H}_4\}(\text{PbClPh}_2)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (33a).

En un matraz dotado de llave tipo young que contiene 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** disuelto en 4 ml de tolueno, se añaden 0.028 g (0.060 mmol) de PbClPh_3 y la disolución se agita durante 30 minutos, tras los cuales, se evapora el disolvente y el residuo se cromatografía a -10°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$ (2:1) se eluye una banda verde que tras evaporar los disolventes origina 0.032 g (76 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P(H)C}_5\text{H}_4\}(\text{PbClPh}_2)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**33a**) como un sólido marrón-verdoso.

Datos espectroscópicos:

I.R. (hexano): 1938 (d), 1866 (mf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, C_6D_6): δ -5.7 [s, $J_{207\text{PbP}} = 288$, $\mu\text{-P(H)C}_5\text{H}_4$].

^{31}P R.M.N. (162.14 MHz, C_6D_6): δ -5.7 [d, $J_{\text{HP}} = 291$, $J_{207\text{PbP}} = 288$, $\mu\text{-P(H)C}_5\text{H}_4$].

^1H R.M.N. (400.54 MHz, C_6D_6): δ 8.40-8.20 [m, 4H, *o*-H(Ph)], 7.42-7.33 [m, 4H, *m*-H(Ph)], 7.14-7.07 [m, 2H, *p*-H(Ph)], 5.03 (d, $^3J_{\text{HP}} = 1$, 5H, Cp), 4.72 (d, $^3J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.65-4.52 (m, 3H, C_5H_4), 4.18 (m, 1H, C_5H_4), 3.85 [dd, $J_{\text{HP}} = 291$, $^4J_{\text{HH}} = 1$, 1H, $\mu\text{-P(H)C}_5\text{H}_4$], 0.98 (s, 27H, ^tBu).

Análisis Elemental:Calculado para C₄₂H₅₀ClMo₂O₂PPb: %C 47.94, %H 4.79.

Encontrado: %C 48.21, %H 4.92.

3.3.55. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-P(Me)C₅H₄}(PbClPh₂)(η⁶-HMes*)(CO)₂] (33b).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del derivado **33a**, en la reacción de 0.027 g (0.040 mmol) del compuesto **4b** con 0.028 g (0.060 mmol) de ClPbPh₃ y un tiempo de reacción de 1 hora, se aíslan tras cromatografía a -10°C, 0.032 g (75 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹:κ¹,η⁵-P(Me)C₅H₄}(PbClPh₂)(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**33b**) como un sólido marrón-verdoso.

Datos espectroscópicos:**I.R.** (CH₂Cl₂): 1932 (d), 1857 (mf).**I.R.** (tolueno): 1928 (d), 1852 (mf).**I.R.** (hexano): 1933 (d), 1858 (mf).³¹P{¹H} **R.M.N.** (121.48 MHz, tol): δ 33.7 [s, J_{207PbP} = 304, μ-P(Me)C₅H₄].³¹P{¹H} **R.M.N.** (162.14 MHz, C₆D₆): δ 35.1 [s, J_{207PbP} = 308, μ-P(Me)C₅H₄].¹H **R.M.N.** (300.09 MHz, C₆D₆): δ 8.46-8.15 [m, 4H, o-H(Ph)], 7.44-7.32 [m, 4H, m-H(Ph)], 7.10-6.98 [m, 2H, p-H(Ph)], 5.04 (s, 5H, Cp), 4.76 (m, 1H, C₅H₄), 4.53 (m, 2H, C₅H₄), 4.52 (d, ³J_{HP} = 4, 3H, C₆H₃), 4.22 (m, 1H, C₅H₄), 1.60 (d, J_{HP} = 8, 3H, PMe), 0.97 (s, 27H, ^tBu).Análisis Elemental:Calculado para C₄₃H₅₂ClMo₂O₂PPb: %C 48.43, %H 4.92.

Encontrado: %C 48.66, %H 5.10.

3.3.56. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\text{HgCl})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**34**).

En un matraz dotado de llave tipo young que contiene 0.027 g (0.040 mmol) del compuesto **4b** disuelto en 4 ml de tolueno, se añaden 0.019 g (0.060 mmol) de HgClPh , la reacción es instantánea. La disolución se lleva a sequedad y el residuo sólido se cromatografía a -10°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$ de petróleo (4:1) se eluye una banda verde que, tras evaporar los disolventes, origina 0.025 g (68 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\}(\text{HgCl})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**34**) como un sólido marrón-verdoso. La sensibilidad al aire de la especie ha impedido la obtención de resultados satisfactorios de análisis elemental (C, H).

Datos espectroscópicos:

I.R. (tolueno): 1920 (d), 1851 (mf).

I.R. (hexano): 1922 (d), 1858 (mf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (121.48 MHz, tol): δ 42.6 [s, $J_{199\text{HgP}} = 461$, $\mu\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (161.97 MHz, C_6D_6): δ 43.4 [s, $J_{199\text{HgP}} = 462$, $\mu\text{-P}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4$].

^1H **R.M.N.** (400.13 MHz, C_6D_6): δ 4.74 (m, 1H, C_5H_4), 4.59 (s, 5H, Cp), 4.55 (m, 2H, C_5H_4), 4.52 (d, $^3J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.16 (m, 1H, C_5H_4), 1.63 (d, $J_{\text{HP}} = 8$, 3H, PMe), 1.03 (s, 27H, ^tBu).

3.3.57. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\text{SnMe}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**35a**).

En un matraz de 100 ml que contiene 0.060 g (0.040 mmol) del compuesto **3a** en 4 ml de THF, se añaden, a -60°C , 42 μl (0.042 mmol) de $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ (disolución 1.0 M en THF), instantáneamente se produce un cambio de color de marrón a rojo-púrpura. Tras llevar a sequedad, el sólido resultante se redissuelve

en 4 ml de tolueno y se añaden, a -20°C , 0.008 g (0.040 mmol) de SnClMe_3 , observándose instantáneamente que la disolución adquiere un color violeta intenso. Se evapora el disolvente a vacío y el residuo se lava con éter de petróleo (2 x 5 ml), para posteriormente extraerlo con tolueno y filtrarlo a través de una cánula. De este modo se obtiene un sólido violeta muy sensible al aire correspondiente a la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\text{SnMe}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**35a**). No ha sido posible obtener datos satisfactorios de análisis elemental (C, H).

Datos espectroscópicos:

I.R. (tolueno): 1920 (d), 1870 (mf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (161.97 MHz, tol): δ 646.5 (s, $J_{119\text{SnP}} \approx J_{117\text{SnP}} = 103$, $\mu\text{-PH}$).

^{31}P **R.M.N.** (161.97 MHz, tol): δ 646.4 (d, $J_{\text{HP}} = 203$, $\mu\text{-PH}$).

3.3.58. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\text{SnPh}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (35b**).**

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para el compuesto **35a** pero empleando 0.015 g (0.040 mmol) de SnClPh_3 , se obtiene un sólido violeta correspondiente a la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PH})(\text{SnPh}_3)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**35b**), para la cual, no ha sido posible obtener datos satisfactorios de análisis elemental (C, H).

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): 1929 (d), 1876 (mf).

I.R. (Tolueno): 1927 (d), 1876 (mf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (161.97 MHz, C_6D_6): δ 641.6 (sa, $\mu\text{-PH}$).

^{31}P **R.M.N.** (161.97 MHz, C_6D_6): δ 641.6 (da, $J_{\text{HP}} = 206$, $\mu\text{-PH}$).

^1H **R.M.N.** (400.13 MHz, C_6D_6): δ 12.25 (d, $J_{\text{HP}} = 206$, 1H, $\mu\text{-PH}$), 8.36 [sa, 8H, *o*-H(Ar')], 7.75 [m, 6H, *o*-H(Ph)], 7.71 [sa, 4H, *p*-H(Ar')], 7.35-7.15 [m, 9H, *m*-

H(Ph) + *p*-H(Ph)], 5.02 (s, 3H, C₆H₃), 4.95, 4.67 (2 x s, 2 x 5H, 2 x Cp), 0.79 (s, 27H, ^tBu).

3.3.59. Síntesis de [Mo₂Cp₂(μ-PH)(SnClPh₂)(η⁶-HMes*)(CO)₂][BAr'₄] (36).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de las especies **35a** y **35b** pero empleando 0.014 g (0.040 mmol) de SnCl₂Ph₂, se obtiene un sólido violeta correspondiente a la especie [Mo₂Cp₂(μ-PH)(SnClPh₂)(η⁶-HMes*)(CO)₂][BAr'₄] (**36**). No ha sido posible obtener datos satisfactorios de análisis elemental (C, H).

Datos espectroscópicos:

I.R. (tolueno): 1938 (d), 1884 (mf).

³¹P{¹H} **R.M.N.** (161.97 MHz, tol): δ 635.9 (sa, μ-PH).

³¹P **R.M.N.** (161.97 MHz, tol): δ 635.9 (d, *J*_{HP} = 208, μ-PH).

3.3.60. Síntesis de [Mo₂{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η⁵-[(C₅H₄)P-P(C₅H₄)]}(η⁶-HMes*)₂] (37).

En un matraz dotado de llave tipo young, que contiene aproximadamente 0.040 g (0.062 mmol) del complejo **2** disuelto en 2 ml de THF, se hace vacío y a continuación se introduce CO a 1 atm de presión. Con el matraz cerrado la disolución se calienta a 45°C durante 20 minutos, observándose un cambio gradual de color rojo a marrón, tras lo cual, se lleva a sequedad y el residuo sólido se extrae con éter de petróleo para posteriormente cromatografiarlo. Con una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (1:8) se eluye una banda de color verde, que tras llevar a sequedad origina 0.024 g (88 %) del compuesto [Mo₂{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η⁵-[(C₅H₄)P-P(C₅H₄)]}(η⁶-HMes*)₂] (**37**) como un sólido microcristalino de color

morado-púrpura. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión a baja temperatura en éter dietílico y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH₂Cl₂. La fracción no soluble en éter de petróleo del bruto inicial de reacción contiene básicamente la especie [Mo₂Cp₂(CO)₆].

Datos espectroscópicos:

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 54.3 [s, μ-{(C₅H₄)P-P(C₅H₄)}].

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, C₆D₆): δ 55.2 [s, μ-{(C₅H₄)P-P(C₅H₄)}].

¹H R.M.N. (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.18 (m, 4H, 2 x C₅H₄), 4.92 (m, 2H, 2 x C₅H₄), 4.62 (s, 6H, 2 x C₆H₃), 4.24 (m, 2H, 2 x C₅H₄), 1.20 (s, 54H, 2 x ^tBu).

¹H R.M.N. (300.09 MHz, C₆D₆): δ 5.61, 5.08, 4.77, 4.50 (4 x m, 4 x 2H, 2 x C₅H₄), 4.74 (s, 6H, 2 x C₆H₃), 1.27 (s, 54H, 2 x ^tBu).

¹³C{¹H} R.M.N. (75.47 MHz, C₆D₆): δ 110.7 [m, |J_{CP} + J_{CP}| = 54, C¹(C₅H₄)], 103.8 [s, C(C₆H₃)], 91.6 [ft, |J_{CP} + J_{CP}| = 21, CH(C₅H₄)], 88.0 [ft, |J_{CP} + J_{CP}| = 10, CH(C₅H₄)], 87.3 [s, CH(C₅H₄)], 86.1 [ft, |J_{CP} + J_{CP}| = 33, CH(C₅H₄)], 73.0 [s, CH(C₆H₃)], 34.5 [s, C(CH₃)₃], 32.1 [s, C(CH₃)₃].

Análisis Elemental:

Calculado para C₄₆H₆₈Mo₂P₂: %C 63.15, %H 7.83.

Encontrado: %C 63.06, %H 7.77.

3.3.61. Síntesis de [Mo₂(H)₂{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η⁵-[(C₅H₄)P-P(C₅H₄)]}(η⁶-HMes*)₂][BF₄]₂ (38a).

Método A: En un matraz dotado de llave tipo young se disuelven 0.035 g (0.040 mmol) del compuesto **37** en 4 ml de CH₂Cl₂ y la disolución se enfría hasta alcanzar -60°C, a continuación se adicionan 40 μl (0.080 mmol) de una disolución 2M de [FeCp₂](BF₄) en CH₂Cl₂, y se agita hasta alcanzar temperatura ambiente, observándose que la disolución cambia de color verde a marrón, tras lo

cual, los disolventes se evaporan y el sólido se lava con tolueno (2 x 3 ml). El residuo sólido se extrae con 5 ml de CH₂Cl₂ y se filtra a través de una cánula. Tras evaporar llevar a sequedad se obtienen 0.037 g (89 %) del compuesto [Mo₂(H)₂{μ-κ¹, η⁵:κ¹, η⁵-[(C₅H₄)P-P(C₅H₄)]}(η⁶-HMes*)₂][BF₄]₂ (**38a**) como un sólido microcristalino de color amarillo pálido.

Método B: En un matraz dotado de llave tipo young se disuelven 0.035 g (0.040 mmol) del compuesto **37** en 4 ml de CH₂Cl₂ y la disolución se enfría hasta alcanzar -60°C, a continuación se adicionan 12 μl (0.088 mmol) de HBF₄·Et₂O, y se agita hasta que la mezcla alcanza temperatura ambiente, observándose que la disolución cambia de color verde a marrón. A continuación, la disolución se lleva a sequedad y el sólido se lava con éter (2 x 3 ml) y tolueno (2 x 3 ml). El residuo sólido se extrae con 5 ml de CH₂Cl₂ y se filtra a través de una cánula. Tras evaporar los disolventes se obtienen 0.040 g (96 %) del compuesto [Mo₂(H)₂{μ-κ¹, η⁵:κ¹, η⁵-[(C₅H₄)P-P(C₅H₄)]}(η⁶-HMes*)₂][BF₄]₂ (**38a**) como un sólido amarillo pálido. Los cristales del compuesto utilizados en el estudio difractométrico se generan por difusión a 0°C en tolueno de una disolución concentrada del complejo en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

³¹P{¹H} R.M.N. (121.49 MHz, CD₂Cl₂): δ 112.5 [s, μ-{(C₅H₄)P-P(C₅H₄)}].

¹H R.M.N. (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.24, 6.17 (2 x m, 4H, 2 x C₅H₄), 5.90 (s, 8H, 2 x C₆H₃ + 2 x C₅H₄), 4.94 (m, 2H, 2 x C₅H₄), 1.29 (s, 54H, 2 x ^tBu), -7.10 (s, 2H, 2 x H-Mo).

¹³C{¹H} [DEPT-135] R.M.N. (75.47 MHz, CD₂Cl₂): δ 101.6 [s, CH(C₅H₄)], 98.8 [s, CH(C₅H₄)], 89.6 [s, CH(C₅H₄)], 88.1 [s, CH(C₅H₄) + CH(C₆H₃)], 31.0 [s, C(CH₃)₃].

Análisis Elemental:

Calculado para C₄₆H₇₀B₂F₈Mo₂P₂: %C 52.59, %H 6.72.

Encontrado: %C 52.51, %H 6.80.

3.3.62. Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{H})_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5\text{-}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)]\}(\eta^6\text{-HMe}^*)_2][\text{BAr}'_4]_2$ (38b).

Siguiendo un procedimiento análogo al método A para sintetizar el derivado **39a**, y utilizando 40 μl (0.080 mmol) de una disolución 2M de $[\text{FeCp}_2][\text{BAr}'_4]$ en CH_2Cl_2 , se obtienen 0.087 g (84 %) del compuesto $[\text{Mo}_2(\text{H})_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5\text{-}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)]\}(\eta^6\text{-HMe}^*)_2][\text{BAr}'_4]_2$ (**38b**) como un sólido microcristalino de color amarillo pálido.

Datos espectroscópicos:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 112.4 [s, $\mu\text{-}\{(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}$].

^1H R.M.N. (300.09 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.73 [sa, 16H, *o*-H(Ar')], 7.56 [s, 8H, *p*-H(Ar')], 6.16 (m, 2H, 2 x C_5H_4), 5.84 (s, 8H, 2 x C_6H_3 + 2 x C_5H_4), 5.71, 4.78 (2 x m, 2 x 4H, 2 x C_5H_4), 1.22 (s, 54H, 2 x ^tBu), -7.11 (s, 2H, 2 x H-Mo).

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{110}\text{H}_{94}\text{B}_2\text{F}_{48}\text{Mo}_2\text{P}_2$: %C 50.75, %H 3.64.

Encontrado: %C 50.83, %H 3.73.

3.3.63. Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{H})_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5\text{-}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)]\}(\eta^6\text{-HMe}^*)_2][\text{PF}_6]_2$ (38c).

Siguiendo un procedimiento análogo al método A para sintetizar el derivado **38a**, y utilizando 40 μl (0.080 mmol) de una disolución 2M de $[\text{FeCp}_2][\text{PF}_6]$ en CH_2Cl_2 , se obtienen 0.038 g (82 %) del compuesto $[\text{Mo}_2(\text{H})_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5\text{-}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)]\}(\eta^6\text{-HMe}^*)_2][\text{PF}_6]_2$ (**38c**) como un sólido microcristalino de color amarillo pálido.

Datos espectroscópicos:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 112.5 [s, $\mu\text{-}\{(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}$], -144.3 (sep, $J_{\text{PF}} = 714$, PF_6).

