

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

Programa de Doctorado: Química Organometálica

**Enlaces de hidrógeno entre complejos
catiónicos carbonílicos con ligandos
tridentados y aniones o moléculas neutras**

Tesis Doctoral

Marcos Puerto Alba

2013



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

| 1.- Título de la Tesis | |
|---|---|
| Español/Otro Idioma: Enlaces de hidrógeno entre complejos catiónicos carbonílicos con ligandos tridentados y aniones o moléculas neutras | Inglés: Hydrogen bonds between carbonyl cationic complexes with tridentate ligands and anions or neutral molecules |
| 2.- Autor | |
| Nombre: Marcos Puerto Alba | |
| Programa de Doctorado: Química Organometálica (Mención de Calidad) | |
| Órgano responsable: Universidad de Oviedo | |

RESUMEN (en español)

Las reacciones de los ligandos tris(2-piridil)metanol (TpyOH) y bis(2-piridil)(fenil)metanol (BpyPhOH) con el precursor lábil $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$ y la sal NaBAR'_4 dan lugar a la formación de los nuevos compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyOH})(\text{CO})_2][\text{BAR}'_4]$ (**1**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhOH})(\text{CO})_2][\text{BAR}'_4]\cdot[\text{H}_2\text{O}]$ (**4·[H₂O]**), que se aislaron como sólidos cristalinos y se caracterizaron espectroscópicamente y mediante difracción de rayos X. En estos compuestos, como en otros de este trabajo, se ha elegido el anión BAR'_4^- por su escasa tendencia a coordinarse y a actuar como aceptor de enlaces de hidrógeno, su gran estabilidad y la alta solubilidad de sus sales en disolventes orgánicos de polaridad moderada, tales como CH_2Cl_2 . Los complejos catiónicos presentes en los compuestos **1** y **4·[H₂O]** constan de un fragmento *cis*- $\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2$ al que se coordinan los ligandos TpyOH y BpyPhOH como tridentados a través de los átomos de nitrógeno de dos grupos 2-piridilo y a través del grupo OH. Uno de los grupos 2-piridilo y el grupo OH se encuentran coordinados en posiciones *trans* a los ligandos CO. Los compuestos **1** y **4·[H₂O]** se desprotonan con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ dando lugar a los complejos neutros $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyO})(\text{CO})_2]$ (**5**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhO})(\text{CO})_2]$ (**6a**), isoestructurales con **1** y **4·[H₂O]**. En disolución, a baja temperatura, los espectros de ^1H RMN indican que los compuestos **1**, **4·[H₂O]**, **5** y **6a** presentan estructuras asimétricas como las encontradas en estado sólido, sin embargo, a temperatura ambiente, un proceso dinámico intercambia las posiciones de los dos grupos 2-piridilo coordinados. El grupo 2-piridilo no coordinado (**1** y **5**) no participa en dicho proceso, que presumiblemente es de tipo *trigonal twist* no disociativo.

La reacción de **5** con CuCl permitió aislar un compuesto heterobinuclear en el que el fragmento CuCl se coordina al oxígeno y al nitrógeno del grupo 2-piridilo no coordinado al molibdeno.

La reacción de los compuestos **1** y **4·[H₂O]** con moléculas neutras (tetrahidrofurano (THF), 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (DMPU), 2-hidroxipiridina (2-pyOH), piridina (py), γ -picolina (γ -pic), trietilamina (NEt_3) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU)) permitió aislar aductos 1:1 en los que la molécula neutra actúa como aceptor de enlaces de hidrógeno frente al grupo OH coordinado. Estos aductos han podido ser aislados y caracterizados en disolución y en estado sólido. Las posiciones de las bandas $\text{IR}_{\nu_{\text{CO}}}$ de estos aductos son intermedias entre las de los compuestos precursores **1** y **4·[H₂O]** y las de sus productos de desprotonación **5** y **6a**, siendo tanto más bajas cuanto mayor es la basicidad de la molécula neutra. En la estructura de todos estos aductos la geometría alrededor del molibdeno es como la de los precursores **1** y **4·[H₂O]** excepto en el aducto formado por **4·[H₂O]** y NEt_3 . En este compuesto el grupo OH se encuentra coordinado en posición *trans* respecto al grupo metalilo.

Los compuestos **1** y **4·[H₂O]** son estables en presencia de varios equivalentes de las sales de tetrabutilamonio de cloruro, bromuro, yoduro e hidrógenosulfato. A partir de disoluciones conteniendo mezclas equimolares de **1** ó **4·[H₂O]** y una de dichas sales se aislaron productos con enlaces de hidrógeno fuertes entre el anión y el grupo OH. Sus espectros IR mostraron bandas ν_{CO} sólo ligeramente más bajas que las de los complejos catiónicos precursores. En el caso de **1**, la adición de las sales de tetrabutilamonio provoca la desaparición de la señal del grupo OH en el espectro de ^1H RMN, presumiblemente como resultado de un intercambio



rápido de H^+ entre el oxígeno y el átomo de nitrógeno del grupo 2-piridilo no coordinado. En el caso de **4**·[H₂O], la adición de estas sales da lugar al desplazamiento de la señal del grupo OH a mayores frecuencias, indicando la formación de enlaces de hidrógeno (O-H...Anión).

La reacción de los precursores lábiles [MoCl(η^3 -metalilo)(CO)₂(MeCN)₂] y [MoBr(η^3 -alilo)(CO)₂(MeCN)₂] con el ligando 1,4,7-tritriacilononano ([9]anoS₃) y la sal NaBAR'₄ permitió aislar los nuevos compuestos [Mo(η^3 -metalilo)([9]anoS₃)(CO)₂][BAR'₄] (**14**), [Mo(η^3 -alilo)([9]anoS₃)(CO)₂][BAR'₄] (**15**), que se caracterizaron mediante IR, RMN y difracción de rayos X. El compuesto **15** tiene una estructura como la normalmente encontrada en la mayoría de los complejos pseudooctaédricos que contienen fragmentos Mo(η^3 -alilo)(CO)₂: la cara abierta del ligando alilo se orienta hacia la bisectriz del ángulo que forman los dos ligandos CO y el metal, que es agudo. En cambio, el complejo catiónico presente en el compuesto **14** muestra una estructura inusual, con un ligando OC-Mo-CO obtuso y un ligando metalilo "girado", estructura que se mantiene en disolución. Se atribuye esta estructura inusual a impedimentos estéricos entre el ligando [9]anoS₃ y el grupo metilo del ligando η^3 -metalilo.

Se estudió el comportamiento de los compuestos **14** y **15** frente a sales de tetrabutilamonio de varios aniones. En presencia de fluoruro y cloruro, el ligando [9]anoS₃ es desplazado rápidamente, formándose especies con dos fluoruros puente y un OH o tres cloruros puente entre dos fragmentos Mo(η^3 -metalilo)(CO)₂, comportamiento inesperado, puesto que se consideraba al ligando [9]anoS₃, cuando se coordina como tridentado, como lo hace en los compuestos **14** y **15**, un ligando muy estable.

A partir de disoluciones de cantidades equimolares de los compuestos **14** y **15** y otras sales de tetrabutilamonio se obtuvieron aductos neutros formados por los complejos catiónicos de molibdeno y aniones, que actúan como aceptores de enlaces de hidrógeno, siendo los dadores los grupos C-H_{exo} del ligando [9]anoS₃ coordinado. Varios de estos aductos se caracterizaron tanto en disolución como en estado sólido, y se determinó mediante ¹H RMN la fortaleza de la interacción anión-receptor. Inesperadamente se encontró que el aducto con yoduro era ligeramente más estable que el formado con bromuro. Estudios computacionales permitieron atribuir esta diferencia a efectos de solvatación con el CH₂Cl₂ empleado como disolvente.

Se estudió la interacción del compuesto [Re([9]anoS₃)(CO)₃][BAR'₄] (**25**) con varios aniones. En presencia de fluoruro se produce la apertura del anillo de [9]anoS₃, en una reacción iniciada como consecuencia de la basicidad del fluoruro. Frente al anión cloruro, el compuesto **25** resultó ser estable frente a la disociación, a diferencia de los complejos de molibdeno **14** y **15**, habiéndose caracterizado en estado sólido el aducto [Re([9]anoS₃)(CO)₃].Cl.

Se prepararon y caracterizaron los nuevos compuestos [Mo(η^3 -metalilo)(TpyN)(CO)₂][BAR'₄] (**30**) y [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO)₂][BAR'₄] (**31**), y se estudió su comportamiento en disolución frente a varios aniones. La reacción de **30** con cloruro y bromuro dio lugar a la formación de complejos neutros en los que el haluro se une al molibdeno, habiendo desplazado a uno de los grupos 2-piridilo. En el caso del anión metanosulfonato se produce una reacción similar, sin embargo, en este caso pudo aislarse, además, un aducto [Mo(η^3 -metalilo)(TpyN)(CO)₂].[CH₃SO₃]⁻ en el que el anión CH₃SO₃⁻ se une a los grupos C-H del ligando TpyN a través de enlaces de hidrógeno.

El complejo **31** resultó ser estable frente a los aniones estudiados, y se aislaron sus aductos con varios de ellos, incluyendo cloruro. En estos aductos el anión forma enlaces de hidrógeno con el grupo C-H central y algunos de los grupos C-H en posición 3 de los grupos 2-piridilo coordinados.

RESUMEN (en Inglés)

The reactions between the tris(2-pyridyl)methanol (TpyOH) and bis(2-pyridyl)(phenyl)methanol (BpyPhOH) ligands, the labile [MoCl(η^3 -methallyl)(CO)₂(MeCN)₂] precursor and the NaBAR'₄ salt produce the new compounds [Mo(η^3 -methallyl)(TpyOH)(CO)₂][BAR'₄] (**1**) and [Mo(η^3 -methallyl)(BpyPhOH)(CO)₂][BAR'₄].H₂O (**4**·[H₂O]), which were isolated as crystalline solids and characterized by spectroscopy and X-ray diffraction. In these compounds, as in other in this work, the BAR'₄ anion was chosen because of its low tendency to coordinate and to act as hydrogen bond acceptor, its high stability and the high solubility of its salts in organic solvents of moderate polarity, such as CH₂Cl₂. The cationic complexes present in compounds **1** and **4**·[H₂O] consist of a *cis*-Mo(η^3 -methallyl)(CO)₂ fragment coordinated to the TpyOH and BpyPhOH ligands as tridentate through



the nitrogen atoms of two 2-pyridyl groups and the OH. One of the 2-pyridyl groups and the OH group are coordinated *trans* to the CO ligands. Compounds **1** and **4·[H₂O]** are deprotonated by $K[N(SiMe_3)_2]$, producing the neutral complexes $[Mo(\eta^3\text{-methallyl})(TpyO)(CO)_2]$ (**5**) y $[Mo(\eta^3\text{-methallyl})(BpyPhO)(CO)_2]$ (**6a**), isostructural with **1** and **4·[H₂O]**. In solution at low temperature the ¹H NMR indicate that compounds **1**, **4·[H₂O]**, **5** and **6a** display asymmetric structures like those found in solid state, however, at room temperature a dynamic process exchanges the positions of the coordinated 2-pyridyl groups. The non coordinated 2-pyridyl group (in **1** and **5**) does not take part in this process, which presumably is a non dissociative trigonal twist.

The reaction between **5** and CuCl led to the isolation of a heterobinuclear complex in which the CuCl fragment is coordinated to the oxygen and to the nitrogen atom of the 2-pyridyl group which is non coordinated to molybdenum.

The reaction of **1** and **4·[H₂O]** with neutral molecules (tetrahydrofuran (THF), 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone (DMPU), 2-hydroxypyridine (2-pyOH), pyridine (py), γ -picoline (γ -pic), triethylamine (NEt₃) and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)) led to the isolation of 1:1 adducts in which the neutral molecules act as hydrogen bond acceptors towards the coordinated OH group. These adducts could be isolated and characterized in solution and in solid state. The positions of the IR_{v_{CO}} bands of these adducts are intermediate between those of the precursors **1** and **4·[H₂O]** and those of their products of deprotonation **5** and **6a**, the more basic neutral molecules giving rise to more pronounced lowering of the IR_{v_{CO}} values. In the structure of these adducts, the geometry around molybdenum is like that in the **1** and **4·[H₂O]** precursors, except in the adduct formed by **4·[H₂O]** and NEt₃. In this compound the OH group is coordinated in position *trans* to the methallyl group.

Compounds **1** and **4·[H₂O]** are stable in the presence of several equivalents of tetrabutylammonium salts of chloride, bromide, iodide and hydrogensulfate. From solutions containing equimolar mixtures of **1** and **4·[H₂O]** and one of the mentioned anions, products containing strong hydrogen bonds between the anion and the OH group were isolated. Their IR spectra showed ν_{CO} bands only slightly lower than those of the cationic precursor complexes. In the case of **1** the addition of the tetrabutylammonium salts provokes the vanishing of the OH signal in the ¹H NMR spectrum, presumably as a result of a fast H⁺ exchange between the oxygen and the nitrogen atom of the uncoordinated 2-pyridyl group. In the case of **4·[H₂O]** the addition of the salts shifts the OH signal to higher frequencies, indicating the formation of O-H...anion hydrogen bonds.

The reaction of the labile precursors $[MoCl(\eta^3\text{-methallyl})(CO)_2(MeCN)_2]$ and $[MoBr(\eta^3\text{-allyl})(CO)_2(MeCN)_2]$ with the 1,4,7-trithiacyclononane ([9]aneS₃) ligand and the NaBAR'₄ salt allowed us to isolate the new compounds $[Mo(\eta^3\text{-methallyl})([9]aneS_3)(CO)_2][BAR'_4]$ (**14**) and $[Mo(\eta^3\text{-allyl})([9]aneS_3)(CO)_2][BAR'_4]$ (**15**) which were characterized by IR, NMR and X-ray diffraction. Compound **15** has a structure like that normally found in most pseudooctahedral complexes containing Mo(allyl)(CO)₂ fragments: the open face of the allyl ligand is oriented towards the middle of the acute angle formed by the two CO ligands and the metal. In contrast the cationic complex in compound **14** displays an unusual structure, with an obtuse OC-Mo-CO angle and a rotated methallyl ligand, a structure maintained in solution. This unusual structure is attributed to steric hindrance between the [9]aneS₃ ligand and the methyl group of the η^3 -methallyl ligand.

The behavior of compounds **14** and **15** was studied towards salts of different anions. In the presence of fluoride and chloride the [9]aneS₃ ligand is quickly displaced, producing species with two fluorides and one OH as bridging ligands, or three bridging chlorides between two Mo(η^3 -methallyl)(CO)₂ fragments, an unexpected behavior because the [9]aneS₃ was considered, when it coordinates as tridentate, as it does in compounds **14** and **15**, a very stable ligand.

Equimolar mixtures of compounds **14** and **15** and other tetrabutylammonium salts led to neutral adducts containing the molybdenum cationic complexes and anions which act as hydrogen bond acceptors, where the donors are the C-H_{exo} groups of the coordinated [9]aneS₃ ligand. Several of these complexes were characterized both in solution and in the solid state, and their anion-receptor interaction strength was determined by ¹H NMR. Unexpectedly, the adduct with iodide was slightly more stable than that with bromide. Computational studies allowed us to attribute this difference to solvation with the CH₂Cl₂ solvent.

Interactions between compound $[Re([9]aneS_3)(CO)_3][BAR'_4]$ (**25**) compound and different anions were studied. Fluoride anion produced the ring opening of the [9]aneS₃ ligand. This reaction was initiated as a result of the basicity of fluoride. Compound **25** was stable against



the dissociation in the presence of chloride, in contrast with the reactivity found in complexes **14** and **15**. The adduct $[\text{Re}(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5\text{S}_3)(\text{CO})_3]\cdot\text{Cl}$ was characterized in the solid state.

The new compounds $[\text{Mo}(\eta^3\text{-methallyl})(\text{TpyN})(\text{CO})_2][\text{BAR}'_4]$ (**30**) and $[\text{Mo}(\eta^3\text{-methallyl})(\text{TpyCH})(\text{CO})_2][\text{BAR}'_4]$ (**31**) were prepared and characterized, and their behavior in solution with several anions was studied. The reaction of **30** with chloride and bromide led to the formation of neutral complexes in which the halide is coordinated to molybdenum displacing one of the 2-pyridyl groups. In the case of the methanesulphonate anion a similar reaction was observed, however, in this case an adduct $[\text{Mo}(\eta^3\text{-methallyl})(\text{TpyN})(\text{CO})_2]\cdot[\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$ could be isolated, and it was found that CH_3SO_3^- forms hydrogen bonds with the C-H groups of the TpyN ligand.

Complex **31** was stable in the presence of anions and the adducts were isolated with several anions, including chloride. In these adducts hydrogen bonds were established between the anion and both the central C-H group and some C-H (position 3) groups of the 2-pyridyl coordinated groups.

ÍNDICE

| | |
|---|-----|
| Lista de Abreviaturas empleada | ix |
| A. INTRODUCCIÓN | 1 |
| B. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 11 |
| B.1 Compuestos con el fragmento $\{Mo(\eta^3\text{-metalilo})(CO)_2\}$ y ligandos tris(2-piridil)metanol y bis(2-piridil)(fenil)metanol: Síntesis, estructura y comportamiento frente a bases y aceptores de enlaces de hidrógeno. | 13 |
| <i>B.1.1 Síntesis, caracterización y estructura en estado sólido del compuesto $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOH)(CO)_2][BAR'_4]$ (1).</i> | 13 |
| <i>B.1.2 Síntesis, caracterización y estructura en estado sólido del compuesto $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOMe)(CO)_2][BAR'_4]$ (3).</i> | 18 |
| <i>B.1.3 Síntesis, caracterización y estructura en estado sólido del compuesto $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(BpyPhOH)(CO)_2][BAR'_4]\cdot[H_2O]$ (4·[H₂O]).</i> | 24 |
| <i>B.1.4 Síntesis, caracterización y estructura en estado sólido de los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyO)(CO)_2]$ (5) y $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(BpyPhO)(CO)_2]$ (6a/6b).</i> | 28 |
| <i>B.1.5 Reactividad de $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOH)(CO)_2][BAR'_4]$ (1) y $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyO)(CO)_2]$ (5) frente a electrófilos. Estructura en estado sólido de $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOCuCl)(CO)_2]$ (7).</i> | 34 |
| <i>B.1.6 Comportamiento de los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOH)(CO)_2][BAR'_4]$ (1) y $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(BpyPhOH)(CO)_2][BAR'_4]\cdot[H_2O]$ (4·[H₂O]) frente a moléculas neutras.</i> | 39 |
| <i>B.1.7 Comportamiento de los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOH)(CO)_2][BAR'_4]$ (1) y $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(BpyPhOH)(CO)_2][BAR'_4]\cdot[H_2O]$ (4·[H₂O]) frente a aniones.</i> | 92 |
| B.2 Compuestos de molibdeno y de renio con ligandos tridentados con grupos C-H como dadores de enlaces de hidrógeno. | 115 |
| <i>B.2.1 Síntesis, caracterización y estructura en estado sólido de los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})([9]anoS_3)(CO)_2][BAR'_4]$ (14) y $[Mo(\eta^3\text{-alilo})([9]anoS_3)(CO)_2][BAR'_4]$ (15).</i> | 116 |

| | |
|--|-----|
| <i>B.2.2 Comportamiento de los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})([9]\text{anoS}_3)(CO)_2][\text{BAr}'_4]$ (14) y $[Mo(\eta^3\text{-alilo})([9]\text{anoS}_3)(CO)_2][\text{BAr}'_4]$ (15) frente a aniones.</i> | 124 |
| <i>B.2.3 Síntesis y caracterización del compuesto $[Re([9]\text{anoS}_3)(CO)_3][\text{BAr}'_4]$ (25).</i> | 143 |
| <i>B.2.4 Comportamiento del compuesto $[Re([9]\text{anoS}_3)(CO)_3][\text{BAr}'_4]$ (25) frente a aniones.</i> | 145 |
| <i>B.2.5 Síntesis, caracterización y estructura en estado sólido de los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyN})(CO)_2][\text{BAr}'_4]$ (30) y $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyCH})(CO)_2][\text{BAr}'_4]$ (31).</i> | 155 |
| <i>B.2.6 Comportamiento de los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyN})(CO)_2][\text{BAr}'_4]$ (30) y $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyCH})(CO)_2][\text{BAr}'_4]$ (31) frente a aniones.</i> | 158 |
| C. PARTE EXPERIMENTAL | 181 |
| <i>C.1 Condiciones generales de reacción y preparación de los compuestos de partida.</i> | 183 |
| <i>C.2 Técnicas empleadas en la caracterización de compuestos.</i> | 184 |
| <i>C.3 Síntesis de los compuestos recogidos en esta memoria.</i> | 186 |
| <i>C.3.1 Compuestos de Mo(II) con los ligandos TpyOH, TpyOMe y BpyPhOH.</i> | 186 |
| <i>C.3.1.1 Datos de RMN del ligando TpyOH.</i> | 186 |
| <i>C.3.1.2 $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyOH})(CO)_2][\text{BAr}'_4]$ (1).</i> | 187 |
| <i>C.3.1.3 $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyOH})(CO)_2][\text{OTf}]$ (2).</i> | 188 |
| <i>C.3.1.4 $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyOMe})(CO)_2][\text{BAr}'_4]$ (3).</i> | 189 |
| <i>C.3.1.5 Síntesis del ligando BpyPhOH.</i> | 190 |
| <i>C.3.1.6 $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhOH})(CO)_2][\text{BAr}'_4] \cdot [H_2O]$ (4·[H₂O]).</i> | 191 |
| <i>C.3.1.7 $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyO})(CO)_2]$ (5).</i> | 192 |

| | |
|--|-----|
| C.3.1.8 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhO)(CO) ₂] (6a). | 193 |
| C.3.1.9 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhO)(CO) ₂] (6b). | 194 |
| C.3.1.10 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyO)(CO) ₂ (CuCl)] (7). | 195 |
| C.3.1.11 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO) ₂][BAR'4]·[THF] (1 ·[THF]). | 196 |
| C.3.1.12 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO) ₂][BAR'4]·[DMPU] (1 ·[DMPU]). | 197 |
| C.3.1.13 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO) ₂][BAR'4]·[2pyOH] (1 ·[2pyOH]). | 198 |
| C.3.1.14 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO) ₂][BAR'4]·[py] (1 ·[py]). | 199 |
| C.3.1.15 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO) ₂][BAR'4]·[γ -pic] (1 ·[γ-pic]). | 200 |
| C.3.1.16 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO) ₂][BAR'4]·[NEt ₃] (1 ·[NEt₃]). | 201 |
| C.3.1.17 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO) ₂][BAR'4]·[DBU] (1 ·[DBU]). | 202 |
| C.3.1.18 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO) ₂][BAR'4]·[THF] (4 ·[THF]). | 203 |
| C.3.1.19 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO) ₂][BAR'4]·[DMPU] (4 ·[DMPU]). | 204 |
| C.3.1.20 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO) ₂][BAR'4]·[2pyOH] (4 ·[2pyOH]). | 205 |
| C.3.1.21 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO) ₂][BAR'4]·[py] (4 ·[py]). | 206 |
| C.3.1.22 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO) ₂][BAR'4]·[γ -pic] (4 ·[γ-pic]). | 207 |
| C.3.1.23 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO) ₂][BAR'4]·[NEt ₃] (4 ·[NEt₃]). | 208 |
| C.3.1.24 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO) ₂][BAR'4]·[DBU] (4 ·[DBU]). | 209 |
| C.3.1.25 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO) ₂] ₂ [μ -Cl][BAR'4] (8). | 210 |
| C.3.1.26 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO) ₂] ₂ [μ -Br][BAR'4] (9). | 211 |
| C.3.1.27 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO) ₂]·[HSO ₄] (10). | 212 |
| C.3.1.28 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO) ₂]·[Cl] (11). | 213 |

| | |
|---|-----|
| C.3.1.29 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO) ₂]-[Br] (12). | 214 |
| C.3.1.30 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO) ₂]-[I] (13). | 215 |
| C.3.2 Compuestos de Mo(II) con el ligando [9]anoS₃. | 216 |
| C.3.2.1 [Mo(η^3 -metalilo)([9]anoS ₃)(CO) ₂][BAR'4] (14). | 216 |
| C.3.2.2 [Mo(η^3 -alilo)([9]anoS ₃)(CO) ₂][BAR'4] (15). | 217 |
| C.3.2.3 Reacción de [Mo(η^3 -metalilo)([9]anoS ₃)(CO) ₂][BAR'4] (14) con [nBu ₄ N]F. | 218 |
| C.3.2.4 Reacción de [Mo(η^3 -metalilo)([9]anoS ₃)(CO) ₂][BAR'4] (14) con [nBu ₄ N]Cl. | 219 |
| C.3.2.5 [Mo(η^3 -metalilo)([9]anoS ₃)(CO) ₂]-[Br] (18). | 221 |
| C.3.2.6 [Mo(η^3 -metalilo)([9]anoS ₃)(CO) ₂]-[I] (19). | 222 |
| C.3.2.7 [Mo(η^3 -metalilo)([9]anoS ₃)(CO) ₂]-[HSO ₄] (20). | 223 |
| C.3.2.8 [Mo(η^3 -metalilo)([9]anoS ₃)(CO) ₂]-[CH ₃ SO ₃] (21). | 224 |
| C.3.2.9 [Mo(η^3 -alilo)([9]anoS ₃)(CO) ₂]-[Br] (22). | 225 |
| C.3.2.10 [Mo(η^3 -alilo)([9]anoS ₃)(CO) ₂]-[I] (23). | 226 |
| C.3.2.11 [Mo(η^3 -alilo)([9]anoS ₃)(CO) ₂]-[CH ₃ SO ₃] (24). | 227 |
| C.3.3 Compuestos de Re(I) con el ligando [9]anoS₃. | 228 |
| C.3.3.1 [Re([9]anoS ₃)(CO) ₃][BAR'4] (25). | 228 |
| C.3.3.2 [(μ - α^2 (S,S'): α^2 (S,S')-SCH ₂ CH ₂ S'CH ₂ CH ₂ S''CH=CH ₂){Re(CO) ₃ } ₂] (26). | 229 |
| C.3.3.3 [Re([9]anoS ₃)(CO) ₃]-[Cl] (27). | 230 |
| C.3.3.4 [Re([9]anoS ₃)(CO) ₃]-[Br] (28). | 231 |
| C.3.3.5 [Re([9]anoS ₃)(CO) ₃]-[CH ₃ SO ₃] (29). | 232 |

| | |
|---|-----|
| C.3.4 Compuestos de Mo(II) con los ligandos TpyN y TpyCH. | 233 |
| C.3.4.1 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyN)(CO) ₂][BAR'4] (30). | 233 |
| C.3.4.2 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO) ₂][BAR'4] (31). | 234 |
| C.3.4.3 [MoCl(η^3 -metalilo)(TpyN)(CO) ₂] (32). | 235 |
| C.3.4.4 [MoBr(η^3 -metalilo)(TpyN)(CO) ₂] (33). | 236 |
| C.3.4.5 [Mo(CH ₃ SO ₃)(η^3 -metalilo)(TpyN)(CO) ₂] (34). | 237 |
| C.3.4.6 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO) ₂].[Cl] (35). | 238 |
| C.3.4.7 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO) ₂].[Br] (36). | 239 |
| C.3.4.8 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO) ₂].[I] (37). | 240 |
| C.3.4.9 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO) ₂].[CH ₃ SO ₃] (38). | 241 |
| C.3.4.10 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO) ₂].[NO ₃] (39). | 242 |
| C.3.4.11 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO) ₂].[ReO ₄] (40). | 243 |
| C.4 Diagramas de Job. | 244 |
| C.4.1 Compuesto [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO) ₂][BAR'4] (1) frente a diferentes aniones. | 244 |
| C.4.2 Compuesto [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO) ₂][BAR'4] (4·[H ₂ O]) frente a diferentes aniones. | 246 |
| C.4.3 Compuesto [Mo(η^3 -metalilo)([9]anoS ₃)(CO) ₂][BAR'4] (14) frente a diferentes aniones. | 248 |
| C.4.4 Compuesto [Mo(η^3 -alilo)([9]anoS ₃)(CO) ₂][BAR'4] (15) frente a diferentes aniones. | 250 |
| C.4.5 Compuesto [Re([9]anoS ₃)(CO) ₃][BAR'4] (25) frente a diferentes aniones. | 252 |
| C.4.6 Compuesto [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO) ₂][BAR'4] (31) frente a diferentes aniones. | 254 |

| | |
|--|-----|
| D. CONCLUSIONES | 257 |
| E. BIBLIOGRAFÍA | 261 |
| F. APÉNDICES | 269 |
| F.1 Tablas de datos cristalográficos. | 271 |
| F.1.1 Datos cristalográficos del compuesto 1 . | 271 |
| F.1.2 Datos cristalográficos del compuesto 3 . | 272 |
| F.1.3 Datos cristalográficos del compuesto 4 ·[H ₂ O]. | 273 |
| F.1.4 Datos cristalográficos del compuesto 5 . | 274 |
| F.1.5 Datos cristalográficos del compuesto 6a . | 275 |
| F.1.6 Datos cristalográficos del compuesto 6b . | 276 |
| F.1.7 Datos cristalográficos del compuesto 7 . | 277 |
| F.1.8 Datos cristalográficos del compuesto 1 ·[THF]. | 278 |
| F.1.9 Datos cristalográficos del compuesto 1 ·[DMPU]. | 279 |
| F.1.10 Datos cristalográficos del compuesto 1 ·[2pyOH]. | 280 |
| F.1.11 Datos cristalográficos del compuesto 1 ·[py]. | 281 |
| F.1.12 Datos cristalográficos del compuesto 1 ·[γ-pic]. | 282 |
| F.1.13 Datos cristalográficos del compuesto 1 ·[NEt ₃]. | 283 |
| F.1.14 Datos cristalográficos del compuesto 1 ·[DBU]. | 284 |
| F.1.15 Datos cristalográficos del compuesto 4 ·[THF]. | 285 |
| F.1.16 Datos cristalográficos del compuesto 4 ·[DMPU]. | 286 |
| F.1.17 Datos cristalográficos del compuesto 4 ·[2pyOH]. | 287 |
| F.1.18 Datos cristalográficos del compuesto 4 ·[py]. | 288 |

| | |
|---|-----|
| <i>F.1.19 Datos cristalográficos del compuesto 4-[γ-pic].</i> | 289 |
| <i>F.1.20 Datos cristalográficos del compuesto 4-[NEt₃].</i> | 290 |
| <i>F.1.21 Datos cristalográficos del compuesto 4-[DBU].</i> | 291 |
| <i>F.1.22 Datos cristalográficos del compuesto 8.</i> | 292 |
| <i>F.1.23 Datos cristalográficos del compuesto 9.</i> | 293 |
| <i>F.1.24 Datos cristalográficos del compuesto 10.</i> | 294 |
| <i>F.1.25 Datos cristalográficos del compuesto 11.</i> | 295 |
| <i>F.1.26 Datos cristalográficos del compuesto 12.</i> | 296 |
| <i>F.1.27 Datos cristalográficos del compuesto 14.</i> | 297 |
| <i>F.1.28 Datos cristalográficos del compuesto 15.</i> | 298 |
| <i>F.1.29 Datos cristalográficos del compuesto 16a.</i> | 299 |
| <i>F.1.30 Datos cristalográficos del compuesto 17a.</i> | 300 |
| <i>F.1.31 Datos cristalográficos del compuesto 17b.</i> | 301 |
| <i>F.1.32 Datos cristalográficos del compuesto 18.</i> | 302 |
| <i>F.1.33 Datos cristalográficos del compuesto 19.</i> | 303 |
| <i>F.1.34 Datos cristalográficos del compuesto 20.</i> | 304 |
| <i>F.1.35 Datos cristalográficos del compuesto 23.</i> | 305 |
| <i>F.1.36 Datos cristalográficos del compuesto 27.</i> | 306 |
| <i>F.1.37 Datos cristalográficos del compuesto 29.</i> | 307 |
| <i>F.1.38 Datos cristalográficos del compuesto 30.</i> | 308 |
| <i>F.1.39 Datos cristalográficos del compuesto 31.</i> | 309 |
| <i>F.1.40 Datos cristalográficos del compuesto 32.</i> | 310 |

| | |
|---|-----|
| <i>F.1.41 Datos cristalográficos del compuesto 33.</i> | 311 |
| <i>F.1.42 Datos cristalográficos del compuesto 34.</i> | 312 |
| <i>F.1.43 Datos cristalográficos del compuesto 34'.</i> | 313 |
| <i>F.1.44 Datos cristalográficos del compuesto 35.</i> | 314 |
| <i>F.1.45 Datos cristalográficos del compuesto 36.</i> | 315 |
| <i>F.1.46 Datos cristalográficos del compuesto 37.</i> | 316 |
| <i>F.1.47 Datos cristalográficos del compuesto 39.</i> | 317 |
| <i>F.1.48 Datos cristalográficos del compuesto 40.</i> | 318 |

Lista de abreviaturas empleadas

| | |
|----------------------|---|
| 2-pyOH | 2-hidroxipiridina o 2-piridona |
| bipy | 2,2'-bipiridina |
| [9]anoS ₃ | 1,4,7-tritiaciclononano |
| γ-pic | 4-picolina / 4-metilpiridina |
| A | aceptor |
| Ar | grupo arilo |
| BAr' ₄ | tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato |
| BpyPhO | bis-(2-piridil)(fenil)metoxo |
| BpyPhOH | bis-(2-piridil)(fenil)metanol |
| ⁿ Bu | <i>n</i> -butilo |
| ^t Bu | <i>tert</i> -butilo |
| CHTA | ciclohexanotriamina |
| D | dador |
| DMAD | acetilendicarboxilato de dimetilo |
| DBU | 1,8-diazabicyclo[5.4.1]undec-7-eno |
| DMPU | 1,2-dimetil-3,3,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona |
| DMSO | dimetilsulfóxido |
| Et | etilo |
| IR | Infrarrojo |
| L | ligando neutro |
| Me | metilo |
| MeOTf | triflato de metilo |
| OTf | triflato / trifluorometilsulfonato |
| ORTEP | Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot |
| Ph | fenilo |
| phen | 1,10-fenantrolina |
| PPN | bis(trifenilfosforaniliden)amonio |
| R | grupo alquilo |
| py | piridina |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| THF | tetrahidrofurano |

| | |
|--------|-----------------------------|
| TpyCH | tris(2-piridil)metano |
| TpyN | tris(2-piridil)amina |
| TpyO | tris(2-piridil)metoxo |
| TpyOH | tris(2-piridil)metanol |
| TpyOMe | tris(2-piridil)metoximetano |
| Tpy | tris(2-piridilo) |

En los espectros de infrarrojo

| | |
|----|------------|
| d | débil |
| f | fuerte |
| mf | muy fuerte |

En los espectros de RMN

| | |
|----------------|---------------------------|
| c | cuadruplete |
| d | doblete |
| J | constante de acoplamiento |
| m | multiplete |
| ppm | partes por millón |
| s | singulete |
| s _a | singulete ancho |
| t | triplete |
| δ | desplazamiento químico |

A INTRODUCCIÓN

En el trabajo recogido en esta memoria se describen la síntesis y caracterización de nuevos compuestos carbonílicos de molibdeno y renio con ligandos en los que hay grupos dadores de enlace de hidrógeno O-H o C-H, y el estudio de la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre dichos grupos y varios aniones. En el caso de los complejos con grupos O-H se ha estudiado, además, su interacción con varias moléculas neutras de diferentes basicidades, lo que da lugar a diferentes grados de transferencia de H^+ desde el oxígeno del grupo O-H. Puede considerarse, por tanto, que este trabajo se enmarca tanto dentro de la química de coordinación, o, puesto que se trata de compuestos de coordinación con ligandos C-dadores (carbonilos y alilo), organometálica, y también dentro de la química supramolecular. Ésta se define como la parte de la química que estudia las interacciones no covalentes, incluyendo éstas las atracciones electrostáticas entre cargas de signo opuesto y los enlaces de hidrógeno, que son las dos que se van a poner en juego en este trabajo.

Hemos considerado a los enlaces de hidrógeno, como es usual, dentro de las interacciones no covalentes. Sin duda, es discutible hacerlo. Si bien se siguen encontrando menciones en la bibliografía en las que se considera a los enlaces de hidrógeno, como consecuencia de la monovalencia del hidrógeno, de naturaleza puramente electrostática, hoy se acepta que, al menos en parte, son el resultado de una cesión de densidad electrónica desde el aceptor a un orbital del dador (DH) antienlazante respecto del enlace D-H.¹ En el presente trabajo se incluyen cálculos teóricos llevados a cabo sobre especies cuyos grupos dadores son grupos C-H alifáticos, uno de los dadores de enlaces de hidrógeno más débiles. Los resultados de dichos estudios teóricos muestran transferencia de carga consistente con una interacción covalente.

Durante largo tiempo se creyó que los complejos en los que un ligando duro, tal como un ligando oxígeno dador; por ejemplo, agua, hidróxido, alcoholes, etc., se coordina a un fragmento metálico blando, tal como un típico fragmento carbonílico, serían intrínsecamente inestables debido a la falta de ajuste entre las propiedades electrónicas del ligando y el fragmento. Este punto de vista está superado y actualmente se atribuye la inicial escasez de dicho tipo de complejos a la falta de métodos adecuados de síntesis, agravada por la suposición poco fundamentada de que los compuestos organometálicos serían incompatibles con

medio acuoso y, por extensión, con grupos OH.² Hace unos pocos años, nuestro grupo estudió algunos aspectos de la reactividad de complejos con ligandos hidroxilo y alcoxo con los mismos fragmentos de molibdeno y renio empleados en el presente trabajo.³

En los compuestos con grupos OH objeto de nuestro estudio en el trabajo presente, los grupos OH se coordinan directamente al metal. Se trata, por tanto, de complejos con ligandos alcohol. Los complejos de metales de transición con ligandos alcohol monodentados, al menos los que poseen fragmentos organometálicos típicos, en los que el metal se encuentra en un estado de oxidación bajo y existen ligandos auxiliares fuertemente aceptores π , como es el monóxido de carbono (ligandos carbonilo), suelen ser muy lábiles, y en consecuencia, poco estables, lo que dificulta su aislamiento y el estudio de su reactividad y de sus propiedades.⁴

De hecho, el estudio de la formación de enlaces de hidrógeno entre grupos alcoxo o hidroxilo coordinados (formando complejos relativamente estables) y dadores externos ha sido objeto de atención;^{2b} en contraste, el presente estudio de la formación de enlaces de hidrógeno entre un alcohol coordinado y aceptores de enlace de hidrógeno externos carece de precedente. Para intentar evitar los problemas derivados de la excesiva labilidad de los complejos con ligandos alcohol, hemos empleado ligandos tridentados, en concreto, tris(2-piridil)metanol y bis(2-piridil)(fenil)metanol. Estos ligandos, además del grupo OH, tienen grupos 2-piridilo, que en general son buenos grupos dadores para una gran variedad de fragmentos metálicos.⁵ Estos ligandos, como se verá, adoptan una coordinación tridentada ocupando tres posiciones en disposición *fac*. Hemos elegido para coordinarlos el fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$ (véase Figura 1). Nuestro grupo había trabajado ampliamente con complejos de este fragmento y de su análogo con el ligando alilo no sustituido; en particular, habíamos encontrado que se podían aislar diferentes complejos de estos fragmentos con ligandos O-dadores, incluyendo ligandos aquo, hidroxilo y alcoxo.³ Limberg había publicado la caracterización del complejo $[\text{K}(18\text{-corona-6})][[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2]_3(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_3\text{-OH})]$,⁶ y Meltzer-Nolte la de un complejo con el ligando histidinato.⁷ Todos estos complejos presentan, en general, una considerable estabilidad al aire y en presencia de agua.

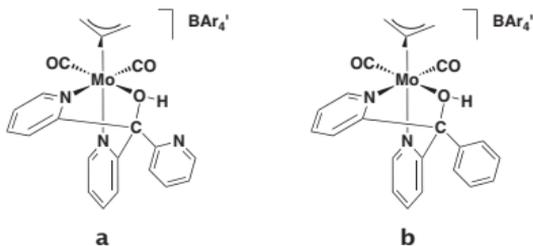


Figura 1

Además de la labilidad de los complejos alcohol mencionada, la coordinación a fragmentos metálicos, sobre todo si éstos son catiónicos, aumenta considerablemente la acidez de los grupos OH de los ligandos alcohol. Una consecuencia es que, en ocasiones, las síntesis empleando ligandos alcohol dan lugar al aislamiento de complejos con ligandos alcoxo, a pesar de no haber empleado reactivos particularmente básicos. Este problema se ha dado también en el caso de ligandos polidentados como los empleados por nosotros en este trabajo.⁸

Hubo un tiempo en que se creía que los complejos carbonílicos carecerían de cualquier posible relevancia biológica y, por supuesto, cualquier aplicación en medicina, como consecuencia de la gran toxicidad del monóxido de carbono. No obstante, y como había sucedido ya con el monóxido de nitrógeno, se encontró que el monóxido de carbono, si bien tóxico a partir de cierta concentración, podía tener, en cantidades mínimas, efectos beneficiosos y, como consecuencia, se considera la posibilidad de emplear complejos carbonílicos como agentes capaces de liberar, de un modo gradual, CO en medios fisiológicos.⁹ Asimismo, se descubrió que algunos complejos carbonílicos presentan actividad citotóxica (incluyendo complejos con los fragmentos $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2\}$ ¹⁰ y $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ ¹¹ empleados en esta memoria), que las hidrogenasas contienen ligandos CO,¹² y se han empleado fragmentos carbonílicos como marcadores en inmunoensayo basado en espectroscopia infrarroja (*carbonyl metalloimmunoassay*).¹³ Todo ello pone de manifiesto que no se puede descartar la posible relevancia de los complejos carbonílicos en contextos de química biológica e incluso medicinal.¹⁴ En cuanto a los grupos OH, su importancia en medios biológicos es obvia, y en estos medios los grupos OH no

son sólo los del agua o anión hidróxido, sino, por ejemplo, los grupos OH de los restos serina o treonina de las proteínas y los de los carbohidratos. Por otra parte, son cada vez más frecuentes los estudios de catálisis en medios acuosos en los que el catalizador es un complejo organometálico, y en algunos casos, para conseguir solubilidad en dichos medios, se provee al catalizador de grupos hidrófilos, generalmente en la periferia de los ligandos, o bien de vacantes de coordinación capaces de dar lugar a ligandos agua (que, en presencia de grupos o medios básicos, se transformarán en ligandos hidroxilo).¹⁵ Debido a todo ello es importante el estudio de complejos que contengan, simultáneamente, ligandos CO y ligandos con grupos dadores OH.

El interés del estudio de la interacción de complejos con ligandos CO con relevancia biológica con proteínas es obvio, y ello incluye las interacciones llamadas no-covalentes. En el presente trabajo nos centramos en el estudio de los enlaces de hidrógeno de un grupo OH coordinado de un ligando alcohol y del efecto de esos enlaces de hidrógeno sobre las propiedades del complejo.

Una de las características de los complejos metálicos con ligandos carbonilo es que éstos dan lugar a bandas de tensión ν_{CO} muy intensas en una zona del espectro infrarrojo en la que prácticamente no aparecen otras absorciones. El espectro de estos conjuntos de bandas, es decir, su número, intensidad relativa, números de ondas y anchura, indican de modo generalmente concluyente la simetría del complejo. Ello, unido a la alta sensibilidad de la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR), que da lugar a que se requieran mínimas cantidades de muestra, permite el seguimiento fácil de reacciones casi en tiempo real, ya que en general ni siquiera se requiere preparación alguna de la muestra, y ésta puede tomarse directamente del crudo de reacción. Además, la posición de las bandas ν_{CO} muestra una fuerte dependencia de la densidad electrónica en el centro metálico, que a su vez cambia al cambiar los otros ligandos (no carbonílicos) presentes en el complejo. Como se ha mencionado más arriba, en estas características de los fragmentos metálicos carbonílicos se basa su empleo como marcadores de compuestos de interés fisiológico, como metabolitos.¹³

Cuando se tienen complejos carbonílicos con grupos que pueden existir en forma protonada o desprotonada en sus ligandos, la diferencia en carga total se manifiesta en una diferencia en la posición de sus bandas ν_{CO} . Ésta será grande si el

grupo con actividad ácido-base está próximo al centro metálico, o si está unido a éste mediante grupos conectores capaces de transmitir la variación de la densidad electrónica, como son las cadenas insaturadas. Dada la mencionada alta sensibilidad de la espectroscopia FT-IR, es atractiva la idea de emplear complejos carbonílicos como “sensores de pH”, concepto mostrado por Stephenson y colaboradores con complejos tricarbonílicos de cromo con ligandos η^6 -arilo con grupos COOH, OH y NH₂.¹⁶ Peris y colaboradores plantearon emplear complejos carbonílicos de cromo y wolframio en los que un ligando que se une al metal a través de un grupo piridilo que posee en su periferia un segundo átomo de nitrógeno capaz de actuar como aceptor de enlaces de hidrógeno “sensores IR” de la fortaleza de los enlaces de hidrógeno.¹⁷

En nuestro estudio del comportamiento de complejos con ligandos alcohol frente a moléculas neutras, hemos encontrado que, como respuesta a la diferente basicidad de éstas, se produce una variación gradual de la posición de las bandas ν_{CO} entre las del complejo alcohol y su análogo (desprotonado) alcóxido, aproximadamente isoestructurales, y hemos sido capaces no sólo de caracterizar las especies (aductos obtenidos mediante reacción del complejo alcohol y la molécula neutra) en disolución, sino también de cristalizar dichos aductos y determinar mediante difracción de rayos X sus estructuras en estado sólido.¹⁸

Los receptores de aniones son especies moleculares, neutras o con carga positiva, diseñadas para establecer varias interacciones intermoleculares “no covalentes” con sustratos aniónicos.¹⁹ En la mayor parte de esos receptores, entre esas interacciones se encuentran varios enlaces de hidrógeno. Como los aniones, por serlo, son aceptores de enlaces de hidrógeno, los receptores de aniones tienen en su periferia varios grupos dadores de enlaces de hidrógeno. Éstos deben estar dispuestos geoméricamente de tal modo que varios de ellos puedan formar enlaces de hidrógeno simultáneamente con el mismo anión. Ello es necesario por ser las interacciones no covalentes débiles, de forma que un único enlace de hidrógeno no sería capaz de dar lugar a aductos con una estabilidad suficiente; en la formación de varios enlaces de hidrógeno simultáneos se produce un efecto cooperativo, de modo que la interacción resultante es mayor que la suma de las interacciones individuales.²⁰ En la inmensa mayoría de los receptores de aniones, los grupos dadores de enlaces de hidrógeno son grupos N-H (de amidas, ureas, pirroles, etc).¹⁹

En algunos casos hay en estos receptores grupos C-H capaces de formar enlaces de hidrógeno que “cooperan” con los formados por los grupos N-H. Se conocen unos pocos receptores que forman con los aniones enlaces de hidrógeno a través exclusivamente de grupos C-H.²¹ La mayor parte de éstos emplean grupos C-H aromáticos, y en muy pocos casos, alifáticos. De entre estos se conocía solamente un ejemplo en el que estos grupos C-H alifáticos se encontraban en la disposición espacial adecuada como resultado de la coordinación como tridentado del ligando 1,4,7-tritriaciclonoano ([9]anoS₃) a un fragmento de Pd(II) (véase Figura 2a).²² Una limitación de dicho receptor es su inestabilidad, ya que el anión cloruro es suficientemente nucleófilo como para desplazar al ligando [9]anoS₃ de su coordinación al paladio. En principio, puesto que de modo general, se considera al [9]anoS₃ como un buen ligando, consideramos que dicha inestabilidad podría atribuirse a que (1) la pentacoordinación observada no es particularmente favorable para Pd(II) y (2) un fragmento metálico con dicha geometría no es el mejor para unirse fuertemente al ligando [9]anoS₃, para el que podría esperarse que prefiriese fragmentos a los que pudiese unirse ocupando tres posiciones en disposición facial. Así, en este trabajo hemos estudiado el comportamiento como receptor frente a varios aniones de los complejos de [9]anoS₃ con fragmentos {Mo(η^3 -alilo)(CO)₂}²³ (véanse Figuras 2b y 2c) y {Re(CO)₃} (véase Figura 2d).

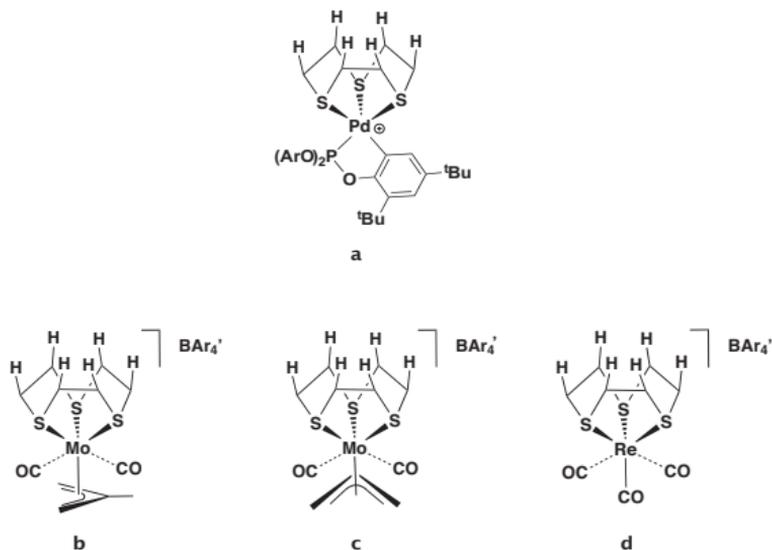


Figura 2

Además, hemos estudiado por primera vez el comportamiento como receptor de aniones de nuevos complejos catiónicos del fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$ con los ligandos tris(2-piridil)metano (TpyCH) y tris(2-piridil)amina (TpyN) (véanse Figura 3a y 3b respectivamente).

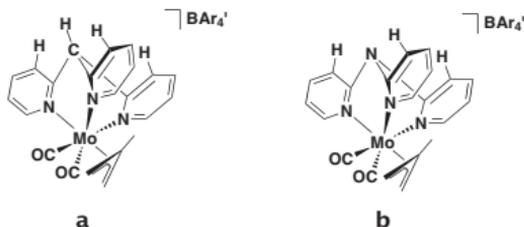


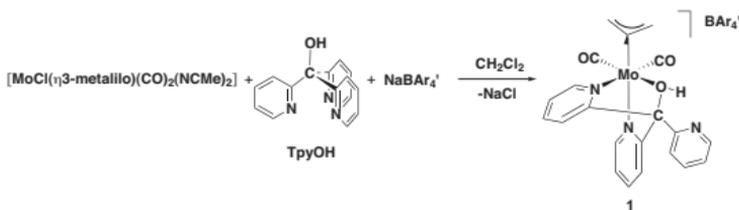
Figura 3

B RESULTADOS Y DISCUSIÓN

B.1 Compuestos con el fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$ y ligandos tris(2-piridil)metanol y bis(2-piridil)(fenil)metanol: Síntesis, estructura y comportamiento frente a bases y aceptores de enlaces de hidrógeno.

B.1.1 Síntesis, caracterización y estructura en estado sólido del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyOH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (1**).**

La reacción de cantidades equimolares del complejo lábil $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2]$,²⁴ la sal NaBAr'_4 ²⁵ y el ligando tris(2-piridil)metanol (TpyOH)²⁶ en diclorometano dio lugar a un único producto, el compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyOH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**1**) (véase Esquema 1). Tras filtración y cristalización, **1** se aisló como un sólido de color rojo, cuyos datos analíticos (C, H, N) concuerdan con la formulación dada arriba, en un rendimiento del 85 %.



Esquema 1: Síntesis del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyOH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**1**).

El espectro infrarrojo de **1** muestra dos bandas ν_{CO} a 1956 y 1869 cm^{-1} , que reflejan la presencia del fragmento *cis*- $\{\text{Mo}(\text{CO})_2\}$, y cuyos valores altos de números de onda son consistentes con la naturaleza catiónica del complejo de molibdeno. Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN a temperatura ambiente de **1** contienen señales correspondientes a dos tipos de grupos 2-piridilo no equivalentes. En el espectro de ^1H RMN, uno de estos grupos de señales, cuya integral corresponde a un único grupo 2-piridilo, presenta una señal para el grupo H_6 a frecuencia relativamente alta (8.77 ppm), lo que sugiere la presencia de un grupo 2-piridilo no coordinado. Las señales del otro tipo de grupo 2-piridilo corresponden a dos de estos grupos, y las señales de sus hidrógenos H_6 , a frecuencias algo mayores (9.42

ppm), permiten proponer que corresponden a grupos 2-piridilo coordinados.^[27, 8a] A temperatura ambiente hay un único conjunto de señales para estos dos últimos grupos 2-piridilo. Sin embargo, al bajar la temperatura (véase Figura 4) desaparece esta aparente equivalencia, lo que indica que la misma se debía a un proceso dinámico rápido a temperatura ambiente, y no a la existencia de un plano de simetría molecular. La pérdida de la aparente simetría C_s al bajar la temperatura se ve reflejada también en el desdoblamiento de la señal correspondiente a los hidrógenos H_{syn} del ligando metalilo.

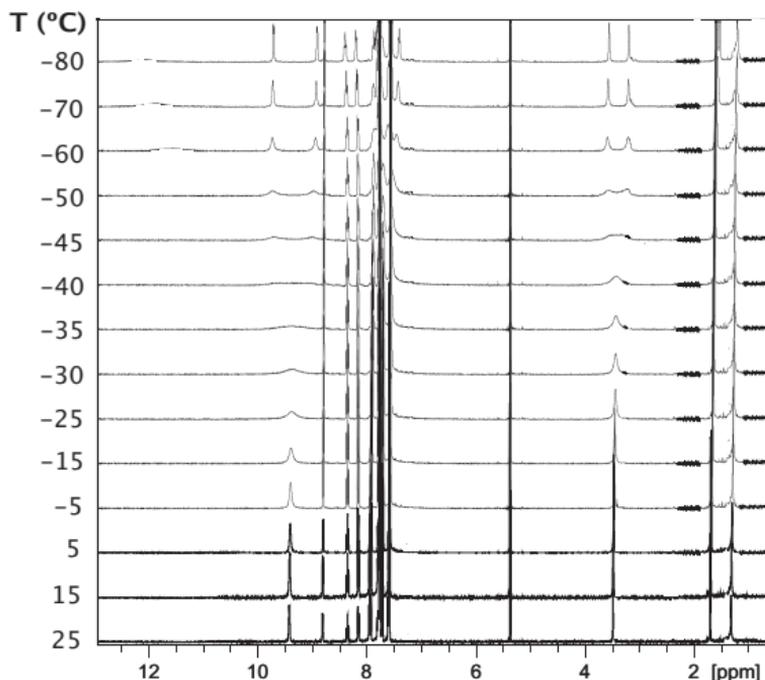


Figura 4: Espectros de ^1H RMN a temperatura variable del compuesto **1** en CD_2Cl_2 .

En complejos pseudo-octaédricos con fragmentos $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$ son frecuentes los procesos dinámicos rápidos a temperatura ambiente. En la

mayoría de los casos se propone que se trata de giros del tipo *trigonal twist*,^{27d} y es frecuente que puedan frenarse bajando la temperatura unas decenas de grados. Suponemos, pues, que éste es nuestro caso.

La estructura en estado sólido del compuesto **1** se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. La Figura 5 muestra una representación gráfica de la estructura del complejo catiónico de molibdeno.

Dicho complejo contiene un fragmento *cis*-Mo(η^3 -metalilo)(CO)₂ con la geometría más típicamente encontrada en complejos pseudooctaédricos *cis*-Mo(η^3 -metalilo)(CO)₂L₃, es decir, con la cara abierta del grupo η^3 -metalilo aproximadamente alineada con la bisectriz del ángulo que forman los dos ligandos carbonilo y el átomo de molibdeno.²⁸ El ligando TpyOH se encuentra coordinado a dicho fragmento a través de dos de sus grupos piridilo y del grupo OH, encontrándose el tercer grupo 2-piridilo no coordinado (véase Figura 6b). Por consiguiente, la estructura en estado sólido para **1** concuerda con la estructura en disolución, tal como se deduce de sus datos espectroscópicos; en particular, con la estructura instantánea deducida de sus espectros de ¹H RMN a baja temperatura: se trata de una estructura sin ningún elemento de simetría, en la que uno de los grupos 2-piridilo coordinados se encuentra *trans* a un ligando carbonilo, y el otro, *trans* al grupo metalilo.

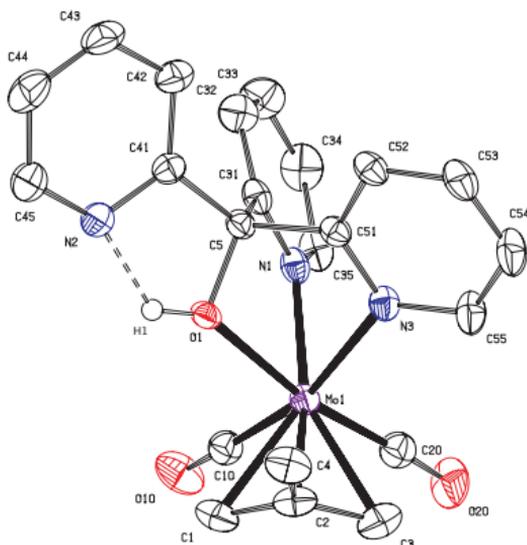


Figura 5: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión en **1**. Los átomos de hidrógeno, excepto el del grupo alcohol, han sido omitidos por claridad.

| | | | | | |
|--------|----------|---------|----------|--------|----------|
| C1-Mo | 2.297(4) | Mo-O1 | 2.196(2) | N1-Mo | 2.227(3) |
| C2-Mo | 2.239(4) | O1-H1 | 0.89(5) | N3-Mo | 2.286(3) |
| C3-Mo | 2.339(4) | C5-O1 | 1.431(4) | C5-C51 | 1.537(5) |
| C10-Mo | 1.958(4) | C5-C41 | 1.529(5) | C5-C31 | 1.536(5) |
| C20-Mo | 1.945(4) | O1...N2 | 2.415(3) | | |

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 80.45(15) | C2-Mo-C1 | 36.22(14) | N1-Mo-N3 | 76.60(10) |
| C20-Mo-O1 | 167.75(13) | N3-Mo-C1 | 121.36(12) | C2-Mo-N3 | 90.03(12) |
| C10-Mo-O1 | 100.27(12) | C20-Mo-C3 | 69.68(16) | C20-Mo-C1 | 108.91(15) |
| C20-Mo-N1 | 95.80(13) | C10-Mo-C3 | 108.46(16) | C10-Mo-C1 | 70.45(14) |
| C10-Mo-N1 | 87.02(13) | O1-Mo-C3 | 120.97(12) | O1-Mo-C1 | 82.64(12) |
| O1-Mo-N1 | 72.09(9) | N1-Mo-C3 | 155.87(14) | N1-Mo-C1 | 142.51(13) |
| C20-Mo-C2 | 103.62(15) | C2-Mo-C3 | 35.65(15) | C41-C5-C51 | 116.1(3) |
| C10-Mo-C2 | 104.56(15) | N3-Mo-C3 | 88.19(14) | C31-C5-C51 | 106.9(3) |
| O1-Mo-N3 | 71.54(9) | C1-Mo-C3 | 61.60(16) | C5-O1-Mo | 108.05(18) |
| N1-Mo-C2 | 158.72(12) | O1-C5-C41 | 105.9(3) | C5-O1-H1 | 102(3) |
| C20-Mo-N3 | 104.42(13) | O1-C5-C31 | 105.7(3) | Mo-O1-H1 | 149(3) |
| C10-Mo-N3 | 163.24(13) | C41-C5-C31 | 115.7(3) | O1-Mo-C2 | 88.10(11) |
| O1-C5-C51 | 105.6(3) | O1-H1...N2 | 132.87(7) | | |

Tabla 1: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **1**.

Se conocen unos pocos ejemplos de complejos caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X en los que el ligando TpyOH se encuentra coordinado en el modo N,N',O.^{127c, 31a} Éstos incluyen casos en los que el ligando conserva su átomo de hidrógeno y otros en los que se encuentra desprotonado.⁸ En **1** la presencia del átomo de hidrógeno sobre el oxígeno coordinado al molibdeno queda fuera de dudas por la comparación entre los espectros IR y las estructuras en estado sólido de **1** y de su derivado desprotonado **5**, que se discutirá más adelante, por los estudios espectroscópicos en disolución en los que se observa la señal del grupo OH, y por todas las estructuras en estado sólido, determinadas mediante difracción de rayos X, en las que se observa un enlace de hidrógeno entre el grupo OH y diferentes aceptores, tanto moléculas neutras como aniones, como se verá más adelante.

En el espectro de ¹H RMN, el hidrógeno del grupo OH coordinado da lugar a una señal ancha a campo bajo (véase más adelante). En la estructura en estado sólido, dicho átomo de hidrógeno se encuentra formando un enlace de hidrógeno intramolecular con el átomo de nitrógeno del grupo 2-piridilo no coordinado. En estado sólido los grupos OH y 2-piridilo no participan en enlaces de hidrógeno intermoleculares.

La distancia O...N= 2.415(3) Å es corta (la suma de los radios de Van der Waals es 3.07 Å), y de ella podría deducirse que se trata de un enlace de hidrógeno relativamente fuerte.²⁹ Sin embargo, el ángulo O-H...N= 132.87(7)° se encuentra muy alejado de la linealidad y, como veremos, el enlace de hidrógeno intramolecular experimenta una fuerte competencia por parte de enlaces de hidrógeno intermoleculares O-H...N y se rompe fácilmente en presencia de aceptores de enlaces de hidrógeno muy débiles (*e. g.*, THF). Por ello cabe considerarlo un enlace de hidrógeno débil, lo que nos recuerda que las distancias por sí solas no son un criterio aceptable de la fortaleza de los enlaces de hidrógeno, y que una distancia corta puede deberse a la adopción de una geometría determinada como consecuencia de otros factores diferentes del propio enlace de hidrógeno.

Nos planteamos hasta qué punto la presencia de este enlace de hidrógeno intramolecular influye en la adopción del modo de coordinación N,N',O por el ligando TpyOH. Esta pregunta es particularmente relevante puesto que, en

principio, para un fragmento metálico blando, con ligandos fuertemente π -aceptores, como los carbonilos y el alilo, cabría esperar que el ligando TpyOH se coordinase a través de los tres grupos 2-piridilo, que son dadores más blandos que el grupo hidroxilo. Para evaluar la importancia del mencionado enlace de hidrógeno en la adopción del modo de coordinación N,N',O, sintetizamos y caracterizamos un compuesto análogo a **1**, pero con un grupo OCH₃ en lugar de OH y, por tanto, sin posibilidad de formar el enlace de hidrógeno presente en **1**.

B.1.2 Síntesis, caracterización y estructura en estado sólido del compuesto $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOMe)(CO)_2][BAR'_4]$ (3**).**

La preparación del compuesto $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOMe)(CO)_2][BAR'_4]$ (**3**) se llevó a cabo de modo análogo a la descrita arriba para **1**, empleando ahora el ligando tris(2-piridil)metoximetano (TpyOMe). Dicho ligando, siguiendo el procedimiento empleado por Jonas y Stack,²⁶ se preparó mediante desprotonación de TpyOH seguida de metilación. En nuestras manos, tal procedimiento proporcionó siempre un ligando TpyOMe contaminado con una pequeña cantidad de TpyOH. Como consecuencia, el compuesto **3** obtenido resultó siempre contaminado con una cierta cantidad de **1**. A pesar de ello, el compuesto **3** pudo ser completamente caracterizado tanto en disolución (mediante infrarrojo y resonancia magnética nuclear) como en estado sólido (por difracción de rayos X). Una representación gráfica de la estructura en estado sólido se muestra en la Figura 7. El modo de coordinación del ligando tridentado en **3**, es como el encontrado en **1**, a través de dos de los tres grupos 2-piridilo (un tercero queda, pues, no coordinado) y del átomo de oxígeno. Los datos espectroscópicos en disolución concuerdan con esta estructura en estado sólido. Por consiguiente, puede concluirse que el enlace de hidrógeno intramolecular en **1** no es un factor determinante en la adopción del modo de coordinación encontrado. A la vista de lo anterior, proponemos que un factor que puede contribuir a la adopción del modo de coordinación experimentalmente encontrado es que el mismo da lugar a que, de los tres anillos quelato formados, dos son de ciclo eslabones. Mientras que para compuestos sin metales, los ciclos más estables suelen ser de seis eslabones, cuando un átomo metálico grande, como es el caso de molibdeno, forma parte del ciclo, la mayor

estabilidad se alcanza para ciclos de cinco miembros.³⁰ Si los ligandos TpyOH o TpyOMe se coordinasen al metal a través de los tres grupos 2-piridilo (Figura 6a), los tres ciclos formados serían de seis eslabones. Sin embargo, no se debe exagerar la influencia de este factor aislado en la adopción del modo de coordinación, puesto que el argumento sería aplicable a cualquier complejo metálico y, de hecho, se conocen varios ejemplos de complejos con los ligandos TpyOH y TpyOMe en los que la coordinación es a través de los tres nitrógenos piridínicos.³¹

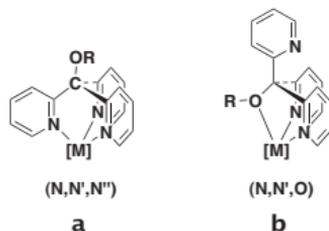


Figura 6: Posibles modos de coordinación de los ligandos tris(2-piridilo).

Sea como fuere, hemos encontrado que el modo de coordinación del ligando TpyOH en **1** es muy estable, a pesar de que uno de los grupos dadores es un grupo alcohol, que normalmente es un ligando muy lábil. Así, el compuesto **1**, no reacciona con PMe_3 , una fosfina pequeña y bastante dadora, que típicamente es muy nucleófila y un buen ligando, ni con PPh_3 .

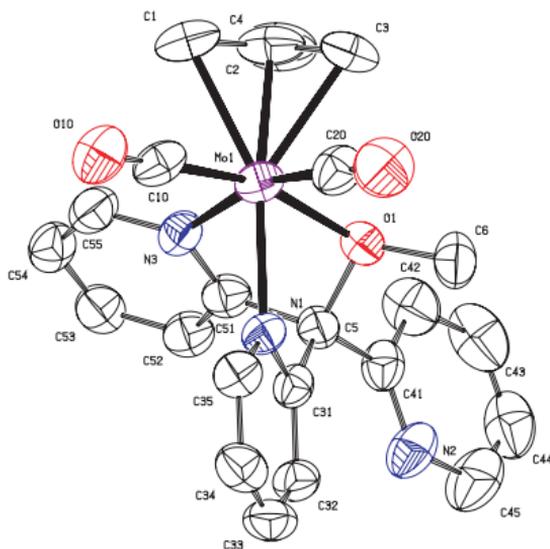


Figura 7: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión en **3**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|--------|----------|
| Mo-N3 | 2.242(5) | C1-Mo | 2.332(6) | C20-Mo | 1.946(7) |
| C2-Mo | 2.255(6) | C6-O1 | 1.457(7) | N1-Mo | 2.235(4) |
| C3-Mo | 2.318(6) | C5-C51 | 1.519(8) | C5-C31 | 1.537(8) |
| C10-Mo | 1.958(7) | C5-C41 | 1.531(8) | C5-O1 | 1.481(6) |
| Mo-O1 | 2.240(4) | | | | |

| | | | | | |
|------------|------------|-----------|----------|------------|----------|
| C20-Mo-C10 | 83.1(2) | N3-Mo-C3 | 119.7(3) | N1-Mo-C2 | 159.4(2) |
| C20-Mo-N1 | 87.7(2) | C2-Mo-C3 | 36.3(3) | O1-Mo-C2 | 90.6(2) |
| C10-Mo-N1 | 94.0(2) | C20-Mo-C1 | 106.8(3) | N3-Mo-C2 | 88.0(2) |
| C20-Mo-O1 | 99.1(2) | C10-Mo-C1 | 68.7(2) | C20-Mo-C3 | 70.5(3) |
| C10-Mo-O1 | 164.48(19) | N1-Mo-C1 | 155.2(2) | C10-Mo-C3 | 111.0(3) |
| N1-Mo-O1 | 70.84(14) | O1-Mo-C1 | 124.4(2) | N1-Mo-C3 | 143.8(2) |
| C20-Mo-N3 | 165.5(2) | N3-Mo-C1 | 87.7(2) | O1-Mo-C3 | 84.1(2) |
| N1-Mo-N3 | 101.1(2) | C2-Mo-C1 | 35.9(2) | O1-C5-C51 | 105.5(4) |
| C10-Mo-N3 | 78.15(16) | C3-Mo-C1 | 61.0(3) | O1-C5-C41 | 106.4(4) |
| O1-Mo-N3 | 73.16(15) | C6-O1-C5 | 112.6(4) | C51-C5-C41 | 112.1(5) |
| C20-Mo-C2 | 104.6(3) | C6-O1-Mo | 117.4(3) | O1-C5-C31 | 106.3(4) |
| C10-Mo-C2 | 103.7(3) | C5-O1-Mo | 105.2(3) | C51-C5-C31 | 105.8(4) |
| C41-C5-C31 | 119.7(5) | | | | |

Tabla 2: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **3**.