^1H R.M.N. (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.26, 6.05 (2 x m, 4H, 2 x C_5H_4), 5.88 (s, 8H, 2 x $\text{C}_6\text{H}_3 + 2$ x C_5H_4), 4.90 (m, 2H, 2 x C_5H_4), 1.29 (s, 54H, 2 x $t\text{Bu}$), -7.06 (s, 2H, 2 x H-Mo).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [DEPT-135] R.M.N. (75.47 MHz, CD_2Cl_2): δ 101.5 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 98.6 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 89.3 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 88.0 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 87.9 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 31.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{F}_{12}\text{Mo}_2\text{P}_4$: %C 47.35, %H 6.05.

Encontrado: %C 47.46, %H 6.12.

3.3.64. Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{H})\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5\text{-}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)]\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2][\text{BF}_4]$ (**39a**).

En un matraz dotado de llave tipo young se disuelven 0.035 g (0.040 mmol) del compuesto **37** en 4 ml de CH_2Cl_2 y la disolución se enfría hasta alcanzar -60°C , a continuación se adicionan 5 μl (0.040 mmol) de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, observándose un cambio instantáneo de color verde a violeta oscuro, tras lo cual, los disolventes se llevan a sequedad y el sólido se lava con éter (2 x 3 ml) y con tolueno (2 x 3 ml). El residuo se extrae con 4 ml de CH_2Cl_2 y se filtra a través de una cánula. Al evaporar los disolventes a vacío se obtienen 0.037 g (95 %) del compuesto $[\text{Mo}_2(\text{H})\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^5\text{-}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)]\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2][\text{BF}_4]$ (**39a**) como un sólido negro.

Datos espectroscópicos:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): δ 130.9 (d, $J_{\text{PP}} = 272$, H-Mo-P), 40.0 (d, $J_{\text{PP}} = 272$, P-Mo).

¹H R.M.N. (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ 6.29, 5.82 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 5.63 (sa, 4H, C₆H₃ + C₅H₄), 5.37* (1H, C₅H₄), 5.00, 4.81 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 4.75 (s, 3H, C₆H₃), 4.66, 4.48 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 1.26, 1.19 (2 x s, 2 x 27H, ^tBu), -6.35 (s, 1H, H-Mo). *La resonancia queda en parte enmascarada por la señal del disolvente.

¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ 123.3 [s, C(C₆H₃)], 106.8 [s, C(C₆H₃)], 101.4 [d, J_{CP} = 19, CH(C₅H₄)], 96.2 [d, J_{CP} = 16, CH(C₅H₄)], 91.3 [d, J_{CP} = 28, CH(C₅H₄)], 88.3-87.5 [m, 4 x CH(C₅H₄)], 86.4 [s, CH(C₆H₃)], 85.5 [d, J_{CP} = 29, CH(C₅H₄)], 75.2 [s, CH(C₆H₃)], 35.7 [s, C(CH₃)], 34.7 [s, C(CH₃)], 31.6 [s, C(CH₃)₃], 31.3 [s, C(CH₃)]. La resonancia del carbono C¹(C₅H₄) no ha podido ser identificada en el espectro.

Análisis Elemental:

Calculado para C₄₆H₆₉BF₄Mo₂P₂: %C 57.39, %H 7.22.

Encontrado: %C 57.46, %H 7.28.

3.3.65. Síntesis de [Mo₂(H){μ-κ¹,η⁵:κ¹,η⁵-[(C₅H₄)P-P(C₅H₄)]}(η⁶-HMes*)₂][BAr'₄] (**39b**).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del derivado **39a** y utilizando 0.040 g (0.040 mmol) de [H(OEt₂)₂][BAr'₄], se obtienen 0.066 g (95 %) del complejo [Mo₂(H){μ-κ¹,η⁵:κ¹,η⁵-[(C₅H₄)P-P(C₅H₄)]}(η⁶-HMes*)₂][BAr'₄] (**39b**) como un sólido microcristalino de color negro.

Datos espectroscópicos:

³¹P{¹H} R.M.N. (161.98 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ 131.9 (d, J_{PP} = 274, H-Mo-P), 39.8 (d, J_{PP} = 274, P-Mo).

¹H R.M.N. (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ 7.76 [sa, 8H, *o*-H(Ar'₄)], 7.60 [s, 4H, *p*-H(Ar'₄)], 6.30, 5.71 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 5.61 (sa, 4H, C₆H₃ + C₅H₄), 5.38*

(1H, C₅H₄), 5.00, 4.80 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 4.75 (s, 3H, C₆H₃), 4.62, 4.49 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 1.24, 1.18 (2 x s, 2 x 27H, ^tBu), -6.30 (s, 1H, H-Mo). *La resonancia queda en parte enmascarada por la señal del disolvente.

Análisis Elemental:

Calculado para C₇₈H₈₁BF₂₄Mo₂P₂: %C 53.87, %H 4.69.

Encontrado: %C 53.92, %H 4.74.

3.3.66. Síntesis de [Mo{κ¹,η⁵-P(H)C₅H₄}(η⁶-HMes*)] (40).

En un matraz dotado de llave tipo young que contiene aproximadamente 0.042 g (0.040 mmol) del compuesto **39a** disuelto en 3 ml CH₂Cl₂ y enfriado a -60°C, se adicionan 40 μl (0.080 mmol) de una disolución 2M de [CoCp₂] en CH₂Cl₂, observándose un cambio instantáneo de color del marrón-anaranjado al naranja claro. A continuación se evapora el disolvente y el residuo sólido se extrae con una mezcla tolueno/éter de petróleo (1:2) y se filtra a través de una cánula. Tras llevar a sequedad la disolución, se obtienen 0.031 g (89 %) del compuesto [Mo{κ¹,η⁵-P(H)C₅H₄}(η⁶-HMes*)] (**40**) como un sólido de color naranja pálido.

Datos espectroscópicos:

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ -49.6 [s, P(C₅H₄)(H)].

³¹P R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ -49.6 [d, J_{HP} = 144, P(C₅H₄)(H)].

³¹P{¹H} R.M.N. (121.49 MHz, C₆D₆): δ -46.6 [s, P(C₅H₄)(H)].

³¹P R.M.N. (121.49 MHz, C₆D₆): δ -46.6 [d, J_{HP} = 141, P(C₅H₄)(H)].

¹H R.M.N. (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.15, 5.02, 4.81, 4.49 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 4.69 (d, J_{HP} = 2, 3H, C₆H₃), 2.07 (d, J_{HP} = 144, 1H, PH), 1.16 (s, 27H, ^tBu).

¹H R.M.N. (300.13 MHz, C₆D₆): δ 4.86, 4.72, 4.61, 4.53 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 4.68 (d, J_{HP} = 2, 3H, C₆H₃), 2.52 (d, J_{HP} = 141, 1H, PH), 1.13 (s, 27H, ^tBu).

Análisis Elemental:Calculado para C₂₃H₃₅MoP:

%C 63.01, %H 8.05.

Encontrado:

%C 63.14, %H 7.97.

3.3.67. Reacción del compuesto 4a con MeO₂CC≡CCO₂Me.

En un matraz de 100 ml que contiene 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **4a** disuelto en 1 ml de tolueno, se añaden 8 μ l (0.065 mmol) de DMAD, y la disolución se agita durante 20 minutos, observándose un cambio de color de rojo-púrpura a marrón-anaranjado, debido a la formación del compuesto [Mo₂Cp₂{ μ - $\kappa^1:\kappa^1, \eta^3$ -P(H)C(CO₂Me)=C(CO₂Me)C(O)}(η^6 -HMes*)(CO)] **(41)**. A continuación, se añaden 0.5 ml de THF y se agita durante aproximadamente 1 hora más, tras la cual, la disolución se lleva lentamente a sequedad. El residuo sólido se extrae con una mezcla tolueno/éter de petróleo (2:1) y se filtra a través de una cánula. Tras evaporar los disolventes se obtienen 0.029 g (92 %) del compuesto [Mo₂Cp₂{ μ - $\kappa^1:\kappa^1, \eta^1$ -P(H)C(CO₂Me)=C(CO₂Me)}(η^6 -HMes*)(CO)₂] **(42)** como un sólido microcristalino de color marrón. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión a baja temperatura en éter de petróleo, tolueno y éter de una disolución concentrada del complejo en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:Compuesto 41:**I.R.** (tolueno): ν (CO): 1903 (mf). ν (C=O): 1690 (f).**I.R.** (hexano): ν (CO): 1913 (mf). ν (C=O): 1699 (f).**³¹P R.M.N.** (121.49 MHz, C₆D₆): δ -6.00 (d, J_{HP} = 317, μ -PH).

¹H R.M.N. (300.09 MHz, C₆D₆): δ 5.08 (d, $J_{\text{HP}} = 1$, 5H, Cp), 4.96 (d, $^3J_{\text{HP}} = 6$, 3H, C₆H₃), 4.55 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 4.05 (d, $J_{\text{HP}} = 317$, 1H, PH), 3.49, 3.28 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 1.16 (s, 27H, ^tBu).

Compuesto 42:

I.R. (THF): $\nu(\text{CO})$: 1932 (mf), 1849 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1697 (m).

I.R. (hexano): $\nu(\text{CO})$: 1941 (mf), 1860 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1698 (m).

I.R. (Nujol): $\nu(\text{CO})$: 1932 (mf), 1841 (mf).

$\nu(\text{C=O})$: 1707 (m), 1695 (m), 1685 (m).

$\nu(\text{C=C})$: 1532 (d).

³¹P R.M.N. (121.47 MHz, THF): δ -138.6 (d, $J_{\text{HP}} = 258$, μ -PH).

³¹P R.M.N. (161.98 MHz, *d*₈-tol): δ -138.4 (d, $J_{\text{HP}} = 258$, μ -PH).

³¹P R.M.N. (121.49 MHz, C₆D₆): δ -137.8 (d, $J_{\text{HP}} = 258$, μ -PH).

³¹P R.M.N. (121.47 MHz, *d*₆-acetona): δ -140.2 (d, $J_{\text{HP}} = 261$, μ -PH).

¹H R.M.N. (400.13 MHz, *d*₈-tol): δ 5.11 (s, 5H, Cp), 4.54 (d, $^3J_{\text{HP}} = 6$, 3H, C₆H₃), 4.50 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 3.82 (d, $J_{\text{HP}} = 258$, 1H, PH), 3.70, 3.44 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 1.15 (s, 27H, ^tBu).

¹H R.M.N. (300.09 MHz, C₆D₆): δ 5.14 (s, 5H, Cp), 4.54 (d, $^3J_{\text{HP}} = 6$, 3H, C₆H₃), 4.52 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 3.87 (d, $J_{\text{HP}} = 258$, 1H, PH), 3.75, 3.44 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 1.13 (s, 27H, ^tBu).

¹H R.M.N. (300.09 MHz, *d*₆-acetona): δ 5.26 (s, 5H, Cp), 4.90 (d, $^3J_{\text{HP}} = 6$, 3H, C₆H₃), 4.65 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5$, 5H, Cp), 3.89 (d, $J_{\text{HP}} = 261$, 1H, PH), 3.67, 3.58 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 1.35 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, *d*₈-tol, 188 K): δ 258.6 (d, $J_{\text{CP}} = 25$, MoCO), 249.1 (s, MoCO), 200.5 (d, $J_{\text{CP}} = 16$, C $_{\alpha}$), 177.1, 176.8 (2 x s, 2 x CO₂Me), 158.3 (d, $J_{\text{CP}} = 5$, C $_{\beta}$), 105.2 [s, C(C₆H₃)], 92.3, 84.8 (2 x s, 2 x Cp), 74.8 [s, CH(C₆H₃)], 51.3, 50.9 (2 x s, 2 x OMe), 34.9 [s, C(CH₃)], 31.0 [s, C(CH₃)].

¹³C{¹H} R.M.N. (75.46 MHz, *d*₆-acetona): δ 258.4 (d, $J_{\text{CP}} = 24$, MoCO), 250.1 (d, $J_{\text{CP}} = 2$, MoCO), 196.1 (d, $J_{\text{CP}} = 16$, C $_{\alpha}$), 177.0, 176.7 (2 x s, 2 x CO₂Me),

159.7 (d, $J_{CP} = 5$, C_{β}), 105.2 [s, $C(C_6H_3)$], 92.8, 85.5 (2 x s, 2 x Cp), 76.4 [s, $CH(C_6H_3)$], 51.1, 50.9 (2 x s, 2 x OMe), 36.0 [s, $C(CH_3)$], 31.7 [s, $C(CH_3)$].

Análisis Elemental:

Calculado para $C_{36}H_{47}Mo_2O_6P$: %C 54.14, %H 5.93.

Encontrado: %C 53.89, %H 5.79.

3.3.68. Reacción del compuesto **2** con $HC\equiv CCO_2Me$.

En un matraz dotado de llave tipo young que contiene 0.026 g (0.040 mmol) del compuesto **2** disuelto en 3 ml de tolueno, se añaden 6 μ l (0.067 mmol) de propiolato de metilo y se calienta a 100°C a presión autógena durante 1 hora, generándose una disolución de color marrón. Ésta se lleva a sequedad y el residuo se extrae con éter de petróleo (3 x 5 ml) y se filtra a través de una cánula. Tras evaporar los disolventes se generan 0.012 g (40 %) del compuesto $[Mo_2Cp\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1-(C_5H_4)PCH=C(CO_2Me)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_2]$ (**43b**) como un sólido marrón. El compuesto existe en disolución como una mezcla de isómeros *syn/anti* en una proporción relativa (5:6) en CD_2Cl_2 y (2:1) en $tol-d_8$. La sensibilidad al aire de esta especie ha impedido obtener resultados satisfactorios de análisis elemental (C, H). Por otro lado, el residuo sólido, insoluble en éter de petróleo, se disuelve en CH_2Cl_2 (2 ml) y se cromatografía. Con CH_2Cl_2 se eluye una banda verde que tras llevar a sequedad origina 0.014 g (45 %) del compuesto $[Mo_2Cp\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1-(C_5H_4)PCH=C(CO_2Me)C(O)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_2]$ (**44b**) como un sólido marrón-verdoso. En las disoluciones de esta especie se identifica una mezcla de isómeros *syn/anti* en una proporción relativa (1:2) en CD_2Cl_2 y (1:1) en C_6D_6 .

Datos espectroscópicos:

Compuesto **43b**:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$: 1933 (mf), 1848 (m).

$\nu(\text{C}=\text{O})$: 1728 (f).

I.R. (hexano): $\nu(\text{CO})$: 1947 (mf), 1869 (m).

$\nu(\text{C}=\text{O})$: 1738 (m).

Isómero *syn*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.51 MHz, CD_2Cl_2): δ -25.4 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.51 MHz, *tol-d*₈): δ -20.3 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.04 (d, $J_{\text{HP}} = 11$, 1H, CH), 5.38 (s, 5H, Cp), 4.99 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 5.30-4.20 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 3.90 (s, 3H, OMe), 1.17 (s, 27H, ^tBu).

Isómero *anti*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.51 MHz, CD_2Cl_2): δ -12.4 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.51 MHz, *tol-d*₈): δ -7.2 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.97 (d, $J_{\text{HP}} = 11$, 1H, CH), 5.32 (s, 5H, Cp), 5.30-4.20 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.80 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 3.62 (s, 3H, OMe), 1.19 (s, 27H, ^tBu).

3.3.69. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}(p\text{-tol)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**43c**).

En un matraz dotado de llave tipo young que contiene 0.030 g (0.046 mmol) del compuesto **2** disuelto en 3 ml de tolueno, se añaden 20 μl de *p*-tolilacetileno (0.158 mmol) y se calienta a 100°C a presión autógena durante 3 horas, obteniéndose una disolución de color marrón-amarillenta. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido se cromatografía, y con una mezcla CH_2Cl_2 /éter de petróleo (1:2) se eluye una banda verde, que tras evaporar los disolventes origina 0.018 g (52 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}(p\text{-tol)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**43c**) como un sólido marrón. En las disoluciones de esta especie se identifica una mezcla de isómeros *syn/anti* en una proporción relativa (5:6) en CD_2Cl_2 y (4:3) en C_6D_6 .

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): 1923 (mf), 1836 (f).

I.R. (hexano): 1938 (mf), 1863 (f).

Isómero anti:

³¹P{¹H} R.M.N. (121.49 MHz, CD₂Cl₂): δ -10.5 [s, μ-P(C₅H₄)].

³¹P{¹H} R.M.N. (161.97 MHz, C₆D₆): δ -5.7 [s, μ-P(C₅H₄)].

¹H R.M.N. (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.40-6.80 (m, 4H, C₆H₄), 6.71 (d, J_{HP} = 10, 1H, CH), 5.32 (s, 5H, Cp), 5.23-4.21 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 4.80 (d, ³J_{HP} = 4, 3H, C₆H₃), 2.30 (s, 3H, Me), 1.22 (s, 27H, ^tBu).