En general, los complejos organometálicos con ligandos alcohol son más difíciles de aislar que los análogos con ligandos alcoxo, con los que se relacionan mediante la transferencia de H^+ . Ello se debe a dos factores: por un lado, la coordinación de un alcohol a un centro metálico, especialmente si éste tiene carga positiva y ligandos fuertemente π -aceptores, como es nuestro caso, aumenta considerablemente su acidez. Como resultado, el complejo mostrará una gran tendencia a experimentar la desprotonación del grupo OH, para dar lugar a la formación del complejo alcoxo. Por otro lado, el alcohol suele ser un ligando cuyo desplazamiento de la esfera de coordinación del metal es muy fácil, tanto termodinámicamente (la reacción de desplazamiento es muy favorable, esto es, el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha con casi cualquier ligando), como cinéticamente (la reacción de desplazamiento es rápida).⁴ Por ello, aunque los complejos con ligandos alcohol participan en varios procesos de gran interés, son escasos los complejos de este tipo que se han podido caracterizar.²

Un ejemplo reciente de un complejo carbonílico de renio (I) con un ligando tridentado posee un grupo dador alcohol en el que éste permanece unido al renio mientras otro grupo dador, una cetona, es fácilmente desplazada.³²

La estabilidad de **1** contrasta, por ejemplo con el comportamiento de los complejos tricarbónicos de cromo (0), manganeso (I) y renio (I) con un ligando tridentado cuyos grupos dadores son una fosfina, una amina y un alcohol, publicados por Edwards, Newman y Stasch; en éstos, el grupo alcohol es substituido fácilmente por una fosfina monodentada.³³

Al comparar los espectros de infrarrojo en disolución de diclorometano de los compuestos **1** y **3**, se observa que las bandas ν_{CO} de **1** (1956 y 1869 cm^{-1}) presentan frecuencias ligeramente menores que las de **3** (1960 y 1874 cm^{-1}), al contrario de lo que cabría esperar, ya que el grupo metilo posee un efecto inductivo que lo hace más dador que el átomo de hidrógeno. En concordancia con su carácter ligeramente más dador, la distancia O-Mo es ligeramente más corta en **1** (2.196(2) Å) que en el metoxiderivado **3** (2.240(4) Å). La diferencia es pequeña; sin embargo, dado que ambos compuestos poseen complejos catiónicos isoestructurales, cabe atribuir este hecho a que el átomo de hidrógeno del grupo OH de **1** está actuando como dador de enlace de hidrógeno y puede considerarse que experimenta una desprotonación incipiente. Ello haría que el grupo dador OH

de **1** posea un carácter intermedio entre un alcohol y un alcóxido, siendo el último un mejor dador.

Como hemos visto, la estructura en estado sólido de **1** mostraba la presencia de un enlace de hidrógeno entre el grupo OH y el nitrógeno del grupo 2-piridilo no coordinado. Sin embargo, el hecho de que las bandas ν_{CO} de **1** se encuentren a valores de números de onda ligeramente menores que los de **3** sugiere la participación del grupo OH como dador de enlaces de hidrógeno también en disolución. Ahora bien, ¿son estos enlaces de hidrógeno únicamente intramoleculares como los encontrados en estado sólido, o en disolución existen, además, enlaces de hidrógeno intermoleculares en los que el grupo OH coordinado actúa como dador?. Para responder a esta pregunta comparamos los espectros de ^1H RMN de **1** a diferentes concentraciones. Como puede verse en la Figura 8, el desplazamiento químico de la señal ancha del grupo OH depende significativamente de la concentración. En concreto, al diluir, la señal del grupo OH se desplaza a menores frecuencias, reflejando la rotura de los enlaces de hidrógeno intermoleculares. Ello demuestra que el grupo OH actúa como dador de enlaces de hidrógeno intermoleculares.

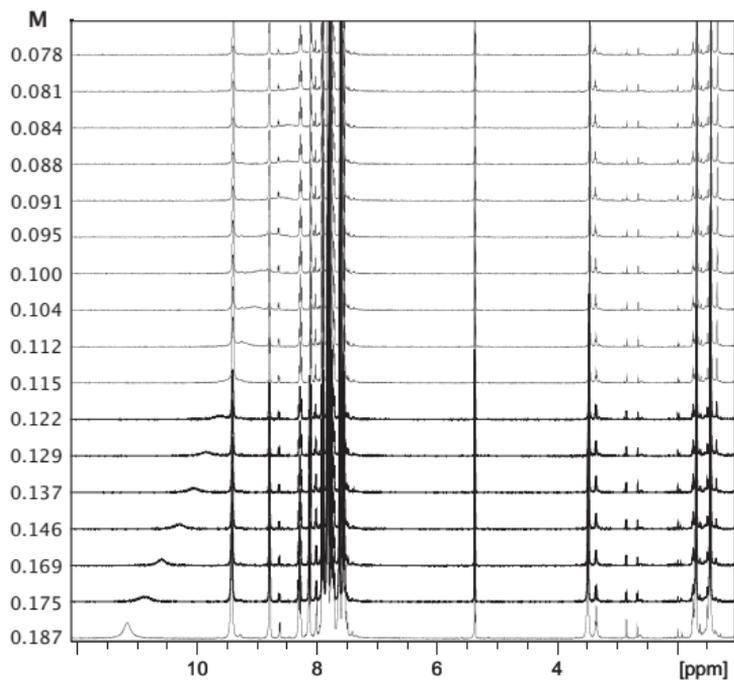
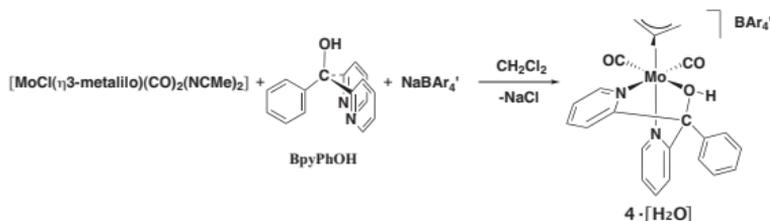


Figura 8: Espectros de ^1H RMN del compuesto **1** a diferentes concentraciones en CD_2Cl_2 .

B.1.3 Síntesis, caracterización y estructura en estado sólido del compuesto $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(BpyPhOH)(CO)_2][BAR'_4] \cdot [H_2O]$ (**4**·[H₂O]).

En este punto, la pregunta obvia es ¿cuál es el aceptor de estos enlaces de hidrógeno?. Los posibles candidatos serían: el nitrógeno del grupo 2-piridilo no coordinado, el oxígeno del grupo OH coordinado, o un oxígeno carbonílico. Para esclarecer este punto, sintetizamos y caracterizamos (véase Parte Experimental) el compuesto $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(BpyPhOH)(CO)_2][BAR'_4]$ (**4**·[H₂O]), análogo a **1**, pero con un ligando que contiene dos grupos 2-piridilo y un grupo fenilo³⁴ en lugar de los tres grupos 2-piridilo de **1**.



Esquema 2: Síntesis del compuesto $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(BpyPhOH)(CO)_2][BAR'_4] \cdot [H_2O]$ (**4**·[H₂O]).

La estructura en estado sólido de **4**·[H₂O] se determinó mediante difracción de rayos X, y sus resultados muestran (véase Figura 9) que el complejo catiónico es isoestructural con los de **1** y **3** con el grupo fenilo ocupando la posición del que en **1** y **3** era un grupo 2-piridilo no coordinado.

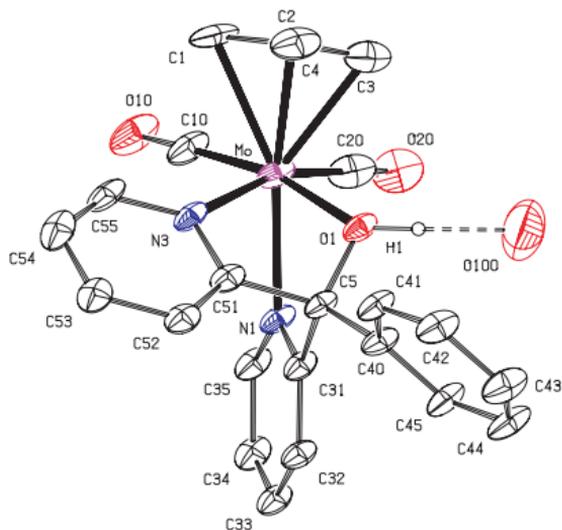


Figura 9: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión en $4[\text{H}_2\text{O}]$. Los átomos de hidrógeno, excepto el del grupo alcohol, han sido omitidos por claridad.

| | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|--------|-----------|
| Mo-O1 | 2.192(4) | C1-Mo | 1.364(16) | C5-C31 | 1.547(8) |
| C2-Mo | 2.225(8) | O1-H1 | 0.88(2) | C5-O1 | 1.412(10) |
| C3-Mo | 2.272(11) | C5-C51 | 1.538(10) | N1-Mo | 2.237(5) |
| C10-Mo | 1.943(8) | C5-C40 | 1.524(9) | N3-Mo | 2.262(7) |
| C20-Mo | 1.934(14) | O1...O100 | 2.536 | | |

| | | | | | |
|------------|-----------|--------------|----------|------------|----------|
| C20-Mo-C10 | 81.0(5) | N3-Mo-C3 | 121.6(4) | O1-Mo-C2 | 87.8(3) |
| C20-Mo-N1 | 86.2(3) | C2-Mo-C3 | 36.6(5) | N3-Mo-C2 | 89.4(4) |
| C10-Mo-N1 | 98.0(3) | C20-Mo-C1 | 109.1(4) | C20-Mo-C3 | 71.1(5) |
| C20-Mo-O1 | 103.8(4) | C10-Mo-C1 | 68.4(3) | C10-Mo-C3 | 108.1(4) |
| C10-Mo-O1 | 168.2(4) | N1-Mo-C1 | 156.8(4) | N3-Mo-C3 | 121.6(4) |
| N1-Mo-O1 | 71.88(18) | O1-Mo-C1 | 118.9(4) | O1-Mo-C3 | 83.7(3) |
| C20-Mo-N3 | 164.3(3) | N3-Mo-C1 | 86.1(4) | O1-C5-C40 | 108.4(6) |
| C10-Mo-N3 | 101.7(4) | C2-Mo-C1 | 34.7(4) | C51-C5-C40 | 115.4(6) |
| N1-Mo-N3 | 78.2(2) | C3-Mo-C1 | 61.6(5) | O1-C5-C31 | 108.3(5) |
| O1-Mo-N3 | 70.8(2) | C5-O1-H1 | 112(4) | C51-C5-C31 | 101.5(5) |
| C20-Mo-C1 | 109.1(4) | H1-O1-Mo | 127(4) | C40-C5-C31 | 116.7(5) |
| C10-Mo-C1 | 68.4(3) | C5-O1-Mo | 108.9(4) | O1-C5-C51 | 105.9(5) |
| N1-Mo-C2 | 158.7(3) | O1-H1...O100 | 156.930 | | |

Tabla 3: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto $4[\text{H}_2\text{O}]$.

Como se había hecho con **1** (véase arriba), se compararon los espectros de ^1H RMN de **4**·[H₂O] a diferentes concentraciones (véase Figura 10). A diferencia de lo que sucedía con **1**, ahora el desplazamiento químico de la señal del grupo OH no varía, indicando que dicho grupo, en el compuesto **4**·[H₂O], no participa en enlaces de hidrógeno intermoleculares como los que existen en **1**. Ello demuestra que los enlaces de hidrógeno intermoleculares en los que **1** participa en disolución se forman entre el grupo OH y el nitrógeno del grupo 2-piridilo no coordinado.

La dependencia tan grande que se observa entre el desplazamiento químico de la señal del OH y la concentración para el compuesto **1** (véase arriba) sugiere que el enlace de hidrógeno intramolecular es relativamente lábil, ya que los enlaces de hidrógeno intermoleculares con el mismo tipo de aceptor, un grupo 2-piridilo, compiten eficazmente por el mismo. Como se verá, ello nos va a permitir estudiar, tanto en disolución como en estado sólido, la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre el grupo OH de **1** (así como de **4**·[H₂O]) y diferentes aceptores, tanto moléculas neutras (incluyendo aceptores débiles, tales como tetrahidrofurano) como aniones.

Se ha dicho arriba que los complejos catiónicos presentes en los compuestos **1** y **4**·[H₂O] son isoestructurales. Sin embargo, existe entre ambos una importante diferencia. Repetidos intentos de cristalizar el compuesto **4**·[H₂O] condujeron al aislamiento de su aducto con una molécula de agua, cuyo oxígeno se encuentra formando un enlace de hidrógeno con el grupo OH coordinado al molibdeno (O1···O100 = 2.536 Å, O1-H1···O100 = 156.93°). La presencia de agua en el crudo de reacción del que se parte para obtener los cristales resulta imposible de evitar, puesto que la sal NaBAR₄ empleada en la síntesis de **1** y **4**·[H₂O] contiene cierta cantidad de agua. Es interesante el hecho de que, a pesar de ello, nunca se haya obtenido el aducto con agua al cristalizar en idénticas condiciones el compuesto **1**. Atribuimos esta diferencia a la relativa protección que el enlace de hidrógeno intramolecular de **1** ejerce sobre el grupo OH de este compuesto.

Las bandas ν_{CO} de **4**·[H₂O] son indistinguibles de las de **1** (que, recordemos, eran ligeramente más bajas que las de **3**), lo que apunta a la similar contribución de los enlaces de hidrógeno en **1** y **4**·[H₂O] a cierto grado de desprotonación incipiente del grupo OH.

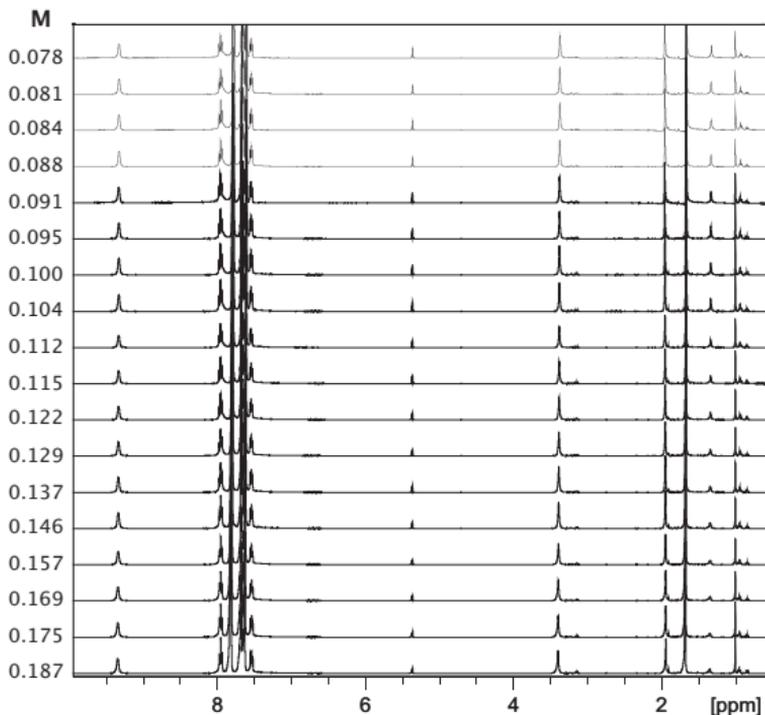


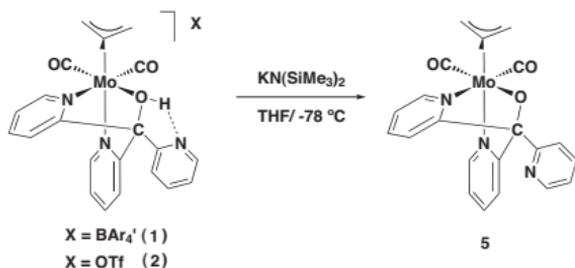
Figura 10: Espectros de ^1H RMN del compuesto $4\cdot[\text{H}_2\text{O}]$ a diferentes concentraciones en CD_2Cl_2 .

En disolución, la molécula de agua unida por enlace de hidrógeno al OH coordinado da lugar, en el espectro de ^1H RMN, a una señal que prácticamente coincide con la del metilo del grupo metalilo (1.67 ppm). La integral de esta señal tiene un valor aproximado igual a la suma de los tres hidrógenos del metilo del metalilo, más los dos hidrógenos del agua. Sin embargo, la demostración más concluyente de que parte de la señal se debe a una molécula de agua procede de que, cuando a la disolución en CD_2Cl_2 de este aducto $4\cdot[\text{H}_2\text{O}]$ se le trata con diferentes aceptores de enlaces de hidrógeno, se produce un cambio significativo en el desplazamiento químico de la molécula de agua, que ahora pasa a estar muy separada de la señal del metilo del metalilo, como veremos más adelante.

B.1.4 Síntesis, caracterización y estructura en estado sólido de los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyO)(CO)_2]$ (5**) y $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(BpyPhO)(CO)_2]$ (**6a/6b**).**

La reacción del compuesto $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOH)(CO)_2][BAR^4]$ (**1**) con la cantidad equimolar de la base fuerte bis(trimetilsilil)amiduro de potasio produjo el complejo neutro $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyO)(CO)_2]$ (**5**), resultado de la desprotonación del grupo OH (véase Esquema 3).

Se obtuvo una síntesis del compuesto más limpia partiendo del compuesto $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOH)(CO)_2][OTf]$ (**2**) en lugar del análogo con el anión BAR^4 (**1**), debido a que resulta más fácil de separar el subproducto triflato de potasio, que queda retenido en la columna de gel de sílice empleada en la purificación. Las sales de sodio o de potasio del anión BAR^4 , materiales tan inusualmente lipofílicos que son prácticamente insolubles en agua y muy solubles en dietiléter, comportamientos completamente anómalos en sales de dichos cationes, pasan a través de columnas de gel de sílice o de alúmina.



Esquema 3: Síntesis del compuesto $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyO)(CO)_2]$ (**5**).

El compuesto **5** se aisló mediante cristalización y se caracterizó espectroscópicamente (IR y RMN) en disolución, y mediante difracción de rayos X en estado sólido (véase Figura 12). Las bandas ν_{CO} de **5** aparecen a 1918 y 1820 cm^{-1} , considerablemente más bajas que las de **1** (1956 y 1869 cm^{-1}), lo que refleja

el paso de un compuesto catiónico a uno neutro. Análogamente, la desprotonación de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhOH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4] (\mathbf{4}\cdot[\text{H}_2\text{O}])$ (1956, 1869 cm^{-1}) produjo el complejo neutro $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhO})(\text{CO})_2]$ ($\mathbf{6a}$) (véase Figura 13), cuyas bandas ν_{CO} (1919 y 1823 cm^{-1}) son similares a las de $\mathbf{5}$. La variación de los espectros de ^1H RMN de $\mathbf{5}$ (véase Figura 11) y $\mathbf{6a}$ con la temperatura indica que, al igual que los precursores catiónicos, también los complejos neutros son fluxionales a temperatura ambiente, y los procesos dinámicos que les confieren aparentes planos de simetría se frenan a temperaturas suficientemente bajas.

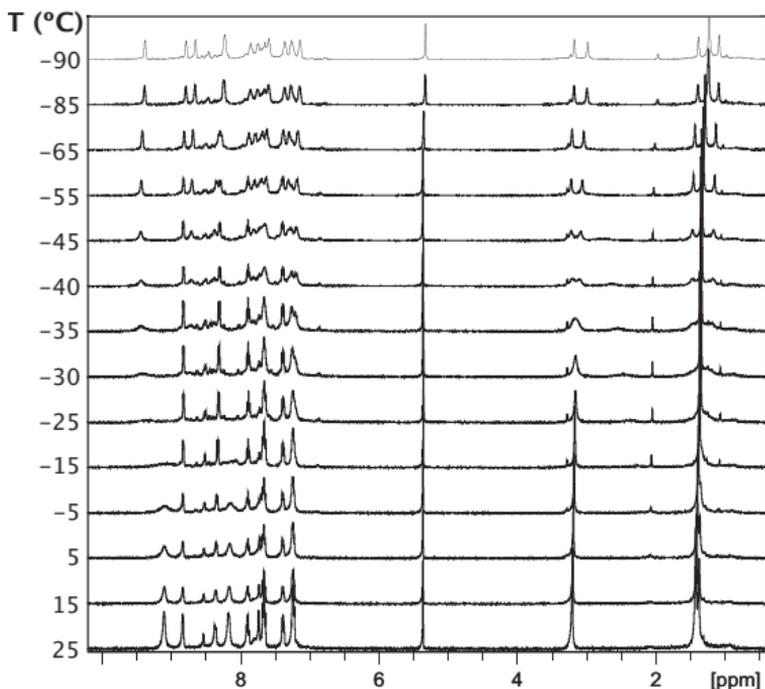


Figura 11: Espectros de ^1H RMN del compuesto $\mathbf{5}$ a diferentes temperaturas en CD_2Cl_2 .

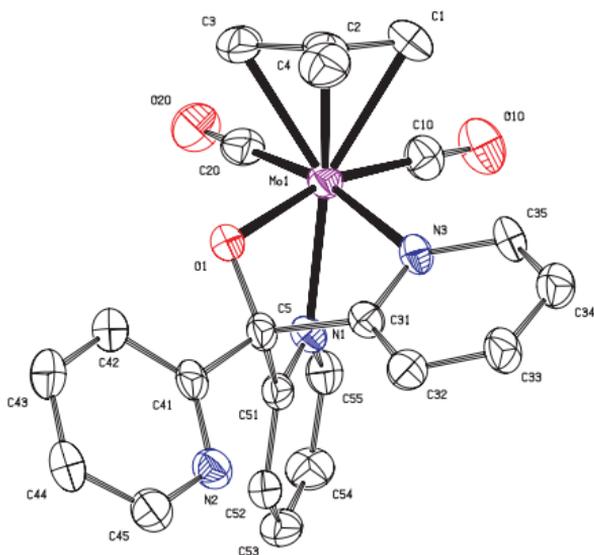


Figura 12: ORTEP (30% de probabilidad) de **5**. Se han omitido los átomos de hidrógeno para mayor claridad.

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|--------|----------|
| Mo-O1 | 2.105(3) | C1-Mo | 2.335(5) | C20-Mo | 1.936(5) |
| C2-Mo | 2.230(5) | N3-Mo | 2.270(4) | N1-Mo | 2.218(4) |
| C3-Mo | 2.298(5) | C5-C51 | 1.549(6) | C5-C31 | 1.561(6) |
| C10-Mo | 1.958(5) | C5-C41 | 1.529(6) | C5-O1 | 1.381(5) |

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 80.6(2) | N3-Mo-C3 | 119.95(18) | C10-Mo-C1 | 70.04(19) |
| C20-Mo-N1 | 88.84(17) | C2-Mo-C3 | 36.20(19) | N1-Mo-C2 | 159.16(16) |
| C10-Mo-N1 | 93.15(17) | C20-Mo-C1 | 105.1(2) | O1-Mo-C2 | 88.30(16) |
| C20-Mo-O1 | 102.76(17) | C10-Mo-C1 | 70.04(19) | N3-Mo-C2 | 88.33(17) |
| C10-Mo-O1 | 165.19(16) | N1-Mo-C1 | 155.55(18) | C20-Mo-C3 | 70.8(2) |
| N1-Mo-O1 | 72.64(13) | O1-Mo-C1 | 121.91(16) | C10-Mo-C3 | 112.7(2) |
| C20-Mo-N3 | 167.21(17) | N3-Mo-C1 | 86.93(19) | N3-Mo-C3 | 119.95(18) |
| C10-Mo-N3 | 99.84(16) | C2-Mo-C1 | 35.84(19) | C5-O1-Mo | 108.8(3) |
| N1-Mo-N3 | 78.37(14) | C3-Mo-C1 | 61.5(2) | O1-C5-C51 | 107.6(3) |
| O1-Mo-N3 | 73.69(13) | O1-Mo-C3 | 81.87(18) | O1-C5-C41 | 110.5(4) |
| C20-Mo-C1 | 105.1(2) | O1-C5-C31 | 108.8(3) | C51-C5-C41 | 112.8(3) |
| C41-C5-C31 | 113.6(3) | C51-C5-C31 | 103.2(3) | | |

Tabla 4: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **5**.

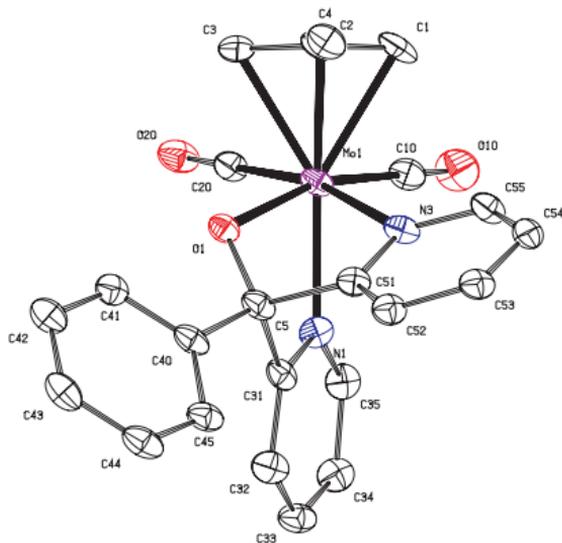


Figura 13: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del complejo **6a**. Se han omitido los átomos de hidrógeno para mayor claridad.

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|--------|----------|
| C1-Mo | 2.316(4) | C5-O1 | 1.387(6) | C20-Mo | 1.952(4) |
| C2-Mo | 2.221(5) | C5-C40 | 1.535(6) | N3-Mo | 2.286(4) |
| C3-Mo | 2.313(5) | C5-C31 | 1.531(6) | Mo-O1 | 2.087(3) |
| C10-Mo | 1.993(5) | C5-C51 | 1.557(6) | N1-Mo | 2.227(4) |

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 82.3(2) | C2-Mo-C1 | 36.23(18) | C10-Mo-N3 | 103.46(18) |
| C20-Mo-O1 | 97.24(15) | N3-Mo-C1 | 87.71(15) | O1-Mo-C2 | 91.75(14) |
| C10-Mo-O1 | 164.04(16) | C20-Mo-C3 | 69.69(18) | N1-Mo-N3 | 75.68(14) |
| C20-Mo-N1 | 93.48(17) | C10-Mo-C3 | 112.14(17) | N1-Mo-C3 | 148.85(15) |
| C10-Mo-N1 | 90.30(16) | C10-Mo-C2 | 103.93(18) | C10-Mo-C1 | 68.54(19) |
| O1-Mo-N1 | 73.78(13) | O1-Mo-C3 | 82.32(14) | C20-Mo-C1 | 104.88(18) |
| C20-Mo-C2 | 102.88(19) | N3-Mo-C3 | 116.90(15) | O1-C5-C31 | 107.6(3) |
| C1-Mo-C3 | 61.86(18) | C2-Mo-C3 | 36.12(18) | C40-C5-C31 | 114.4(4) |
| O1-Mo-N3 | 74.12(13) | N3-Mo-C2 | 86.54(16) | O1-C5-C51 | 108.4(3) |
| N1-Mo-C2 | 159.49(16) | C51-C5-C31 | 102.8(4) | O1-C5-C40 | 110.2(4) |
| C20-Mo-N3 | 167.58(16) | N1-Mo-C1 | 149.28(17) | O1-Mo-C1 | 126.44(15) |
| C5-O1-Mo | 109.4(3) | | | | |

Tabla 5: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **6a**.

La cristalización de **6a** a partir de la disolución obtenida de la reacción de **4**·[H₂O] con KN(SiMe₃)₂ (véase Parte Experimental) proporcionó un complejo cuyas propiedades espectroscópicas en disolución y estructura en estado sólido son similares a las de **5** (véase más arriba). Ambos complejos neutros son, en lo que se refiere a la geometría de coordinación en torno al átomo de molibdeno, isoestructurales con sus precursores catiónicos, es decir, uno de los ligandos carbonilo tiene una posición *trans* al átomo de oxígeno. El otro carbonilo tiene una posición *trans* a un grupo 2-piridilo. Dentro de nuestros estudios de la interacción del compuesto **1** con aniones, que se verán más adelante, comprobamos que el fluoruro de tetrabutilamonio era capaz de desprotonar al compuesto **1** en diclorometano, produciendo disoluciones con espectros IR y RMN idénticos a los de **5**. Ahora bien, cuando se desprotonó el compuesto **4**·[H₂O] empleando como base fluoruro de tetrabutilamonio, si bien en disolución se obtuvo el mismo complejo como producto, al cristalizar, éste se obtuvo formando parte de un sólido de cuya estructura cristalina forma parte también la sal [nBu₄N][BAr'₄]. En este caso, la estructura del complejo neutro resultante de la desprotonación de **4**·[H₂O], mostrada en la Figura 14, resultó ser la de un isómero de **6a** en el cual el oxígeno se encuentra *trans* al grupo metalilo, y cada uno de los dos grupos 2-piridilo coordinados está situado *trans* a un carbonilo. Así, el entorno del complejo en la estructura cristalina, en este caso, la presencia en el mismo cristal de los iones nBu₄N⁺ y BAr'₄⁻ (lo que normalmente se designa como factores de empaquetamiento) determina que se obtenga uno u otro isómero. Ello refleja la escasa diferencia energética entre ambas estructuras, en concordancia con el hecho de que, en disolución, el complejo **6a/6b** es fluxional a temperatura ambiente.

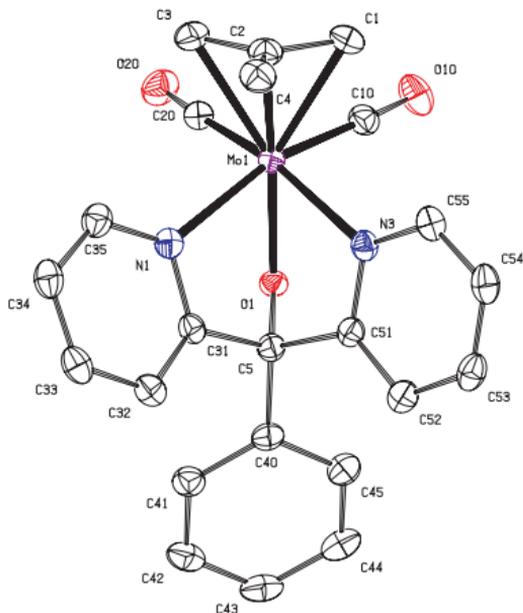


Figura 14: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del complejo **6b**. Se han omitido los hidrógenos y la sal $[t\text{Bu}_4\text{N}][\text{BAR}^4]$ para mayor claridad.

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|--------|------------|
| C1-Mo | 2.329(2) | C5-O1 | 1.404(2) | C20-Mo | 1.950(2) |
| C2-Mo | 2.239(2) | C5-C40 | 1.527(3) | N1-Mo | 2.3033(18) |
| C3-Mo | 2.346(2) | C5-C31 | 1.540(3) | Mo-O1 | 2.0575(14) |
| C10-Mo | 1.953(2) | C5-C51 | 1.536(3) | N3-Mo | 2.3419(18) |

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 80.35(9) | C2-Mo-C1 | 36.08(9) | C10-Mo-N3 | 95.70(8) |
| C20-Mo-O1 | 91.83(8) | N3-Mo-C1 | 86.40(8) | O1-Mo-C1 | 149.67(7) |
| C10-Mo-O1 | 91.66(8) | C20-Mo-C3 | 69.13(9) | N1-Mo-N3 | 79.59(6) |
| C20-Mo-N1 | 99.96(8) | C10-Mo-C3 | 107.35(9) | N1-Mo-C3 | 87.46(8) |
| C10-Mo-N1 | 163.98(8) | C10-Mo-C2 | 102.83(9) | C10-Mo-C1 | 68.25(9) |
| O1-Mo-N1 | 72.32(6) | O1-Mo-C3 | 149.65(7) | C20-Mo-C1 | 106.11(9) |
| C20-Mo-C2 | 103.02(9) | N3-Mo-C3 | 126.54(8) | O1-C5-C31 | 108.79(16) |
| C1-Mo-C3 | 60.65(8) | C2-Mo-C3 | 35.83(9) | C40-C5-C31 | 114.29(18) |
| O1-Mo-N3 | 72.77(6) | N3-Mo-C2 | 92.89(8) | O1-C5-C51 | 107.34(16) |
| N1-Mo-C2 | 92.75(8) | C51-C5-C31 | 103.16(16) | O1-C5-C40 | 107.31(17) |
| C20-Mo-N3 | 164.07(8) | N1-Mo-C1 | 126.15(7) | O1-Mo-C2 | 160.68(7) |
| C5-O1-Mo | 110.72(12) | | | | |

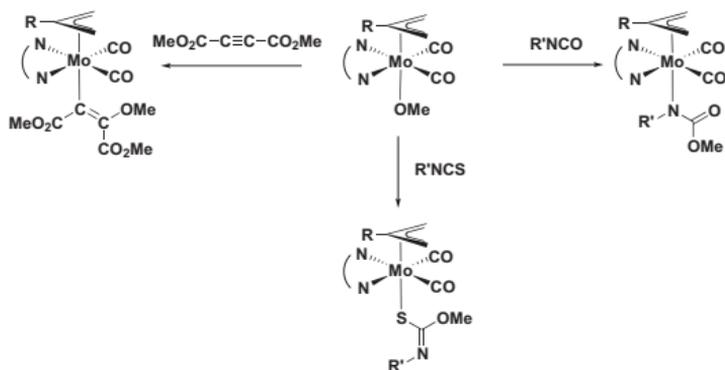
Tabla 6: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **6b**.

Una diferencia entre las estructuras en estado sólido de los complejos neutros y las de sus precursores catiónicos es que, en los primeros, las distancias Mo-O son más cortas (2.105(3) Å en **5**, 2.087(3) Å en **6a** en comparación con 2.196(2) Å en **1** y 2.192(4) Å en **4**·[H₂O]), como cabe esperar al pasar de un ligando neutro a uno aniónico.