¹H R.M.N. (400.13 MHz, C₆D₆): δ 7.63, 7.12 [mult, AA'BB', J_{HH} = 8, 4H, C₆H₄], 6.85 (d, J_{HP} = 10, 1H, CH), 5.19 (s, 5H, Cp), 5.17, 4.94, 4.64, 4.58 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 4.57 (d, ³J_{HP} = 4, 3H, C₆H₃), 2.19 (s, 3H, Me), 1.05 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} R.M.N. (100.63 MHz, C₆D₆): δ 138.6 (s, C_β), 129.6 (s, 2 x C, *m*-C₆H₄Me), 126.1 (s, 2 x C, *o*-C₆H₄Me), 105.9 [s, C(C₆H₃)], 92.5 (s, Cp), 89.6 [s, CH(C₅H₄)], 87.6 [d, J_{CP} = 8, CH(C₅H₄)], 83.9 [s, CH(C₅H₄)], 81.9 [d, J_{CP} = 11, CH(C₅H₄)], 74.1 [s, CH(C₆H₃)], 34.0 [s, C(CH₃)₃], 31.6 [s, C(CH₃)₃], 21.1 [s, (*p*-C₆H₄-Me)]. El resto de señales no pudieron ser asignadas con claridad.

Isómero syn:

³¹P{¹H} R.M.N. (121.49 MHz, CD₂Cl₂): δ -23.9 [s, μ-P(C₅H₄)].

³¹P{¹H} R.M.N. (161.97 MHz, C₆D₆): δ -19.0 [s, μ-P(C₅H₄)].

¹H R.M.N. (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.83 (d, J_{HP} = 9, 1H, CH), 7.40-6.80 (m, 4H, C₆H₄), 5.26 (s, 5H, Cp), 5.23-4.21 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 4.97 (d, ³J_{HP} = 4, 3H, C₆H₃), 2.31 (s, 3H, Me), 1.19 (s, 27H, ^tBu).

¹H R.M.N. (400.13 MHz, C₆D₆): δ 7.59, 7.09 (mult, AA'BB', J_{HH} = 8, 4H, C₆H₄), 7.19 (d, J_{HP} = 11, 1H, CH), 5.13 (s, 5H, Cp), 4.95 (d, ³J_{HP} = 4, 3H, C₆H₃), 4.89, 4.83, 4.57, 4.16 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 2.18 (s, 3H, Me), 1.14 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} R.M.N. (100.63 MHz, C₆D₆): δ 259.2 (d, J_{CP} = 30, MoCO), 247.5 (d, J_{CP} = 3, MoCO), 138.5 (d, J_{CP} = 4, C_β), 129.0 (s, 2 x C, *m*-C₆H₄Me), 126.7 (s, 2 x C, *o*-C₆H₄Me), 110.2 [s, C(C₆H₃)], 91.7 (s, Cp), 89.3 [s, CH(C₅H₄)], 86.0 [d, J_{CP} = 7, CH(C₅H₄)], 83.6 [s, CH(C₅H₄)], 80.1 [d, J_{CP} = 15, CH(C₅H₄)], 71.2 [s,

CH(C₆H₃)], 34.7 [s, C(CH₃)₃], 31.4 [s, C(CH₃)₃], 21.2 [s, (*p*-C₆H₄-Me)]. El resto de señales no pudieron ser asignadas con claridad.

Análisis Elemental:

Calculado para C₃₉H₄₇Mo₂O₂P %C 60.78, %H 6.15.

Encontrado: %C 60.45, %H 5.98.

3.3.70. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PC(CO₂Me)=C(CO₂Me)C(O)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (44a).

En un matraz dotado de llave tipo young que contiene 0.030 g (0.046 mmol) del compuesto **2** disuelto en 4 ml de tolueno se adicionan 6 μl (0.049 mmol) de DMAD y a continuación se hace vacío y se introduce CO a 1 atm de presión. Con el matraz cerrado, la disolución se calienta a 40°C durante 15 minutos, tras los cuales, se lleva a sequedad. El residuo sólido se cromatografía a -20°C. Con CH₂Cl₂ se eluye una fracción gris, que tras evaporar los disolventes origina 0.035 g (92 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PC(CO₂Me)=C(CO₂Me)C(O)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**44a**), en forma de un sólido microcristalino de color marrón. En las disoluciones de esta especie se identifica una mezcla de isómeros *syn/anti* en una proporción relativa (1:4) en C₆D₆ y (1:2) en CD₂Cl₂. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión lenta a temperatura ambiente en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en THF.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): ν(CO): 1949 (mf), 1877 (f).

ν(C=O): 1730 (m), 1589 (m, h).

I.R. (hexano): ν(CO): 1959 (mf), 1889 (f).

ν(C=O): 1737 (m).

I.R. (Nujol): ν(CO): 1946 (mf), 1875 (f).

$\nu(\text{C}=\text{O})$: 1732 (m).

Isómero anti:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, C_6D_6): δ 89.2 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 83.8 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (400.54 MHz, C_6D_6): δ 5.21, 4.74, 4.70, 4.24 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.93 (sa, 3H, C_6H_3), 4.83 (s, 5H, Cp), 3.46, 3.44 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 1.10 (s, 27H, ^tBu).

^1H R.M.N. (300.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.15 (s, 5H, Cp), 5.18, 5.14, 5.07, 4.27 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.95 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 3H, C_6H_3), 3.74, 3.68 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 1.14 (s, 27H, ^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (75.47 MHz, CD_2Cl_2): δ 263.4 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, C_α), 249.6 (d, $J_{\text{CP}} = 24$, MoCO), 239.6 (s, MoCO), 168.7 (s, 2 x CO_2Me), 165.1 (d, $J_{\text{CP}} = 20$, C_β), 157.8 (s, C_γ), 114.0 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 92.1 (s, Cp), 91.2 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 88.9 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 87.9 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 83.9 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 83.6 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 73.2 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 52.7, 52.2 (2 x s, 2 x OMe), 35.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.2 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

Isómero syn:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (162.14 MHz, C_6D_6): δ 86.4 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 82.3 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (400.54 MHz, C_6D_6): δ 5.17 (s, 5H, Cp), 4.98, 4.87, 4.51, 4.47 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 3.37, 3.33 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 1.00 (s, 27H, ^tBu).

^1H R.M.N. (300.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.34 (s, 5H, Cp), 5.31, 5.07, 4.87, 4.52 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.88 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 3H, C_6H_3), 3.72, 3.64 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 1.18 (s, 27H, ^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (75.47 MHz, CD_2Cl_2): δ 268.0 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, C_α), 247.4 (d, $J_{\text{CP}} = 30$, MoCO), 239.8 (s, MoCO), 168.1, 167.0 (2 x s, 2 x CO_2Me), 164.2 (d, $J_{\text{CP}} = 19$, C_β), 157.5 (s, C_γ), 114.2 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 95.6 (s, Cp), 90.9 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 89.0 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 86.6 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 85.3 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 82.1 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 73.0 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 52.9, 52.5 (2 x s, 2 x OMe), 35.2 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

Análisis Elemental:Calculado para C₃₇H₄₅Mo₂O₇P: %C 53.89, %H 5.50.

Encontrado %C 53,94, %H 5.57.

3.3.71. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PCH=C(CO₂Me)C(O)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (44b).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de **44a**, y utilizando 6 μl (0.067 mmol) de propiolato de metilo, se aíslan 0.032 g (91 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PCH=C(CO₂Me)C(O)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**44b**) como un sólido microcristalino de color marrón. En las disoluciones de esta especie se identifica una mezcla de isómeros *syn/anti* en una proporción relativa (1:1) en C₆D₆ y (1:2) en CD₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:**I.R.** (CH₂Cl₂): ν(CO): 1942 (mf), 1866 (f).

ν(C=O): 1724 (m), 1580 (m).

I.R. (hexano): ν(CO): 1955 (mf), 1888 (f).

ν(C=O): 1739 (m).

Isómero *anti*:³¹P{¹H} R.M.N. (161.99 MHz, C₆D₆): δ 81.1 [s, μ-P(C₅H₄)].³¹P{¹H} R.M.N. (161.98 MHz, CD₂Cl₂): δ 76.1 [s, μ-P(C₅H₄)].¹H R.M.N. (400.13 MHz, C₆D₆): δ 7.49 (d, J_{HP} = 8, 1H, CH), 5.21 (s, 5H, Cp), 4.72, 4.69, 4.45, 4.40 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 4.53 (d, J_{HP} = 4, 3H, C₆H₃), 3.46 (s, 3H, OMe), 0.90 (s, 27H, ^tBu).¹H R.M.N. (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.65 (d, J_{HP} = 8, 1H, CH), 5.40, 5.04, 5.01, 4.79 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 5.33 (s, 5H, Cp), 4.89 (d, J_{HP} = 4, 3H, C₆H₃), 3.67 (s, 3H, OMe), 1.15 (s, 27H, ^tBu).¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ 268.2 (d, J_{CP} = 9, C_α), 239.8 (s, MoCO), 239.6 (d, J_{CP} = 34, MoCO), 165.7 (s, CO₂Me), 162.9 (s, C_γ), 156.0 (d,

$J_{CP} = 36, C_{\beta}$), 111.0 [s, C(C₆H₃)], 94.8 (s, Cp), 90.7 [d, $J_{CP} = 23, C^1(C_5H_4)$], 90.5 [d, $J_{CP} = 5, CH(C_5H_4)$], 85.4 [d, $J_{CP} = 8, CH(C_5H_4)$], 84.6 [s, CH(C₅H₄)], 81.3 [d, $J_{CP} = 16, CH(C_5H_4)$], 73.1 [s, CH(C₆H₃)], 52.1 (s, OMe), 34.9 [s, C(CH₃)₃], 31.3 [s, C(CH₃)₃].

¹³C R.M.N. (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ 162.9 (d, $J_{CH} = 166, C_{\gamma}$).

Isómero *syn*:

³¹P{¹H} R.M.N. (161.99 MHz, C₆D₆): δ 86.5 [s, μ -P(C₅H₄)].

³¹P{¹H} R.M.N. (161.98 MHz, CD₂Cl₂): δ 79.7 [s, μ -P(C₅H₄)].

¹H R.M.N. (400.13 MHz, C₆D₆): δ 7.60 (d, $J_{HP} = 8, 1H, CH$), 4.88 (s, 5H, Cp), 4.79 (d, $J_{HP} = 4, 3H, C_6H_3$), 4.75, 4.69, 4.60, 4.40 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 3.52 (s, 3H, OMe), 1.01 (s, 27H, ^tBu).

¹H R.M.N. (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.53 (d, $J_{HP} = 8H, 1H, CH$), 5.25, 5.15, 4.80, 4.47 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 5.12 (s, 5H, Cp), 4.92 (d, $J_{HP} = 4, 3H, C_6H_3$), 3.71 (s, 3H, OMe), 1.13 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ 271.3 (d, $J_{CP} = 9, C_{\alpha}$), 248.2 (d, $J_{CP} = 27, MoCO$), 248.1 (s, MoCO), 165.4 (s, CO₂Me), 160.3 (d, $J_{CP} = 5, C_{\gamma}$), 157.2 (d, $J_{CP} = 36, C_{\beta}$), 112.5 [s, C(C₆H₃)], 91.6 (s, Cp), 90.5 [d, $J_{CP} = 23, C^1(C_5H_4)$], 88.6 [d, $J_{CP} = 5, CH(C_5H_4)$], 88.5 [d, $J_{CP} = 8, CH(C_5H_4)$], 83.9 [s, CH(C₅H₄)], 83.1 [d, $J_{CP} = 16, CH(C_5H_4)$], 72.0 [s, CH(C₆H₃)], 52.2 (s, OMe), 35.4 [s, C(CH₃)₃], 31.2 [s, C(CH₃)₃].

¹³C R.M.N. (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ 160.3 (dd, $J_{CH} = 166, J_{CP} = 5, C_{\gamma}$).

Análisis Elemental:

Calculado para C₃₅H₄₃Mo₂O₅P:

%C 54.84, %H 5.65.

Encontrado:

%C 54.92, %H 5.66.

3.3.72. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH=C}(p\text{-tol)C(O)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**44c**).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de **44a**, y utilizando 20 μl (0.158 mmol) de *p*-tolilacetileno y 40 minutos de reacción. Tras llevar a sequedad el bruto de reacción se separa una fracción soluble en éter de petróleo que a continuación se cromatografía. Con una mezcla CH_2Cl_2 /éter de petróleo (1:9) se eluye una banda de color verde, que tras llevar a sequedad da lugar a 0.014 g (69 %) del compuesto **37** como un sólido de color morado-púrpura. La fracción insoluble en éter de petróleo se cromatografía a -20°C . La elución con CH_2Cl_2 de una primera fracción de color rojizo origina, tras evaporar los disolventes, 0.008 g (72 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ como un sólido morado. Seguidamente se eluye una fracción de color verde, que origina tras llevar a sequedad 0.007 g (18 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH=C}(p\text{-tol)C(O)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**44c**) como un sólido microcristalino de color verde. En las disoluciones de esta especie se identifica una mezcla de isómeros *syn/anti* en una proporción relativa (1:2) en C_6D_6 y en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 1936 (mf), 1857 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1585 (m).

Isómero *anti*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CH_2Cl_2): δ 78.9 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ 84.0 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 7.55, 7.02 (mult, AA'BB', $J_{\text{HH}} = 8$, 4H, C_6H_4), 7.07 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 1H, CH), 5.31 (s, 5H, Cp), 4.80, 4.75, 4.70, 4.47 (4 x m, 4 x CH, C_5H_4), 4.55 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 2.08 (s, 3H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me}$), 0.93 (s, 27H, ^tBu).

Isómero *syn*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CH_2Cl_2): δ 80.4 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ 86.3 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 7.53, 7.09 (mult, AA'BB', $J_{\text{HH}} = 8$, 4H, C_6H_4), 7.41 (d, $J_{\text{HP}} = 10$, 1H, CH), 4.96 (s, 5H, Cp), 4.80, 4.77, 4.73, 4.43 (4 x m, 4 x CH, C_5H_4), 4.78 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 3H, C_6H_3), 2.13 (s, 3H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me}$), 1.04 (s, 27H, ^tBu).

3.3.73. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ (**45a**).

En un matraz dotado de llave tipo young que contiene 0.030 g (0.046 mmol) del compuesto **2** disuelto en 4 ml de tolueno se añaden 6 μl (0.049 mmol) de DMAD para a continuación adicionarle 6 μl (0.060 mmol) de PMe_3 . La disolución cambia instantáneamente de color rojo-púrpura a marrón-verdoso, tras lo cual, la mezcla se deja agitando durante 10 minutos más. Transcurrido este tiempo se lleva a sequedad y el residuo se cromatografía a -15°C . Con CH_2Cl_2 se eluye una fracción verde, que tras evaporar los disolventes origina 0.026 g (66%) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ (**45a**) como un sólido microcristalino de color verde.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 1807 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1735 (f), 1652 (m).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, CH_2Cl_2): δ 99.1 [d, $J_{\text{PP}} = 7$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 28.9 (d, $J_{\text{PP}} = 7$, PMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, C_6D_6): δ 102.7 [d, $J_{\text{PP}} = 7$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 29.7 (d, $J_{\text{PP}} = 7$, PMe_3).

$^1\text{H R.M.N.}$ (300.13 MHz, C_6D_6): δ 5.11 (s, 5H, Cp), 5.01, 4.93, 4.80, 4.63 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.73 (sa, 3H, C_6H_3), 3.39, 3.35 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 1.43 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 9H, PMe_3), 1.10 (s, 27H, ^tBu).

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{Mo}_2\text{O}_6\text{P}_2$: %C 53.68, %H 6.24.

Encontrado: %C 53.50, %H 6.08.

3.3.74. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^1:\kappa^1, \eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{CO})]$ (45b).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para **45a**, en este caso se añaden 6 μl (0.049 mmol) de DMAD y 7 μl (0.060 mmol) de $\text{P}(\text{OMe})_3$, se agita la disolución durante 20 minutos, se lleva a sequedad y el residuo sólido se cromatografía a -20°C . Con CH_2Cl_2 se eluye una fracción verde, que tras evaporar los disolventes origina 0.030 g (70 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (**45b**) como un sólido microcristalino de color verde.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 1839 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1731 (f), 1632 (d).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 191.9 [d, $J_{\text{PP}} = 11$, $\text{P}(\text{OMe})_3$], 93.5 [d, $J_{\text{PP}} = 11$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^{31}P **R.M.N.** (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 191.9 [m, $\text{P}(\text{OMe})_3$], 93.5 [d, $J_{\text{PP}} = 11$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (121.48 MHz, C_6D_6): δ 191.9 [d, $J_{\text{PP}} = 11$, $\text{P}(\text{OMe})_3$], 97.6 [d, $J_{\text{PP}} = 11$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

³¹P R.M.N. (121.48 MHz, C₆D₆): δ 191.9 [m, P(OMe)₃], 97.6 [d, $J_{PP} = 11$, μ-P(C₅H₄)].

¹H R.M.N. (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.25, 5.05, 4.86, 4.59 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 5.16 (s, 5H, Cp), 4.83 (sa, 3H, C₆H₃), 3.69, 3.60 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 3.48 (d, $J_{HP} = 11$, 9H, OMe), 1.17 (s, 27H, ^tBu).