B.I.5 Reactividad de [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂][BAR'₄] (1**) y [Mo(η^3 -metalilo)(TpyO)(CO)₂] (**5**) frente a electrófilos. Estructura en estado sólido de [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOCuCl)(CO)₂] (**7**).**

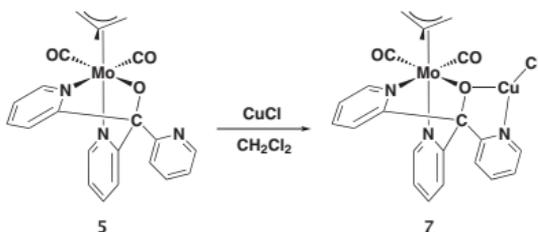
La protonación del complejo neutro **5** con ácido triflico regenera el complejo catiónico **2**, lo que demuestra que la protonación se produce en el átomo de oxígeno unido al molibdeno, y no sobre el nitrógeno del grupo 2-piridilo no coordinado. Análogamente, la reacción de **5** con MeOTf produce el triflato de un complejo catiónico como el de **3**.

El complejo **5** no reaccionó con electrófilos orgánicos neutros insaturados, como DMAD o *p*-TolNCS. Este comportamiento contrasta con la reactividad de otros alcoxocomplejos preparados anteriormente por nuestro grupo, en los cuales se producían las reacciones de inserción formal de electrófilos insaturados como los mencionados en los enlaces Mo-O.^[3a,3b] Cabe atribuir esta diferencia a la protección ejercida por los grupos 2-piridilo sobre el grupo alcoxocomplejo, en contraste con el grupo hidroxilo o alcoxocomplejo expuesto en los complejos [Mo(η^3 -alilo)(CO)₂(N-N)] (N-N = 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina) previamente estudiados por nuestro grupo.



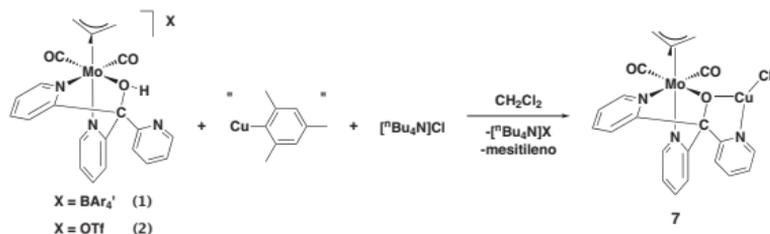
Esquema 4: Reactividad de los complejos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{OCH}_3)(\text{CO})_2(\text{phen})]$ con diferentes electrófilos orgánicos (R puede ser H o CH_3).

En cambio, el complejo **5** reaccionó con electrófilos metálicos; así, su reacción con cloruro de cobre (I) dio lugar a una nueva especie **7** con bandas ν_{CO} más altas que las de **5** ($1929, 1832 \text{ cm}^{-1}$), como cabía esperar para la reacción con un electrófilo. El compuesto **7** se aisló en buen rendimiento mediante cristalización. Debido a su insolubilidad, fue necesario utilizar dimetilsulfóxido deuterado para obtener un espectro de ^1H RMN, y no fue posible obtener el espectro de ^{13}C RMN.



Esquema 5: Síntesis del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2(\text{TpyO})\text{CuCl}]$ (**7**).

El complejo **7** se pudo obtener también mediante la reacción del compuesto **1** con cantidades equimolares de mesitilcobre³⁵ (fuente de Cu(I) y al mismo tiempo base capaz de desprotonar al grupo OH) y cloruro de tetrabutilamonio.



Esquema 6: Síntesis alternativa del compuesto 7.

La estructura en estado sólido de **7** se determinó mediante difracción de rayos X. Los resultados se muestran en la Figura 15 y Tabla 7.

En el complejo **7** la geometría en torno al átomo de molibdeno es como la encontrada en **1**. Una unidad CuCl se coordina al oxígeno y al nitrógeno del grupo 2-piridilo no coordinado a molibdeno. No hay contactos significativos entre el átomo de cobre y átomos de otras moléculas (algo que podría dar lugar a la alta insolubilidad de **7**), de modo que el átomo de cobre es verdaderamente tricoordinado.

Las geometrías alrededor del cobre y del oxígeno puente son planas, siendo la suma de los ángulos en torno a ambos átomos de 360° . La planicidad alrededor del oxígeno contrasta con la geometría piramidal en torno al oxígeno análogo en el compuesto **3** (la suma de los ángulos en torno al mismo es de 335°), y sugiere donación π de densidad electrónica por parte de dicho oxígeno al átomo de cobre (no al molibdeno, pues ello supondría un complejo de 20 electrones). El metalacilo de cinco eslabones que contiene el cobre y el grupo 2-piridilo son coplanares (véase Figura 16), lo que podría ser debido a algún grado de deslocalización electrónica abarcando ambos ciclos.

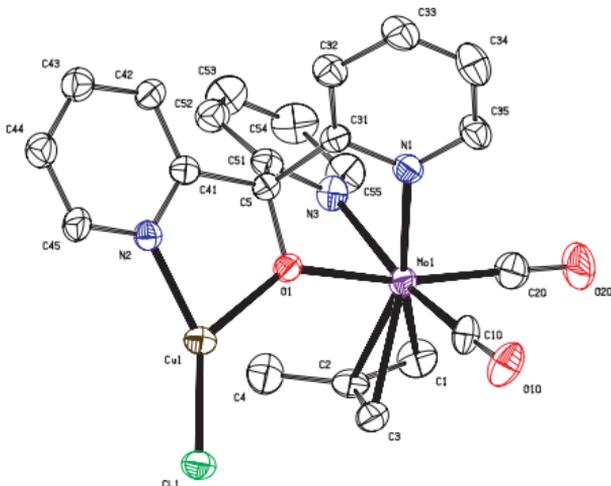


Figura 15: ORTEP (30 % de probabilidad) de la estructura de 7.

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|---------|-----------|
| C1-Mo | 2.351(4) | C10-Mo | 1.957(5) | C5-C31 | 1.540(6) |
| C2-Mo | 2.251(4) | C20-Mo | 1.947(4) | C5-C51 | 1.545(6) |
| C3-Mo | 2.302(4) | N3-Mo | 2.261(4) | N1-Mo | 2.221(4) |
| C5-O1 | 1.400(5) | N2-Cu1 | 1.963(3) | O1-Mo | 2.157(3) |
| C5-C41 | 1.532(6) | O1-Cu1 | 2.099(3) | Cl1-Cu1 | 2.122(12) |

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 78.4(2) | C2-Mo-C1 | 35.39(19) | N1-Mo-C3 | 144.95(15) |
| C20-Mo-O1 | 167.05(15) | N3-Mo-C1 | 86.76(17) | C10-Mo-C1 | 107.14(19) |
| C10-Mo-O1 | 101.78(14) | C20-Mo-C3 | 107.9(2) | C20-Mo-C1 | 70.2(2) |
| C20-Mo-N1 | 94.14(17) | C10-Mo-C3 | 67.91(19) | O1-Mo-C1 | 121.40(16) |
| C10-Mo-N1 | 88.98(17) | C10-Mo-C2 | 104.35(19) | C45-N2-Cu1 | 123.5(3) |
| O1-Mo-N1 | 72.93(11) | O1-Mo-C3 | 84.05(15) | Cu1-O1-Mo | 138.23(14) |
| C20-Mo-C2 | 103.87(19) | N3-Mo-C3 | 122.38(16) | O1-Cu1-Cl1 | 131.96(9) |
| C1-Mo-C3 | 61.05(18) | C2-Mo-C3 | 32.60(18) | O1-C5-C41 | 111.5(3) |
| O1-Mo-N3 | 73.63(12) | N3-Mo-C2 | 89.54(16) | C41-C5-C51 | 112.2(3) |
| N1-Mo-C2 | 159.33(15) | C51-C5-C31 | 105.3(3) | C41-N2-Cu1 | 118.6(3) |
| C20-Mo-N1 | 102.95(18) | N1-Mo-C1 | 154.00(16) | C5-O1-Mo | 107.5(2) |
| C10-Mo-N3 | 165.40(16) | O1-C5-C31 | 106.7(3) | C5-O1-Cu1 | 114.2(2) |
| O1-Mo-C2 | 88.71(14) | C41-C5-C31 | 113.2(3) | N2-Cu1-Cl1 | 147.42(11) |
| N1-Mo-N3 | 76.43(14) | O1-C5-C51 | 107.5(3) | N2-Cu1-O1 | 80.32(13) |

Tabla 7: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 7.

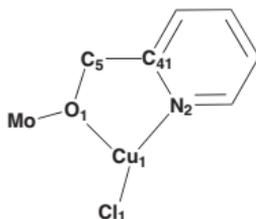


Figura 16

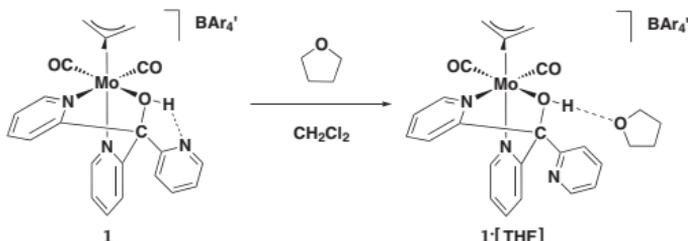
Un modo de coordinación $\mu\text{-}\kappa^3(N,N',O)\text{,}\kappa^2(O,N'')$ del ligando TpyO, como el de **7**, había sido encontrado por Herrick y colaboradores en complejos tricarbónicos de Re(I), por Watanabe y colaboradores en compuestos de europio y terbio, y por Giorgi y Tocher en un complejo de rutenio y plata.⁸

La formación de **7** pone de manifiesto el carácter dador de los átomos de nitrógeno y oxígeno del complejo **5**, a pesar de lo voluminoso del fragmento de molibdeno. Las reacciones de **5** con ZnCl_2 , ZnBr_2 , NiCl_2 , $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dan lugar a incrementos en los valores de las frecuencias de las bandas ν_{CO} como en la formación de **7**; sin embargo, no pudieron aislarse los productos de dichas reacciones. Con $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se obtuvo el compuesto protonado **1**.

La disolución obtenida al mezclar cantidades equimolares de los compuestos **1** y **5** disueltos en diclorometano muestra un espectro IR que consta de la superposición de los espectros individuales de **1** y **5**. Ello demuestra que el intercambio de H^+ entre ambas especies no es un proceso rápido en la escala de tiempo de la espectroscopia infrarroja. Este es el comportamiento más frecuentemente encontrado, ya que, a pesar de que la transferencia de H^+ es un proceso muy rápido, casi todos los procesos son lentos en la escala de tiempo de IR. Sin embargo, Peris y colaboradores han encontrado que la formación de aductos de enlace de hidrógeno entre grupos aceptores al extremo de ligandos coordinados a fragmentos metálicos carbonílicos y diversos dadores es lenta en la escala de tiempo de IR.¹⁷

B.1.6 Comportamiento de los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOH)(CO)_2][BAR'_4]$ (1**) y $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(BpyPhOH)(CO)_2][BAR'_4]\cdot[H_2O]$ (**4**) frente a moléculas neutras.**

La difusión lenta de hexano en una disolución de **1** en una mezcla de diclorometano (10 mL) y THF (0.5 mL) produjo cristales de color naranja de composición **1**·[THF].



Esquema 7: Síntesis del compuesto $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOH)(CO)_2][BAR'_4]\cdot[THF]$ (**1**·[THF]).

La disolución resultante de disolver dichos cristales en diclorometano muestra bandas ν_{CO} indistinguibles de las de **1**. Sin embargo, el espectro de 1H RMN de los cristales de **1**·[THF] en CD_2Cl_2 resultó ser diferente del de **1**. Un espectro de 1H RMN idéntico al obtenido al disolver los cristales de **1**·[THF] en CD_2Cl_2 se obtuvo cuando a una disolución de **1** en diclorometano deuterado se le añadió una pequeña cantidad de THF. Ello demuestra que la formación de **1**·[THF] es prácticamente instantánea y que el espectro obtenido al disolver los cristales no corresponde a una especie formada como consecuencia de haber estado durante largo tiempo en disolución durante el proceso de cristalización. En concreto, dicho espectro contiene señales correspondientes a THF diferentes de las del THF libre. El hecho de que dichas señales (3.43 y 1.75 ppm en CD_2Cl_2) aparezcan a campo más alto que las del THF libre (3.76 y 1.85 ppm en CD_2Cl_2) nos hizo considerar inicialmente la posibilidad de que se debiesen a una molécula de THF coordinada al molibdeno, que podría haber desplazado uno de los grupos 2-piridilo o, más probablemente, al grupo OH. Sin embargo, como se ha mencionado más arriba, el ligando tridentado tris(2-piridil)metanol presente en **1** no experimenta

desplazamiento de ninguno de sus grupos dadores en presencia de típicos buenos ligandos, como las fosfinas PMe_3 o PPh_3 , ni, como veremos más adelante, con aniones tales como cloruro o bromuro. Por tanto, la coordinación del THF, que normalmente no es un buen ligando, no parece una posibilidad plausible. De hecho, las señales correspondientes al ligando TpyOH en $\mathbf{1}\cdot[\text{THF}]$ en el espectro de ^1H RMN a baja temperatura (a temperatura ambiente el espectro de $\mathbf{1}\cdot[\text{THF}]$, como el de $\mathbf{1}$, refleja la existencia de un proceso fluxional, posiblemente del tipo *trigonal twist*, que confiere a $\mathbf{1}\cdot[\text{THF}]$ un aparente plano de simetría, véase más adelante) permiten proponer que se mantiene el modo de coordinación de dicho ligando con respecto al precursor $\mathbf{1}$.

La determinación de la estructura de $\mathbf{1}\cdot[\text{THF}]$ en estado sólido mediante difracción de rayos X (véase Figura 17) permitió establecer que la molécula de THF se encuentra formando un enlace de hidrógeno con el grupo OH coordinado, y que el complejo catiónico es esencialmente como el que existe en $\mathbf{1}$. La distancia $\text{O}\cdots\text{O}$ (2.588(4) Å) y el ángulo $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (162.8(38)°) en $\mathbf{1}\cdot[\text{THF}]$ son muy similares a los encontrados en la estructura en estado sólido de $\mathbf{4}\cdot[\text{H}_2\text{O}]$ (véase arriba): en $\mathbf{4}\cdot[\text{H}_2\text{O}]$ la distancia $\text{O}\cdots\text{O}$ es 2.536 Å y el ángulo $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ es 156.93°.

Estos valores corresponden a enlaces de hidrógeno fuertes. Así, por ejemplo, Bullock y colaboradores consideran que la distancia $\text{O}\cdots\text{O}=\text{C}$ 2.63(1) Å encontrada para el enlace de hidrógeno formado entre el anión triflato y una molécula de alcohol isopropanol coordinado al fragmento $\text{WCp}(\text{CO})_3$ corresponde a un enlace de hidrógeno fuerte.^{4b} Debe notarse, respecto a esta comparación, que si bien en ambos casos se trata de complejos catiónicos, en nuestro caso el aceptor de enlace de hidrógeno es una molécula neutra, THF, mientras que en el caso de Bullock el aceptor es el anión triflato, para el que, a igualdad de otros factores, cabría esperar una interacción más fuerte, como consecuencia de la atracción electrostática entre iones de signo opuesto.

La distancia de enlace de hidrógeno en $\mathbf{1}\cdot[\text{THF}]$ es casi idéntica a la encontrada por Parkin y colaboradores entre una molécula de metanol coordinada del complejo catiónico $\{[\text{Tm}^{\text{Me}_3}]\text{Zn}(\text{HOME})^+\}$ y una molécula de metanol “libre”, distancia que, a su vez, los autores califican de prácticamente idéntica a la que existe entre el grupo OH unido a Zn en el centro activo del enzima LADH (Liver Alcohol Dehydrogenase) y el grupo OH de un residuo de serina en este enzima.³⁶

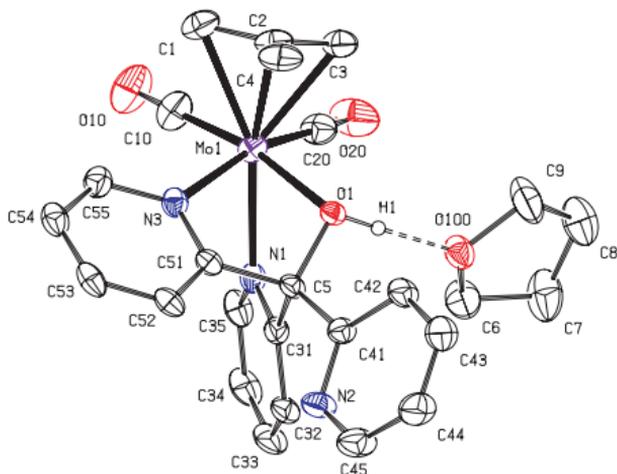


Figura 17: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión en **1-[THF]**. Los átomos de hidrógeno, excepto el del grupo alcohol, han sido omitidos por claridad.

| | | | | | |
|-----------|----------|-----------|----------|---------|----------|
| C1-Mo | 2.346(5) | O1-H1 | 0.81(2) | N1-Mo | 2.245(4) |
| C2-Mo | 2.241(5) | C5-O1 | 1.446(5) | N3-Mo | 2.246(3) |
| C3-Mo | 2.318(6) | C5-C41 | 1.527(5) | Mo-O1 | 2.216(3) |
| C10-Mo | 1.942(5) | C5-C31 | 1.551(6) | C6-O100 | 1.435(6) |
| C20-Mo | 1.935(5) | C5-C51 | 1.540(5) | C9-O100 | 1.425(7) |
| O1...O100 | 2.588(4) | O100...H1 | 1.759(4) | | |

| | | | | | |
|------------|------------|--------------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 77.8(2) | C2-Mo-C1 | 35.52(19) | O1-Mo-C2 | 86.19(15) |
| C20-Mo-O1 | 104.14(17) | N3-Mo-C1 | 140.99(17) | N1-Mo-N3 | 77.55(12) |
| C10-Mo-O1 | 169.4(2) | C20-Mo-C3 | 70.4(2) | C2-Mo-N3 | 90.18(15) |
| C20-Mo-N1 | 87.69(18) | C10-Mo-C3 | 107.3(2) | C20-Mo-C1 | 107.1(2) |
| C10-Mo-N1 | 98.6(2) | O1-Mo-C3 | 83.04(16) | C10-Mo-C1 | 70.0(2) |
| O1-Mo-N1 | 71.21(11) | N1-Mo-C3 | 140.99(17) | O1-Mo-C1 | 118.61(16) |
| C20-Mo-C2 | 104.2(2) | C2-Mo-C3 | 35.97(18) | N1-Mo-C1 | 158.16(18) |
| C1-Mo-C3 | 60.7(2) | N3-Mo-C3 | 122.67(16) | O1-C5-C51 | 106.5(3) |
| O1-Mo-N3 | 72.78(11) | C9-O100-C6 | 106.8(2) | C41-C5-C51 | 112.1(3) |
| N1-Mo-C2 | 156.57(15) | O1-C5-C41 | 109.4(3) | C31-C5-C51 | 105.7(3) |
| C20-Mo-N3 | 165.15(18) | O1-C5-C31 | 105.8(3) | C5-O1-Mo | 106.8(2) |
| C10-Mo-N3 | 102.62(17) | C41-C5-C31 | 116.6(3) | C5-O1-H10 | 105(5) |
| Mo-O1-H10 | 118(4) | O1-H1...O100 | 162.8(38) | | |

Tabla 8: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **1-[THF]**.

La estructura en estado sólido de **1**·[THF] muestra que la formación del enlace de hidrógeno entre el grupo OH coordinado y el THF se produce a expensas del enlace de hidrógeno intramolecular O-H...N existente en **1**, ya que en **1**·[THF] el grupo 2-piridilo no coordinado se encuentra girado respecto a su situación en **1**, de modo que el átomo de nitrógeno se aleja del grupo OH. Recordemos que, en disolución, en **1**, el enlace de hidrógeno intramolecular coexistía (competía) con enlaces de hidrógeno intermoleculares, con los que ahora cabe esperar que se encuentre compitiendo el enlace de hidrógeno entre el grupo OH del complejo catiónico de **1** y el THF. En cualquier caso, en disolución de CD₂Cl₂, como se había dicho arriba, la fortaleza de la interacción entre la molécula de THF y el complejo metálico en **1**·[THF] es suficiente como para modificar apreciablemente los desplazamientos químicos de los grupos CH₂ del THF en el espectro de ¹H RMN. En parte, cabe atribuir este hecho a que el contraión BAr'₄ no posee una capacidad apreciable para actuar como aceptor de enlaces de hidrógeno. El tetraarilborato BAr'₄ se ha empleado como contraión para evitar su competencia en la formación de enlaces de hidrógeno por nuestro grupo^[23,37] y otros.³⁸

El compuesto **1**·[THF], a pesar de que está formado por la asociación, fundamentalmente a través de una interacción débil, un único enlace de hidrógeno entre una molécula de THF y el complejo catiónico de **1**, como hemos visto, se puede aislar como una especie química cuya estructura en estado sólido se ha podido determinar mediante difracción de rayos X, y cuyas propiedades espectroscópicas poseen valores diferentes de los de **1**. De hecho, cuando se disuelve **1** en THF, y, tras evaporar el THF se redisuelve el sólido obtenido en diclorometano deuterado, el espectro de ¹H RMN de la disolución así obtenida demostró que el compuesto en disolución es **1**·[THF] lo que demuestra que el tetrahidrofurano presente en este compuesto se retiene tenazmente, incluso cuando el disolvente se evapora a vacío.

Análogamente a **1**·[THF], se pudo preparar el compuesto **4**·[THF] mediante cristalización a partir de una disolución de **4**·[H₂O] en THF, y sus propiedades espectroscópicas en disolución, así como su estructura en estado sólido, que se determinó mediante difracción de rayos X (véase Figura 20) son análogas a las de **1**·[THF].

La adición gradual de THF (disolución 1.080 M en CD_2Cl_2) sobre una disolución de $4\text{-}[\text{H}_2\text{O}]$ (0.090 mmol) en CD_2Cl_2 , como se muestra en la secuencia de espectros de la Figura 18 da lugar a un desplazamiento de la señal ancha del grupo OH, que pasa de 8.72 ppm en la especie inicial, $4\text{-}[\text{H}_2\text{O}]$ a 10.87 ppm en la especie formada $4\text{-}[\text{THF}]$. Este desplazamiento de unas 2 ppm a frecuencias más altas sugiere que el THF es un mejor aceptor de enlaces de hidrógeno que el agua, lo que puede atribuirse a la autoasociación de las moléculas de agua, que no se produce en el THF, y al efecto inductivo dador de densidad electrónica que ejercen los grupos hidrocarbonados unidos al oxígeno del éter, en comparación con los hidrógenos del agua.

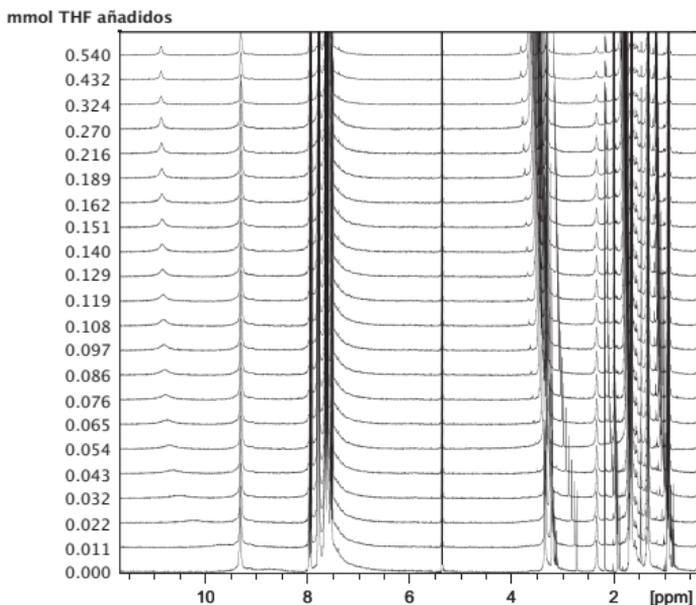


Figura 18: Espectros de ^1H RMN mostrando el resultado de añadir THF a una disolución de $4\text{-}[\text{H}_2\text{O}]$ en CD_2Cl_2 .

Examinando en detalle algunos de los espectros de dicha secuencia (véase Figura 19) se observa la aparición de la señal correspondiente a la molécula de agua, que pasa de su posición original hacia 1.68 ppm donde se encontraba solapada con la señal de los hidrógenos del metilo del grupo metalilo, a 1.61 ppm una vez que se han añadido 0.119 mmoles de THF.

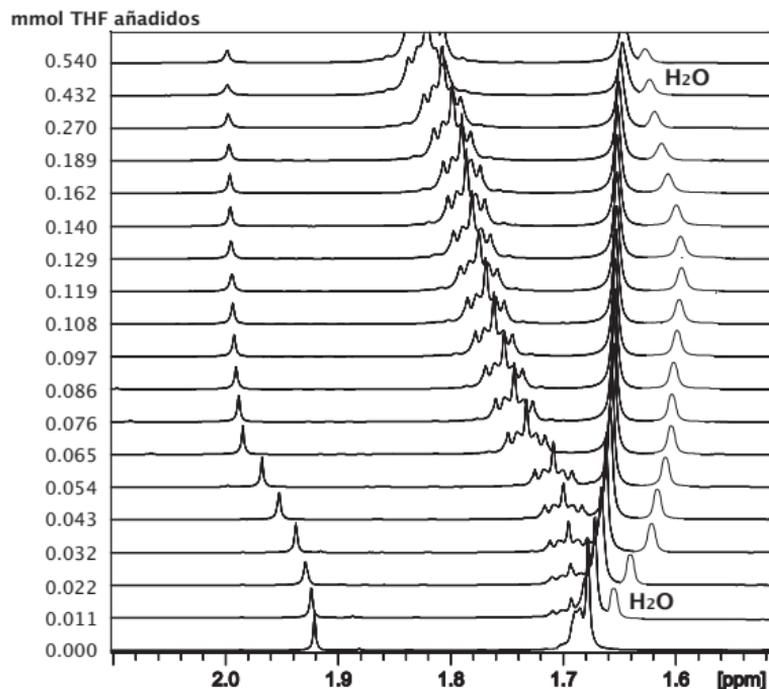
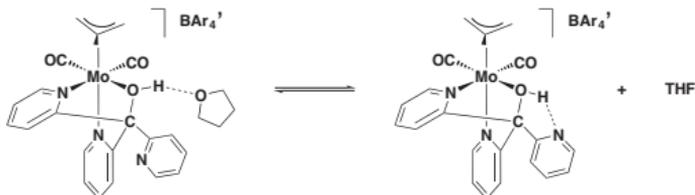


Figura 19: Desplazamiento de la molécula de agua de $4\cdot[\text{H}_2\text{O}]$ por THF.

Como veremos, hemos podido aislar varios aductos similares con varias otras moléculas neutras. En cada caso, las propiedades espectroscópicas de estas especies adoptan valores intermedios entre los del compuesto **1** y los del complejo neutro **5**, resultado de la desprotonación de **1** (o, en el caso de los compuestos con el ligando BpyPhOH, entre los de $4\cdot[\text{H}_2\text{O}]$ y **6a/6b**), y su magnitud concreta depende de las propiedades (capacidad de actuar como aceptor de enlaces de hidrógeno y basicidad) de la molécula neutra implicada.

Como en el caso de **1**·[THF] (véase Figura 21), los espectros de ^1H RMN a temperatura variable de los diferentes aductos muestran la operación de procesos dinámicos que a temperatura ambiente dan lugar a una simetría C_s aparente, mientras que a temperatura suficientemente baja son consistentes con estructuras instantáneas asimétricas como las encontradas en estado sólido. En el caso de **1**·[THF], al bajar la temperatura, las señales correspondientes al THF se desplazan muy ligeramente a campos altos. Puesto que las señales del THF en **1**·[THF] aparecen a campos más altos que las del THF libre, este ligero desplazamiento a campos aún más altos al bajar la temperatura refleja el desplazamiento del equilibrio entre **1** y **1**·[THF] hacia la formación de este último al descender la temperatura (véase Esquema 8). En cuanto a la cinética de este equilibrio, el hecho de que no se aprecien señales separadas para el THF libre ni a las temperaturas más bajas que se han podido alcanzar podría tomarse como una indicación de que ni a tales temperaturas se consigue frenar dicho equilibrio. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que si el equilibrio está muy desplazado hacia la formación del aducto, las señales del THF libre podrían no observarse, simplemente debido a su baja concentración en la muestra de RMN.



Esquema 8

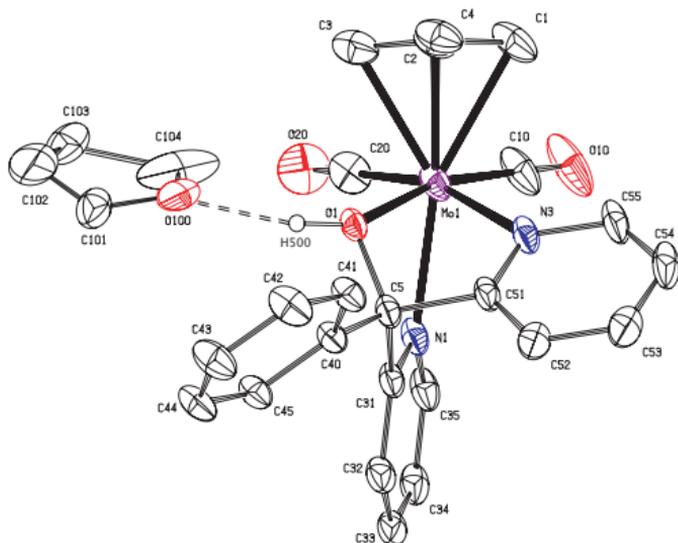


Figura 20: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión presente en 4-[THF].

| | | | | | |
|--------|----------|-----------|----------|-------------|----------|
| C1-Mo | 2.346(5) | C5-O1 | 1.446(5) | N3-Mo | 2.263(3) |
| C2-Mo | 2.228(5) | C5-C40 | 1.525(5) | O1-H500 | 0.88(2) |
| C3-Mo | 2.289(6) | C5-C31 | 1.536(5) | N1-Mo | 2.244(4) |
| C10-Mo | 1.963(5) | C5-C51 | 1.532(5) | Mo-O1 | 2.193(3) |
| C20-Mo | 1.984(6) | O1...O100 | 2.505 | O100...H500 | 1.700 |

| | | | | | |
|--------------|------------|-------------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 80.6(3) | C2-Mo-C1 | 36.0(2) | C20-Mo-N3 | 164.5(2) |
| C20-Mo-O1 | 104.65(18) | N3-Mo-C1 | 87.1(2) | C10-Mo-N3 | 101.1(3) |
| C10-Mo-O1 | 167.6(3) | C20-Mo-C3 | 70.0(2) | O1-Mo-C2 | 86.69(14) |
| C20-Mo-N1 | 86.8(2) | C10-Mo-C3 | 108.8(3) | N1-Mo-N3 | 77.70(14) |
| C10-Mo-N1 | 97.8(2) | C10-Mo-C2 | 103.1(2) | N1-Mo-C3 | 140.53(18) |
| O1-Mo-N1 | 71.67(12) | O1-Mo-C3 | 83.51(15) | C10-Mo-C1 | 68.8(2) |
| C20-Mo-C2 | 103.7(2) | N3-Mo-C3 | 122.87(19) | C20-Mo-C1 | 107.6(3) |
| C1-Mo-C3 | 61.8(2) | C2-Mo-C3 | 36.0(2) | C5-O1-Mo | 108.3(2) |
| O1-Mo-N3 | 70.84(12) | N3-Mo-C2 | 90.9(2) | N1-Mo-C1 | 157.6(2) |
| N1-Mo-C2 | 157.83(16) | C51-C5-C31 | 103.1(3) | O1-C5-C31 | 107.4(3) |
| O1-C5-C51 | 114.5(3) | C5-O1-H500 | 106(4) | C40-C5-C31 | 118.0(3) |
| O1-C5-C40 | 107.1(3) | Mo1-O1-H500 | 137(4) | O1-Mo-C1 | 118.86(15) |
| O1-H500-O100 | 150.660 | | | | |

Tabla 9: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 4-[THF].

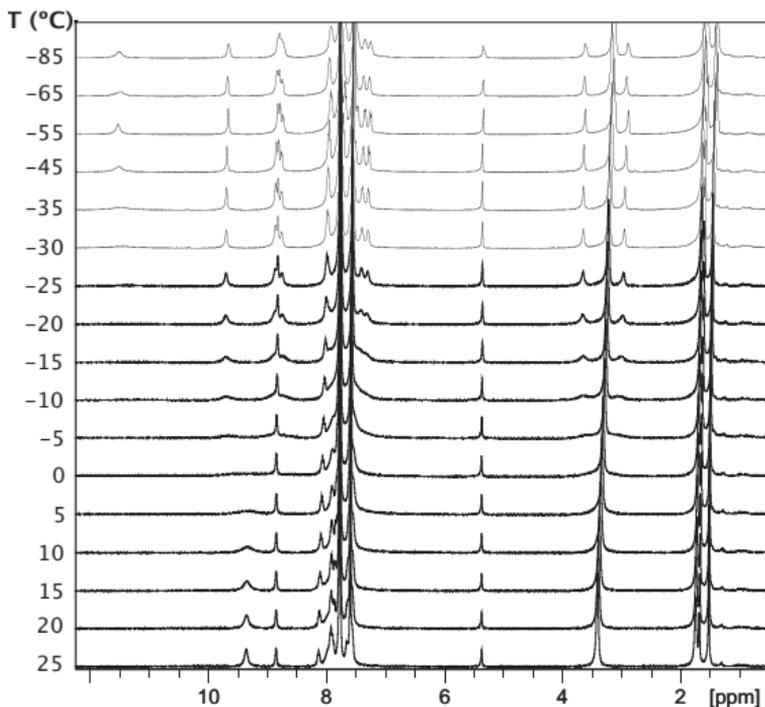


Figura 21: Espectros de ¹H RMN a diferentes temperaturas del compuesto **1**-[THF] en CD₂Cl₂.

El tetrahidrofurano puede ser desplazado del enlace de hidrógeno que forma con el grupo OH mediante la adición de 1,2-dimetil-3,3,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (DMPU), un muy buen aceptor de enlace de hidrógeno. Si la adición de DMPU sobre una disolución de **1**-[THF] en CD₂Cl₂ se lleva a cabo de modo gradual y se obtienen varios espectros de ¹H RMN a lo largo de la misma, como se muestra en la Figura 22, se puede observar un único conjunto de señales para el THF, reflejando la existencia de un intercambio rápido entre el THF que forma el enlace de hidrógeno y el “libre”, y lo mismo puede decirse de DMPU. Al añadir DMPU, la señal ancha correspondiente al grupo OH se va desplazando a frecuencias más altas, indicando la formación neta de enlaces de

hidrógeno más fuertes (se forman enlaces de hidrógeno con DMPU a expensas de los que formaba THF) y se ensancha, llegando a desaparecer (véase Figura 22), haciéndose visible a baja temperatura (véase Figura 27). A lo largo de la adición de DMPU, las señales de los grupos CH₂ del THF (véase Figura 23) se van desplazando a partir de su posición inicial (3.43 y 1.75 ppm), hasta que, cuando se ha añadido un equivalente de DMPU, alcanzan los valores correspondientes al THF libre (3.76 y 1.85 ppm). A partir de este punto, la adición de más DMPU ya no produce cambios en su posición. Estos resultados muestran que, cuando se lleva añadido un equivalente de DMPU, prácticamente todo el THF se encuentra en forma libre, lo que, a su vez, pone de manifiesto que la capacidad de THF de actuar como aceptor de enlaces de hidrógeno es despreciable frente a la de DMPU; es decir, que el equilibrio se encuentra prácticamente desplazado hacia la formación del aducto con DMPU y THF libre.

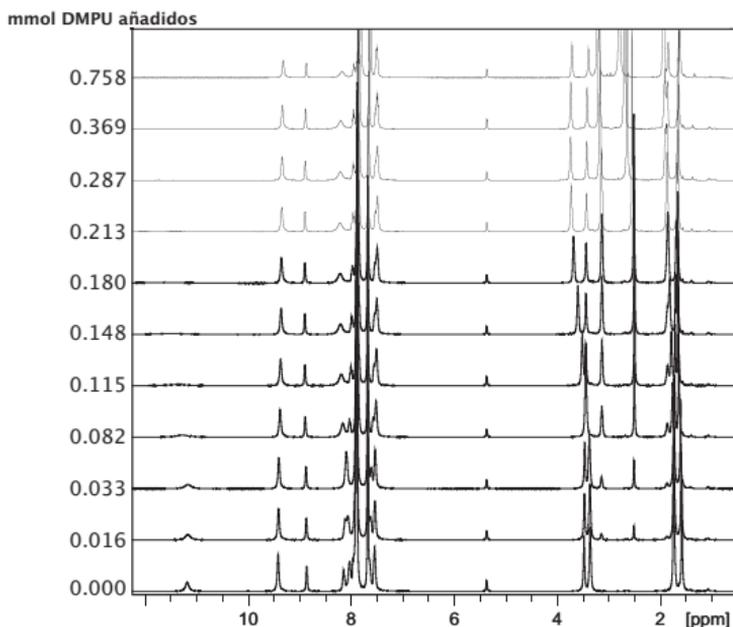


Figura 22: Espectros de ¹H RMN (CD₂Cl₂) en la que se observa la interacción del compuesto **1**-[THF] con DMPU.

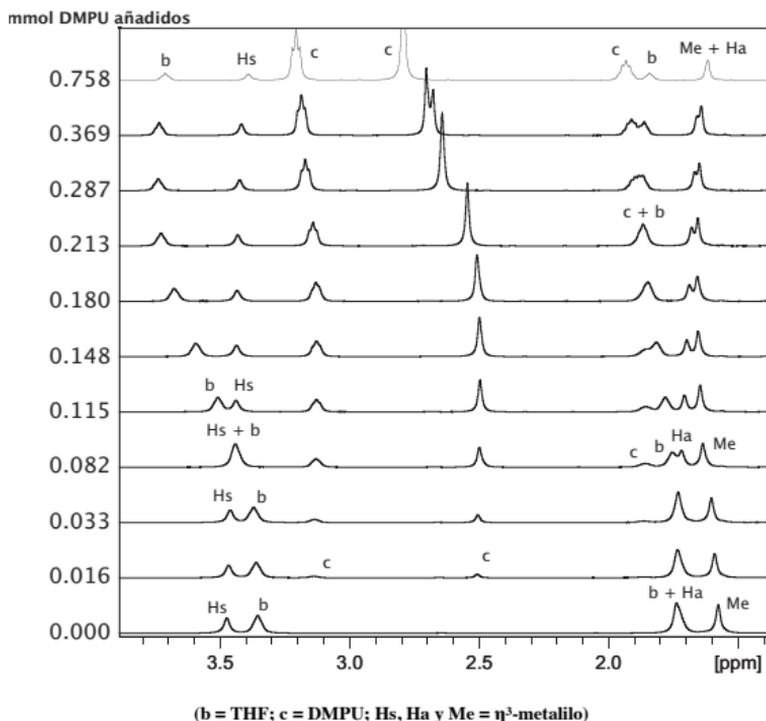


Figura 23: Ampliación de los espectros mostrados en la Figura 22, donde se observa el desplazamiento de las señales del THF al ir añadiendo pequeñas cantidades de DMPU.

Partiendo de $4\cdot[\text{H}_2\text{O}]$, la adición gradual de DMPU produce un efecto similar, si bien en este caso el aceptor de enlace de hidrógeno que resulta desplazado por DMPU es la molécula de agua, cuya señal se puede ver “salir” de donde se encontraba escondida, solapada con la señal de los hidrógenos del metilo del grupo metalilo, en los espectros mostrados en la Figura 24, de modo similar a lo que ocurría cuando se añadía THF sobre una disolución de $4\cdot[\text{H}_2\text{O}]$ (véase arriba).

mmol DMPU añadidos

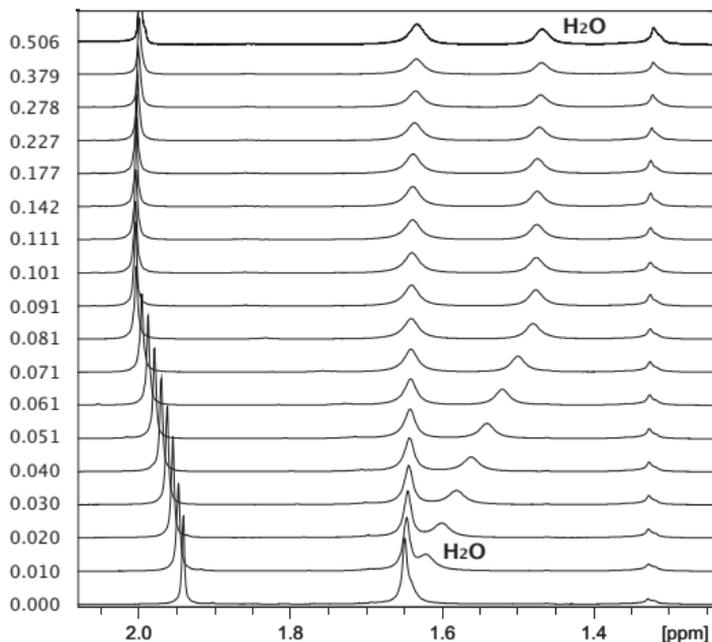


Figura 24: Desplazamiento de la molécula de agua de **4·[H₂O]** por DMPU.

Como hemos visto, hemos demostrado, mediante los seguimientos empleando ¹H RMN (véase el desplazamiento del agua unida mediante enlace de hidrógeno al OH coordinado por THF y DMPU). En estos espectros se observa claramente la presencia de la señal debida al agua disoluciones de **4·[H₂O]** en CD₂Cl₂. Debe notarse que dicha señal se observa separadamente de la del grupo OH coordinado, a frecuencias mucho más altas. Ello demuestra que, en las condiciones empleadas, no hay intercambio rápido entre los hidrógenos de ambos grupos.

La difusión lenta de hexano en una disolución obtenida disolviendo cantidades equimolares de **1** ó **4·[H₂O]** y DMPU en diclorometano permitió obtener cristales de color naranja de los nuevos compuestos [Mo(η³-metalilo)

(TpyOH)(CO)₂[[BAr'₄]-[DMPU] (**1**·[DMPU]) y [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂][BAr'₄]-[DMPU] (**4**·[DMPU]). Empleando estos cristales se determinaron sus estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X (véanse Figuras 25 y 26). Las estructuras de los complejos catiónicos son cualitativamente como las encontradas en los de **1** y **1**·[THF] ó **4**·[H₂O], siendo ahora el oxígeno de la molécula de DMPU el que forma un enlace de hidrógeno con el grupo OH coordinado. En **1**·[DMPU] los valores de la distancia O...O (2.491(5) Å) y el ángulo O-H...O (171(7)°) son consistentes con un enlace de hidrógeno más fuerte que el encontrado en **1**·[THF] (2.588(4) Å y 162.8(38)°) (se puede establecer una comparación análoga entre las estructuras de **4**·[THF] y **4**·[DMPU], en concordancia con el desplazamiento de THF por DMPU observado en disolución (véase arriba)). Los compuestos **1**·[DMPU] y **4**·[DMPU] se caracterizaron completamente en disolución mediante IR y RMN. De especial interés resultaron sus espectros IR, cuyas bandas ν_{CO} (**1**·[DMPU]: 1952 y 1864 cm⁻¹, **4**·[DMPU]: 1950 y 1863 cm⁻¹) aparecen a frecuencia ligera, pero apreciablemente, menor que las de **1** (1956 y 1869 cm⁻¹) y **4**·[H₂O] (1955 y 1867 cm⁻¹) respectivamente. Esta diferencia pone de manifiesto la formación del enlace de hidrógeno entre el grupo OH coordinado y, por tanto, hace al grupo OH más dador de densidad electrónica al molibdeno, aumentando la retrodonación desde el molibdeno a los ligandos CO.

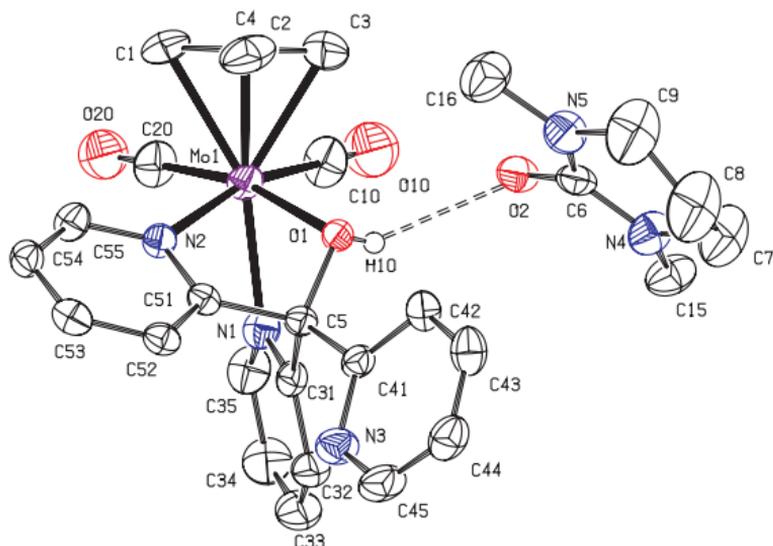


Figura 25: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión en 1-[DMPU]. Los átomos de hidrógeno, excepto el del grupo alcohol, han sido omitidos por claridad.

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|---------|----------|
| C1-Mo | 2.340(5) | O1-H10 | 0.65(5) | N1-Mo | 2.226(4) |
| C2-Mo | 2.238(5) | C5-O1 | 1.439(5) | N2-Mo | 2.252(4) |
| C3-Mo | 2.296(6) | C5-C41 | 1.527(6) | Mo-O1 | 2.225(3) |
| C10-Mo | 1.943(5) | C5-C31 | 1.552(6) | C6-N5 | 1.345(7) |
| C20-Mo | 1.943(5) | C5-C51 | 1.536(6) | C6-O2 | 1.268(6) |
| C6-N4 | 1.346(7) | O2-H10 | 1.63(5) | O1...O2 | 2.491(5) |

| | | | | | |
|-------------|------------|-----------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 80.6(2) | C2-Mo-C1 | 35.4(2) | O1-Mo-C2 | 86.7(18) |
| C20-Mo-O1 | 166.73(19) | N2-Mo-C1 | 86.66(18) | N1-Mo-N2 | 78.28(14) |
| C10-Mo-O1 | 103.2(2) | C20-Mo-C3 | 109.4(2) | N1-Mo-C3 | 142.58(19) |
| C20-Mo-N1 | 95.5(2) | C10-Mo-C3 | 70.0(3) | C20-Mo-C1 | 69.3(2) |
| C10-Mo-N1 | 87.8(2) | C10-Mo-C2 | 104.0(2) | C10-Mo-C1 | 106.8(2) |
| O1-Mo-N1 | 72.15(14) | O1-Mo-C3 | 83.78(19) | O1-Mo-C1 | 120.51(17) |
| C20-Mo-C2 | 103.4(2) | N2-Mo-C3 | 121.4(2) | C41-C5-C31 | 116.3(4) |
| C1-Mo-C3 | 61.2(2) | C2-Mo-C3 | 36.4(2) | O1-C5-C51 | 104.8(3) |
| O1-Mo-N2 | 71.91(14) | N2-Mo-C2 | 89.10(18) | O1-C5-C41 | 110.5(4) |
| N1-Mo-C2 | 159.03(18) | C5-O1-Mo | 106.6(3) | C5-O1-H10 | 108(5) |
| C20-Mo-N2 | 101.29(19) | N1-Mo-C1 | 156.24(19) | Mo-O1-H10 | 106(2) |
| C10-Mo-N2 | 166.0(2) | O1-C5-C31 | 106.0(4) | C51-C5-C31 | 106.5(3) |
| N5-C6-N4 | 119.9(4) | N4-C6-O2 | 120.6(4) | N5-C6-O2 | 119.5(5) |
| O1-H10...O2 | 171(7) | | | | |

Tabla 10: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 1-[DMPU].

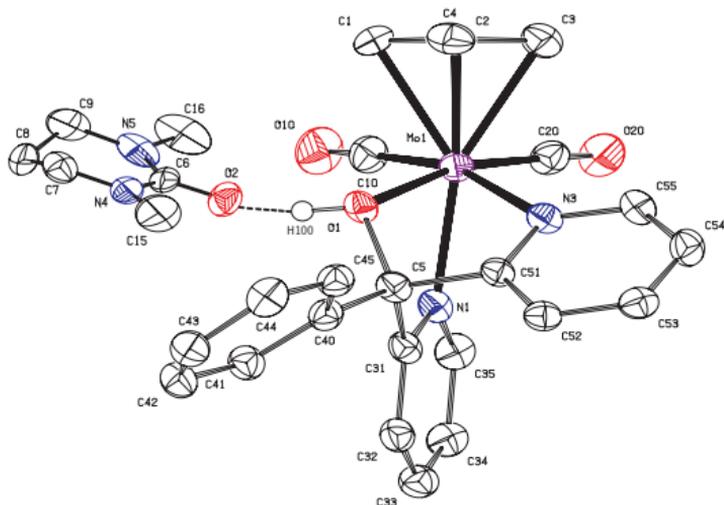


Figura 26: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión presente en **4-[DMPU]**.

| | | | | | |
|---------|----------|-----------|----------|---------|----------|
| C1-Mo | 2.302(4) | C5-O1 | 1.439(5) | C20-Mo | 1.964(5) |
| C2-Mo | 2.218(4) | C5-C40 | 1.516(6) | N3-Mo | 2.268(3) |
| C3-Mo | 2.330(5) | C5-C31 | 1.542(6) | Mo-O1 | 2.178(3) |
| C10-Mo | 1.979(4) | C5-C51 | 1.538(5) | N1-Mo | 2.226(3) |
| C6-N5 | 1.345(8) | C6-N4 | 1.314(8) | C6-O2 | 1.264(7) |
| O1-H100 | 0.86(9) | O2...H100 | 1.622 | O1...O2 | 2.467 |

| | | | | | |
|--------------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 80.65(19) | C2-Mo-C1 | 36.34(17) | O1-Mo-C2 | 86.58(14) |
| C20-Mo-O1 | 166.87(15) | N3-Mo-C1 | 122.24(15) | N1-Mo-N3 | 77.64(12) |
| C10-Mo-O1 | 102.08(15) | C20-Mo-C3 | 71.28(17) | N1-Mo-C3 | 156.42(15) |
| C20-Mo-N1 | 95.27(16) | C10-Mo-C3 | 109.33(18) | C10-Mo-C1 | 70.02(18) |
| C10-Mo-N1 | 86.58(16) | C10-Mo-C2 | 104.66(18) | C20-Mo-C1 | 109.35(18) |
| O1-Mo-N1 | 72.24(11) | O1-Mo-C3 | 118.92(14) | C5-O1-Mo | 108.5(2) |
| C20-Mo-C2 | 105.28(17) | N3-Mo-C3 | 86.28(15) | C40-C5-C31 | 116.6(3) |
| C1-Mo-C3 | 61.59(16) | C2-Mo-C3 | 35.82(16) | O1-C5-C51 | 105.9(3) |
| O1-Mo-N3 | 71.51(11) | N3-Mo-C2 | 89.69(14) | O1-C5-C40 | 107.7(3) |
| N1-Mo-C2 | 157.83(15) | C51-C5-C31 | 102.2(3) | O1-Mo-C1 | 83.51(14) |
| C20-Mo-N3 | 102.42(15) | N1-Mo-C1 | 141.94(14) | C5-O1-H100 | 110(6) |
| C10-Mo-N3 | 164.11(16) | O1-C5-C31 | 107.1(3) | Mo1-O1-H100 | 115(6) |
| N5-C6-N4 | 119.9(5) | N4-C6-O2 | 115.5(6) | N5-C6-O2 | 124.6(6) |
| O1-H100...O2 | 168.150 | | | | |

Tabla 11: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **4-[DMPU]**.

Los espectros de ^1H RMN de **1**·[DMPU] y **4**·[DMPU] a temperatura variable (véanse Figuras 27 y 28) indican que, como en compuestos anteriormente descritos, también en éstos, al descender la temperatura, se frena un proceso dinámico que, a temperatura ambiente, dota a los compuestos de un aparente plano de simetría.

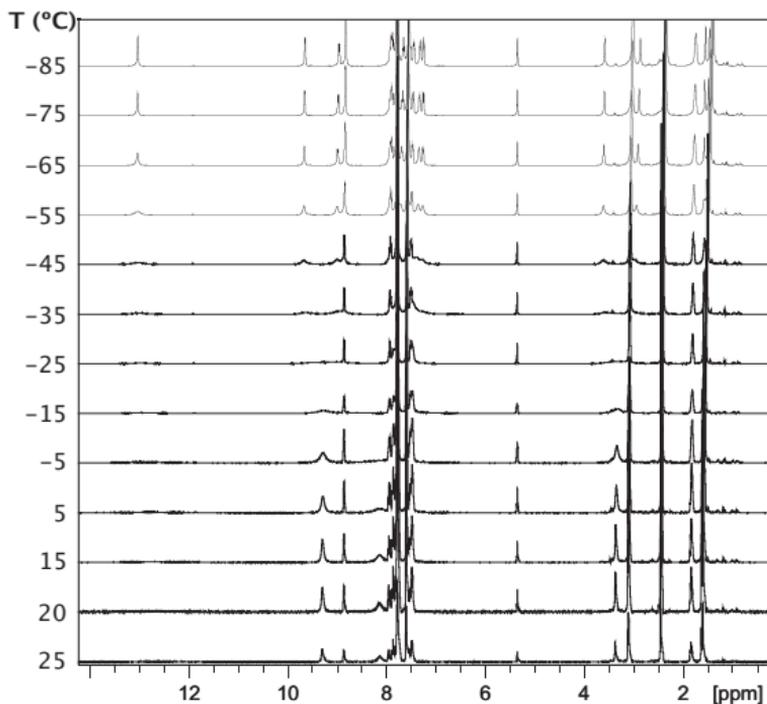


Figura 27: Espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas del compuesto **1**·[DMPU] en CD_2Cl_2 .

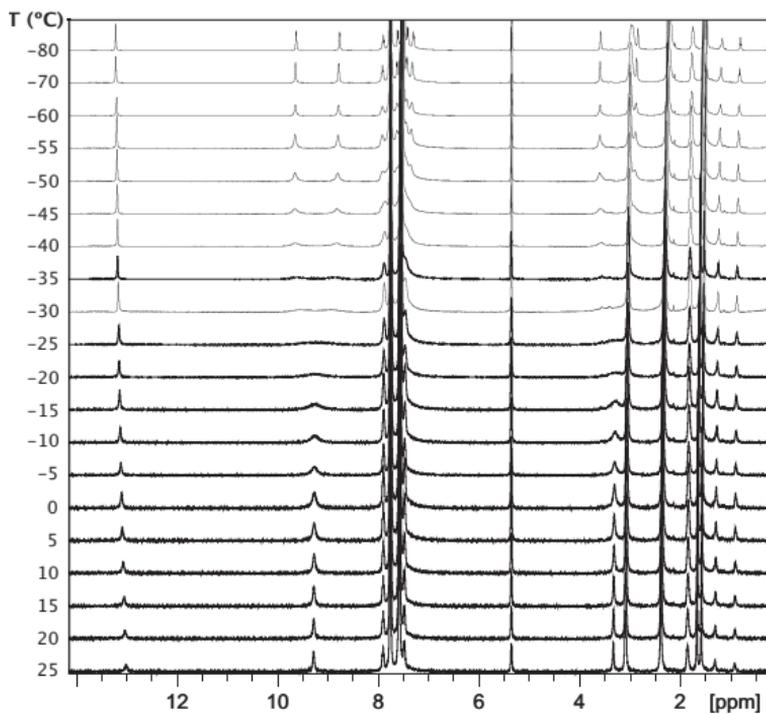
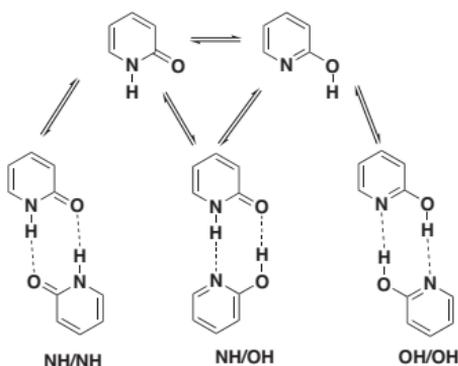


Figura 28: Espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas del compuesto 4[DMPU] en CD_2Cl_2 .

La 2-hidroxipiridina se encuentra en equilibrio con su tautómero 2-piridona, un equilibrio desplazado hacia este último. Ambos tautómeros pueden actuar simultáneamente como dadores y aceptores de enlaces de hidrógeno. Como consecuencia, en disolución, se ha propuesto que existen los tres tipos de dímeros mostrados en el Esquema 9.³⁹

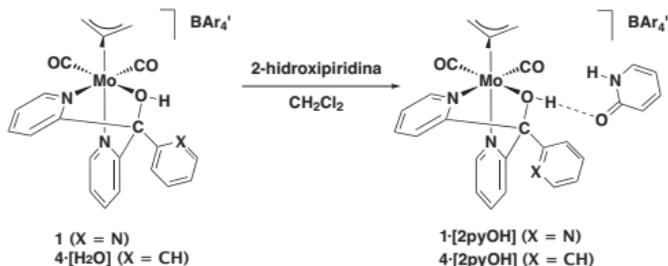


Esquema 9: Dímeros posibles de 2-pyOH en disolución.

Se considera a la 2-piridona como el más sencillo de los compuestos aromáticos con grupos N-H y C=O contiguos y, como tal, un análogo de la nucleobase uracilo en lo que respecta a su capacidad de dimerizar como consecuencia de la formación de enlaces de hidrógeno.⁴⁰ Éste es, además, el más estable de los dímeros formados por un doble enlace de hidrógeno.⁴¹ Esta estabilidad es tan alta que, en estado sólido, a pesar de la presencia de otras moléculas capaces de formar enlaces de hidrógeno, se mantiene la integridad de los dímeros de la 2-piridona.⁴² Ello no obsta para que dichos dímeros puedan formar enlaces de hidrógeno adicionales, bien entre sí, formando cadenas, como en la 2-piridona “libre”, o bien con otros dadores o aceptores de enlaces de hidrógeno que puedan estar presentes.⁴²

Las reacciones de cantidades equimolares de **1** ó **4**·[H₂O] y 2-piridona (2-pyOH) permitieron aislar los aductos [Mo(η³-metalilo)(TpyOH)(CO)₂][BAr₄⁻][2pyOH] (**1**·[2pyOH]) y [Mo(η³-metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂][BAr₄⁻][2pyOH] (**4**·[2pyOH]) (véase Esquema 10), que fueron caracterizados en

disolución mediante IR y RMN, y en estado sólido mediante difracción de rayos X. Sus estructuras se muestran en las Figuras 29 y 30. En ambos casos se forman aductos en los que el grupo OH coordinado al molibdeno actúa como dador de enlace de hidrógeno hacia el oxígeno carbonílico de la 2-piridona.



Esquema 10: Síntesis de 1-[2pyOH] y 4-[2pyOH].

Los datos estructurales de la 2-piridona en ambos aductos son similares a los encontrados en el dímero de la 2-piridona “libre”,⁴³ y es ello lo que nos permite decir que en nuestros aductos se tiene el tautómero 2-piridona. Las distancias de enlace O...O en 1-[2pyOH] (2.471(6) Å) y en 4-[2pyOH] (2.512 Å) son valores típicos de un enlace de hidrógeno fuerte, similares a los descritos para 1-[DMPU] y 4-[DMPU]: 2.491(5) Å en 1-[DMPU] y 2.467 Å en 4-[DMPU].

En 1-[2pyOH], el grupo N-H de la 2-piridona forma, a su vez, un enlace de hidrógeno con una molécula de dietiléter procedente de la mezcla de disolventes de cristalización (véase Parte Experimental). Este enlace de hidrógeno con el éter no modifica significativamente la interacción entre el complejo catiónico y la 2pyOH, cuyas propiedades espectroscópicas son muy similares a las de 4-[2pyOH], compuesto donde no está presente el éter. No hay interacción significativa entre unidades 1-[2pyOH]·Et₂O en estado sólido.

Los valores de las bandas ν_{CO} en el IR (1-[2pyOH]: 1952 y 1864 cm⁻¹ y 4-[2pyOH]: 1949 y 1862 cm⁻¹) son prácticamente indistinguibles de los aductos con DMPU, (véase arriba). Por tanto, a juzgar por el aumento de densidad

electrónica sobre el centro metálico, que este transmite a los ligandos CO, producido por el enlace de hidrógeno con el grupo OH coordinado, la capacidad de la 2-piridona de actuar como aceptor de enlaces de hidrógeno sería similar a la de DMPU. Este hecho es interesante puesto que, como hemos dicho, en DMPU no existe autoasociación, mientras que ésta es muy fuerte en 2pyOH. Por otra parte, el hecho de que la interacción con el grupo OH del compuesto catiónico, una interacción que consiste en un único enlace de hidrógeno, sea capaz de romper los dímeros de 2pyOH, rotura de la que no son capaces, por ejemplo, ácidos carboxílicos,⁴¹ sugiere que dicho complejo es un muy fuerte dador de enlaces de hidrógeno.

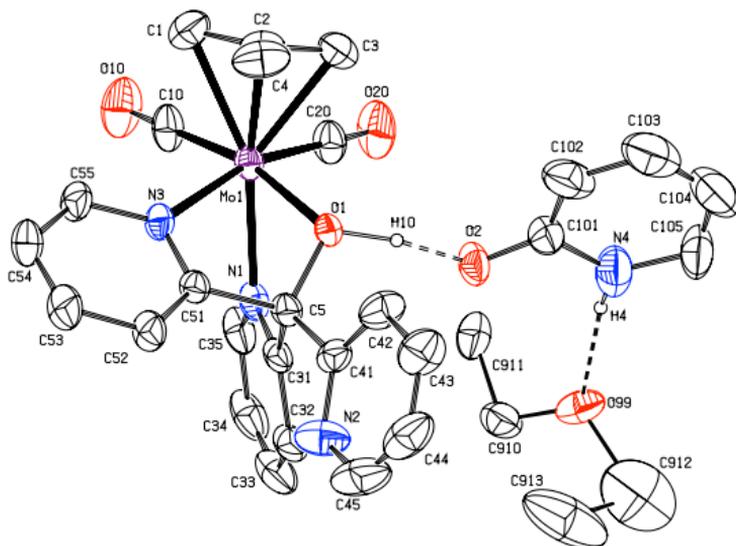


Figura 29: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión en 1-[2pyOH].

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|---------|----------|
| C1-Mo | 2.285(6) | O1-H10 | 1.086(3) | N1-Mo | 2.242(5) |
| C2-Mo | 2.231(6) | C5-O1 | 1.433(6) | N3-Mo | 2.238(4) |
| C3-Mo | 2.333(7) | C5-C41 | 1.537(8) | O2-H10 | 1.403(4) |
| C10-Mo | 1.945(7) | C5-C31 | 1.552(7) | Mo-O1 | 2.213(3) |
| C20-Mo | 1.929(6) | C5-C51 | 1.527(7) | O1...O2 | 2.471(6) |

| | | | | | |
|-------------|-----------|------------|----------|------------|-----------|
| C20-Mo-C10 | 81.0(3) | C2-Mo-C1 | 36.6(3) | O1-Mo-C2 | 86.7(18) |
| C20-Mo-O1 | 102.9(19) | N3-Mo-C1 | 122.9(2) | N1-Mo-N3 | 77.54(16) |
| C10-Mo-O1 | 167.0(2) | C20-Mo-C3 | 106.7(3) | N1-Mo-C3 | 158.1(2) |
| C20-Mo-N1 | 87.2(5) | C10-Mo-C3 | 70.2(3) | C20-Mo-C1 | 69.6(3) |
| C10-Mo-N1 | 96.2(3) | C10-Mo-C2 | 104.6(3) | O1-Mo-C1 | 70.2(3) |
| O1-Mo-N1 | 71.83(14) | O1-Mo-C3 | 119.5(2) | N1-Mo-C1 | 82.8(2) |
| C20-Mo-C2 | 103.9(3) | N3-Mo-C3 | 88.0(2) | C41-C5-C31 | 118.2(4) |
| C1-Mo-C3 | 61.1(3) | C2-Mo-C3 | 35.5(3) | O1-C5-C51 | 105.9(4) |
| O1-Mo-N3 | 72.27(14) | N3-Mo-C2 | 90.4(2) | O1-C5-C41 | 109.1(4) |
| N1-Mo-C2 | 157.7(2) | C51-C5-C31 | 106.4(0) | C5-O1-H10 | 111.5(3) |
| C20-Mo-N3 | 164.7(2) | N1-Mo-C1 | 140.7(2) | Mo-O1-H10 | 115.4(2) |
| C10-Mo-N3 | 100.7(2) | O1-C5-C31 | 105.9(4) | C5-O1-Mo | 106.8(3) |
| O1-H10...O2 | 164.11(3) | | | | |

Tabla 12: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 1-[2pyOH].

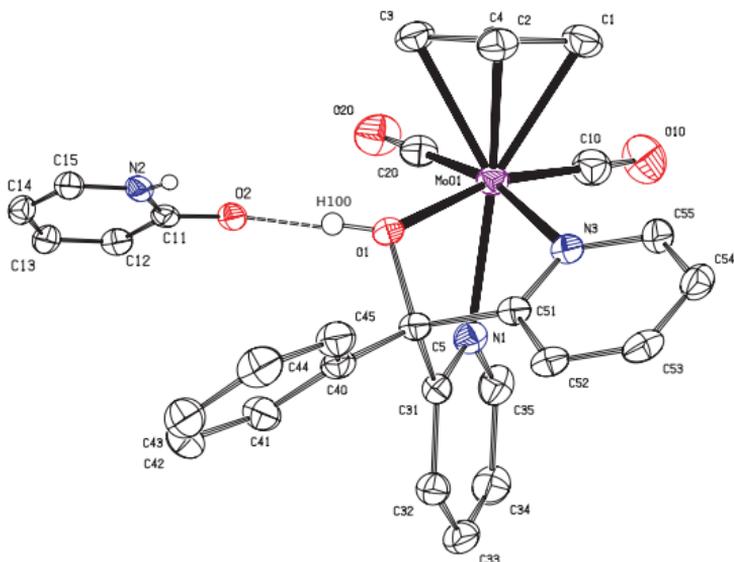


Figura 30: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión presente en **4[2pyOH]**. Se han omitido los hidrógenos excepto los correspondientes al O-H y N-H.

| | | | | | |
|--------|----------|-----------|----------|---------|------------|
| C1-Mo | 2.337(3) | C5-O1 | 1.447(3) | Mo-O1 | 2.1792(16) |
| C2-Mo | 2.243(2) | C5-C40 | 1.521(3) | N1-Mo | 2.227(2) |
| C3-Mo | 2.299(2) | C5-C31 | 1.533(3) | N3-Mo | 2.284(2) |
| C10-Mo | 1.980(3) | C5-C51 | 1.541(3) | O1-H100 | 0.88(4) |
| C20-Mo | 1.948(3) | O2...H100 | 1.644 | O1...O2 | 2.512 |

| | | | | | |
|--------------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 77.84(11) | C2-Mo-C1 | 35.69(9) | O1-Mo-C2 | 88.76(8) |
| C20-Mo-O1 | 103.93(9) | N3-Mo-C1 | 88.24(9) | N1-Mo-N3 | 77.81(7) |
| C10-Mo-O1 | 166.19(9) | C20-Mo-C3 | 71.99(10) | N1-Mo-C3 | 143.38(8) |
| C20-Mo-N1 | 89.65(9) | C10-Mo-C3 | 111.76(10) | C10-Mo-C1 | 69.44(10) |
| C10-Mo-N1 | 94.10(9) | C10-Mo-C2 | 104.16(10) | C20-Mo-C1 | 104.24(10) |
| O1-Mo-N1 | 72.37(7) | O1-Mo-C3 | 81.53(8) | C5-O1-Mo | 109.08(12) |
| C20-Mo-C2 | 105.48(10) | N3-Mo-C3 | 117.26(8) | C40-C5-C31 | 115.78(19) |
| C1-Mo-C3 | 61.51(9) | C2-Mo-C3 | 36.22(9) | O1-C5-C51 | 104.11(17) |
| O1-Mo-N3 | 70.46(7) | N3-Mo-C2 | 87.06(8) | O1-C5-C40 | 108.45(18) |
| N1-Mo-C2 | 158.81(9) | C51-C5-C31 | 102.45(18) | O1-Mo-C1 | 122.40(8) |
| C20-Mo-N3 | 167.28(9) | N1-Mo-C1 | 155.09(8) | C5-O1-H100 | 113(3) |
| C10-Mo-N3 | 104.86(9) | O1-C5-C31 | 107.72(19) | Mo1-O1-H100 | 125(3) |
| O1-H100...O2 | 167.250 | | | | |

Tabla 13: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **4[2pyOH]**.

En los espectros de ^1H RMN de **1**·[2pyOH] y **4**·[2pyOH] a temperatura ambiente se observa una única señal a campo bajo (hacia 12.6 ppm en **1**·[2pyOH] y 11.3 ppm en **4**·[2pyOH]) que asignamos a los dos hidrógenos ácidos, el del grupo OH coordinado y el del grupo NH de la 2pyOH.