¹H R.M.N. (300.09 MHz, C₆D₆): δ 5.37 (s, 5H, Cp), 5.02, 4.87, 4.79, 4.58 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 4.71 (sa, 3H, C₆H₃), 3.66 (d, $J_{HP} = 11$, 9H, OMe), 3.43, 3.42 (2 x s, 2 x 3H, OCH₃), 1.06 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} R.M.N. (75.47 MHz, CD₂Cl₂): δ 278.4 (dd, $J_{CP} = 38$, $J_{CP} = 11$, C_α), 256.7 (dd, $J_{CP} = 42$, $J_{CP} = 28$, MoCO), 169.5, 169.3 (2 x s, 2 x CO₂Me), 165.6 (d, $J_{CP} = 26$, C_β), 159.2 (s, C_γ), 112.2 [sa, C(C₆H₃)], 94.2 (s, Cp), 90.2 [d, $J_{CP} = 4$, CH(C₅H₄)], 89.5 [d, $J_{CP} = 12$, C¹(C₅H₄)], 86.7 [d, $J_{CP} = 9$, CH(C₅H₄)], 84.8 [s, CH(C₅H₄)], 82.7 [d, $J_{CP} = 18$, CH(C₅H₄)], 72.0 [sa, CH(C₆H₃)], 52.6, 51.8 (2 x s, 2 x OMe), 52.5 [d, $J_{CP} = 6$, P(OMe)₃], 35.1 [s, C(CH₃)₃], 31.3 [s, C(CH₃)₃].

Análisis Elemental:

Calculado para C ₃₉ H ₅₄ Mo ₂ O ₉ P ₂ :	%C 50.88, %H 5.91.
Encontrado	%C 50,73, %H 5.81.

3.3.75. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PC(CO₂Me)=C(CO₂Me)C(NXyl)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (46a).

En un matraz dotado de llave tipo young que contiene 0.030 g (0.046 mmol) del compuesto **2** disuelto en 2 ml de tolueno, se añaden 6 μl (0.049 mmol) de DMAD, y a continuación 185 μl (0.046 mmol) de una disolución 0.25 M en hexano de CNXyl. La disolución cambia instantáneamente de color rojo a marrón. La mezcla se agita durante 5 minutos, tras los cuales, se lleva a sequedad, y el residuo se cromatografía a -20°C. Con CH₂Cl₂ se eluye una banda de color gris-morada que tras llevar a sequedad origina 0.038 g (89 %) del

compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PC(CO}_2\text{Me)=C(CO}_2\text{Me)C(NXyl)}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**46a**) como un sólido microcristalino de color marrón.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 1942 (mf), 1869 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1730 (m).

$\nu(\text{C=N})$: 1540 (d).

I.R. (hexano): $\nu(\text{CO})$: 1956 (mf), 1881 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1735 (m).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (121.48 MHz, C_6D_6): δ 85.7 [s, $\mu\text{-P(C}_5\text{H}_4)$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 81.5 [s, $\mu\text{-P(C}_5\text{H}_4)$].

^1H **R.M.N.** (300.09 MHz, C_6D_6): δ 7.12-7.05 [m, 2H, $m\text{-H(Xyl)}$], 6.93 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $p\text{-H(Xyl)}$], 5.00 (s, 5H, Cp), 4.98 (sa, 3H, C_6H_3), 4.89, 4.77, 4.74, 4.25 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 3.77 (s, 3H, OMe), 3.20 (sa, 3H, OMe), 2.36, 2.33 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.17 (s, 27H, ^tBu).

^1H **R.M.N.** (300.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.93, 6.84 [2 x d, $J_{\text{HH}} = 7$, 2 x 1H, $m\text{-H(Xyl)}$], 6.74 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $p\text{-H(Xyl)}$], 5.20 (s, 5H, Cp), 5.16, 5.09, 4.73, 4.28 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.97 (sa, 3H, C_6H_3), 3.65 (s, 3H, OMe), 3.30 (sa, 3H, OMe), 2.13, 1.88 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.18 (s, 27H, ^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.** (75.47 MHz, CD_2Cl_2): δ 253.5 (d, $J_{\text{CP}} = 26$, MoCO), 240.9 (s, MoCO), 206.6 (sa, C_α), 168.9 (s, 2 x CO_2Me), 168.4 (d, $J_{\text{CP}} = 22$, C_β), 151.8 (s, C_γ), 150.3 [sa, $\text{C}^1(\text{Xyl})$], 127.7, 127.4 [2 x s, $\text{C}^{3,5}(\text{Xyl})$], 125.7, 125.0 [2 x s, $\text{C}^{2,6}(\text{Xyl})$], 122.1 [s, $\text{C}^4(\text{Xyl})$], 113.4 [sa, $\text{C(C}_6\text{H}_3)$], 92.5 (s, Cp), 91.6 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 88.4 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{CH(C}_5\text{H}_4)$], 88.3, 83.5 [2 x s, $\text{CH(C}_5\text{H}_4)$], 82.7 [d, $J_{\text{CP}} = 17$, $\text{CH(C}_5\text{H}_4)$], 72.9 [s, $\text{CH(C}_6\text{H}_3)$], 52.8, 51.8 (2 x s, OMe), 35.5 [s, $\text{C(CH}_3)_3$], 31.3 [s, $\text{C(CH}_3)_3$], 19.7, 18.6 [2 x s, Me(Xyl)].

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{45}\text{H}_{54}\text{Mo}_2\text{NO}_6\text{P}$: %C 58.26, %H 5.87, %N 1.51.

Encontrado: %C 58.16, %H 5.82, %N 1.34.

3.3.76. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{NXyl})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2]$ (**46b**).

Siguiendo un procedimiento análogo al utilizado para la síntesis del derivado **46a**, pero en este caso utilizando 6 μl (0.069 mmol) de propiolato de metilo y 185 μl (0.046 mmol) de una disolución 0.25 M en hexano de CNXyl, se aíslan 0.037 g (92 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{NXyl})\}(\eta^6\text{-HMe}^*)(\text{CO})_2]$ (**46b**) como un sólido microcristalino de color marrón-verdoso. En las disoluciones de esta especie se identifica una mezcla de isómeros *syn/anti* en una proporción relativa (7:2) en C_6D_6 y (7:3) en CD_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 1939 (mf), 1863 (f).

$\nu(\text{C}=\text{O})$: 1718 (d).

$\nu(\text{C}=\text{N})$: 1542 (d).

I.R. (hexano): $\nu(\text{CO})$: 1954 (mf), 1948 (m, h), 1884 (f).

$\nu(\text{C}=\text{O})$: 1729 (d).

$\nu(\text{C}=\text{N})$: 1543 (d).

Isómero *syn*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.98 MHz, C_6D_6): δ 80.4 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.98 MHz, CD_2Cl_2): δ 75.4 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (400.13 MHz, C_6D_6): δ 7.12-7.05 [m, 2H, *m*-H(Xyl)], 6.90 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, *p*-H(Xyl)], 6.86 [d, $J_{\text{HP}} = 7$, PC(H)], 5.04 (s, 5H, Cp), 4.80 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 3H, C_6H_3), 4.70 (m, 2H, C_5H_4), 4.61, 4.35 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 3.16 (s, 3H, OMe), 2.41, 2.37 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.07 (s, 27H, ^tBu).

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.90, 6.84 [2 x d, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, *m*-H(Xyl)], 6.72 [d, $J_{\text{HP}} = 7$, 1H, PC(H)], 6.71 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, *p*-H(Xyl)], 5.22, 5.13, 4.89,

4.43 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 5.21 (s, 5H, Cp), 4.89 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 3H, C₆H₃), 3.17 (s, 3H, OMe), 2.13, 1.93 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.15 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ 253.5 (d, $J_{\text{CP}} = 28$, MoCO), 241.1 (s, MoCO), 206.4 (sa, C $_{\omega}$), 169.8 (d, $J_{\text{CP}} = 22$, C $_{\beta}$), 158.4 [sa, C¹(Xyl)], 151.7 (sa, C $_{\gamma}$), 127.7, 127.4 [2 x s, C^{3,5}(Xyl)], 126.1, 125.1 [2 x sa, C^{2,6}(Xyl)], 121.7 [s, C⁴(Xyl)], 111.9 [s, C(C₆H₃)], 92.8 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, C¹(C₅H₄)], 92.1 (s, Cp), 88.5 [s, CH(C₅H₄)], 88.4 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, CH(C₅H₄)], 83.4 [s, CH(C₅H₄)], 82.4 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, CH(C₅H₄)], 71.8 [s, CH(C₆H₃)], 51.5 (s, OMe), 35.3 [s, C(CH₃)₃], 31.3 [s, C(CH₃)₃], 19.4, 18.9 [2 x s, Me(Xyl)].

Isómero anti:

³¹P{¹H} R.M.N. (161.98 MHz, C₆D₆): δ 71.9 [s, μ -P(C₅H₄)].

³¹P{¹H} R.M.N. (161.98 MHz, CD₂Cl₂): δ 68.2 [s, μ -P(C₅H₄)].

¹H R.M.N. (400.13 MHz, C₆D₆): δ 7.12-7.05 [m, 2H, *m*-H(Xyl)], 6.90 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, *p*-H(Xyl)], 6.79 [d, $J_{\text{HP}} = 7$, PC(*H*)], 5.23 (s, 5H, Cp), 5.02, 4.70, 4.43, 4.36 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 4.58 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C₆H₃), 3.07 (s, 3H, OMe), 2.72, 2.18 (2 x s, 2 x 3H, Me), 0.98 (s, 27H, ^tBu).

¹H R.M.N. (400.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.90, 6.84 [2 x d, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, *m*-H(Xyl)], 6.78 [d, $J_{\text{HP}} = 7$, 1H, PC(*H*)], 6.71 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, *p*-H(Xyl)], 5.34, 5.01, 4.94, 4.78 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 5.28 (s, 5H, Cp), 4.89 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 3H, C₆H₃), 3.05 (s, 3H, OMe), 2.19, 1.94 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.20 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ 251.7 (d, $J_{\text{CP}} = 23$, MoCO), 242.8 (s, MoCO), 208.1 (sa, C $_{\omega}$), 168.6 (d, $J_{\text{CP}} = 25$, C $_{\beta}$), 156.8 [sa, C¹(Xyl)], 154.6 (sa, C $_{\gamma}$), 128.6, 123.9 [2 x sa, C^{2,6}(Xyl)], 127.6, 127.3 [2 x s, C^{3,5}(Xyl)], 121.7 [s, C⁴(Xyl)], 110.0 [s, C(C₆H₃)], 93.9 (s, Cp), 91.9 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, C¹(C₅H₄)], 90.1 [d, $J_{\text{CP}} = 5$, CH(C₅H₄)], 85.2 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, CH(C₅H₄)], 84.4 [s, CH(C₅H₄)], 80.8 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, CH(C₅H₄)], 72.9 [s, CH(C₆H₃)], 51.3 (s, OMe), 34.8 [s, C(CH₃)₃], 31.4 [s, C(CH₃)₃], 20.4, 19.0 [2 x s, Me(Xyl)].

Análisis Elemental:Calculado para C₄₃H₅₂Mo₂NO₄P: %C 59.38, %H 6.03, %N 1.61.

Encontrado: %C 59.24, %H 5.95, %N 1.37.

3.3.77. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PCH=C{C(O)Me}C(NXyl)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (46c).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del derivado **44a**, pero en este caso utilizando 5 μl (0.069 mmol) de 3-butin-2-ona y 185 μl (0.046 mmol) de una disolución 0.25 M en hexano de CNXyl, se aíslan 0.037 g (94 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PCH=C{C(O)Me}C(NXyl)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**46c**) como un sólido microcristalino de color verde. En las disoluciones de esta especie se identifica una mezcla de isómeros *syn*/*anti* en una proporción relativa (9:4) en C₆D₆ y en CD₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:**I.R.** (CH₂Cl₂): ν(CO): 1937 (mf), 1860 (f).

ν(C=O): 1691 (m).

ν(C=N): 1531 (d).

I.R. (hexano): ν(CO): 1952 (m, h), 1947 (mf), 1884 (m, h), 1879 (f).

ν(C=O): 1699 (d).

ν(C=N): 1534 (d).

Isómero *syn*:³¹P{¹H} R.M.N. (121.49 MHz, C₆D₆): δ 81.3 [s, μ-P(C₅H₄)].³¹P{¹H} R.M.N. (161.98 MHz, CD₂Cl₂): δ 76.4 [s, μ-P(C₅H₄)].¹H R.M.N. (300.13 MHz, C₆D₆): δ 7.18, 7.11 [2 x d, J_{HH} = 7, 2H, *m*-H(Xyl)], 7.02 [t, J_{HH} = 7, 1H, *p*-H(Xyl)], 6.59 [d, J_{HP} = 8, 1H, PC(H)], 4.86 (s, 5H, Cp), 4.77 (d, J_{HP} = 4, 3H, C₆H₃), 4.75-4.66 (m, 3 x 1H, C₅H₄), 4.37 (m, 1H, C₅H₄), 2.41, 2.21 (2 x s, 2 x 3H, Me), 2.25 [s, 3H, C(O)Me], 1.06 (s, 27H, ^tBu).

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.95, 6.88 [2 x d, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, *m*-H(Xyl)], 6.79 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, *p*-H(Xyl)], 6.50 [d, $J_{\text{HP}} = 8$, 1H, PC(*H*)], 5.09 (s, 5H, Cp), 5.22, 5.15, 4.93, 4.45, (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.88 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 3H, C_6H_3), 2.09, 2.00 (2 x s, 2 x 3H, Me), 2.06 [sa, 3H, C(O)*Me*], 1.16 (s, 27H, ^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (75.47 MHz, CD_2Cl_2): δ 252.7 (d, $J_{\text{CP}} = 30$, MoCO), 241.2 (s, MoCO), 214.4 (s, COMe), 203.4 (sa, C_α), 170.9 (d, $J_{\text{CP}} = 20$, C_β), 152.5 [s, $\text{C}^1(\text{Xyl})$], 144.5 (sa, C_γ), 127.9, 127.5 [2 x s, $\text{C}^{3,5}(\text{Xyl})$], 126.0, 124.6 [2 x s, $\text{C}^{2,6}(\text{Xyl})$], 122.1 [s, $\text{C}^4(\text{Xyl})$], 111.8 [s, C(C_6H_3)], 91.9 (s, Cp), 92.6 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 89.0 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, CH(C_5H_4)], 88.3 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, CH(C_5H_4)], 83.6 [s, CH(C_5H_4)], 82.6 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, CH(C_5H_4)], 71.6 [s, CH(C_6H_3)], 35.3 [s, C(CH_3)₃], 31.3 [s, C(CH_3)₃], 29.8 [sa, C(O)*Me*], 20.1, 18.8 [2 x s, Me(Xyl)].

Isómero anti:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, C_6D_6): δ 70.5 [s, μ -P(C_5H_4)].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.98 MHz, CD_2Cl_2): δ 67.1 [s, μ -P(C_5H_4)].

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 7.18, 7.11 [2 x d, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, *m*-H(Xyl)], 7.00 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, *p*-H(Xyl)], 6.68 [d, $J_{\text{HP}} = 8$, 1H, PC(*H*)], 5.03 (s, 5H, Cp), 4.75-4.66 (m, 3 x 1H, C_5H_4), 4.56 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 4.45 (m, 1H, C_5H_4), 2.67, 2.14 (2 x s, 2 x 3H, Me), 2.25 [s, 3H, C(O)*Me*], 0.97 (s, 27H, ^tBu).

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.95, 6.88 [2 x d, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, *m*-H(Xyl)], 6.81 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, *p*-H(Xyl)], 6.59 [d, $J_{\text{HP}} = 8$, 1H, PC(*H*)], 5.10 (s, 5H, Cp), 5.07, 5.02, 4.99, 4.70, (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.86 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 2.25, 1.96 (2 x s, 2 x 3H, Me), 2.02 [sa, 3H, C(O)*Me*], 1.20 (s, 27H, ^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (75.47 MHz, CD_2Cl_2): δ 253.8 (d, $J_{\text{CP}} = 21$, MoCO), 241.6 (s, MoCO), 212.9 (s, COMe), 207.1 (sa, C_α), 171.3 (d, $J_{\text{CP}} = 20$, C_β), 152.9 [s, $\text{C}^1(\text{Xyl})$], 148.3 (sa, C_γ), 128.1, 127.7 [2 x s, $\text{C}^{3,5}(\text{Xyl})$], 125.8, 125.2 [2 x s, $\text{C}^{2,6}(\text{Xyl})$], 122.3 [s, $\text{C}^4(\text{Xyl})$], 110.0 [s, C(C_6H_3)], 92.6 (s, Cp), 90.0 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, CH(C_5H_4)], 85.7 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, CH(C_5H_4)], 84.3 [s, CH(C_5H_4)], 80.7 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, CH(C_5H_4)], 72.7 [s, CH(C_6H_3)], 34.7 [s, C(CH_3)₃], 31.5 [s, C(CH_3)₃], 30.3 [sa, C(O)*Me*], 20.5, 19.2 [2 x s, Me(Xyl)]. La señal correspondiente al $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$ no ha podido ser identificada en el espectro.

Análisis Elemental:Calculado para $C_{43}H_{52}Mo_2NO_3P$: %C 60.49, %H 6.14, %N 1.64.

Encontrado: %C 60.37, %H 6.01, %N 1.49.

3.3.78. Síntesis de $[Mo_2Cp\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^3-(C_5H_4)PC(CO_2Me)=C(CO_2Me)C(O)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)]$ (47).