Los espectros de ^1H RMN a temperatura variable de **1**·[2pyOH] y **4**·[2pyOH] muestran cómo, al igual que en los aductos descritos anteriormente, se va frenando el proceso dinámico existente a temperatura ambiente, y, con ello, la pérdida del aparente plano de simetría del complejo metálico. Además se llega a frenar también el intercambio entre los hidrógenos del grupo OH del ligando TpyOH y del grupo N-H de la 2-piridona, que es rápido, en la escala de tiempo de ^1H RMN, a temperatura ambiente. Así, la señal a la que atribuimos este intercambio, que integra como dos hidrógenos, al bajar la temperatura se va desdoblando en dos nuevas señales bien diferenciadas y que integran como un hidrógeno cada una (véanse Figuras 31 y 32).

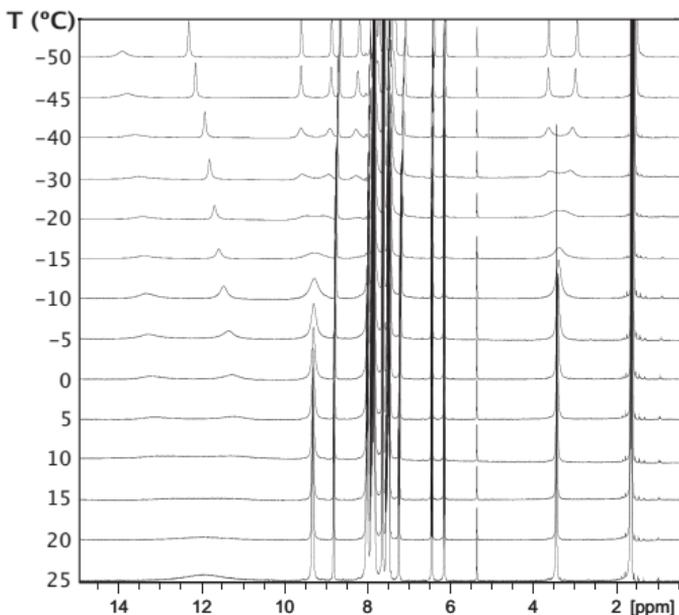


Figura 31: Espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas del compuesto **1**·[2pyOH] en CD_2Cl_2 .

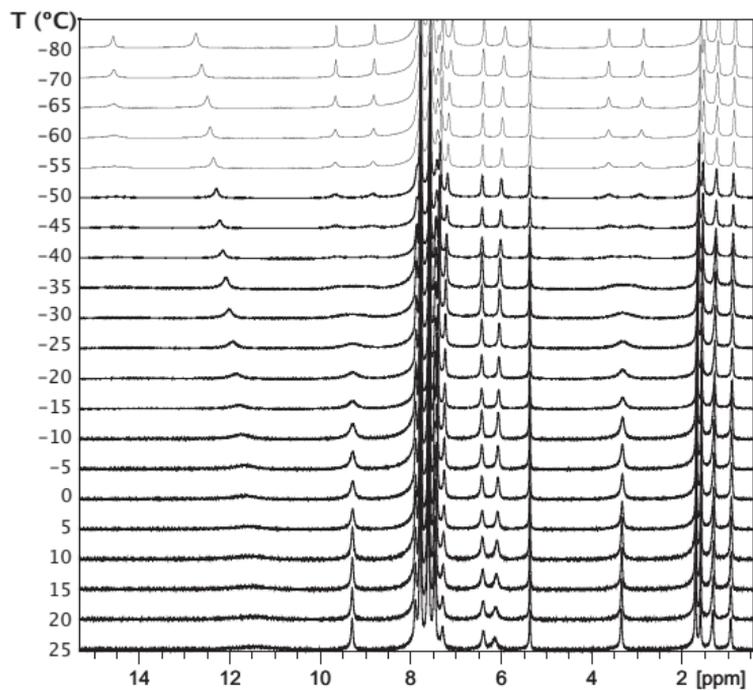
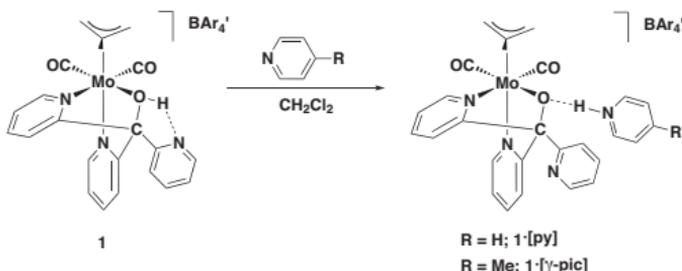


Figura 32: Espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas del compuesto **4[2pyOH]** en CD_2Cl_2 .

La adición de las bases piridina y 4-metilpiridina (γ -picolina) sobre disoluciones de **1** ó **4**·[H₂O] en CH₂Cl₂, según se describe en la Parte Experimental, conduce a la formación de los compuestos [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂][BAR'₄][py] (**1**·[py]), [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂][BAR'₄][γ -pic] (**1**·[γ -pic]), [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂][BAR'₄][py] (**4**·[py]) y [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂][BAR'₄][γ -pic] (**4**·[γ -pic]).



Esquema II: Formación de los compuestos **1**·[py] y **1**·[γ -pic]. Los correspondientes aductos con el compuesto **4**·[H₂O] se sintetizan de manera similar.

Las bandas ν_{CO} en los espectros de IR en disolución de diclorometano muestran cómo la piridina en los compuestos **1**·[py] (1945, 1857 cm⁻¹) y **4**·[py] (1942, 1853 cm⁻¹) y, más aún, la γ -picolina en **1**·[γ -pic] (1941, 1852 cm⁻¹) y **4**·[γ -pic] (1939, 1848 cm⁻¹) atraen con más fuerza hacia sí el hidrógeno implicado en el enlace de hidrógeno O-H...N que en los aductos con THF, DMPU y 2pyOH, de forma que una descripción más precisa del compuesto **1**·py sería **5**·Hpy. Por tanto, a diferencia de las moléculas neutras cuyos aductos se han descrito antes, la piridina actúa como base, desprotonando el grupo OH coordinado, un aducto en el que el dador de enlaces de hidrógeno no es el complejo **1**, sino el catión piridinio, y el aceptor, el complejo neutro **5**.

Los espectros de ¹H RMN, realizados a temperatura variable, de los compuestos **1**·[py], **1**·[γ -pic], **4**·[py] y **4**·[γ -pic] son muy similares entre sí, mostrando, como vimos anteriormente para el resto de los compuestos de este capítulo, que la estructura en estado sólido (véase más adelante) es coincidente con la encontrada a una temperatura suficientemente baja en la que se frena el proceso

fluxional que hace que estos compuestos presenten simetría a temperatura ambiente (véanse Figuras 33, 34, 35 y 36).

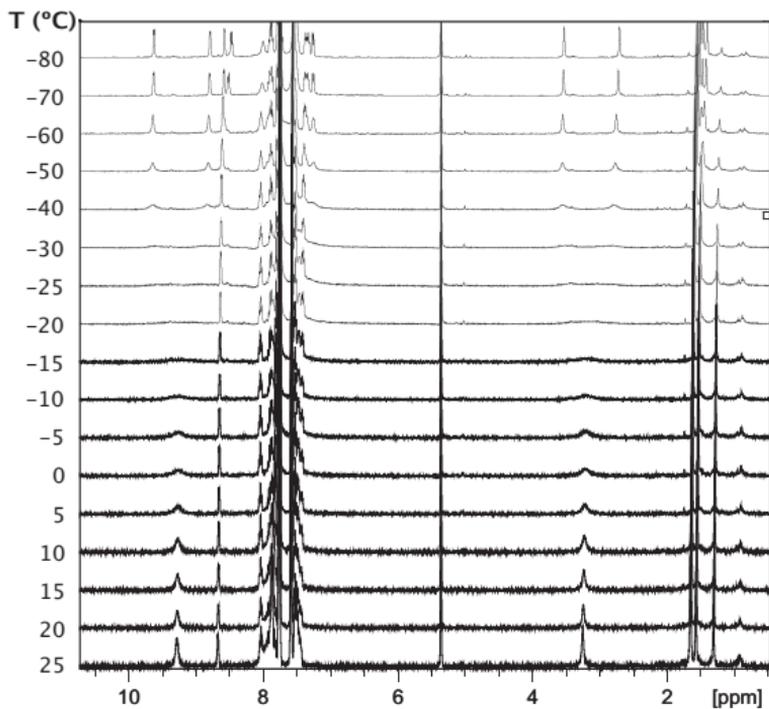


Figura 33: Espectros de ¹H RMN a diferentes temperaturas del compuesto 1-[py] en CD₂Cl₂.

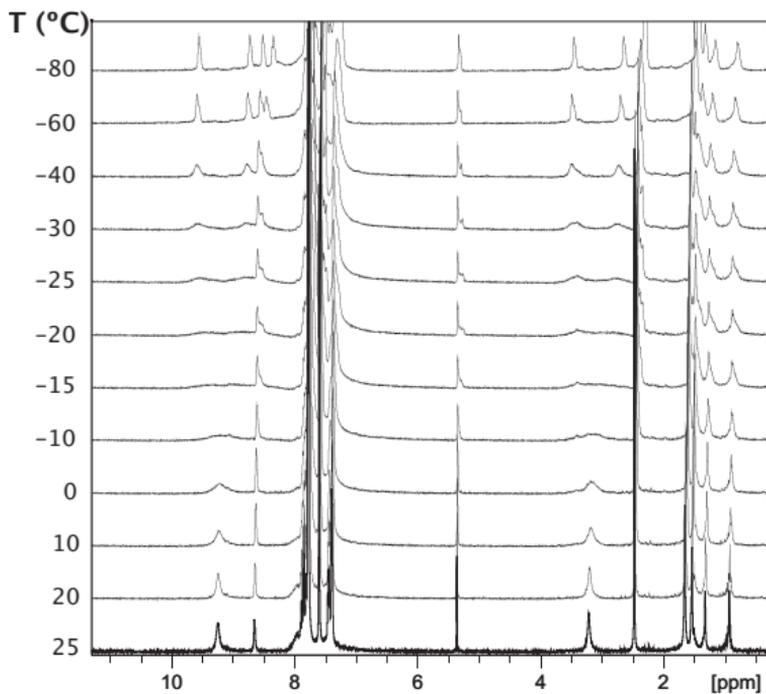


Figura 34: Espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas del compuesto 1-[γ -pic] en CD_2Cl_2 .

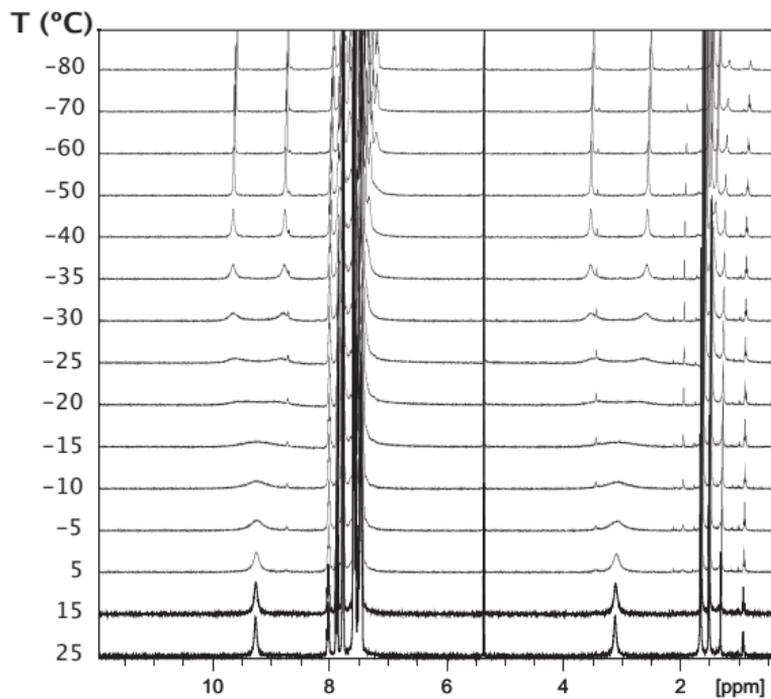


Figura 35: Espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas del compuesto **4-py** en CD_2Cl_2 .

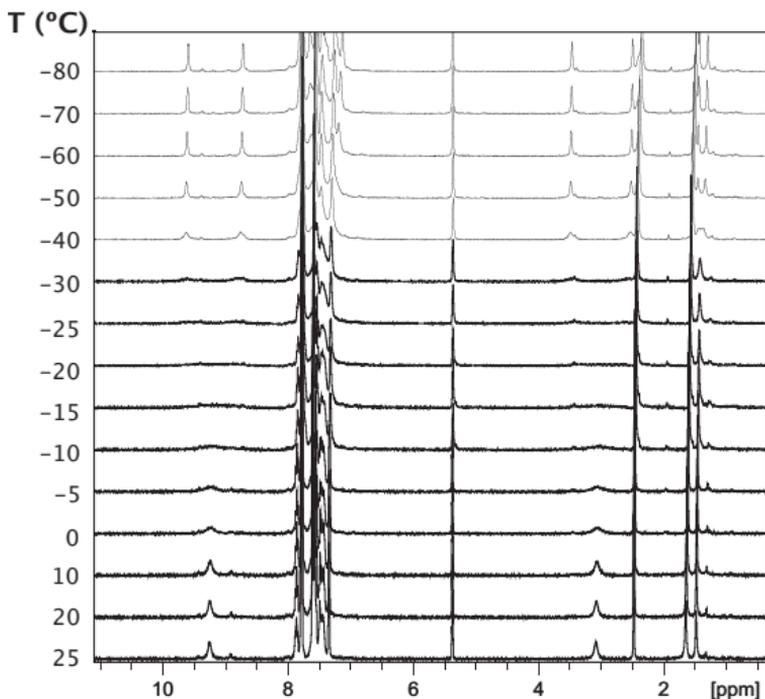


Figura 36: Espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas del compuesto **4-[γ -pic]** en CD_2Cl_2 .

La estructura en estado sólido de los compuestos **1-[py]**, **1-[γ -pic]**, **4-[py]** y **4-[γ -pic]** fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal (véanse Figuras 37, 38, 39 y 40). En ellas se observa, como sucede en todos los casos descritos hasta ahora, la formación de aductos mediante un único enlace de hidrógeno, que ahora es entre el oxígeno coordinado y el grupo OH del catión piridinio. Las distancias interatómicas $\text{O}\cdots\text{N}$ y ángulos de enlace $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ en **1-[py]** (2.520 Å, 160.04°), **1-[γ -pic]** (2.555 Å, 165.59°), **4-[py]** (2.515 Å, 169.47°) y **4-[γ -pic]** (2.513 Å, 177.92°) confirman la formación de enlaces de hidrógeno fuertes.

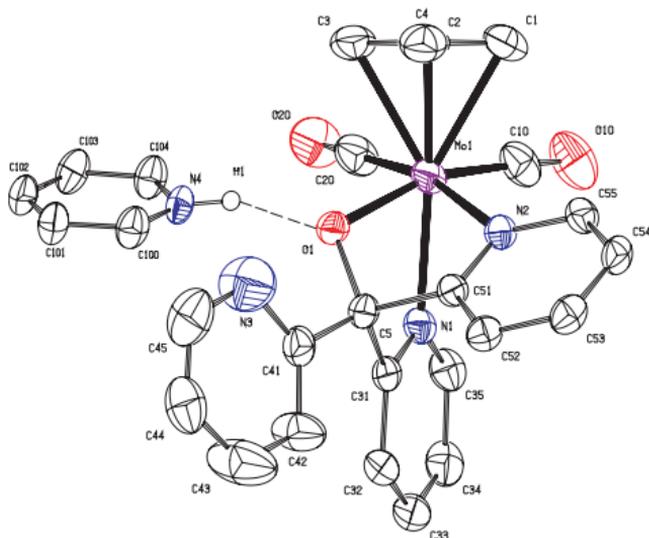


Figura 37: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión en **1-[py]**. Se han omitido los átomos de hidrógeno excepto H1.

| | | | | | |
|--------|----------|---------|----------|---------|----------|
| C1-Mo | 2.321(4) | N4-H1 | 0.89(8) | C5-C51 | 1.541(4) |
| C2-Mo | 2.232(4) | C5-O1 | 1.422(4) | Mo-O1 | 2.159(2) |
| C3-Mo | 2.302(4) | C5-C41 | 1.524(5) | N2-Mo | 2.271(3) |
| C10-Mo | 1.954(4) | C5-C31 | 1.542(5) | N1-Mo | 2.227(3) |
| C20-Mo | 1.967(4) | O1...H1 | 1.67(8) | O1...N4 | 2.520(4) |

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 81.25(17) | C2-Mo-C1 | 36.03(17) | C20-Mo-N2 | 167.49(14) |
| C20-Mo-O1 | 100.25(14) | N2-Mo-C1 | 87.06(12) | C10-Mo-N2 | 102.68(13) |
| C10-Mo-O1 | 164.79(14) | C20-Mo-C3 | 69.83(17) | O1-Mo-C2 | 90.34(13) |
| C20-Mo-N1 | 90.54(14) | C10-Mo-C3 | 110.96(18) | N1-Mo-N2 | 77.51(10) |
| C10-Mo-N1 | 92.42(15) | C10-Mo-C2 | 104.09(17) | N1-Mo-C3 | 145.81(13) |
| O1-Mo-N1 | 72.47(10) | O1-Mo-C3 | 83.50(14) | C20-Mo-C1 | 105.40(15) |
| C20-Mo-C2 | 103.67(16) | N2-Mo-C3 | 118.62(13) | C10-Mo-C1 | 68.99(16) |
| C1-Mo-C3 | 61.44(16) | C2-Mo-C3 | 36.46(14) | O1-Mo-C1 | 124.32(13) |
| O1-Mo-N2 | 72.84(9) | N2-Mo-C2 | 87.02(12) | N1-Mo-C1 | 152.74(13) |
| N1-Mo-C2 | 159.55(13) | C51-C5-C31 | 102.8(2) | O1-C5-C31 | 107.7(3) |
| C5-O1-Mo | 108.16(18) | C41-C5-C31 | 118.0(3) | O1-C5-C41 | 109.0(3) |
| C100-N4-H1 | 127(6) | O1-C5-C51 | 106.2(2) | C104-N4-H1 | 112(6) |
| N4-H1...O1 | 160.04(8) | | | | |

Tabla 14: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **1-[py]**.

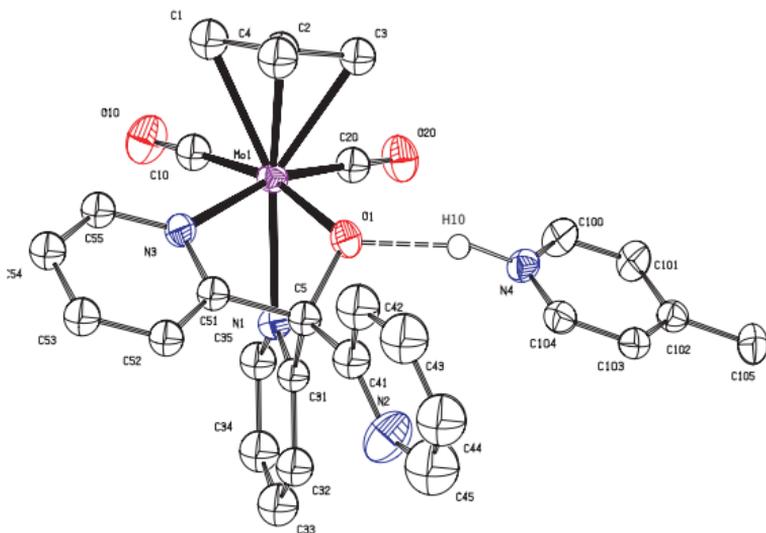


Figura 38: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión en **1-[γ -pic]**. Se han omitido los átomos de hidrógeno excepto H10I.

| | | | | | |
|--------|----------|----------|----------|---------|----------|
| C1-Mo | 2.338(4) | C5-O1 | 1.430(4) | N1-Mo | 2.237(3) |
| C2-Mo | 2.234(5) | C5-C41 | 1.522(5) | N4-H10 | 0.984(4) |
| C3-Mo | 2.301(5) | C5-C31 | 1.554(5) | N3-Mo | 2.241(3) |
| C10-Mo | 1.967(4) | C5-C51 | 1.531(5) | Mo-O1 | 2.191(3) |
| C20-Mo | 1.957(4) | O1...H10 | 1.32(5) | O1...N4 | 2.553(5) |

| | | | | | |
|-------------|--------------|------------|------------|-------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 82.22(18) | C2-Mo-C1 | 35.58(17) | N1-Mo-N3 | 77.42(12) |
| C20-Mo-O1 | 100.50(14) | N3-Mo-C1 | 86.72(14) | N1-Mo-C3 | 143.46(15) |
| C10-Mo-O1 | 165.73(15) | C20-Mo-C3 | 70.92(19) | C10-Mo-C1 | 69.71(17) |
| C20-Mo-N1 | 88.84(15) | C10-Mo-C3 | 112.06(18) | C20-Mo-C1 | 106.77(17) |
| C10-Mo-N1 | 94.14(15) | C10-Mo-C2 | 104.37(18) | C5-O1-Mo | 106.5(2) |
| O1-Mo-N1 | 72.02(11) | O1-Mo-C3 | 81.91(15) | O1-C5-C51 | 107.3(3) |
| C20-Mo-C2 | 104.40(18) | N3-Mo-C3 | 119.79(16) | O1-C5-C41 | 109.3(3) |
| C1-Mo-C3 | 61.34(17) | C2-Mo-C3 | 36.10(18) | O1-Mo-C2 | 88.61(14) |
| O1-Mo-N3 | 73.97(11) | N3-Mo-C2 | 88.31(15) | C100-N4-H10 | 130.33(15) |
| N1-Mo-C2 | 158.41(15) | C51-C5-C31 | 106.4(3) | C104-N4-H10 | 109.89(15) |
| C20-Mo-N3 | 166.17(15) | N1-Mo-C1 | 155.14(15) | O1-Mo-C1 | 121.96(14) |
| C10-Mo-N3 | 100.12(15) | C40-C5-C31 | 117.3(3) | O1-C5-C31 | 105.0(3) |
| N4-H10...O1 | 168.51(4.24) | | | | |

Tabla 15: Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^{\circ}$) seleccionados para el compuesto **1-[γ -pic]**.

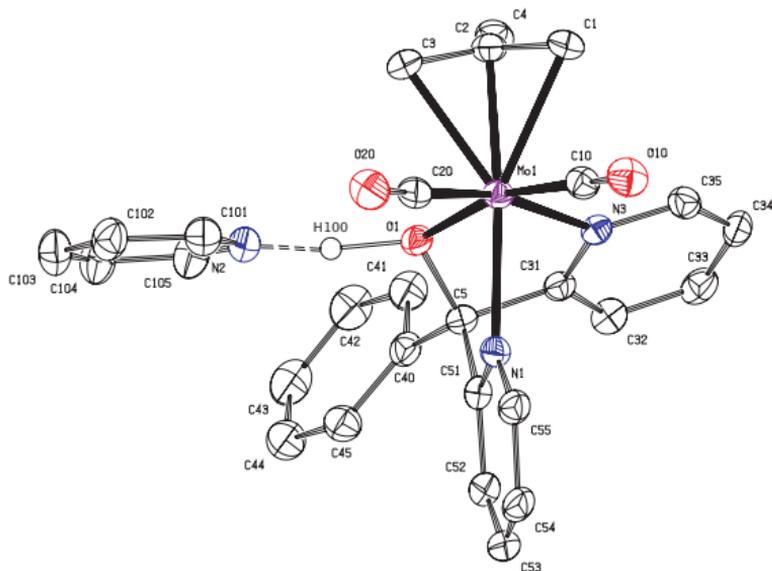


Figura 39: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión presente en **4[py]**. Se han omitido los hidrógenos excepto H100.

| | | | | | |
|--------|----------|---------|----------|-----------|----------|
| C1-Mo | 2.302(4) | C5-O1 | 1.439(5) | N1-Mo | 2.226(3) |
| C2-Mo | 2.218(4) | C5-C40 | 1.516(6) | O1-H100 | 0.86(9) |
| C3-Mo | 2.330(5) | C5-C31 | 1.542(6) | Mo-O1 | 2.178(3) |
| C10-Mo | 1.979(4) | C5-C51 | 1.538(5) | N3-Mo | 2.268(3) |
| C20-Mo | 1.964(5) | O1...N2 | 2.515 | N2...H100 | 1.262 |

| | | | | | |
|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 80.65(19) | C2-Mo-C1 | 36.34(17) | O1-Mo-C1 | 83.51(14) |
| C20-Mo-O1 | 167.87(15) | N3-Mo-C1 | 122.24(15) | N1-Mo-N3 | 77.64(12) |
| C10-Mo-O1 | 102.85(15) | C20-Mo-C3 | 71.28(17) | N1-Mo-C3 | 156.42(15) |
| C20-Mo-N1 | 95.27(16) | C10-Mo-C3 | 109.33(18) | C10-Mo-C1 | 70.02(18) |
| C10-Mo-N1 | 86.58(16) | C10-Mo-C2 | 104.66(18) | C20-Mo-C1 | 109.35(18) |
| O1-Mo-N1 | 72.24(11) | O1-Mo-C3 | 118.92(14) | C5-O1-Mo | 108.5(2) |
| C20-Mo-C2 | 105.28(17) | N3-Mo-C3 | 86.28(15) | C40-C5-C31 | 116.6(3) |
| C1-Mo-C3 | 61.59(16) | C2-Mo-C3 | 34.82(16) | O1-C5-C51 | 105.9(3) |
| O1-Mo-N3 | 71.51(11) | N3-Mo-C2 | 89.69(14) | O1-C5-C40 | 107.7(3) |
| N1-Mo-C2 | 157.83(15) | C51-C5-C31 | 102.2(3) | O1-Mo-C2 | 86.58(14) |
| C20-Mo-N3 | 102.42(15) | N1-Mo-C1 | 141.94(14) | C5-O1-H100 | 110(6) |
| C10-Mo-N3 | 164.11(16) | O1-C5-C31 | 107.1(3) | Mo-O1-H100 | 115(6) |
| O1-H100...N2 | 169.470 | | | | |

Tabla 16: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **4[py]**.

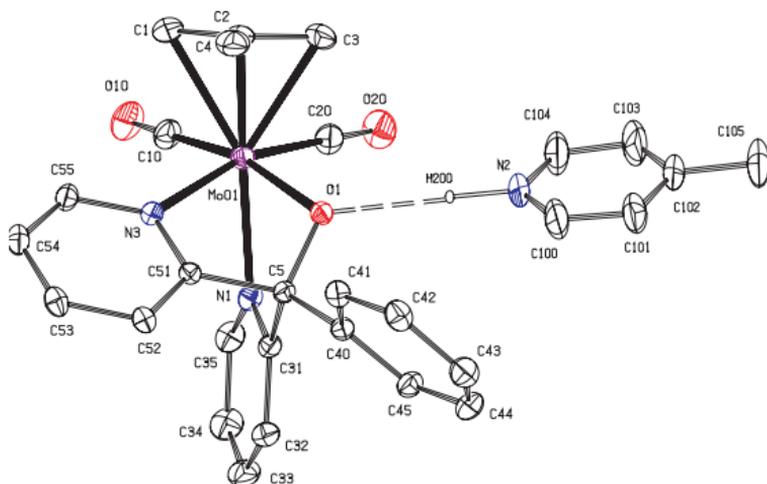


Figura 40: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión presente en **4-[γ-pic]**. Se han omitido los hidrógenos excepto H200.

| | | | | | |
|--------|----------|---------|----------|-----------|----------|
| C1-Mo | 2.331(5) | C5-O1 | 1.419(4) | N1-Mo | 2.243(3) |
| C2-Mo | 2.241(5) | C5-C40 | 1.523(4) | O1...H200 | 1.29(4) |
| C3-Mo | 2.307(5) | C5-C31 | 1.532(5) | Mo-O1 | 2.141(4) |
| C10-Mo | 1.949(4) | C5-C51 | 1.535(4) | N3-Mo | 2.275(3) |
| C20-Mo | 1.947(5) | N2-H200 | 1.285 | O1...N2 | 2.513 |

| | | | | | |
|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 79.4(2) | C2-Mo-C1 | 35.82(19) | O1-Mo-C1 | 122.28(16) |
| C20-Mo-O1 | 100.57(15) | N3-Mo-C1 | 86.32(17) | N1-Mo-N3 | 77.14(10) |
| C10-Mo-O1 | 166.44(17) | C20-Mo-C3 | 71.7(2) | N1-Mo-C3 | 145.22(16) |
| C20-Mo-N1 | 88.70(19) | C10-Mo-C3 | 109.5(2) | C10-Mo-C1 | 69.9(2) |
| C10-Mo-N1 | 94.10(18) | C10-Mo-C2 | 104.2(2) | C20-Mo-C1 | 108.0(2) |
| O1-Mo-N1 | 72.37(10) | O1-Mo-C3 | 83.09(16) | C5-O1-Mo | 108.84(17) |
| C20-Mo-C2 | 105.4(2) | N3-Mo-C3 | 118.83(18) | C40-C5-C31 | 117.4(3) |
| C1-Mo-C3 | 61.3(2) | C2-Mo-C3 | 36.0(2) | O1-C5-C51 | 106.8(2) |
| O1-Mo-N3 | 72.38(9) | N3-Mo-C2 | 87.43(15) | O1-C5-C40 | 106.7(2) |
| N1-Mo-C2 | 158.58(16) | C51-C5-C31 | 101.0(2) | O1-Mo-C2 | 88.96(14) |
| C20-Mo-N3 | 165.49(16) | N1-Mo-C1 | 153.45(16) | C5-O1-H200 | 119.9(16) |
| C10-Mo-N3 | 104.36(16) | O1-C5-C31 | 108.5(2) | Mo-O1-H200 | 118.8(16) |
| O1-H200...N2 | 177.920 | | | | |

Tabla 17: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **4-[γ-pic]**.

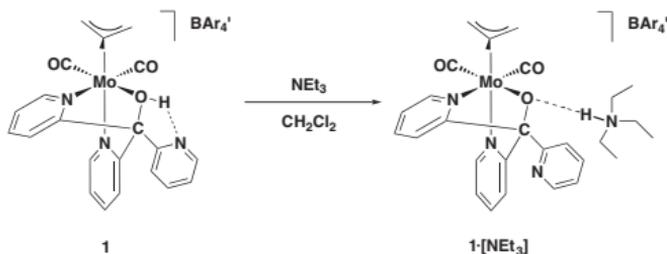
En resumen, y en concordancia con los datos de IR comentados más arriba, las estructuras en estado sólido de los compuestos **1**·[py], **1**·[γ-pic], **4**·[py] y **4**·[γ-pic] se pueden describir como cationes piridinio (o picolinio) actuando como dadores de enlace de hidrógeno, siendo los aceptores los complejos neutros **5** y **6a**. La carga positiva neta que presenta el conjunto de dichas dos especies está compensada por el anión BAr'_4^- .

A diferencia de los aceptores de enlaces de hidrógeno previamente empleados en este trabajo (THF, DMPU, 2-piridona), la piridina es, además de un buen aceptor de enlaces de hidrógeno, una base relativamente fuerte, frecuentemente empleada como tal. Debido a esta doble capacidad, se conocen aductos en los que la piridina actúa como base, y otros en los que actúa como aceptor de enlaces de hidrógeno. En la mayoría de los casos previamente estudiados, el ácido/dador de enlaces de hidrógeno es una molécula neutra, tal como un ácido carboxílico. Si la piridina actúa como aceptor de enlaces de hidrógeno, el aducto es, si el dador de enlaces de hidrógeno era neutro, una entidad neutra. En cambio, si la piridina actúa como base, y el ácido era neutro, lo que ahora se tiene es un par iónico, con un catión piridinio, la forma protonada de la piridina, y un anión que es la base conjugada del ácido precursor. En este caso existe también un enlace de hidrógeno entre ambos iones, pero ahora el dador de enlace de hidrógeno es el catión piridinio. En algún caso, partiendo de los mismos componentes (la piridina y el ácido) se han obtenido dos fases cristalinas diferentes: una, el aducto neutro en el que la piridina actúa como dador de enlaces de hidrógeno, y otra, el par iónico piridina-carboxilato.⁴⁴ En disolución, cuando la base/aceptor es lo suficientemente fuerte, existe un equilibrio tautomérico entre las formas neutra (O-H...N) y zwitteriónica (O...H-N⁺). Normalmente, este equilibrio es rápido; por ejemplo, para detectar mediante RMN ambas formas tautoméricas por separado (aductos formados entre ácido acético y varias piridinas), Tolstoy *et al.* tuvieron que bajar la temperatura hasta 110 K.⁴⁵

En nuestro caso, se encuentra que la reacción de los compuestos **1** ó **4**·[H₂O] con piridina o picolina da lugar a la transferencia de H⁺ desde el oxígeno unido al molibdeno al nitrógeno de la base, y el producto se puede describir como el aducto formado por el complejo neutro [Mo(η³-metalilo)(TpyO)(CO)₂] (**5**), o su análogo **6**, formando un enlace de hidrógeno con el ácido conjugado de la base empleada; en este caso, el catión piridinio o su análogo metilado 4-metilpiridinio. Debe notarse que, sin embargo, no hay interacciones entre el anión BAr'_4^- y el complejo neutro, ni entre el anión ni el catión piridinio o picolinio, que se puedan

detectar ni en los espectros en disolución ni en la estructura en estado sólido. Puede decirse, por tanto, que no existe un par iónico en los compuestos **1**·[py], **1**·[γ-pic], **4**·[py] y **4**·[γ-pic], ya que en éstos, aparte de la interacción puramente electrostática, la interacción que tiene consecuencias tanto en los espectros como en la estructura en estado sólido es el enlace de hidrógeno, que no se produce entre el anión ni el catión, sino entre el complejo neutro y el catión.

Los compuestos **1** y **4**·[H₂O] se disolvieron en diclorometano y se les añadió la cantidad equimolar de NEt₃, obteniéndose mediante cristalización (véanse Parte Experimental y Esquema 12) los compuestos [Mo(η³-metalilo)(TpyO)(CO)₂][BAr'₄][HNEt₃] (**1**·[NEt₃]) y [Mo(η³-metalilo)(BpyPhO)(CO)₂][BAr'₄][HNEt₃] (**4**·[NEt₃]) respectivamente en buenos rendimientos. Sus espectros IR muestran la formación de especies *cis*-dicarbonílicas cuyas bandas de tensión ν_{CO} (1930, 1837 cm⁻¹ para **1**·[NEt₃] y 1932, 1839 cm⁻¹ para **4**·[NEt₃]) aparecen a menores números de onda que las del resto de los aductos estudiados hasta ahora con THF, DMPU, 2pyOH, py y γ-pic, sin llegar a ser tan bajas como las de los compuestos desprotonados **5** y **6**. Estos valores de números de ondas ya no descienden ni siquiera en exceso de NEt₃ (hasta 10 equivalentes respecto a la cantidad inicial de **1** ó **4**·[H₂O]).



Esquema 12: Síntesis del compuesto **1**·[NEt₃]. De modo similar se obtiene **4**·[NEt₃].

Los espectros ¹H RMN de **1**·[NEt₃] y **4**·[NEt₃] son diferentes que los vistos para los aductos formados entre los compuestos **1** ó **4**·[H₂O] y moléculas neutras polares anteriormente discutidos, ya que ambos muestran un conjunto de señales anchas a temperatura ambiente.

Las estructuras en estado sólido de los compuestos **1**·[NEt₃] y **4**·[NEt₃] se determinaron mediante difracción de rayos X de monocristal (véanse Figuras 41 y 44 y Tablas 18 y 19).

En **1**·[NEt₃] la geometría en torno al molibdeno es similar a la encontrada para el resto de los aductos con **1** descritos anteriormente (el grupo OH del ligando TpyOH coordinado está situado *cis* al ligando metalilo). En este caso, el hidrógeno implicado en el enlace de hidrógeno, Mo-O-H···N, se encuentra más próximo al átomo de nitrógeno de la base; N-H 0.93(8) Å y O···H 1.808(7) Å, tal y como ya se había encontrado para los aductos con piridina y γ -picolina anteriormente descritos. A pesar de ello, para mantener una nomenclatura coherente, llamaremos a esos aductos **1**·[NEt₃] y **4**·[NEt₃]. La distancia O···N de 2.722 Å es apreciablemente mayor que las de los aductos formados entre **1** y, por ejemplo piridina o γ -picolina (2.520 Å en **1**·[py] y 2.555 Å en **1**·[γ -pic]). Ello se atribuye a que los impedimentos estéricos debidos a los grupos etilo de NEt₃, mayores que los encontrados con las otras moléculas neutras empleadas, impiden un mayor acercamiento del catión trietilamonio al complejo con el que forma el enlace de hidrógeno.

En los espectros de ¹H RMN de **1**·[NEt₃], al bajar la temperatura (véase Figura 42), se observa un comportamiento como el de los aductos ya descritos; es decir, la especie que predomina (la única que se observa mediante RMN) a temperatura baja posee una estructura asimétrica, de modo que los dos grupos 2-piridilo coordinados son inequivalentes, puesto que dan lugar a señales diferentes, de entre las cuales las correspondientes a los hidrógenos H₆ de las piridinas y los H_{sym} del metalilo se distinguen claramente (véanse ampliaciones en la Figura 43).

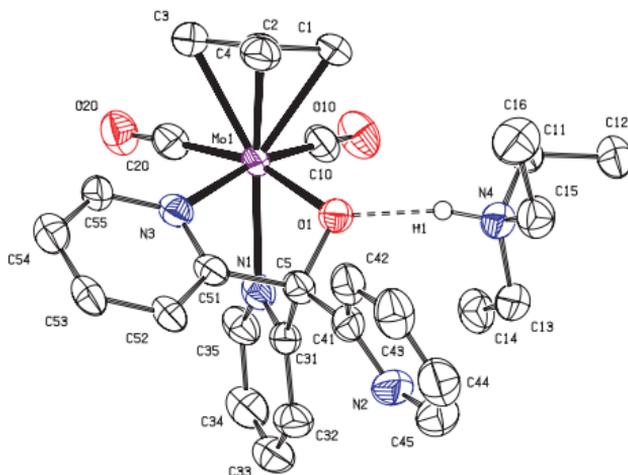


Figura 41: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión en 1-[NET₃]. Se han omitido los átomos de hidrógeno excepto H1.

| | | | | | |
|--------|----------|---------|----------|---------|----------|
| C1-Mo | 2.309(5) | N4-H1 | 0.93(8) | N1-Mo | 2.226(4) |
| C2-Mo | 2.234(5) | C5-O1 | 1.404(6) | N3-Mo | 2.247(4) |
| C3-Mo | 2.338(5) | C5-C41 | 1.522(7) | C5-C51 | 1.545(7) |
| C10-Mo | 1.954(6) | C5-C31 | 1.543(7) | Mo-O1 | 2.155(3) |
| C20-Mo | 1.963(6) | O1...H1 | 1.808(7) | N4...O1 | 2.722 |
| N4-H1 | 0.93(8) | | | | |

| | | | | | |
|------------|------------|------------|--------------|-----------|------------|
| C20-Mo-C10 | 79.9(2) | C2-Mo-C1 | 36.3(2) | O1-Mo-C2 | 90.00(17) |
| C20-Mo-O1 | 164.12(18) | N3-Mo-C1 | 119.86(17) | N1-Mo-N3 | 78.17(15) |
| C10-Mo-O1 | 105.16(18) | C20-Mo-C3 | 68.0(2) | N1-Mo-C3 | 153.55(18) |
| C20-Mo-N1 | 92.58(19) | C10-Mo-C3 | 104.5(2) | C20-Mo-C1 | 112.7(2) |
| C10-Mo-N1 | 88.63(19) | C10-Mo-C2 | 105.4(2) | C10-Mo-C1 | 73.0(2) |
| O1-Mo-N1 | 72.73(15) | O1-Mo-C3 | 123.67(18) | O1-Mo-C1 | 83.16(17) |
| C20-Mo-C2 | 103.3(2) | N3-Mo-C3 | 86.53(19) | C11-N4-H1 | 103(7) |
| C1-Mo-C3 | 61.7(2) | C2-Mo-C3 | 36.0(2) | O1-C5-C51 | 109.6(4) |
| O1-Mo-N3 | 74.04(14) | N3-Mo-C2 | 88.14(17) | O1-C5-C41 | 109.0(4) |
| N1-Mo-C2 | 160.28(18) | C51-C5-C31 | 102.1(4) | C5-O1-Mo | 106.8(3) |
| C20-Mo-N3 | 97.48(19) | N1-Mo-C1 | 144.72(18) | C15-N4-H1 | 108(7) |
| C10-Mo-N3 | 166.45(19) | O1-C5-C31 | 107.1(4) | C13-N4-H1 | 111(7) |
| C41-C5-C31 | 118.2(4) | N4-H1...O1 | 165.55(6.68) | | |

Tabla 18: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 1-[NET₃].

A temperatura suficientemente alta, un proceso dinámico, presumiblemente de tipo *trigonal twist*, intercambia las posiciones de, por un lado, sus grupos 2-piridilo coordinados y, por otro, los H_{syn} del ligando metalilo dando lugar a señales únicas que corresponden a un promedio. En los aductos vistos previamente, la temperatura ambiente se encuentra lo suficientemente por encima de la de coalescencia, de modo que las señales promedio a temperatura ambiente eran estrechas. Sin embargo, en el caso de $\mathbf{1}\cdot[\mathbf{NEt}_3]$, las señales son anchas a temperatura ambiente, lo que sugiere que la coalescencia se produce más cerca de esta temperatura. Efectivamente, los espectros obtenidos por encima de la temperatura ambiente (en tolueno deuterado, disolvente que se eligió por su menor presión de vapor comparada con la del diclorometano) muestran un estrechamiento de las señales al aumentar la temperatura. Lo anterior indica que el proceso dinámico que opera en $\mathbf{1}\cdot[\mathbf{NEt}_3]$ tiene una energía de activación mayor que los procesos presumiblemente similares que tenían lugar en los aductos discutidos previamente. Atribuimos esta diferencia al mayor impedimento estérico que existe en el caso de $\mathbf{1}\cdot[\mathbf{NEt}_3]$ debido a lo voluminoso de la trietilamina (cuyos grupos etilo “tropezarían” con los ligandos en torno al molibdeno al producirse el *trigonal twist*). Como hemos visto, el mismo factor sería responsable de la mayor (en comparación con la de los aductos ya vistos) distancia $N\cdots O$.

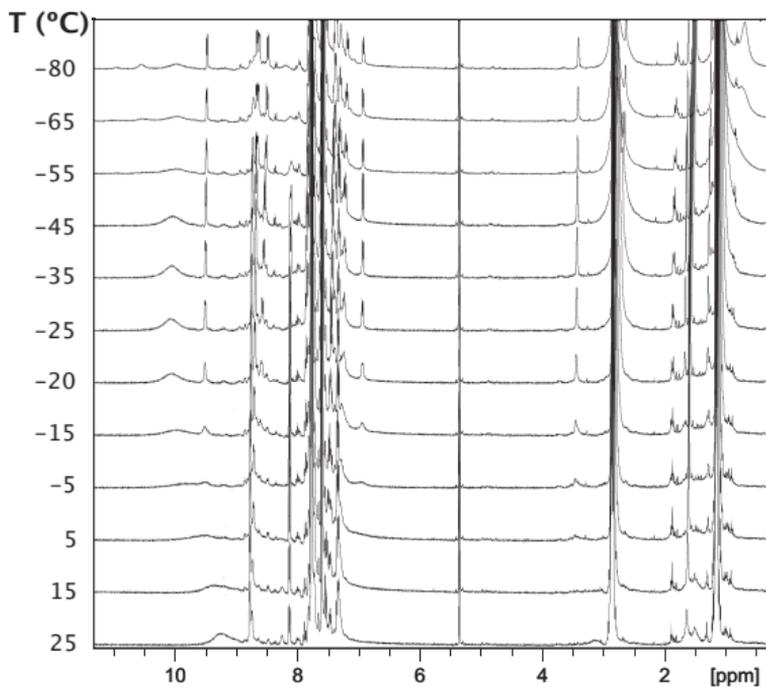


Figura 42: Espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas del compuesto **1** [NEt_3] en CD_2Cl_2 . En la página siguiente se muestran ampliaciones.

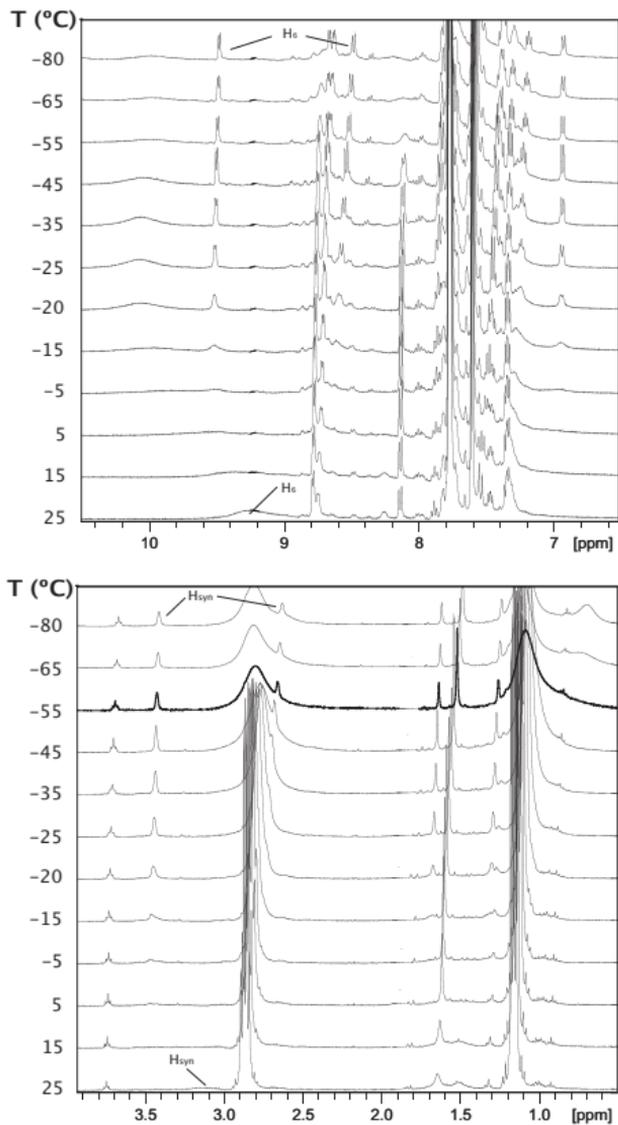


Figura 43: Ampliaciones de los espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas del compuesto I-[NETs] en CD_2Cl_2 mostrados en la Figura 42.

En los aductos previamente discutidos no se habían encontrado diferencias significativas entre los formados con el complejo tris(2-piridilo) de **1** y los del complejo bis(2-piridilo) de **4**·[H₂O], ni en las estructuras en estado sólido ni en el comportamiento en disolución. Sin embargo, en el caso de **4**·[NEt₃], su comportamiento es totalmente diferente al de **1**·[NEt₃]. Así, mientras que su espectro IR en disolución ($\nu_{\text{CO}} = 1932, 1839 \text{ cm}^{-1}$) es similar a **1**·[NEt₃], en la estructura en estado sólido, el grupo OH del ligando BpyPhOH se coordina en disposición *trans* al ligando metalilo (simetría C_s), tratándose del primer ejemplo de este tipo de aductos formados a partir de **1** ó **4**·[H₂O] en el que se encuentra esta geometría. Al igual que para **1**·[NEt₃], en **4**·[NEt₃], el hidrógeno del enlace O-H···N está más cercano al átomo de nitrógeno de la amina (N-H 1.08(7) Å y O···H 1.679 Å). Además, la distancia entre heteroátomos, O···N, de 2.750 Å, es más larga que la encontrada para **4**·[py] ó **4**·[γ-pic], (véase más arriba).

También en disolución, los espectros de ¹H RMN de **4**·[NEt₃] muestran importantes diferencias con los de todos los compuestos previamente descritos. La primera diferencia es que, en el caso de **4**·[NEt₃], sus espectros de ¹H RMN muestran señales correspondientes a dos compuestos. Uno de ellos, el compuesto minoritario, se comporta de un modo similar a los aductos ya vistos: al bajar la temperatura se frena un proceso dinámico, presumiblemente de tipo *trigonal twist*. El compuesto mayoritario, en cambio, y ésta sería la segunda diferencia, presenta un espectro que no varía con la temperatura, sugiriendo una especie estática (véanse Figuras 45 y 46). Finalmente, a diferencia de la estructura instantánea de los otros aductos, alcanzada a baja temperatura, que era asimétrica, la estructura del compuesto mayoritario presente en la disolución de **4**·[NEt₃] es la de una especie con un plano de simetría. La asignamos, por consiguiente, a un compuesto con la estructura encontrada en estado sólido, que se muestra en la Figura 44.

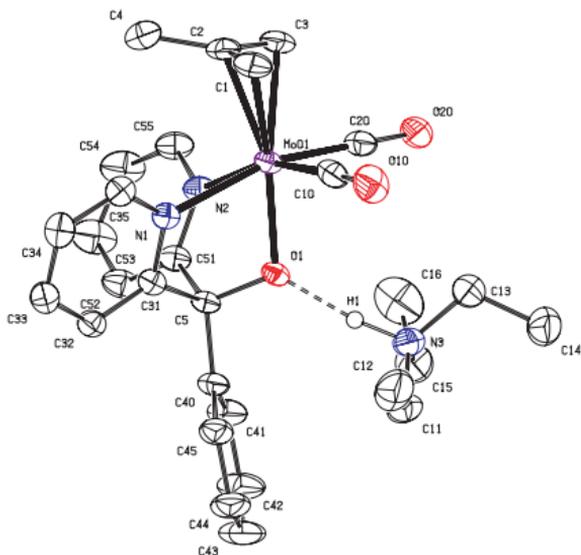


Figura 44: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión presente en 4-[NEt₃]. Se han omitido los hidrógenos excepto H1.

| | | | | | |
|--------|----------|---------|----------|---------|----------|
| C1-Mo | 2.340(4) | C5-O1 | 1.408(4) | Mo-O1 | 2.085(2) |
| C2-Mo | 2.242(4) | C5-C40 | 1.531(5) | N1-Mo | 2.330(3) |
| C3-Mo | 2.344(4) | C5-C31 | 1.531(5) | C20-Mo | 1.950(5) |
| C10-Mo | 1.961(4) | C5-C51 | 1.534(5) | N2-Mo | 2.310(3) |
| N3-H1 | 1.08(7) | O1...H1 | 1.679 | O1...N3 | 2.750 |

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 83.45(18) | C2-Mo-C1 | 35.82(16) | O1-Mo-C1 | 149.30(19) |
| C20-Mo-O1 | 92.41(14) | N2-Mo-C1 | 127.84(15) | N1-Mo-N2 | 79.42(11) |
| C10-Mo-O1 | 88.94(14) | C20-Mo-C3 | 67.34(16) | N1-Mo-C3 | 126.70(14) |
| C20-Mo-N1 | 164.88(14) | C10-Mo-C3 | 109.10(16) | C10-Mo-C1 | 69.49(17) |
| C10-Mo-N1 | 95.40(14) | C10-Mo-C2 | 104.06(16) | C20-Mo-C1 | 105.94(17) |
| O1-Mo-N1 | 72.48(10) | O1-Mo-C3 | 150.20(14) | C5-O1-Mo | 110.0(2) |
| C20-Mo-C2 | 101.47(16) | N2-Mo-C3 | 88.17(14) | C15-N3-H1 | 108(4) |
| C1-Mo-C3 | 60.37(16) | C2-Mo-C3 | 35.74(16) | C40-C5-C31 | 114.1(3) |
| O1-Mo-N2 | 72.17(10) | N2-Mo-C2 | 94.43(14) | O1-C5-C51 | 108.6(3) |
| N1-Mo-C2 | 93.44(14) | C51-C5-C31 | 101.8(3) | O1-C5-C40 | 108.4(3) |
| C20-Mo-N2 | 96.82(15) | N1-Mo-C1 | 87.60(14) | O1-Mo-C2 | 161.87(14) |
| C10-Mo-N2 | 161.10(15) | O1-C5-C31 | 108.4(3) | C11-N3-H1 | 100(3) |
| C13-N3-H1 | 113(4) | N3-H1...O1 | 171.980 | | |

Tabla 19: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 4-[NEt₃].

La cristalización lenta de **4**-[NEt₃] a partir de una disolución de diclorometano mediante difusión lenta de hexano dio lugar a cristales de dos tipos. Los de color amarillo, de los que dicha cristalización proporcionó mayor proporción, fueron los que se emplearon para determinar la estructura mostrada en la Figura 44. Cuando una cantidad suficiente de estos cristales se separaron a mano bajo el microscopio y se disolvieron en diclorometano deuterado, su espectro de ¹H RMN resultó ser el del compuesto mayoritario encontrado en la mezcla existente en disolución a la que nos hemos referido arriba. En unas pocas horas, a temperatura ambiente, la disolución de dichos cristales no experimenta cambios. En cambio, tras dos días en disolución a temperatura ambiente, se transforma en una mezcla idéntica a la resultante de la reacción de **4**-[H₂O] con NEt₃. Estos resultados permiten proponer que el compuesto minoritario es el isómero con estructura asimétrica, análogo a los aductos previamente descritos. En la cristalización lenta mencionada arriba, junto con los cristales amarillos del compuesto mayoritario, se obtuvieron cristales de color naranja. No hemos conseguido uno de estos cristales de calidad suficiente como para poder determinar su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X. Tampoco, debido a su menor proporción y el tamaño muy pequeño de los cristales, hemos podido separar una cantidad suficiente como para haber podido obtener su espectro de ¹H RMN. A la vista de todo lo anterior proponemos que los cristales de color naranja corresponden al isómero asimétrico, minoritario. Ahora bien, recordemos que al bajar la temperatura de una disolución de la mezcla de ambos isómeros parecía frenarse un proceso de tipo *trigonal twist* que afectaba al isómero minoritario. El proceso al que nos referimos como *trigonal twist*, tal como se entiende desde que Faller y colaboradores lo propusieron para explicar el comportamiento dinámico de ciertos compuestos de molibdeno de composición [Mo(η⁵-Cp)(η³-alilo)(CO)₂]⁴⁶ implica un giro de la cara triangular del pseudooctaedro formado por el alilo y los dos carbonilos respecto a la cara formada por los otros tres ligandos, que en nuestro caso serían los dos grupos 2-piridilo y el grupo OH.

Este proceso, tal como se suele proponer, pasaría por una estructura con el grupo OH *trans* al metalilo, como la encontrada en estado sólido para el isómero mayoritario de cristales amarillos. Para explicar nuestros resultados proponemos que esto no ocurre en nuestro caso, puesto que, de ocurrir, a la temperatura a la que opera el *trigonal twist* se verían señales promediadas, como si existiese una única especie en disolución, mientras que, como se ha dicho, se observan por separado señales correspondientes a dos compuestos. Sin embargo, el proceso de *trigonal*

twist que proponemos, puesto que hace aparentemente equivalentes a los dos grupos 2-piridilo coordinados, inequivalentes en la estructura instantánea del isómero minoritario, debe pasar a través de una estructura con un plano de simetría. Proponemos que ésta tendría una geometría de pseudoprisma trigonal.

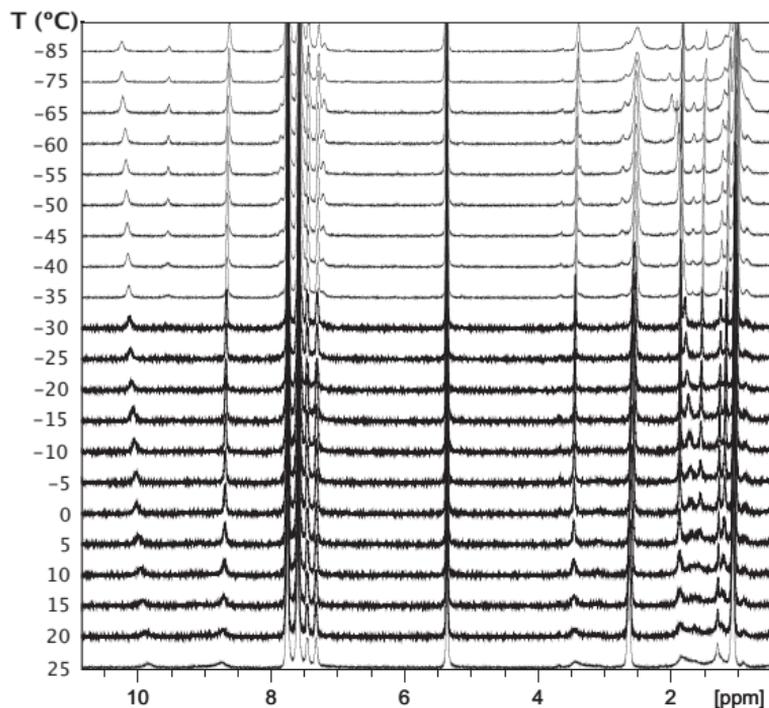


Figura 45: Espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas del compuesto 4-[NEt₃] en CD₂Cl₂.

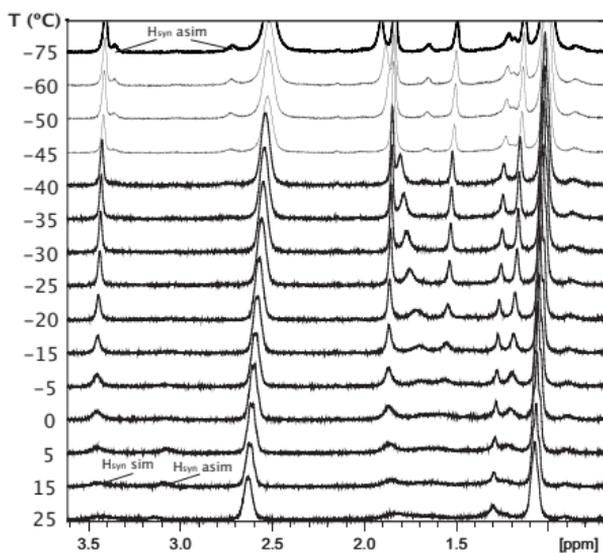
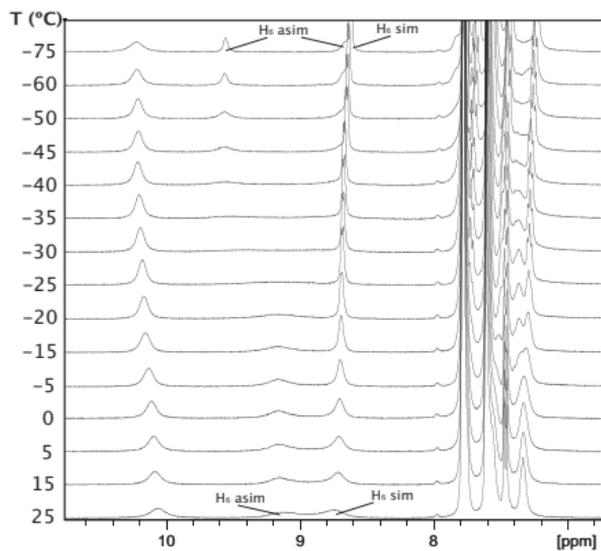
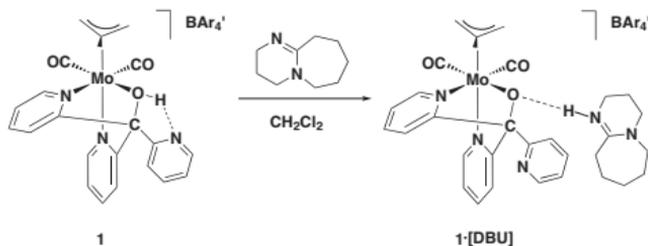


Figura 46: Ampliaciones de los espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas del compuesto 4[NETs] en CD_2Cl_2 mostrados en la Figura 45.

Ya se ha mencionado que los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyOH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**1**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhOH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**4**·[H₂O]) pueden desprotonarse con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ en THF a baja temperatura, generando los correspondientes compuesto neutros $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyO})(\text{CO})_2]$ (**5**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhO})(\text{CO})_2]$ (**6a**). Esta desprotonación también ocurre instantáneamente en CH_2Cl_2 con otras bases fuertes, tales como 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (esponja de protones) o 2,8,9-trimetil-2,5,8,9-tetraaza-1-fosfabiclo[3.3.3]undecano (superbase de Verkade). Sin embargo, como ya se ha dicho, cuando se añade NEt_3 , py o γ -pic se forman los correspondientes aductos, sin que llegue a producirse la desprotonación completa, incluso añadiendo exceso de base. Decidimos entonces estudiar que ocurría con 1,8-diazabiclo[5.4.1]undec-7-eno (DBU), una base neutra más fuerte que NEt_3 .⁴⁷

Cuando se añade la cantidad equimolar de DBU sobre disoluciones de **1** (Esquema 13) ó **4**·[H₂O] en CH_2Cl_2 se produce, en el espectro IR, un desplazamiento de las bandas de tensión de los carbonilos mayor que en el resto de los aductos estudiados hasta ahora, (1927, 1833 cm^{-1} para $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyOH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]\cdot[\text{DBU}]$ (**1**·[DBU]) y 1927, 1835 cm^{-1} para $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhOH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]\cdot[\text{DBU}]$ (**4**·[DBU])), sin llegar a formarse las bandas de la especie neutra, resultante de la desprotonación total, como sucedía en el caso de las bases más fuertes citadas más arriba. Ello indica la existencia de enlaces de hidrógeno entre la DBU **1** ó **4**, tal y como habíamos visto con trietilamina, piridina y γ -picolina. Cuando se añade un segundo equivalente de DBU sobre una disolución de **1**·[DBU] ó **4**·[DBU], las bandas en el espectro IR en disolución corresponden a las de los compuestos desprotonados (**5** y **6a** respectivamente), tratándose del primer caso en el que una de las moléculas neutras empleadas en este trabajo como aceptores de enlaces de hidrógeno conduce a la desprotonación de **1** y **4**·[H₂O] cuando se encuentra en exceso en el medio de reacción.



Esquema 13: Síntesis del compuesto 1-[DBU]. De manera similar se obtiene 4-[DBU].

Los datos obtenidos mediante ^1H RMN a temperatura variable, Figuras 47 (1-[DBU]) y 48 (4-[DBU]), muestran el mismo comportamiento dinámico encontrado para el resto de compuestos asimétricos fluxionales con THF, DMPU, 2pyOH, py y γ -pic.

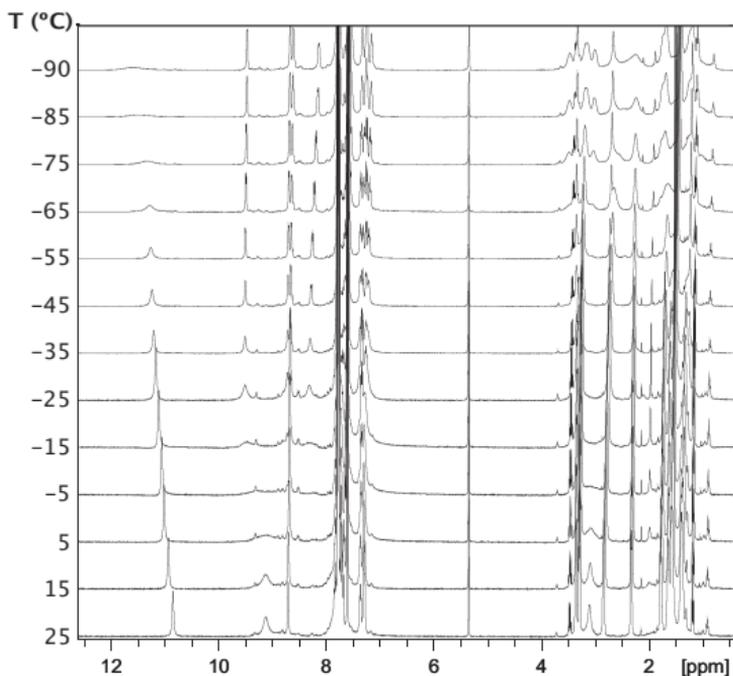


Figura 47: Espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas del compuesto 1-[DBU] en CD_2Cl_2 .

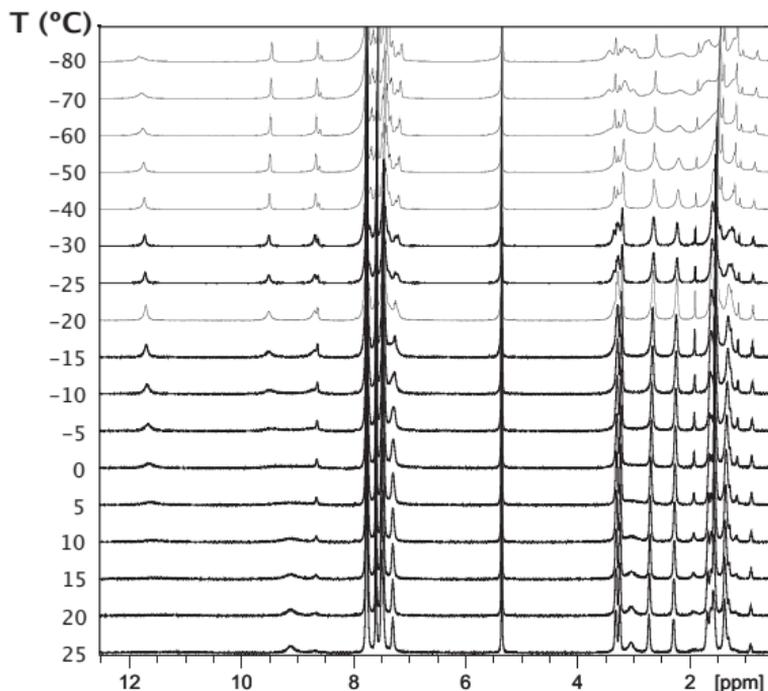


Figura 48: Espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas del compuesto **4[DBU]** en CD_2Cl_2 .

Mediante cristalización a partir de las cantidades equimolares de **1** ó **4**·[H_2O] y DBU, se aislaron los aductos **1**·[DBU] y **4**·[DBU]. (Estos se caracterizaron mediante IR y RMN en disolución y mediante difracción de rayos X en estado sólido (véanse Figuras 49 y 50). En ambas estructuras en estado sólido el grupo OH se encuentra coordinado en posición *cis* al metalilo, como en la mayoría de los casos previamente descritos, formando enlaces de hidrógeno con el nitrógeno del grupo imina de DBU.⁴⁸ En este caso y como ya se ha observado anteriormente con las bases nitrogenadas piridina, γ -picolina y trietilamina, el hidrógeno de tales enlaces se encuentra mucho más próximo al nitrógeno de la imina. Las distancias $\text{O}\cdots\text{N}$ de 2.629(6) Å en **1**·[DBU] y 2.709 Å en **4**·[DBU] y los ángulos $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ de 178(4)° en **1**·[DBU] y 177° en **4**·[DBU] corresponden a enlaces de hidrógeno fuertes.

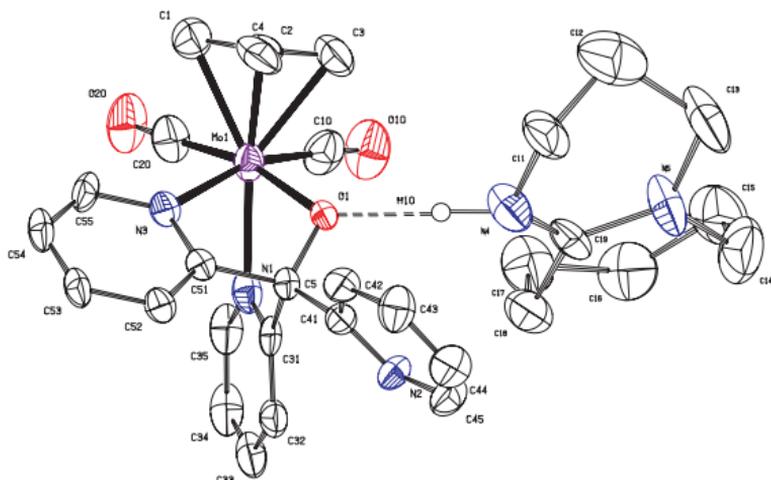


Figura 49: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión en **1**-[DBU]. Se han omitido los hidrógenos excepto H10.