Método A: En un matraz de vidrio provisto de una camisa, que permite refrigeración externa, por la que se hace circular agua, se disuelven aproximadamente 0.032 g (0.040 mmol) del compuesto $[Mo_2Cp\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1-(C_5H_4)PC(CO_2Me)=C(CO_2Me)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_2]$ en 5 ml de tolueno y la disolución se irradia con luz vis-U.V. durante aproximadamente 1 hora, tras la cual, la disolución se lleva a sequedad y el residuo sólido se cromatografía a $-20^\circ C$. Con CH_2Cl_2 se eluye una primera fracción verde que tras evaporar los disolventes origina 0.024 g (75 %) del compuesto $[Mo_2Cp\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^3-(C_5H_4)PC(CO_2Me)=C(CO_2Me)C(O)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)]$ (47) como un sólido de color verde. Esta especie es inestable y evoluciona en disolución al compuesto precursor. Posteriormente, con una mezcla CH_2Cl_2/THF (9:1) se eluye otra fracción verde que tras llevar a sequedad origina pequeñas cantidades del cloroderivado $[Mo_2CpCl\{\mu-\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^2-(C_5H_4)PC(CO_2Me)=CH(CO_2Me)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)]$ (48) como un sólido verde. Los cristales del compuesto 48 empleados en el estudio difractométrico se obtienen por difusión a $0^\circ C$ en éter de petróleo y éter de una disolución concentrada del complejo en CH_2Cl_2 .

Método B: Siguiendo un procedimiento análogo al que se describe en el método preparativo A, pero empleando 0.033 g (0.040 mmol) del compuesto 44a como sustrato precursor, e irradiando con luz vis-U.V. disoluciones de éste en 3 ml de tolueno durante aproximadamente 1 hora y 30 minutos. Una purificación análoga a la que se describe en el método preparativo A permite aislar tras

evaporar los disolventes 0.022 g (70 %) del compuesto **47** y pequeñas cantidades del compuesto **48**.

Datos espectroscópicos:

Compuesto 47:

I.R. (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 1946 (mfa).

$\nu(\text{C=O})$: 1687 (mfa).

I.R. (THF): $\nu(\text{CO})$: 1939 (mf).

$\nu(\text{C=O})$: 1689 (f).

I.R. (hexano): $\nu(\text{CO})$: 1946 (mf).

$\nu(\text{C=O})$: 1758 (m), 1695 (f).

I.R. (Nujol): $\nu(\text{CO})$: 1953 (mf), 1930 (mf).

$\nu(\text{C=O})$: 1726 (m), 1687 (mf), 1680 (mf).

³¹P{¹H} R.M.N. (161.98 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ 54.7 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

³¹P{¹H} R.M.N. (162.14 MHz, C₆D₆): δ 57.5 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

¹H R.M.N. (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ 5.52, 5.32, 5.15, 4.26 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 5.12 (s, 5H, Cp), 5.06 (sa, 3H, C₆H₃), 3.56, 3.47 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 1.21 (s, 27H, ^tBu).

¹H R.M.N. (400.54 MHz, C₆D₆): δ 6.06, 4.73, 4.66, 3.85 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 5.10 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C₆H₃), 4.88 (s, 5H, Cp), 3.45, 3.29 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 1.20 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ 254.0 (s, C _{ω}), 237.0 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, MoCO), 176.3, 175.7 (2 x s, 2 x CO₂Me), 107.9 [s, C(C₆H₃)], 93.6 (s, Cp), 88.3 [s, CH(C₅H₄)], 87.9 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, CH(C₅H₄)], 86.3 [s, CH(C₅H₄)], 82.7 [d, $J_{\text{CP}} = 23$, C¹(C₅H₄)], 79.9 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, CH(C₅H₄)], 78.0 [ancho, CH(C₆H₃)], 51.9, 51.6 (2 x s, 2 x OMe), 34.7 [s, C(CH₃)₃], 31.8 [s, C(CH₃)₃].

Compuesto 48:

I.R. (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 1982 (mfa).

$\nu(\text{C=O})$: 1691 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ 45.5 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 5.75, 4.77, 4.73, 4.14 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.99 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 5H, Cp), 4.91 (d, $J_{\text{HP}} = 5$, 3H, C_6H_3), 4.84 (d, $J_{\text{HP}} = 31$, 1H, CH), 3.63, 3.30 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 1.06 (s, 27H, ^tBu).

3.3.79. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CNXyl})(\text{CO})]$ (**50**).

En un matraz de vidrio provisto de una camisa, que permite refrigeración externa, por la que se hace circular isopropanol a -10°C , se disuelven 0.037 g (0.040 mmol) del compuesto **46a** en 5 ml de tolueno y la disolución se irradia con luz vis-U.V. durante aproximadamente 1 hora y 30 minutos, tras los cuales, se detiene la irradiación, se lleva a temperatura ambiente y tras adicionar 1 ml de THF se agita durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, la disolución se lleva a sequedad y el residuo se cromatografía a -20°C . Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$ de petróleo (9:1) se eluye una fracción de color marrón que tras llevar a sequedad origina 0.026 g (72 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CNXyl})(\text{CO})]$ (**50**) como un sólido microcristalino marrón. En las disoluciones de esta especie se identifica una mezcla de isómero *syn/anti* en una proporción relativa (5:1) en C_6D_6 . El seguimiento espectroscópico de la reacción, mediante I.R. y R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, durante el tratamiento fotoquímico, permite identificar especies intermedias, entre las que cabe destacar el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^3\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{NXyl})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})]$ (**49**), que se puede aislar por cromatografía a -20°C , y empleando como eluyente una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (4:1).

Datos espectroscópicos:

Compuesto **49**:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 1928 (mf).

$\nu(\text{C=O})$: 1683 (mf).

$\nu(\text{C=N})$: 1587 (d).

I.R. (hexano): $\nu(\text{CO})$: 1931 (mf).

$\nu(\text{C=O})$: 1685 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ 52.2 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): δ 49.8 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): δ 7.07 [d, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H *m*-H(Xyl)], 6.97 [d, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, *m*-H(Xyl)], 6.91 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, *p*-H(Xyl)], 5.46 (m, 1H, C_5H_4), 5.18-5.07 (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_3 + \text{C}_5\text{H}_4$), 4.85 (s, 5H, Cp), 4.25 (m, 1H, C_5H_4), 3.61, 3.51 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 2.37, 2.01 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.23 (s, 27H, ^tBu).

Compuesto 50:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2047 (mf), 2007 (m).

$\nu(\text{CO})$: 1848 (mf).

$\nu(\text{C=O})$: 1689 (f).

I.R. (hexano): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2043 (f), 2009 (m).

$\nu(\text{CO})$: 1889 (m, h), 1859 (mf).

$\nu(\text{C=O})$: 1694 (f).

Isómero *syn*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ -8.5 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 6.90-6.70 [m, 3H, *m*-H(Xyl) + *p*-H(Xyl)], 5.94, 4.63, 4.12 (3 x m, 3 x 1H, C_5H_4), 5.33 (s, 5H, Cp), 5.02 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 4H, $\text{C}_6\text{H}_3 + \text{C}_5\text{H}_4$), 3.49, 3.34 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 2.46 (s, 6H, Me), 1.20 (s, 27H, ^tBu).

Isómero *anti*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, C_6D_6): δ 8.9 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 6.89-6.78 [m, 3H, *m*-H(Xyl) + *p*-H(Xyl)], 6.56, 4.79, 4.49, 4.13 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 5.43 (s, 5H, Cp), 4.58 (d, $J_{\text{HP}} = 5$, 3H, C_6H_3), 3.74, 3.32 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 2.36 (s, 6H, Me), 1.05 (s, 27H, ^tBu).

3.3.80. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH}_2\text{CH(CO}_2\text{Me)C(NXyl)\}}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**51**).

En un matraz dotado de llave tipo young que contiene 0.030 g (0.046 mmol) del compuesto **2** disuelto en 2 ml de tolueno, se añaden 6 μl (0.069 mmol) de acrilato de metilo, y a continuación 185 μl (0.046 mmol) de una disolución 0.25 M en hexano de CNXyl. La disolución cambia instantáneamente de color rojo a marrón-verdoso, se lleva a sequedad, y el residuo sólido se cromatografía a -20°C . Con una mezcla CH_2Cl_2 /éter de petróleo (3:1) se eluye una banda de color marrón-verdosa que tras llevar a sequedad da lugar al isómero *syn*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH}_2\text{CH(CO}_2\text{Me)C(NXyl)\}}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**51**). A continuación, con CH_2Cl_2 se eluye una banda de color verde que tras evaporar los disolventes se genera el isómero *anti*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH}_2\text{CH(CO}_2\text{Me)C(NXyl)\}}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**51**). Una vez separados en la columna cromatográfica el isómero *anti* evoluciona en disolución al isómero *syn* hasta alcanzar una proporción de equilibrio *syn/anti* (8:1) en C_6D_6 y (7:2) en CD_2Cl_2 . Análogamente, el isómero *syn* en disolución evoluciona al *anti* hasta alcanzar dicha proporción de equilibrio. Evaporados los disolventes a vacío se obtienen 0.028 g (70 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)PCH}_2\text{CH(CO}_2\text{Me)C(NXyl)\}}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**51**) como un sólido microcristalino de color marrón.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 1934 (mf), 1862 (f, h), 1853 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1726 (m).

$\nu(\text{C=N})$: 1584 (m), 1559 (m).

I.R. (hexano): $\nu(\text{CO})$: 1951 (mf), 1946 (mf), 1886 (f), 1873 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1733 (m)

$\nu(\text{C=N})$: 1558 (m).

Isómero *syn*:

I.R. (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 1934 (mf), 1860 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1726 (m).

$\nu(\text{C=N})$: 1584 (m).

I.R. (hexano): $\nu(\text{CO})$: 1951 (mf), 1886 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1735 (m).

$\nu(\text{C=N})$: 1558 (m).

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, C₆D₆): δ 87.5 [s, μ -P(C₅H₄)].

³¹P R.M.N. (121.48 MHz, C₆D₆): δ 87.5 [d, $J_{\text{HP}} = 23$, μ -P(C₅H₄)].

¹H R.M.N. (300.09 MHz, C₆D₆): δ 7.08 [d, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, *m*-H(Xyl)], 6.95 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, *p*-H(Xyl)], 5.05 (s, 5H, Cp), 4.94 (m, 1H, C₅H₄), 4.67 (m, 2H, C₅H₄), 4.06 (m, 1H, C₅H₄), 4.79 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C₆H₃), 3.96 (ddd, $J_{\text{HP}} = 23$, $J_{\text{HH}} = 8$, $J_{\text{HH}} = 4$, 1H, CHCO₂Me), 3.29 (s, 3H, OMe), 2.37, 2.26 (2 x s, 2 x 3H, Me), 2.19 (dd, $J_{\text{HP}} = 13$, $J_{\text{HH}} = 4$, 1H, CH₂), 1.72 (dd, $J_{\text{HP}} = 14$, $J_{\text{HH}} = 8$, 1H, CH₂), 1.09 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} [DEPT-135] R.M.N. (100.61 MHz, C₆D₆): δ 128.1, 127.8 [2 x s, C^{3,5}(Xyl)], 121.6 [s, C⁴(Xyl)], 90.7 (s, Cp), 88.1 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, CH(C₅H₄)], 87.3 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, CH(C₅H₄)], 83.6 [s, CH(C₅H₄)], 82.3 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, CH(C₅H₄)], 71.4 [s, CH(C₆H₃)], 61.1 (s, C _{β} H), 50.6 (s, OMe), 32.2 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, C _{γ} H₂), 31.2 [s, C(CH₃)], 19.1, 19.0 [2 x s, Me(Xyl)].

Isómero *anti*:

I.R. (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 1934 (mf), 1850 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1725 (m).

$\nu(\text{C=N})$: 1553 (m).

I.R. (hexano): $\nu(\text{CO})$: 1946 (mf), 1873 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1735 (m).

$\nu(\text{C=N})$: 1558 (m).

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, C₆D₆): δ 70.5 [s, μ -P(C₅H₄)].

³¹P R.M.N. (121.48 MHz, C₆D₆): δ 70.5 [d, $J_{\text{HP}} = 37$, μ -P(C₅H₄)].

^1H R.M.N. (300.09 MHz, C_6D_6): δ 7.21 [d, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $m\text{-H(Xyl)}$], 6.98 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $p\text{-H(Xyl)}$], 5.26 (s, 5H, Cp), 4.95, 7.70, 4.65, 4.42 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.53 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 3.92 (dd, $J_{\text{HP}} = 37$, $J_{\text{HH}} = 6$, 1H, CHCO_2Me), 3.52 (s, 3H, OMe), 2.80, 2.00 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.61 (dd, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HP}} = 9$, 1H, CH_2), 0.99 (s, 27H, $t\text{Bu}$). La señal de uno de los hidrógenos del grupo CH_2 queda enmascarada por el resto de señales del espectro.

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): δ 6.92 [m, 2H, $m\text{-H(Xyl)}$], 6.79 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $p\text{-H(Xyl)}$], 5.33 (s, 5H, Cp), 5.28, 5.08, 5.00, 4.63 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.83 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 3.57 (dd, $J_{\text{HP}} = 37$, $J_{\text{HH}} = 6$, 1H, CHCO_2Me), 3.51 (s, 3H, OMe), 2.27, 1.87 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.58 (dd, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HP}} = 9$, 1H, CH_2), 1.45 (dd, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HH}} = 6$, 1H, CH_2), 1.23 (s, 27H, $t\text{Bu}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [DEPT-135] R.M.N. (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): δ 128.0, 127.6 [2 x s, $\text{C}^{3,5}(\text{Xyl})$], 121.5 [s, $\text{C}^4(\text{Xyl})$], 94.5 (s, Cp), 89.8 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 85.2 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 83.9 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 80.4 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 72.0 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 59.8 (d, $J_{\text{CP}} = 9$, C_βH), 51.6 (s, OMe), 29.1 (s, $\text{C}_\gamma\text{H}_2$), 31.4 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)$], 20.0, 18.5 [2 x s, Me(Xyl)].

3.3.81. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}_2\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{H}\}=\text{C}(\text{NHXyl})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**52a**).

En un matraz dotado de llave tipo young que contiene 0.030 g (0.046 mmol) del compuesto **2** disuelto en 2 ml de tolueno, se añaden 5 μl (0.069 mmol) de acroleína (2-propenal), y a continuación 185 μl (0.046 mmol) de una disolución 0.25 M en hexano de CNXyl. La disolución se agita durante 5 minutos a temperatura ambiente, tras los cuales, se lleva a sequedad y el residuo se cromatografía a -20°C . Con CH_2Cl_2 se eluye una banda de color verde que tras evaporar el disolvente origina 0.036 g (93 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}_2\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{H}\}=\text{C}(\text{NHXyl})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**52a**) como un sólido microcristalino de color marrón. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan por difusión lenta a baja

temperatura en éter de petróleo y éter de una disolución concentrada del complejo en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 1938 (mf), 1857 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1574 (m).

I.R. (hexano): $\nu(\text{CO})$: 1942 (mf), 1873 (m, h), 1868 (f),

$\nu(\text{C=O})$: 1607 (d).

I.R. (Nujol): $\nu(\text{N-H})$: 3379 (d).

$\nu(\text{CO})$: 1920 (mf), 1843 (mf).

$\nu(\text{C=O})$: 1585 (f).

Isómero *syn*:

³¹P{¹H} R.M.N. (161.97 MHz, C₆D₆): δ 69.6 [s, μ -P(C₅H₄)].

³¹P{¹H} R.M.N. (161.97 MHz, CD₂Cl₂): δ 65.4 [s, μ -P(C₅H₄)].

¹H R.M.N. (400.13 MHz, C₆D₆): δ 9.11 (s, 1H, CHO), 7.00-6.85 [m, 3H, *m*-H(Xyl) + *p*-H(Xyl)], 6.40 (s, 1H, NH), 4.94 (s, 5H, Cp), 4.97, 4.75, 4.65, 4.24 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 4.69 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 3H, C₆H₃), 3.95 (dd, $J_{\text{HH}} = 15$ $J_{\text{HP}} = 14$, 1H, CH₂), 3.79 (dd, $J_{\text{HH}} = 15$, $J_{\text{HP}} = 10$, 1H, CH₂) 2.53, 2.10 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.12 (s, 27H, ^tBu).

¹H R.M.N. (400.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.35 (s, 1H, CHO), 7.09-7.00 [m, 3H, *m*-H(Xyl) + *p*-H(Xyl)], 6.81 (s, 1H, NH), 5.38 (s, 5H, Cp), 5.09 (m, 2H, C₅H₄), 5.07, 4.27 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 4.74 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 3H, C₆H₃), 3.64 (dd, $J_{\text{HH}} = 15$, $J_{\text{HP}} = 14$, 1H, CH₂), 3.27 (dd, $J_{\text{HH}} = 15$, $J_{\text{HP}} = 10$, 1H, CH₂) 2.30, 2.28 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.16 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ 250.4 (d, $J_{\text{CP}} = 30$, MoCO), 246.2 (s, MoCO), 201.7 (d, $J_{\text{CP}} = 8$, C _{α}), 177.5 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, C(O)H], 144.5 [s, C¹(Xyl)], 134.8, 133.4 [2 x s, C^{2,6}(Xyl)], 129.3, 129.1 [2 x s, C^{3,5}(Xyl)], 126.5 [s, C⁴(Xyl)], 124.9 (d, $J_{\text{CP}} = 18$, C _{β}), 111.8 [s, C(C₆H₃)], 96.0 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, C¹(C₅H₄)], 92.0 (s, Cp), 89.8 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, CH(C₅H₄)], 87.5 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, CH(C₅H₄)], 83.3 [s,

CH(C₅H₄), 82.9 [d, $J_{CP} = 13$, CH(C₅H₄)], 71.3 [s, CH(C₆H₃)], 42.3 (s, PC₇H₂), 35.0 [s, C(CH₃)₃], 31.3 [s, C(CH₃)₃], 19.3 [s, 2 x Me(Xyl)].

Isómero *anti*:

³¹P{¹H} R.M.N. (161.97 MHz, C₆D₆): δ 71.9 [s, μ-P(C₅H₄)].

³¹P{¹H} R.M.N. (161.97 MHz, CD₂Cl₂): δ 65.7 [s, μ-P(C₅H₄)].

¹H R.M.N. (400.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.28 (s, 1H, CHO), 7.09-7.00 [m, 3H, *m*-H(Xyl) + *p*-H(Xyl)], 6.50 (s, 1H, NH), 5.42 (s, 5H, Cp), 5.22, 5.02, 4.97, 4.54 (4 x *m*, 4 x 1H, C₅H₄), 1.19 (s, 27H, ^tBu). El resto de señales aparecen solapadas con las del isómero *syn*.

Análisis Elemental:

Calculado para C₄₂H₅₂Mo₂NO₃P: %C 59.93, %H 6.23, %N 1.66.

Encontrado %C 59.71, %H 6.09, %N 1.42.

3.3.82. Síntesis de [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PCH₂C(CN)=C(NHXyl)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (52b).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del compuesto **52a**, y utilizando 5 μl (0.069 mmol) de acilonitrilo (2-propenonitrilo) y 185 μl (0.046 mmol) de una disolución 0.25 M en hexano de CNXyl, se aíslan 0.036 g (93 %) del compuesto [Mo₂Cp{μ-κ¹,η⁵:κ¹,η¹-(C₅H₄)PCH₂C(CN)=C(NHXyl)}(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**52b**) como un sólido microcristalino de color marrón. En las disoluciones de esta especie se identifica una mezcla de isómeros *syn/anti* en una proporción relativa (5:1) en CD₂Cl₂. Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se generan a partir de una disolución concentrada del complejo en C₆D₆.

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): ν(C≡N): 2159 (m).

ν(CO): 1939 (mf), 1859 (f).

I.R. (hexano): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2172 (d).

$\nu(\text{CO})$: 1953 (mf), 1943(f), 1883 (f), 1873(m).

I.R. (Nujol): $\nu(\text{N-H})$: 3336 (d).

$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2149 (d).

$\nu(\text{CO})$: 1936 (mf), 1859 (mf).

Isómero anti:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, C_6D_6): δ 73.1 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 68.2 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (300.13 MHz, C_6D_6): δ 7.21-7.09 [m, 3H, *m*-H(Xyl) + *p*-H(Xyl)], 5.57 (sa, 1H, NH), 5.00 (s, 5H, Cp), 4.68, 4.48, 4.46, 4.41 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.45 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 3.33 (dd, $J_{\text{HH}} = 15$, $J_{\text{HP}} = 12$, 1H, CH_2), 2.76, 2.40 (2 x s, 2 x 3H, Me), 2.72 (dd, $J_{\text{HH}} = 15$, $J_{\text{HP}} = 10$, 1H, CH_2), 0.98 (s, 27H, ^tBu).

^1H R.M.N. (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.08-6.94 [m, 3H, *m*-H(Xyl) + *p*-H(Xyl)], 5.85 (s, 1H, NH), 5.41 (s, 5H, Cp), 5.22, 4.97, 4.92, 4.55 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.77 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 3.44 (dd, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HP}} = 12$, 1H, CH_2), 2.75 (dd, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HP}} = 10$, 1H, CH_2), 2.34, 2.32 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.22 (s, 27H, ^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (75.46 MHz, CD_2Cl_2): δ 249.6 (d, $J_{\text{CP}} = 25$, MoCO), 246.6 (d, $J_{\text{CP}} = 3$, MoCO), 190.8 (d, $J_{\text{CP}} = 9$, C_α), 140.5 [s, $\text{C}^1(\text{Xyl})$], 138.4, 136.7 [2 x s, $\text{C}^{2,6}(\text{Xyl})$], 127.9, 127.4 [2 x s, $\text{C}^{3,5}(\text{Xyl})$], 127.1 [s, $\text{C}^4(\text{Xyl})$], 119.4 (d, $J_{\text{CP}} = 22$, CN), 110.7 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 94.3 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 92.9 (s, Cp), 90.0 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 86.6 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 83.4 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 80.8 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 75.6 (d, $J_{\text{CP}} = 26$, C_β), 71.8 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 44.5 (d, $J_{\text{CP}} = 4$, PC_7H_2), 34.8 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 19.8, 18.9 [2 x s, Me(Xyl)].

Isómero syn:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.49 MHz, C_6D_6): δ 73.2 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 68.8 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (300.13 MHz, C_6D_6): δ 7.21-7.09 [m, 3H, *m*-H(Xyl) + *p*-H(Xyl)], 5.75 (sa, 1H, NH), 4.91 (s, 5H, Cp), 4.74, 4.71, 4.61, 4.19 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 4.63 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 3.66 (dd, $J_{\text{HH}} = 15$, $J_{\text{HP}} = 13$, 1H, CH_2), 2.97 (dd, $J_{\text{HH}} = 15$, $J_{\text{HP}} = 11$, 1H, CH_2), 2.63, 2.28 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.08 (s, 27H, ^tBu).

^1H R.M.N. (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.08-6.94 [m, 3H, *m*-H(Xyl) + *p*-H(Xyl)], 6.16 (s, 1H, NH), 5.38 (s, 5H, Cp), 5.09 (m, 2H, C_5H_4), 4.97, 4.29 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 4.76 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 3.70 (dd, $J_{\text{HH}} = 15$, $J_{\text{HP}} = 13$, 1H, CH_2), 2.84 (dd, $J_{\text{HH}} = 15$, $J_{\text{HP}} = 11$, 1H, CH_2), 2.31, 2.28 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.17 (s, 27H, $t\text{Bu}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (75.46 MHz, CD_2Cl_2): δ 250.7 (d, $J_{\text{CP}} = 29$, MoCO), 245.9 (s, MoCO), 186.0 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, C_ω), 140.7 [s, $\text{C}^1(\text{Xyl})$], 137.8, 137.1 [2 x s, $\text{C}^{2,6}(\text{Xyl})$], 127.7, 127.5 [2 x s, $\text{C}^{3,5}(\text{Xyl})$], 127.1 [s, $\text{C}^4(\text{Xyl})$], 119.1 (d, $J_{\text{CP}} = 23$, CN), 112.1 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 95.7 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 91.9 (s, Cp), 89.8 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 87.6 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 82.9 [s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 82.7 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 77.9 (d, $J_{\text{CP}} = 26$, C_β), 71.5 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 44.7 (s, $\text{PC}_\gamma\text{H}_2$), 35.1 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 19.4, 19.1 [2 x s, 2 Me(Xyl)].

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$: %C 60.15, %H 6.13, %N 3.34.

Encontrado: %C 60.04, %H 6.08, %N 3.25.

3.3.83. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}_2\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}=\text{C}(\text{NHXyl})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**53**).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para **52a**, y utilizando 6 μl (0.069 mmol) de 3-buten-2-ona y 185 μl (0.046 mmol) de una disolución 0.25 M en hexano de CNXyl, se aíslan 0.018 g (46 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}_2\text{C}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}=\text{C}(\text{NHXyl})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**53**) como un sólido de color marrón. En las disoluciones de esta especie se identifica una mezcla de isómeros *syn/anti* en una proporción relativa (11:1) en CD_2Cl_2 . La inestabilidad del complejo al aire ha impedido la obtención de resultados satisfactorios de análisis elemental (C, H).

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 1932 (mf), 1849 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1705 (md).

I.R. (hexano): $\nu(\text{CO})$: 1949 (m, h), 1943 (mf), 1935 (m), 1872 (f), 1858 (m, h).

I.R. (Nujol): $\nu(\text{CO})$: 1938 (mf), 1931 (mf), 1865 (m, h), 1853 (f).

$\nu(\text{C=O})$: 1706 (d).

Isómero *syn*:

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, C₆D₆): δ 86.2 [s, μ -P(C₅H₄)].

³¹P{¹H} R.M.N. (161.98 MHz, CD₂Cl₂): δ 83.8 [s, μ -P(C₅H₄)].

¹H R.M.N. (300.09 MHz, C₆D₆): δ 15.7 (s, 1H, NH), 7.12-6.90 [m, 3H, *m*-H(Xyl) + *p*-H(Xyl)], 4.82 (s, 5H, Cp), 4.97, 4.76, 4.64, 4.36 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 4.69 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 3H, C₆H₃), 3.58 (dd, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HP}} = 12$, 1H, CH₂), 3.24 (dd, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HP}} = 8$, 1H, CH₂), 2.55, 2.28, 2.22 (3 x s, 3 x 3H, Me), 1.09 (s, 27H, ^tBu).

¹H R.M.N. (400.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.77 (s, 1H, NH), 7.10-6.98 [m, 3H, *m*-H(Xyl) + *p*-H(Xyl)], 5.16, 5.11, 5.01, 4.42 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 5.00 (s, 5H, Cp), 4.81 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 3H, C₆H₃), 3.40 (dd, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HP}} = 13$, 1H, CH₂), 3.02 (dd, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HP}} = 3$, 1H, CH₂), 2.26, 2.20 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.97 [s, 3H, C(O)Me], 1.19 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} R.M.N. (100.61 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ 251.5 (d, $J_{\text{CP}} = 35$, MoCO), 244.0 (s, MoCO), 218.2 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, C $_{\alpha}$), 181.4 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, C(O)Me], 143.8 [s, C¹(Xyl)], 138.9, 136.2 [2 x s, C^{2,6}(Xyl)], 128.0, 127.8 [2 x s, C^{3,5}(Xyl)], 126.4 [s, C⁴(Xyl)], 118.7 (d, $J_{\text{CP}} = 14$, C $_{\beta}$), 109.7 [s, C(C₆H₃)], 93.8 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, C¹(C₅H₄)], 92.3 (s, Cp), 90.2 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, CH(C₅H₄)], 87.2 [s, CH(C₅H₄)], 83.3 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, CH(C₅H₄)], 82.8 [s, CH(C₅H₄)], 72.5 [s, CH(C₆H₃)], 42.9 (sa, PC $_{\gamma}$ H₂), 34.6 [s, C(CH₃)₃], 31.1 [s, C(CH₃)₃], 30.3 [sa, C(O)Me], 20.3, 19.4 [2 x s, Me(Xyl)].

Isómero *anti*:

³¹P{¹H} R.M.N. (161.98 MHz, CD₂Cl₂): δ 83.1 [s, μ -P(C₅H₄)].

^1H R.M.N. (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 15.0 (s, 1H, NH). El resto de señales se solapan con las del isómero *syn*.

3.3.84. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{C}(\text{NHXyl})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**54**).

En un matraz dotado de llave tipo young que contiene 0.035 g (0.042 mmol) del compuesto **52b** disuelto en 3 ml de CH_2Cl_2 se añaden 0.042 g (0.042 mmol) de $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}'_4]$. La disolución cambia instantáneamente de color marrón-verdoso a marrón oscuro. Seguidamente se añade 1 ml de THF y la disolución se agita durante aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente, tras lo cual, se lleva a sequedad y el residuo sólido se lava con éter de petróleo (3 x 5 ml), para a continuación extraerlo con CH_2Cl_2 y filtrarlo a través de una cánula. Tras evaporar el disolvente se obtienen 0.069 g (96 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5:\kappa^1, \eta^1\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{C}(\text{NHXyl})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**54**) como un sólido microcristalino de color marrón. En las disoluciones de esta especie se identifica una mezcla de isómeros *syn/anti* en una proporción relativa (2:1) en CD_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:

I.R. (CH_2Cl_2): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2196 (d).

$\nu(\text{CO})$: 1980 (mf), 1914 (f).

Isómero *syn*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 45.8 [s, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^{31}P R.M.N. (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 45.8 [d, $J_{\text{HP}} = 30$, $\mu\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)$].

^1H R.M.N. (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 10.50 (sa, 1H, NH), 7.73 [sa, 8H, *o*-H(Ar')], 7.56 [sa, 4H, *p*-H(Ar')], 7.40-7.10 [m, 3H, *m*-H(Xyl) + *p*-H(Xyl)], 5.57 (s, 5H, Cp), 5.30, 5.16, 4.87, 4.09 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 5.11 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C_6H_3), 3.85 (dd, $J_{\text{HP}} = 30$, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, CH), 2.42, 2.04 (2 x s, 2 x 3H, Me), 2.10

(dd, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HP}} = 9$, 1H, CH₂), 1.67 (ddd, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HH}} = 7$, $J_{\text{HP}} = 4.5$, 1H, CH₂), 1.20 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} [DEPT-135] R.M.N. (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ 135.0 [sa, C^{2,6}(Ar[^])], 131.2, 130.5 [2 x s, C^{3,5}(Xyl)], 129.9 [s, C⁴(Xyl)], 117.7 [sa, C⁴(Ar[^])], 91.8 (s, Cp), 89.1 [d, $J_{\text{CP}} = 5$, CH(C₅H₄)], 87.3 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, CH(C₅H₄)], 82.6 [s, CH(C₅H₄)], 79.9 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, CH(C₅H₄)], 74.2 [s, CH(C₆H₃)], 46.1 (s, C _{β} H), 38.3 (d, $J_{\text{CP}} = 7$, C _{γ} H₂), 31.3 [s, C(CH₃)], 18.6, 18.2 [2 x s, Me(Xyl)].

Isómero anti:

³¹P{¹H} R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 39.5 [s, μ -P(C₅H₄)].

³¹P R.M.N. (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 39.5 [d, $J_{\text{HP}} = 31$, μ -P(C₅H₄)].

¹H R.M.N. (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 9.89 (sa, 1H, NH), 7.73 [sa, 8H, *o*-H(Ar[^])], 7.56 [sa, 4H, *p*-H(Ar[^])], 7.40-7.10 [m, 3H, *m*-H(Xyl) + *p*-H(Xyl)], 5.54 (d, $J_{\text{HP}} = 1$, 5H, Cp), 5.32, 5.16, 4.96, 4.69 (4 x m, 4 x 1H, C₅H₄), 5.00 (d, $J_{\text{HP}} = 4$, 3H, C₆H₃), 3.93 (dd, $J_{\text{HP}} = 31$, $J_{\text{HH}} = 6$, 1H, CH), 2.43, 2.04 (2 x s, 2 x 3H, Me), 1.90 (dd, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HP}} = 8$, 1H, CH₂), 1.57 (ddd, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HH}} = 6$, $J_{\text{HP}} = 4.5$, 1H, CH₂), 1.22 (s, 27H, ^tBu).

¹³C{¹H} [DEPT-135] R.M.N. (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ 135.0 [sa, C^{2,6}(Ar[^])], 131.1, 130.6 [2 x s, C^{3,5}(Xyl)], 129.7 [s, C⁴(Xyl)], 117.7 [sa, C⁴(Ar[^])], 93.5 (s, Cp), 89.5 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, CH(C₅H₄)], 86.6 [s, CH(C₅H₄)], 83.2 [s, CH(C₅H₄)], 79.9 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, CH(C₅H₄)], 74.3 [s, CH(C₆H₃)], 48.6 (s, C _{β} H), 34.8 (s, PC _{γ} H₂), 31.2 [s, C(CH₃)], 18.7, 18.4 [2 x s, Me(Xyl)].

Análisis Elemental:

Calculado para C₇₄H₆₄BF₂₄Mo₂N₂O₂P: %C 52.19, %H 3.79, %N 1.65.

Encontrado: %C 52.09, %H 3.72, %N 1.48.

4. CONCLUSIONES

En la presente Memoria se recoge el estudio de síntesis y reactividad de diferentes complejos dinucleares de molibdeno con ligandos fosfinideno plano-trigonales y coordinados de modo asimétrico. El análisis de los resultados obtenidos ha conducido a las siguientes conclusiones:

1. El sustrato $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**3a**) reacciona con fuentes de ión hidruro y de carbaniones generando productos cuya tipología viene determinada por factores estéricos impuestos por el reactivo empleado. Así, en el caso de que éste sea de pequeño tamaño, el ataque nucleofílico del ión R^- se produce en el átomo de fósforo, lo que conduce a los complejos fosfinideno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ [$\text{R} = \text{H}$ (**4a**), Me (**4b**), Et (**4c**), CN (**4e**)]. Sin embargo, cuando el reactivo empleado es más voluminoso, se obtienen los derivados $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-P})(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{R})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ [$\text{R} = \text{H}$ (**5a**), $t\text{Bu}$ (**5f**), Ph (**5g**)], que son fruto del ataque del R^- sobre uno de los átomos de carbono del ligando Cp del fragmento metaloceno.
2. La estructura electrónica de los complejos **4a,b** es análoga. Los resultados derivados del estudio teórico de estas especies y del análisis difractométrico realizado para **4b**, indican la existencia de una multiplicidad significativa en el enlace $\text{Mo}(1)\text{-P}$, mientras que el enlace $\text{Mo}(2)\text{-P}$ es esencialmente sencillo, siendo los átomos $\text{Mo}(1)$ y $\text{Mo}(2)$ los correspondientes a los fragmentos “ $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ ” y metaloceno respectivamente. Por el contrario, el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**2**) conserva cierta multiplicidad en ambos enlaces Mo-P . El análisis de la distribución de cargas NPA da resultados análogos en las tres especies. Hay una acumulación de carga negativa en el átomo de $\text{Mo}(1)$, mientras que el átomo de fósforo del

ligando fosfinideno presenta una carga residual positiva apreciable. Ello establece que el átomo de Mo(1) es la posición más susceptible de experimentar ataques electrofílicos en aquellas reacciones que transcurran bajo condiciones de control de carga.

- Los complejos **4a** y **4b** reaccionan con derivados carbonílicos de metales de transición de los grupos 6 y 8, como son las especies $[M(CO)_5(THF)]$ ($M = Cr, Mo, W$) y $[Fe(CO)_4(THF)]$. La tipología de los productos de reacción depende de la naturaleza del grupo R unido al átomo de fósforo. Así, cuando el precursor es el sustrato **4a** se generan los agregados trimetálicos $[MMo_2Cp_2(\mu_3-PH)(\eta^6-HMes^*)(CO)_7]$ [$M = Cr$ (**7a**), Mo (**7b**), W (**7c**)] y $[FeMo_2Cp_2(\mu_3-PH)(\eta^6-HMes^*)(CO)_6]$ (**8**), mientras que la reacción del complejo **4b** con los derivados $[M(CO)_5(THF)]$ ($M = Mo, W$) da lugar a las especies dimetálicas $[MMoCp(\mu-PHMe)(CO)_7]$ [$M = Mo$ (**12b**), W (**12c**)]. Estas últimas, presumiblemente son el producto de la hidrólisis de los compuestos trimetálicos esperados $[MMo_2Cp_2(\mu_3-PMe)(\eta^6-HMes^*)(CO)_7]$ ($M = Mo, W$). En cualquier caso, el paso inicial de la reacción supone la coordinación del fragmento metálico insaturado al enlace múltiple Mo-P, comportándose éste último como un dador de electrones, y de modo análogo al comportamiento del enlace M-C en los complejos mononucleares de tipo carbeno.
- Las especies de tipo **7** y el complejo **8** son susceptibles de hidrólisis y protonación. Así, la reacción con H_2O y con ácidos de Brønsted conduce a los complejos fosfuro $[MMoCp(\mu-PH_2)(CO)_7]$ [$M = Cr$ (**9a**), Mo (**9b**), W (**9c**)] y $[FeMoCp(\mu-PH_2)(CO)_6]$ (**10**). Por el contrario, los agregados polimetálicos $[MMoCp\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5-P(C_5H_4)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_7]$ ($M = Cr, Mo, W$) y $[FeMoCp\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5-P(C_5H_4)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_6]$ son inertes frente al H_2O . No obstante, reaccionan con ácidos de Brønsted para generar los complejos hidruro $[MMo(H)Cp\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5-P(C_5H_4)\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_n][BAR'_4]$ [$M =$

Cr(**14a**), Mo(**14b**), W(**14c**), Fe(**15**)], ($n = 6, 7$). Estos resultados nos permiten concluir que la estabilidad de las especies trinucleares depende de la naturaleza del ligando fosfinideno. Así, la presencia del ligando bifuncional $\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}$ en los agregados polimetálicos $[\text{M}\text{MoCp}\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) y $[\text{FeMoCp}\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$, refuerza la unidad trimetálica inhibiendo la activación del enlace Mo(2)-P. Sin embargo, si el grupo R unido al fósforo no presenta una coordinación adicional, la reacción de hidrólisis parece estar favorecida. Además, esta sensibilidad al H_2O aumenta en el sentido $\mu_3\text{-PH} < \mu_3\text{-PMe}$, en definitiva, con la capacidad dadora de dicho grupo.

- El estudio de la estructura electrónica realizado para las especies **7a** y $[\text{FeMoCp}\{\mu_3-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$, indican que el HOMO de estas moléculas está fundamentalmente constituido por un orbital de carácter no enlazante del átomo de molibdeno del fragmento metaloceno. Así, se puede establecer, que tanto la reacción de hidrólisis como la de protonación, se inician bajo un control orbital, lo que supone la protonación en el átomo de molibdeno del fragmento metaloceno. Las especies de tipo **9**, **10** y **12** son, por tanto, fruto de una transposición posterior del ligando hidruro al átomo de fósforo, y que debe ocurrir con simultánea escisión del enlace Mo(2)-P.
- Los fosfinidenos **4a** y **4b** se comportan de modo análogo a los carbenos y carbinos metálicos en sus reacciones frente a precursores neutros o catiónicos de los elementos del grupo 11 en estado de oxidación (I). Así, el fragmento ácido correspondiente de Ag o Au se adiciona al enlace múltiple Mo(1)-P del fosfinideno, lo que conduce a la formación de agregados polimetálicos de diferente nuclearidad. Entre ellos destaca el complejo $[\text{Au}\{\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2\}_2][\text{BAr}'_4]$ (**19b**) que presenta una estructura peculiar de tipo pajarita.

7. El enlace Mo-P de mayor multiplicidad presente en los sustratos **4a** y **4b**, manifiesta un comportamiento básico cuando se enfrenta directamente con los elementos del grupo 16, o a fuentes de ellos. Las reacciones conducen a los derivados con ligandos calcógenofosfinideno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{-EPH}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ [E = O(**20a**), S(**20b**), Se(**20c**), Te(**20d**)] y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{-EPMe}\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ [E = S(**21b**), Se(**21c**)]. Los sustratos de tipo **20** reaccionan por los pares de electrones libres presentes en el calcógeno, lo que permite la funcionalización del ligando en esta posición.
8. Los complejos **4a** y **4b** reaccionan con diferentes hidruro y halógeno-derivados produciendo la activación de enlaces H-Cl, H-Sn y Cl-E (E = Sn, Pb, Hg). El resultado de estas reacciones nos permite concluir que el primer paso del proceso transcurre bajo un control orbital, exhibiendo un comportamiento análogo al de los complejos fosfinideno mononucleares nucleofílicos. Sin embargo, el producto de adición inicial evoluciona de modo diferente según el tamaño del reactivo y de la fortaleza relativa de los enlaces que se generan. Además, los productos son susceptibles de experimentar reacciones de hidrólisis o procesos intramoleculares que implican la activación de un enlace C-H del ligando Cp del fragmento metalloceno y la eliminación de H₂ o de HCl.
9. El sustrato **2** se comporta como un ácido en su reacción con moléculas sencillas de carácter dador, tales como, CO, PR₃ o CNR. Con el monóxido de carbono, la reacción es selectiva y se generan el compuesto $[\text{Mo}_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^5\text{:}\kappa^1, \eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P-P}(\text{C}_5\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-HMes}^*)_2]$ (**37**) y el dímero $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$. Ello indica que tras la adición de CO ocurre rápidamente un proceso de activación homolítica del enlace Mo-P y formación de dos especies dinucleares con respectivos enlaces P-P y Mo-Mo. La génesis de la especie **37** constituye el primer ejemplo descrito en la literatura científica de una reacción de acoplamiento P-P

a través de un proceso que implica la simetrización, en condiciones muy suaves, de un complejo con un ligando fosfinideno puente.

10. La singularidad del derivado **37** no sólo radica en su estructura sino también en su reactividad. Aunque los átomos de fósforo son piramidales, y mantienen por tanto sus respectivos pares de electrones de carácter no enlazante, la especie **37** tiene un comportamiento ácido-base y red-ox centrado en los átomos metálicos. Los cálculos DFT para determinar su estructura electrónica combinados con los estudios de voltametría cíclica, revelan una fuerte comunicación electrónica entre los dos fragmentos metaloceno. Ello, podría estar relacionado con la participación de los pares de electrones de los átomos de fósforo en una ligera interacción enlazante de carácter $\pi(\text{P-P})$, lo que confiere al ligando puente P_2R_2 un cierto carácter residual de difosfeno.
11. La naturaleza del ligando fosfinideno y el particular modo de coordinación que presenta en el complejo **2**, marca diferencias significativas en las reacciones de los precursores **2** y **4a** frente a alquinos. Así, el complejo **4a** reacciona en condiciones suaves con alquinos, mientras que **2** necesita condiciones más enérgicas de reacción. Sin embargo, la reactividad de esta última especie frente alquinos y olefinas se incrementa notablemente en presencia de moléculas sencillas de carácter dador como CO, PR_3 y CNR. De este modo reacciona en condiciones muy suaves y de forma instantánea para generar fosfmetalaciclos de 5 eslabones de muy diversa naturaleza, que son fruto de un proceso regio y quimioselectivo de acoplamiento entre la molécula orgánica, el ligando CO/CNXyl y el enlace múltiple Mo-P.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. a) Aktas, H.; Sloopweg, J.C.; Lammertsma, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2102. b) Waterman, R. *Dalton Trans.* **2009**, 18. c) Mathey, F. *Dalton Trans.* **2007**, 1861. d) Lammertsma, K. *Top. Curr. Chem.* **2003**, *229*, 95. e) Streubel, R. *Top. Curr. Chem.* **2003**, *223*, 91. f) Mathey, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578. g) Lammertsma, K.; Vlaar, M.J.M. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127. h) Mathey, F.; Tran Huy, N.H.; Marinetti, A. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2938. i) King, R.B.; Bitterwolf, T.E. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 563.
2. a) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304. b) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C.; Riis-Johannessen, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13044. c) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Falvello, L.R.; Soler, T.; Herson, P. *Dalton Trans.* **2004**, 4168. d) Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4857. e) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6230. f) Amor, I.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2007**, *26*, 466. g) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7963. h) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 4384.
3. a) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5503. b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2008**, *27*, 1037. c) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 5140. d) Álvarez, M.E.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.

- Organometallics* **2010**, *29*, 1875. e) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2011**, *30*, 1102. f) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7894.
4. Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *Organometallics* **1988**, *7*, 309.
 5. a) Cummins, C.C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 862. b) Balázs, G.; Gregoriades, L.; Scheer, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 3058.
 6. Shu, Y.; Oyama, S.T. *Carbon* **2005**, *43*, 1517.
 7. Laplaza, C.E.; Davis, W.M.; Cummins, C.C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2042.
 8. Schrock, R.R.; Zanetti, N.C.; Davis, W.M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2044.
 9. a) Figueroa, J.S.; Cummins, C.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4020. b) Figueroa, J.S.; Cummins, C.C. *Angew. Chem. Int., Ed.* **2004**, *43*, 984.
 10. Scheer, M.; Müller, J.; Häser, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2492.
 11. Mösch-Zanetti, N.C.; Schrock, R.R.; Davis, W.M.; Wanninger, K.; Seidel, S.W.; O'Donoghue, M.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11037.
 12. Scheer, M.; Leiner, E.; Kramkowski, P.; Schiffer, M.; Baum, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1917.
 13. Fermin, M.C.; Ho, J.; Stephan, D.W. *Organometallics*, **1995**, *14*, 4247.
 14. Ehlers, A.W.; Lammertsma, K.; Baerends, E.J. *Organometallics* **1998**, *17*, 2738.
 15. Li, X.; Weissman, S.I.; Lin, T.S.; Gaspar, P.P.; Cowley, A.H.; Smirnov, A.I. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7899.
 16. Dillon, K.B.; Mathey, F.; Nixon, J.F. "Phosphorus: The Carbon Copy". John Wiley & Sons, New York **1998**.

17. a) Stephan, D. W. *Angew. Chem., Int Ed.* **2000**, *39*, 314. b) Schrock, R.R. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 9. c) Cowley, A.H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *30*, 445.
18. a) Wolf, R.; Hey-Hawkins, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1348. b) Compain, C.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *Organometallics* **2006**, *25*, 540. c) Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2005**, 5890. d) Borst, M.L.G.; Bulo, R.E.; Gibney, D.J.; Alem, Y.; de Kanter, F.J.J.; Ehlers, A.W.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16985.
19. 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.
20. Marinetti, A.; Ricard, L.; Mathey, F. *Synthesis* **1992**, 157.
21. a) Streubel, R.; Kusenberg, A.; Jeske, J.; Jones, P.G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2427. b) Streubel, R.; Ostrowski, A.; Wilkens, H.; Ruthe, F.; Jeske, J.; Jones, P.G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 378. c) Streubel, R. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 175.
22. Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2404.
23. a) Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Organometallics* **2001**, *20*, 2657. b) Sterenberg, B.T.; Carty, A.J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 696. c) Graham, T.W.; Cariou, R.P.Y.; Sánchez-Nieves, J.; Allen, A.E.; Udachin, K.A.; Regragui, R.; Carty, A.J. *Organometallics* **2005**, *24*, 2023.
24. Cowley, A.H.; Geerts, R.L.; Nunn, C.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6523.
25. a) Wit, J.B.M.; van Eijkel, G.T.; de Kanter, F.J.J.; Schakel, M.; Ehlers, A.W.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Angew. Chem., Int Ed.*

- 1999, 38, 2596. b) Wit, J.B.M.; van Eijkel, G.T.; Schakel, M.; Lammertsma, K. *Tetrahedron* **2000**, 56, 137.
26. Mathey, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 275.
27. a) Cowley, A.H. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 445. b) Stephan, D.W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 314.
28. 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.
29. Hitchcock, P.B.; Lappert, M.F.; Leung, W.P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1282.
30. a) Ho, J.; Rousseau, R.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1994**, 13, 1918. b) Breen, T.L.; Stephan, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11914.
31. Termaten, A.T.; Aktas, H.; Schakel, M.; Ehlers, A.W.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Organometallics* **2003**, 22, 1827.
32. a) Aktas, H.; Slootweg, J.C.; Ehlers, A.W.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Organometallics* **2009**, 28, 5166. b) Aktas, H.; Slootweg, J.C.; Schakel, M.; Ehlers, A.W.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6666.
33. Cowley, A.H.; Pellerin, B.; Atwood, J.L.; Bott, S.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6734.
34. Cummins, C.C.; Schrock, R.R.; Davis, W.M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 756.
35. Johnson-Carr, J.A.; Zanetti, N.C.; Schrock, R.R.; Hopkins, M.D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11305.
36. Breen, T.L.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1996**, 15, 4223.
37. Watterman, R.; Hillhouse, G.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13350.
38. Hirth, U.A.; Malisch, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C16.

39. 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.
40. Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2005**, 4441.
41. Haupt, H.J.; Schwefer, M.; Egold, H.; Flörke, U. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5461.
42. Burt, J.C.; Schmid, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1385.
43. Canac, Y.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Stalke, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2677.
44. a) Ho, J.; Hou, Z.; Drake, R.J.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1993**, *12*, 3145. b) Ho, J.; Drake, R.J.; Stephan, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3792. c) Lorenz, I.P.; Pohl, W.; Nöth, H.; Schmidt, M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 211. d) Maslennikov, S.V.; Glueck, D.S.; Yap, G.P.A.; Rheingold A.L. *Organometallics* **1996**, *15*, 2483. e) Kourkine, I.V.; Glueck, D.S. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5160. f) Das, P.; Capon, J.F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Muir, K.W. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8203.
45. Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Pakulski, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6844.
46. Cowley, A.H.; Giolando, C.M.; Nunn, C.M.; Pakulski, M.; Westmoreland, D.; Norman, N.C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2127.
47. Lorenz, I.P.; Mürschel, P.; Pohl, W.; Polborn, K. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 413.
48. Huttner, G.; Müller, H.D.; Frank, A.; Lorenz, H. *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 714.
49. a) Flynn, K.M.; Murray, B.D.; Olmstead, M.M. Power, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7460. b) Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman,

- N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1267.
50. Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Pakulski, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1707.
51. a) Flynn, K.M.; Barlett, R.A.; Olmstead, M.M.; Power, P.P. *Organometallics* **1986**, 5, 813. b) Bartlett, R.A.; Dias, H.V.R.; Flynn, K.M.; Olmstead, M.M.; Power, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5699.
52. Silaghi-Dumitrescu, I.; Bitterwolf, T.E.; King, R.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 901.
53. Blaurock, S.; Hey-Hawkins, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2975.
54. Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A. *J. Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 486.
55. Malisch, W.; Hirth, U.A.; Bright, T.A.; Käb, H.; Ertel, T.S.; Hückmann, S.; Bertagnolli, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1525.
56. Lang, H.; Winter, M.; Leise, M.; Walter, O.; Zsolnai, L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 595.
57. Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 1376.
58. Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2006**, 2699.
59. Huttner, G.; Knoll, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 743.
60. a) Wang, W.; Corrigan, J.F.; Enright, G.D.; Taylor, N.J.; Carty, A.J. *Organometallics* **1998**, 17, 427. b) Scoles, L.; Yamamoto, J.H.; Brissieux, L.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6731. c) Scoles, L.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J.; *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2766.
61. a) Iwasaki, F.; Mays, M.J.; Raithby, P.R.; Taylor, P.L.; Wheatley, P.J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, 185. b) Natarajan, K.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 220, 365.

62. Yamamoto, J.H.; Scoles, L.; Udachin, K.A.; Enright, G.D.; Carty, A.J. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 84.
63. Elmes, P.S.; Leverett, P.; West, B.O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 747.
64. Kakizawa, T.; Hashimoto, H.; Tobita, H. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 726.
65. Lang, H.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 23.
66. a) Brown, S.C.; Evans, J.; Smart, L.E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1021. b) Schneider, J.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1982**, 115, 989.
67. Müller, M.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2322.
68. Zhong, X.; Ang, S-G.; Ang, H-G. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 361.
69. Ang, H-G.; Ang, S-G.; Du, S.; Sow, B.H.; Wu, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2799.
70. Gastel, F.V.; Corrigan, J.F.; Doherty, S.; Taylor, N.J.; Carty, A.J. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4492.
71. a) Knoll, K.; Orama, O.; Huttner, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 976. b) Knoll, K.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Orama, O. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1119. c) Knoll, K.; Huttner, G.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 307, 237. d) Knoll, K.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Orama, O. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 379. e) Jaeger, J.T.; Powell, A.K.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1729.
72. Vahrenkamp, H; Wolters, D. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 224, C17.
73. Borg-Breen, C.C.; Bautista, M.T.; Schauer, C.K.; White, P.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3952.
74. Labinger, J.A.; Winter, M.J. “*Comprehensive Organometallic Chemistry II*”, Abel, E.W.; Stone, F.G.A.; Wilkinson, G. Pergamon, Elsevier, **1995**, 5, cap. 4.
75. Braterman, P.S. “*Metal Carbonyl Spectra*”. Academia Press, Londres **1975**.

76. Kramkowski, P.; Baum, G.; Radius, U.; Kaupp, M.; Scheer, M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2890.
77. a) Lukehart, C.M. “*Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*” Brucks/Cole Publishing Company, **1995**, 10. b) Crabtree, R.H. “*The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*”, John Wiley & Sons, New York, 4^a Ed., **2005**.
78. Johnson, B.P.; Balázs, G.; Scheer, M. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *232*, 1.
79. Davies, S.G.; Hibberd, J.; Simpson, S.J. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, C16.
80. a) Churchill, M.R., Mason, R. *Proc. Roy. Soc. Ser A.*, **1964**, *279*, 191. b) Adeyemi, O.G.; Liu, L.K. *Inorg. Chim. Acta.* **2009**, *362*, 477. c) Bashall, A.; Hopkins, A.D.; Mays, M.J.; McPartlin, M.; Wood, J.A.; Woods, A.D.; Wright, D.S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1825.
81. Amor, I. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, **2009**.
82. Stone, F.G.A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 89.
83. Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 321.
84. a) Lindner, E.; Stängle, M.; Hiller, W.; Fawzi, R. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1421. b) Hsiao, S.M.; Shyu, S.G. *Organometallics* **1998**, *17*, 1151.
85. Carty, A.J.; MacLaughlin, S.A.; Nucciarone, D. “*³¹P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*”. Ed. by Verkade J.G. and Quin, L.D. VCH, Florida (USA) **1987**, Cap 16.
86. Bridgeman, A.J.; Mays, M.J.; Woods, A.D. *Organometallics* **2001**, *20*, 2076.
87. Johnson, B.F.G.; Lewis, J.; Norlander, E.; Raithby, P.R. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1996**, 755.
88. Davies, J.E.; Mays, M.J.; Pook, E.J.; Raithby, P.R.; Tompkin, P.K. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1997**, 3283.
89. Vogel, U.; Sekar, P.; Ahlrichs, R.; Huniar, U.; Scheer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1518.

90. Bautista, M.T.; White, P.S.; Schauer, C.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8963.
91. Ebsworth, E.A.V.; McIntosh, A.P.; Schröder, M. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, C41.
92. Sunick, D.L.; White, P.S.; Schauer, C.K. *Organometallics* **1993**, *12*, 245.
93. Jameson, C.J. “³¹P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis”. Ed. by Verkade, J.G. and Quin, L.D. VCH, Florida (USA) **1987**, Cap. 6.
94. Wrackmeyer, B.; Alt, H.G.; Maisel, H.E. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 125.
95. Banide, E.V.; Grealis, J.P.; Müller-Bunz, H.; Ortin, Y.; Casey, M.; Mendicute-Fierro, C.; Lagunas, M.C.; McGlinchey, M.J. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1759.
96. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Martínez, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2009**, *28*, 6293.
97. Köhl, O. “*Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*”, Springer: Berlin, **2008**.
98. Colson, A.C.; Whitmire, K.H. *Organometallics* **2010**, *29*, 4611.
99. García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Rueda, M.T.; Sáez, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5515.
100. a) Henrick, K.; McPartlin, M.; Horton, A.D.; Mays, M.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 10883. b) Woodward, S.; Curtis, M.D. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 319.
101. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Martínez, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6965.
102. Humpries, A.P.; Kaesz, H.D. *Prog. Inorg. Chem.* **1979**, *25*, 145.
103. Shin, R.Y.C.; Tan, G.K.; Koh, L.L.; Vittal, J.J.; Webster, L.Y.G.D. *Organometallics* **2005**, *24*, 539.

104. a) Schmidbaur, H. *Gold Bull.* **2000**, 33, 3. b) Pyykkö, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 4412. c) Pyykkö, P. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 4413.
105. a) Yam, V.W.W.; Lo, K.K.W. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 323. b) Evans, R.C.; Douglas, P.; Winscom, C.J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2093. c) Schwerdtfeger, P.; Bruce, A.E.; Bruce, M.R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6587.
106. a) Hashmi, A.S.K. *Gold Bull.* **2004**, 37, 51. b) Hashmi, A.S.K. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3180. c) Jimenez-Núñez, E.; Echavarren, A.M. *Chem. Commun.* **2007**, 333. d) Gorin, D.J.; Toste, F.D. *Nature* **2007**, 446, 395. e) Li, Z.; Brouwer, C.; He, C. *Chem. Rev.* **2008**, 108(8), 3239.
107. Gimeno, M.C.; Laguna, A. "Comprehensive Coordination Chemistry II". McCleverty, J.A.; Meyer, T.L. Eds. Elsevier, Oxford (U.K.) **2004**, Vol. 6, Cap. 7.
108. Hartung, H.; Walther, B.; Baumeister, U.; Bötcher, H.C.; Krug, A.; Rosch, F. *Polyhedron*, **1992**, 11, 1563.
109. Pethe, J.; Maichle-Mössner, C.; Strähle, J.Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1413.
110. Fischer, P.J.; Krohn, K.M.; Mwenda, E.T.; Young, V.G. *Organometallics* **2005**, 24, 5116.
111. a) Niecke, E.; Engelmann, M.; Zorn, H.; Krebs, B.; Henkel, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 710. b) Hitchcock, P.B.; Johnson, J.A.; Lemos, M.A.N.D.A.; Meidine, M.F.; Nixon, J.F.; Pombeiro, A.J.L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 645. c) Marinetti, A.; Mathey, F. *Organometallics* **1987**, 6, 2189. d) Johnson, M.J.A.; Odom, A.L.; Cummins, C.C. *Chem. Commun.* **1997**, 1523. e) Schmitt, G.; Ullrich, D.; Wolmershäuser, G.; Regitz, M.; Scherer, O.J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 702. f) Buchholz, D.; Huttner, G.; Imhof, W. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, 307.

112. a) Alonso, M.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13610. b) Alonso, M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15012. c) Alonso, M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1252. d) Alonso, M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11595.
113. a) Hirth, U.A.; Malisch, W.; Käß, H. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, C20. b) Weng, Z.; Leong W.K.; Vittal, J.J.; Goh, L.Y. *Organometallics* **2003**, *22*, 1645. c) Hussong, R.; Heydt, H.; Maas, G.; Regitz, M. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1263. d) Lindner, E.; Auch, K.; Hiller, W.; Fawzi, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 320. e) Alper, H.; Einstein, F.W.B.; Petrigiani, J.F.; Willis, A.C. *Organometallics* **1983**, *2*, 1422.
114. Caldwell, L.M.; Hill, A.F.; Willis, A.C. *Chem. Commun.* **2005**, 2615.
115. Corbridge, D.E.C. *Phosphorus 2000, Chemistry, Biochemistry and Technology*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2000**, Capítulo 3, pág. 72.
116. Bulchholz, D.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Imhof, W. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 25.
117. Verkade, J.G. and Mosko, J.A. “*³¹P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*”. VCH, Weinheim, **1987**, S. 453.
118. Evans, D.G.; Mingos, D.M.P. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 171.
119. Fischer, P.J.; Khron, K.M.; Mwenda, E.T.; Young, V.G. *Organometallics* **2005**, *24*, 1776.
120. Cotton, F.A.; Wilkinson, G. “*Advanced Inorganic Chemistry*”. 5^a Ed., J. Wiley, New York **1988**, pág. 1299.
121. a) Manning, A.R. *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 651. b) George, T.A. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 77.
122. Nakazawa, H.; Kishishita, M.; Ishiyama, T.; Mizuta, T.; Miyoshi, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 453.

123. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 36.
124. Cano, M.; Campo, J.A.; Le Gall, J.Y.; Pichon, R.; Salaun, J.Y.; Kubicki, M.M. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *193*, 207.
125. Alonso, M. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, **2008**.
126. a) Faller, J.W.; Anderson, A.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5852. b) Todd, L.J.; Wilkinson, J.R.; Hickey, J.P.; Beach, D.L.; Barnett, K.W. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 151.
127. Protasiewicz, J.D.; Washington, M.P.; Gudimetla, V.B.; Payton, J.L.; Simpson, M.C. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 39.
128. Brady, F.J.; Cardin, C.J.; Cardin, D.J.; Wilcock, D.J. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 1.
129. a) Partyka, D.V.; Washington, M.P.; Gray, T.G.; Updegraff III, J.B.; Turner II, J.F.; Protasiewicz, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10041. b) Dillon, K.B.; Mathey, F.; Nixon, J.F. *Phosphorus: The Carbon-Copy*, Wiley, Chichester, **1998**, p. 164-180. c) Caminade, A.M.; Majoral, J.P.; Mathieu, R. *Chem Rev.* **1991**, *91*, 575.
130. Barbaro, P.; Di Vaira, M.; Peruzzini, M.; Constantini, S.S.; Stoppioni, P. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6682.
131. a) Gómez-Ruiz, S.; Zhan, S.; Kichner, B.; Böhlmann, W.; Hey-Hawkins, E. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8980. b) Nagahora, N.; Tasamori, T.; Tokito, N. *Organometallics* **2008**, *27*, 4265. c) Gómez-Ruiz, S.; Hey-Hawkins, E. *Dalton Trans.* **2007**, 5678. d) Bai, G.; Wei, P.; Das, A.K.; Stephan, D.W. *Dalton Trans.* **2006**, 1141. e) Vogel, U.; Stober, G.; Scheer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1443.
132. Cowley, A.H.; Kilduff, J.E.; Lasch, J.G.; Mehrotra, S.K.; Norman, N.C.; Paluski, M.; Whittlesey, B.R.; Atwood, J.L.; Hunter, W.E. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2582.
133. a) Stephan, D.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 315. b) Mathey, F.; Tran-Huy, N.H.; Marinetti, A. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2938. c)

- García, F.; Stead, M.L.; Wright, D.S. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1673. d) Less, R.J.; Melen, R.L.; Naseri, V.; Wright, D.S. *Chem. Commun.* **2009**, 4929.
134. a) Malisch, W.; Hirth, U.A.; Grün, K.; Schmeuber, M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 207. b) Hou, Z.; Breen, T.L.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1993**, *12*, 3158.
135. Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **1980**.
136. a) Astruc, D. *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, VCH, New York, **1995**, Capítulo 1. b) Zanello, P. *Inorganic Electrochemistry*, R.S.C., Cambridge, U.K., **2003**, Capítulo 2.
137. Robin, M.B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
138. Richardson, D.E.; Taube, H. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107.
139. a) Geiger, W.E.; Van Order Jr, N.; Pierce, D.T.; Bitterwolf, T.E.; Rheingold, A.L.; Chasteen, N.D. *Organometallics* **1991**, *10*, 2403. b) Van Order Jr, N.; Geiger, W.E.; Bitterwolf, T.E.; Rheingold, A.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5680.
140. Corbridge, D.E.C. *Phosphorus 2000, Chemistry, Biochemistry and Technology*, Elsevier, Amsterdam, **2000**, Capítulos 6 y 8.
141. a) Malisch, W.; Spörl, A.; Pfister, H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 241. b) Sauvageot, P.; Blacque, O.; Kubicki, M.M.; Möise, C. *Organometallics* **1996**, *15*, 2399. c) Barre, C., Boudot, P.; Kubicki, M.M.; Möise, C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 284.
142. Hoffmann, R. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1.
143. Fave, C.; Hissler, M.; Karpati, T.; Rault-Berthelot, J.; Deborde, V.; Toupet, L.; Nyulaszi, L.; Reau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6058.
144. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Inorg. Chem.* **2011**, Publicado en Web 06/12/2011, D.O.I.: 10.1021/ic2023456.

145. Dömling, A.; Ugi, U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3168.
146. Streubel, R.; Wilkens, H.; Ruthe, F.; Jones, P.G. *Organometallics* **2006**, *25*, 4830.
147. Huheey, J.E. “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”. 3^a Ed., Harper and Row Publishers, New York **1983**.
148. a) Singleton, E.; Oosthuizen, H.E. *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 209. b) Yamamoto, Y. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *32*, 193.
149. Derrah, E.J.; McDonald, R.; Rosenberg, L. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4592.
150. Bentrude, W.G.; Setzer, W.N. “*Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*” Ed. By Verkade, J.G.; Quin, L.D., VCH, Florida (USA), **1987**, Capítulo 11.
151. Adams, H.; Bailey, N.A.; Day, A.N.; Morris, M.J. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 247.
152. Garrou, P.E. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229.
153. Antiñolo, A.; García-Yuste, S.; López-Solera, I.; Otero, A.; Pérez-Flores, J.C.; Reguillo-Carmona, R.; Villaseñor, E.; Santos, E.; Zuidema, E.; Bo, C. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1962.
154. Adams, H.; Bailey, N.A.; Blenkiron, P.; Morris, M.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3074.
155. a) Dyke, A.F.; Knox, S.A.R.; Naish, P.J.; Taylor, G.E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 409. b) Dyke, A.F.; Knox, S.A.R.; Naish, P.J.; Taylor, G.E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1297. c) King, P.J.; Knox, S.A.R.; Legge, M.S.; Wilkinson, J.N.; Hill, E.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1547. d) King, P.J.; Knox, S.A.R.; McCormick, G.J.; Orpen, A.G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2975.
156. a) Cooke, J.; Takats, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11088. b) Casey, C.P.; Ha, Y.; Powell, D.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *115*, 3424.
157. Albano, V.G.; Busetto, L.; Marchetti, F.; Monari, M.; Zacchini, S.; Zanotti, V. *Organometallics* **2007**, *26*, 3448.

158. a) Albano, V.G.; Busetto, L.; Marchetti, F.; Monari, M.; Zacchini, S.; Zanotti, V. *Organometallics* **2003**, *22*, 1326. b) Busetto, L.; Mazzoni, R.; Salmi, M.; Zacchini, S.; Zanotti, V. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2519.
159. Chaiwasie, S.; Fenn, R.H. *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 525.
160. a) Zhao, G.; Basuli, F.; Kilgore, U.J.; Fan, H.; Aneetha, H.; Huffman, J.C.; Wu, G.; Mindiola, D.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13575. b) Waterman, R.; Hillhouse, G.L. *Organometallics* **2003**, *22*, 5182. c) Breen, T.L.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1996**, *15*, 5729.
161. Ashby, M.T.; Enemark, J.H. *Organometallics* **1987**, *6*, 1318.
162. Allen, F.H.; Kennard, O.; Watson, D.G.; Brammer, L.; Orpen, A.G.; Taylor, R.J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
163. Chen, X.M.; Tong, M.L. “*Frontiers in Crystal Engineering*” (Eds.: Tiekink, E.R.T.; Vittal, J.J.), Wiley, Chichester, UK, **2006**, Capítulo 10.
164. Braga, D.; Grepioni, F.; Tedesco, E. *Organometallics* **1998**, *17*, 2669.
165. Huheey, J.E. “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”. 3^a Ed., Harper and Row Publishers, New York **1983**, pág. 268.
166. a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6383. b) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2011**, aceptado.
167. 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**.
168. Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
169. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
170. Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
171. 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.
172. Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
173. Portmann, S.; Lüthi, H.P.; MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool. *CHIMIA* **2000**, *54*, 766.
174. Armarego, W.L.F.; Chai, C.L.L.; "Purification of Laboratory Chemicals". 5^a Ed., Elsevier, Oxford **2003**.
175. Strohmeier, W. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 873.
176. Kaesz, H.D. *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 86.
177. Braunstein, P.; Lehner, H.; Matt, D. *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 218.
178. Cariati, F.; Naldini, L. *Gazz. Chim. Ital.* **1965**, *95*, 201.
179. Yakelis, N.A.; Bergman, R.G. *Organometallics* **2005**, *24*, 3579.
180. Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe Jr., A.F. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
181. Adam, W.; Bialas, J.; Hadjarapoglou, L. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2377.

182. a) Connelly, N.G.; Geiger, W.E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877. b) Chávez, I.; Álvarez-Carena, A.; Molins, E.; Roig, A.; Maniukiewicz, W.; Arancibia, A.; Arancibia, V.; Brand, H.; Manríquez, J.M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 126.