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|--------|----------|
| C1-Mo | 2.330(7) | O1-H10 | 1.02(4) | N1-Mo | 2.241(5) |
| C2-Mo | 2.227(7) | C5-O1 | 1.394(7) | N3-Mo | 2.297(5) |
| C3-Mo | 2.326(8) | C5-C41 | 1.166(8) | C5-C51 | 1.543(8) |
| C10-Mo | 1.944(8) | C5-C31 | 1.551(8) | Mo-O1 | 2.123(4) |
| C20-Mo | 1.992(9) | | | | |

| | | | | | |
|------------|-----------|------------|----------|------------|-----------|
| C20-Mo-C10 | 80.6(3) | C2-Mo-C1 | 36.3(3) | O1-Mo-C2 | 87.7(2) |
| C20-Mo-O1 | 166.3(3) | N3-Mo-C1 | 88.3(2) | N1-Mo-N3 | 76.68(18) |
| C10-Mo-O1 | 101.3(2) | C20-Mo-C3 | 110.9(3) | N1-Mo-C3 | 143.4(2) |
| C20-Mo-N1 | 93.7(3) | C10-Mo-C3 | 70.7(3) | C20-Mo-C1 | 69.7(3) |
| C10-Mo-N1 | 88.0(3) | C10-Mo-C2 | 104.8(3) | O1-Mo-C1 | 106.6(3) |
| O1-Mo-N1 | 72.90(18) | O1-Mo-C3 | 82.2(2) | O1-Mo-C1 | 121.8(2) |
| C20-Mo-C2 | 105.0(3) | N3-Mo-C3 | 121.5(3) | C41-C5-C31 | 116.9(5) |
| C1-Mo-C3 | 61.4(3) | C2-Mo-C3 | 36.4(3) | O1-C5-C51 | 109.6(5) |
| O1-Mo-N3 | 73.22(17) | N3-Mo-C2 | 89.5(3) | O1-C5-C41 | 107.2(5) |
| N1-Mo-C2 | 158.7(2) | C51-C5-C31 | 102.3(5) | C5-O1-H10 | 117(3) |
| C20-Mo-N3 | 101.5(2) | N1-Mo-C1 | 155.1(2) | Mo-O1-H10 | 123(3) |
| C10-Mo-N3 | 164.7(3) | O1-C5-C31 | 107.6(5) | C5-O1-Mo | 108.6(3) |

Tabla 20: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **1**-[DBU].

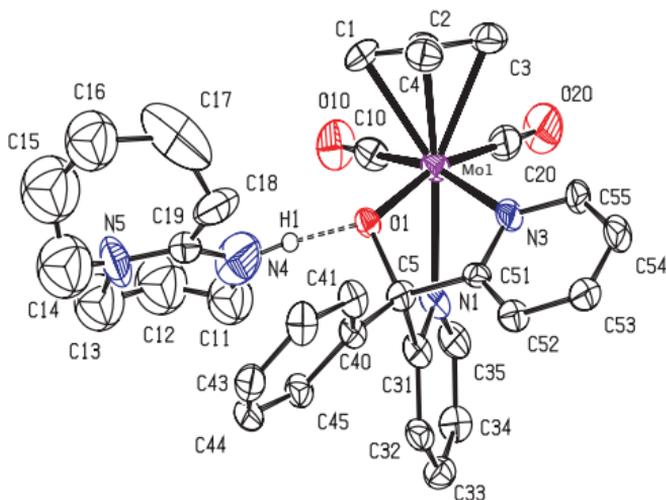


Figura 50: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión presente en **4[DBU]**. Se han omitido los hidrógenos excepto H1.

| | | | | | |
|--------|----------|---------|----------|-------|----------|
| C1-Mo | 2.289(6) | C5-O1 | 1.407(7) | N3-Mo | 2.279(5) |
| C2-Mo | 2.228(7) | C5-C40 | 1.517(8) | O1-H1 | 0.082(1) |
| C3-Mo | 2.328(7) | C5-C31 | 1.541(7) | Mo-O1 | 2.120(4) |
| C10-Mo | 1.941(7) | C5-C51 | 1.531(8) | N1-Mo | 2.221(5) |
| C20-Mo | 1.949(8) | N4...O1 | 2.710 | | |

| | | | | | |
|------------|-----------|------------|----------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 79.3(3) | C2-Mo-C1 | 36.3(3) | C40-C5-C31 | 116.8(5) |
| C20-Mo-O1 | 165.8(2) | N3-Mo-C1 | 121.2(2) | O1-Mo-C2 | 88.2(2) |
| C10-Mo-O1 | 103.1(2) | C20-Mo-C3 | 70.2(3) | N1-Mo-N3 | 77.80(17) |
| C20-Mo-N1 | 93.8(3) | C10-Mo-C3 | 107.0(3) | N1-Mo-C3 | 155.0(3) |
| C10-Mo-N1 | 87.8(2) | C10-Mo-C2 | 105.1(3) | C10-Mo-C1 | 71.5(3) |
| O1-Mo-N1 | 72.40(17) | O1-Mo-C3 | 121.4(3) | C20-Mo-C1 | 110.9(3) |
| C20-Mo-C2 | 104.8(3) | N3-Mo-C3 | 86.2(2) | C5-O1-Mo | 108.35(12) |
| C1-Mo-C3 | 61.7(3) | C2-Mo-C3 | 36.0(3) | O1-C5-C51 | 108.9(4) |
| O1-Mo-N3 | 73.66(17) | N3-Mo-C2 | 89.0(2) | O1-C5-C40 | 106.7(5) |
| N1-Mo-C2 | 158.9(2) | C51-C5-C31 | 101.8(4) | O1-Mo-C1 | 82.9(2) |
| C20-Mo-N3 | 100.5(2) | N1-Mo-C1 | 143.3(2) | C5-O1-H1 | 109(3) |
| C10-Mo-N3 | 165.6(2) | O1-C5-C31 | 108.7(3) | Mo-O1-H1 | 111.38(3) |
| N4-H1...O1 | 177.340 | | | | |

Tabla 21: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **4[DBU]**.

Se llevó a cabo un estudio mediante ^1H RMN del comportamiento de **1** (0.079 mmol en CD_2Cl_2 , disolución 0.159 M) frente a la adición de cantidades crecientes de DBU. La secuencia de espectros obtenida se muestra en la Figura 51.

La señal correspondiente al grupo OH en **1**, que inicialmente aparece a 10.60 ppm, comienza a desplazarse ligeramente a campos más altos (A) a medida que vamos añadiendo DBU. Cuando se han añadido 0.023 mmoles de DBU se observa la aparición de una nueva señal a 10 ppm (B) que se desplaza hacia campos más bajos. Ambas señales coexisten en varios espectros, desplazándose en sentido contrario, a medida que vamos añadiendo DBU. La señal A va disminuyendo su intensidad a medida que aumenta la de B.

Cuando hemos añadido 0.069 mmol de DBU, la señal A desaparece, mientras que B se va desplazando a campos más bajos y aumentando su intensidad hasta desaparecer cuando se han añadido 0.108 mmol de DBU (recordemos que estamos en exceso de DBU, la equivalencia se alcanza con 0.079 mmol). En ese punto aparece una nueva señal a 9.66 ppm (C) que va desplazándose hacia campos más bajos a medida que se añade DBU.

Una explicación para estos espectros sería el equilibrio recogido en el Esquema 14. La señal a 10.60 ppm en el espectro inicial corresponde al OH del compuesto **1**. Cuando añadimos DBU se formaría un aducto con un enlace de hidrógeno $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}(\text{DBU})$ en el que, debido a la basicidad de DBU, el hidrógeno se encuentra mucho más próximo al nitrógeno de la base que al oxígeno del complejo (señal A en la Figura 51 y Esquema 14). Cuando se han añadido 0.023 mmoles de DBU aparece una nueva señal, que asignamos a la formación del catión HDBU^+ (señal B en la Figura 51 y Esquema 14). Por tanto, las especies $\text{Mo}-\text{O}\cdots\text{HDBU}^+$, $\text{Mo}-\text{O}$ y HDBU^+ coexisten en disolución durante las primeras adiciones de DBU. La integración de tales señales pone de manifiesto que según aumenta la concentración de DBU en la disolución, aumenta la cantidad de HDBU^+ . Cuando se han añadido 0.108 mmoles de DBU (exceso de DBU) la señal B (HDBU^+) desaparece bruscamente, apareciendo una nueva señal (señal C en la Figura 51 y Esquema 14) que asignamos a la formación del catión $\text{DBU}\cdots\text{H}\cdots\text{DBU}$.

mmol DBU añadidos

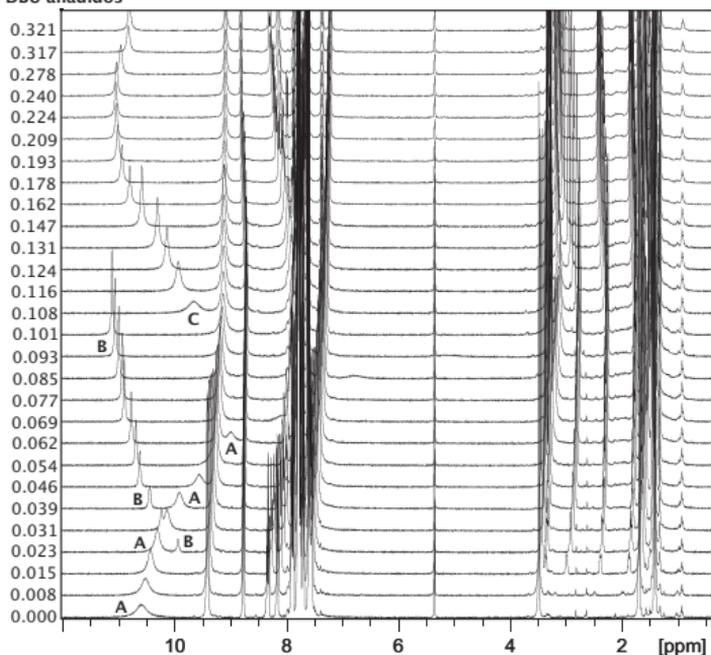
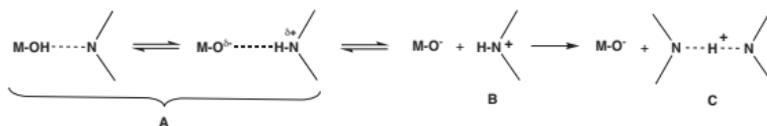


Figura 51: Espectros de ^1H RMN mostrando el resultado de añadir DBU a una disolución de **1** (0.079 mmol) en CD_2Cl_2 .



Esquema 14

mmol DBU añadidos

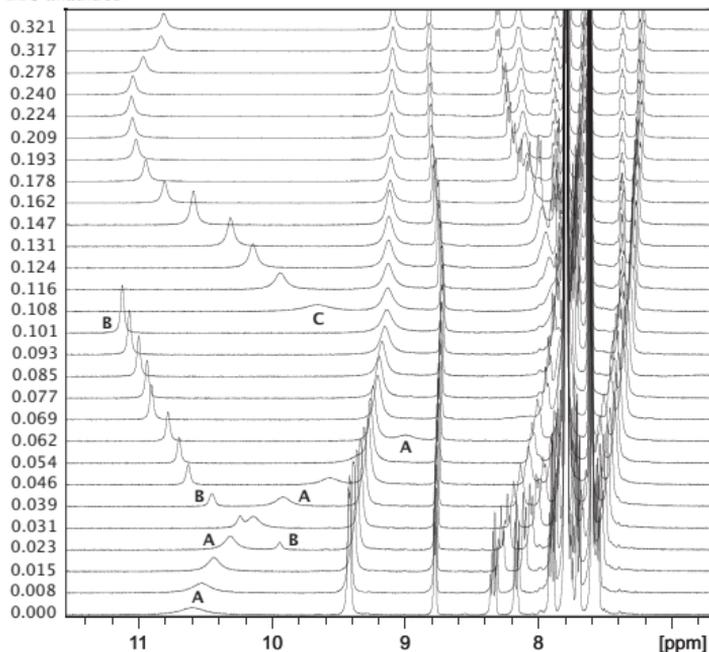


Figura 52: Ampliación de los espectros de ^1H RMN de la Figura 51.

Hemos realizado un estudio mediante espectroscopia infrarroja, registrando el espectro en la zona de las bandas ν_{CO} de los carbonilos tras añadir DBU sobre una disolución de **1** en CH_2Cl_2 . Cuando se han añadido 0.5 equivalentes de DBU se observan las bandas correspondientes a **1** (1956 y 1869 cm^{-1}) y al aducto **1**·[DBU] (1927 y 1836 cm^{-1}), siendo estas últimas más intensas. Cuando se ha añadido la cantidad equimolar de DBU las únicas bandas existentes son las correspondientes al aducto **1**·[DBU]. Tras añadir un segundo equivalente de DBU sobre dicha disolución tan solo se observan las bandas correspondientes al compuesto neutro **5** (1918 y 1820 cm^{-1}). Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante ^1H RMN.

B.1.7 Comportamiento de los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOH)(CO)_2][BAR'4]$ (1**) y $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(BpyPhOH)(CO)_2][BAR'4]\cdot[H_2O]$ (**4**·**[H₂O]**) frente a aniones.**

En lo precedente hemos estudiado el comportamiento de varias moléculas orgánicas neutras con capacidad para actuar como bases o aceptores de enlaces de hidrógeno frente a los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOH)(CO)_2][BAR'4]$ (**1**) y $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(BpyPhOH)(CO)_2][BAR'4]\cdot[H_2O]$ (**4**·**[H₂O]**). Como una extensión, nos planteamos estudiar el comportamiento de **1** y **4**·**[H₂O]** frente a varios aniones, que emplearemos como sales de tetrabutilamonio. La elección de sales de tetrabutilamonio se debe a que son solubles en disolventes orgánicos de polaridad moderada, como diclorometano, y a que el catión tetrabutilamonio no da lugar a interacciones significativas con otras especies.

Nuestro grupo había estudiado el comportamiento de varios complejos catiónicos, incluyendo en algún caso complejos con fragmentos $\{Mo(\eta^3\text{-metalilo})(CO)_2\}$ con ligandos provistos de grupos N-H,⁴⁹ dadores de enlace de hidrógeno, en su periferia, capaces de formar enlaces de hidrógeno con el anión. Los estudios similares con ligandos con grupos OH son muy raros. Por otra parte, en nuestros estudios previos siempre habíamos empleado complejos en los que existían al menos dos grupos N-H que, debido a su orientación convergente, podían formar enlaces de hidrógeno simultáneos con el anión. Ello daba lugar a un efecto cooperativo entre los varios enlaces de hidrógeno, con el resultado de una interacción global de una fortaleza suficiente como para poder aislar los aductos anión-receptor.

Debido a la carga negativa, cabría esperar que la interacción con los aniones sea más fuerte que la encontrada en el caso de las moléculas neutras, puesto que a la interacción a través de enlaces de hidrógeno se sumará ahora la atracción electrostática entre el complejo metálico catiónico y el anión empleado como sustrato. Por otra parte, los aniones pequeños, tales como el cloruro, son, en medios orgánicos de baja polaridad, como es la disolución de diclorometano, lo suficientemente nucleófilos como para poder desplazar muchos de los ligandos unidos al metal. Así, en el trabajo recogido en la presente memoria se ha encontrado que el anión cloruro es capaz de desplazar al ligando tridentado tritriacilonano ($[9]anoS_3$) de sus complejos **14** y **15** (véase más adelante). Por tanto, nos planteamos averiguar si los complejos **1** y **4**·**[H₂O]** serían estables en

disolución de diclorometano frente al anión cloruro. A este respecto, debe recordarse que los alcoholes son, en general, ligandos muy lábiles. En cuanto a los grupos 2-piridilo, el hecho de que uno de ellos no se encuentre coordinado, y lo esté en su lugar el grupo OH en el compuesto **1**, no sugiere una especial estabilidad para sus enlaces con los fragmentos de molibdeno empleados en este estudio.

La adición de la cantidad equimolar de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sobre una disolución del compuesto **1** en CH_2Cl_2 muestra un espectro IR típico de un compuesto *cis*-dicarbonilo cuyas bandas de tensión ν_{CO} son idénticas a las del compuesto neutro **5** (1918, 1820 cm^{-1} en CH_2Cl_2), lo que indica que el fluoruro provoca la desprotonación de **1**. Como ya vimos anteriormente, la reacción análoga con **4** $[\text{H}_2\text{O}]$, daba lugar al compuesto desprotonado $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhO})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**6b**). Dada la basicidad del anión fluoruro, estos resultados no son sorprendentes.

La adición de sales de tetrabutilamonio de cloruro, bromuro, yoduro e hidrógenosulfato sobre disoluciones de **1** en diclorometano provoca, en el espectro IR, un ligero desplazamiento de las bandas de tensión de los ligandos carbonilo hacia menores números de onda. Por ejemplo, en el caso del cloruro, éstas pasan de 1956 y 1869 cm^{-1} a 1952 y 1858 cm^{-1} . Ello sugiere que los aniones no sustituyen a ninguno de los grupos dadores del ligando TpyOH, pues dicha sustitución supondría la formación de un compuesto neutro, para lo cual cabría esperar que las bandas ν_{CO} experimentasen un descenso apreciable. Al añadir varios equivalentes más de sales de tetrabutilamonio, las bandas en el espectro IR ya no se modifican. En un seguimiento de la reacción mediante ^1H RMN, tras ir añadiendo progresivamente pequeñas cantidades crecientes de dichas sales sobre una disoluciones de **1** en CD_2Cl_2 y registrar el espectro tras cada adición, se observa que va desapareciendo la señal correspondiente al OH del ligando TpyOH. La desaparición de la señal del OH se puede deber a dos causas: su desprotonación, o la existencia de un proceso de intercambio de su hidrógeno entre dos posiciones, es decir, un equilibrio tautomérico, rápido en la escala de tiempo de RMN. Como se ha dicho, el descenso en los valores de los números de ondas que se producen es muy pequeño, comparados, por ejemplo, con los que se habían encontrado que se producían como consecuencia de la adición de moléculas neutras básicas (piridina o trietilamina). Ello concuerda con la muy baja basicidad de los aniones empleados, bases conjugadas de ácidos muy fuertes. Por tanto, descartamos la desprotonación y atribuimos la desaparición de la señal a la operación de un equilibrio tautomérico en el que el ion H^+ intercambia su posición entre el oxígeno

unido al molibdeno y el nitrógeno del grupo 2-piridilo no coordinado del mismo complejo catiónico (se trataría de un equilibrio intramolecular). Dicha propuesta se basa en que dicho nitrógeno es la única posición básica del complejo de molibdeno, y en que en el compuesto **4**[H₂O], en el que hay un grupo fenilo, carente de dicha posición básica, la adición de aniones no provoca la desaparición de la señal. Cabe preguntarse por qué la adición de las sales de tetrabutilamonio es la causa de que se establezca este equilibrio tautomérico rápido. En la forma tautomérica en la que el ion H⁺ se encuentra unido al átomo de nitrógeno, éste posee una carga positiva que estará bastante localizada sobre el grupo 2-piridilo; por ello, cabe suponer que el enlace de hidrógeno entre el grupo NH y el anión estará fuertemente reforzado por la atracción electrostática.

Estudios teóricos preliminares avalan la propuesta de que coexisten ambos tautómeros, poseen energías muy similares, y que la presencia del anión facilita la interconversión.

A partir de una disolución de cantidades equimolares de **1** y [nBu₄N]Cl en CH₂Cl₂, mediante difusión lenta de hexano, se obtuvieron cristales de color naranja. El espectro de ¹H RMN de disoluciones obtenidas disolviendo estos cristales en CD₂Cl₂ mostró las señales correspondientes a los ligandos η³-metalilo y TpyOH y al anión BAR'₄ en una relación 2/2/1. Empleando uno de dichos cristales se determinó la estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X. El resultado de dicha determinación, representado en la Figura 53 y Tabla 22 indica que el compuesto tiene una composición [Mo(η³-metalilo)(TpyOH)(CO)₂]₂[Cl][BAR'₄] (**8**), y que el anión cloruro se encuentra situado entre dos cationes complejos, con cuyos grupos OH forma enlaces de hidrógeno. Las distancias O1-H100...Cl1 (2.909 Å), O2-H101...Cl1 (2.932 Å) y los ángulos O1-H100...Cl1 (176.89°), O2-H101...Cl1 (170.66°) son valores característicos de enlaces de hidrógeno fuertes.²⁹ Éstos son los únicos enlaces de hidrógeno que forma el anión cloruro en estado sólido. Así, aunque la vista de la estructura mostrada en la Figura 53 pudiese sugerir interacciones entre el cloruro y los grupos CH de los grupos 2-piridilo, hemos comprobado que las correspondientes distancias C...Cl son superiores a 3.6 Å, es decir, que en estado sólido, tales interacciones no son significativas. La composición del sólido cristalizado indica que, en la cristalización, se obtiene una fase sólida en la que se ha incorporado solo la mitad del cloruro añadido. Formalmente, la formación de dicha fase sólida se puede describir como el intercambio de la mitad de los aniones BAR'₄ por cloruros;

por tanto al producirse la cristalización, habrían quedado un equivalente de $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BAr}'_4]$ y un equivalente de $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ en las aguas madres.

La composición encontrada para esta fase sólida no se corresponde con la de la especie que se obtiene en disolución cuando se disuelven cantidades equimolares de **1** y $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$. En este caso, el diagrama de Job (véase más adelante) pone de manifiesto la formación de una especie de composición 1:1, que podemos formular como $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{Tp}y\text{OH})(\text{CO})_2][\text{Cl}]$ (**1-Cl**) y que, presumiblemente, tendrá una estructura similar a la que se encuentra en estado sólido para el producto de la cristalización de mezclas equimolares de **4**· $[\text{H}_2\text{O}]$ y $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ (véase más adelante).

Similares resultados se obtuvieron a partir de **1** y $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$, de cuya mezcla equimolar se obtuvieron cristales de composición $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{Tp}y\text{OH})(\text{CO})_2]_2[\text{Br}][\text{BAr}'_4]$ (**9**), cuya estructura en estado sólido, análoga a la de **8**, se muestra en la Figura 54. Las distancias O1-H100··Br1 (3.002 Å), O2-H101··Br1 (3.034 Å) y los ángulos O1-H100··Br1 (161.92°), O2-H101··Br1 (162.40°) se corresponden con enlaces de hidrógeno fuertes.²⁹

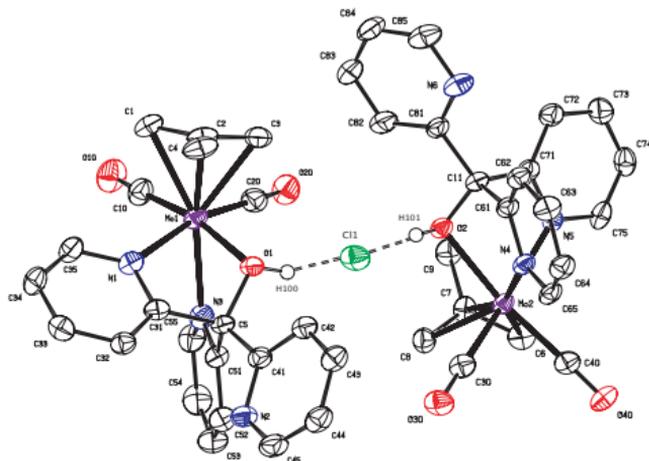


Figura 53: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del compuesto **8**. Se han omitido el anión BAr'_4 y los átomos de hidrógeno excepto los que forman enlaces de hidrógeno con el cloruro.

| | | | | | |
|------------|----------|----------|----------|------------|----------|
| C1-Mo1 | 2.326(4) | C5-O1 | 1.438(4) | N3-Mo1 | 2.234(3) |
| C2-Mo1 | 2.229(4) | C11-O2 | 1.443(4) | N4-Mo2 | 2.216(3) |
| C3-Mo | 2.302(4) | C40-Mo2 | 1.956(4) | O2-H101 | 0.82(6) |
| C10-Mo1 | 1.965(4) | C30-Mo2 | 1.952(4) | O2-Mo2 | 2.22(2) |
| C20-Mo1 | 1.955(4) | C6-Mo2 | 2.333(4) | N5-Mo2 | 2.270(3) |
| C7-Mo2 | 2.225(4) | N1-Mo1 | 2.262(3) | O1-H100 | 0.84(6) |
| C8-Mo2 | 2.296(4) | O1-Mo1 | 2.210(2) | H100...C11 | 2.067 |
| H101...C11 | 2.117 | O2...C11 | 2.932 | O1...C11 | 2.909 |

| | | | | | |
|-------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|
| C20-Mo1-C10 | 77.77(16) | C30-Mo2-C40 | 80.97(16) | O2-Mo2-C7 | 86.85(13) |
| C20-Mo1-O1 | 104.02(13) | C30-Mo2-O2 | 101.50(14) | N4-Mo2-N5 | 78.24(11) |
| C10-Mo1-O1 | 168.53(14) | C40-Mo2-O2 | 168.64(14) | O2-Mo2-C40 | 122.40(12) |
| C20-Mo1-N1 | 165.74(15) | C40-Mo2-N4 | 86.50(14) | C30-Mo2-C6 | 108.56(15) |
| O1-Mo1-C1 | 119.30(12) | O2-Mo2-C6 | 119.57(12) | C40-Mo2-C6 | 69.27(15) |
| O1-Mo1-N1 | 71.67(11) | N5-Mo2-O2 | 72.01(11) | Mo2-O2-H101 | 112(4) |
| N3-Mo1-C2 | 156.76(13) | N4-Mo2-C7 | 157.71(13) | Mo2-O2-C11 | 106.7(2) |
| O1-Mo1-C3 | 81.95(12) | O2-Mo2-C8 | 86.46(13) | C11-O2-H101 | 104(4) |
| O1-Mo1-N3 | 71.54(11) | O2-Mo2-N4 | 71.69(10) | C20-Mo1-C1 | 106.46(16) |
| N1-Mo1-C2 | 89.65(14) | N4-Mo2-C8 | 141.06(13) | C5-O1-Mo1 | 107.7(2) |
| C20-Mo1-N3 | 88.17(15) | C30-Mo2-N5 | 164.62(14) | C5-O1-H100 | 109(3) |
| C10-Mo1-N3 | 97.33(16) | C40-Mo2-N5 | 102.76(14) | Mo1-O1-H100 | 106(3) |
| O1-Mo1-C2 | 86.11(12) | N1-Mo1-C3 | 121.46(14) | C10-Mo1-C1 | 70.18(17) |
| N1-Mo1-N3 | 77.57(12) | O1-H100...C11 | 176.890 | O2-H101...C11 | 170.660 |

Tabla 22: Distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$) seleccionados para el compuesto **8**.

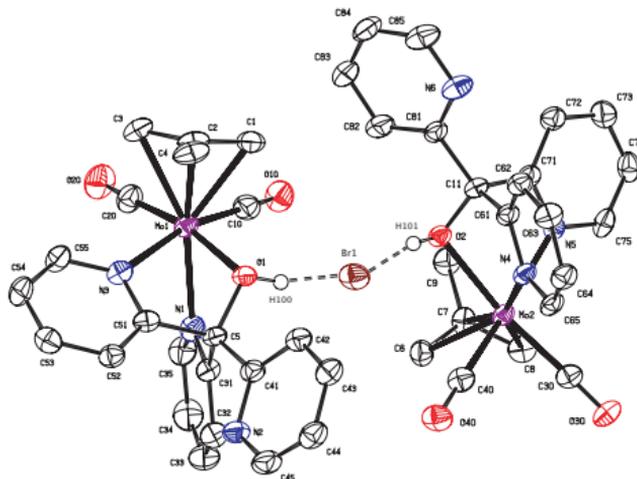


Figura 54: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del compuesto **9**. Se ha omitido el anión BAR^4 y los átomos de hidrógeno excepto los que forman enlaces de hidrógeno con el bromuro.

| | | | | | |
|----------|----------|------------|----------|------------|----------|
| C1-Mo1 | 2.301(5) | C5-O1 | 1.435(5) | N3-Mo1 | 2.269(4) |
| C2-Mo1 | 2.235(5) | C11-O2 | 1.443(4) | N4-Mo2 | 2.222(4) |
| C3-Mo | 2.330(5) | C40-Mo2 | 1.946(5) | O2-H101 | 0.91(6) |
| C10-Mo1 | 1.948(5) | C30-Mo2 | 1.945(5) | O2-Mo2 | 2.221(3) |
| C20-Mo1 | 1.955(4) | C6-Mo2 | 2.305(5) | O1-H100 | 0.90(6) |
| C7-Mo2 | 2.233(5) | N1-Mo1 | 2.230(4) | O1-Mo1 | 2.221(3) |
| C8-Mo2 | 2.337(5) | N5-Mo2 | 2.268(4) | H100...Br1 | 2.137 |
| O1...Br1 | 3.002 | H101...Br1 | 2.155 | O2...Br1 | 3.034 |

| | | | | | |
|-------------|------------|---------------|------------|---------------|--------------|
| C20-Mo1-C10 | 77.83(19) | C30-Mo2-C40 | 80.98(19) | N4-Mo2-N5 | 77.92(14) |
| C20-Mo1-O1 | 168.83(16) | C30-Mo2-O2 | 168.73(16) | O2-Mo2-C40 | 101.88(15) |
| C10-Mo1-O1 | 103.94(16) | C40-Mo2-O2 | 101.88(15) | C30-Mo2-C6 | 107.54(19) |
| C20-Mo1-N1 | 97.47(18) | C40-Mo2-N4 | 86.70(17) | C40-Mo2-C6 | 69.36(19) |
| O1-Mo1-C1 | 82.15(16) | O2-Mo2-C6 | 83.58(16) | Mo2-O2-H101 | 114(4) |
| O1-Mo1-N1 | 71.74(13) | N5-Mo2-O2 | 71.63(12) | Mo2-O2-C11 | 106.9(2) |
| N3-Mo1-C2 | 89.86(17) | N4-Mo2-C7 | 157.34(16) | C11-O2-H101 | 106(4) |
| O1-Mo1-C3 | 119.04(15) | O2-Mo2-C8 | 119.27(15) | N1-Mo1-C3 | 157.76(16) |
| O1-Mo1-N3 | 71.22(13) | O2-Mo2-N4 | 71.67(12) | C10-Mo1-C1 | 70.0(2) |
| N1-Mo1-C2 | 156.92(16) | N4-Mo2-C8 | 157.07(16) | C20-Mo1-C1 | 108.6(2) |
| C20-Mo1-N3 | 104.23(17) | C30-Mo2-N5 | 102.79(17) | C5-O1-Mo1 | 107.5(2) |
| C10-Mo1-N3 | 165.17(18) | C40-Mo2-N5 | 164.51(17) | C5-O1-H100 | 100(4) |
| O1-Mo1-C2 | 85.93(15) | O2-Mo2-C7 | 86.44(15) | Mo1-O1-H100 | 120(4) |
| N1-Mo1-N3 | 77.70(14) | O1-H100...Br1 | 161.920 | O2-H101...Br1 | 162.40(0.01) |

Tabla 23: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **9**.

El diagrama de Job (método de las variaciones continuas)⁵⁰ proporciona la estequiometría del aducto formado. Para construirlo es necesario preparar dos disoluciones con la misma cantidad de receptor (por simplicidad usaremos esta nomenclatura, si bien los complejos de los que se trata en este capítulo no se pueden considerar receptores) y anión, en la misma cantidad de disolvente deuterado (1 mL de CD_2Cl_2). Nosotros preparamos diez muestras, teniendo en la primera 0.1 mL de la disolución del receptor en 0.4 mL de CD_2Cl_2 . En la segunda muestra se disminuye la cantidad de disolución de receptor a 0.09 mL y empieza a añadirse la disolución del anión (0.01 mL), manteniendo constante el volumen global de la disolución. Se preparan así sucesivamente las muestras hasta llegar a una proporción receptor:anión de 0.01 mL frente a 0.09 mL. Se obtienen los espectros de ^1H RMN de cada una de las muestras así preparadas. En la Figura 55 se muestra el diagrama de Job obtenido para el compuesto **1** y el anión cloruro. En abscisas se representa la fracción molar de anión añadido (X_A) y en ordenadas la fracción molar del receptor (X_R) multiplicada por la diferencia entre el desplazamiento químico de la señal considerada y la señal correspondiente en el receptor libre ($\Delta\delta$). Esta representación da lugar a una curva con forma de parábola, cuyo máximo coincide con la estequiometría del aducto. En la Figura 55 se puede apreciar que, en el caso considerado, el máximo corresponde a $X_A = 0.5$, es decir a una estequiometría receptor:sustrato 1:1.

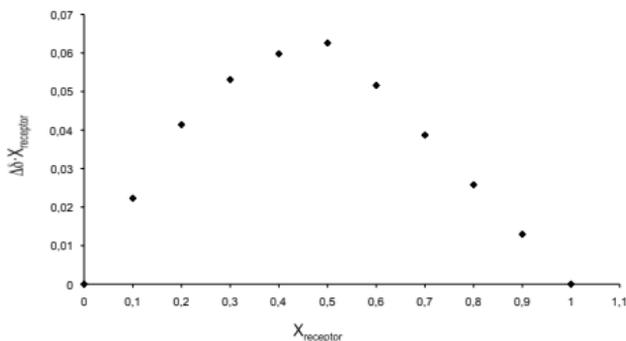


Figura 55: Diagrama de Job para la formación de un aducto supramolecular entre el complejo de **1** y el anión cloruro.

La señal para la que cabría esperar una mayor variación en su desplazamiento químico cuando se añaden sales de tetrabutilamonio sobre una disolución de **1** es la del grupo OH. Por ello, en principio, esta sería la señal que convendría emplear para estudiar la interacción entre el complejo catiónico y aniones en disolución; por ejemplo, para determinar la estequiometría o la constante de asociación, que mide la fortaleza de la interacción. Sin embargo, como se ha dicho, dicha señal desaparece tras las primeras adiciones de las sales. Por ello, el diagrama de Job mostrado en la Figura 55 se construyó empleando la señal de los grupos C-H de la posición 6 ($C-H_6$) del grupo 2-piridilo no coordinado del compuesto **1**, a pesar de que, como es lógico, la variación de su desplazamiento químico en función de la cantidad de cloruro añadida es mucho menor de lo que cabría esperar para la del grupo OH.

En la Figura 56 se muestran espectros de ^1H RMN registrados tras añadir pequeñas porciones de $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ sobre una disolución de **1** en CD_2Cl_2 . La señal correspondiente al grupo $C-H_6$ del grupo 2-piridilo no coordinado del ligando TpyOH, que en el espectro inicial se observa a 8.77 ppm, se desplaza ligeramente a campos bajos a medida que aumenta la concentración de cloruro en la muestra, lo que junto con la disposición en el espacio de dicha piridina, podría hacer pensar que existe un enlace de hidrógeno entre dicho grupo CH y el anión, además del existente entre el anión y el grupo OH. Sin embargo, estudios teóricos indican que la especie más estable es aquella en la que el anión forma un enlace de hidrógeno con el grupo OH coordinado y, en dicha especie, los grupos CH del grupo 2-piridilo no coordinado no se encuentran orientados hacia el anión. Los datos de desplazamiento químico de dicha señal frente a la cantidad de anión añadida se trataron con el programa WinEQNMR,⁵¹ y se obtuvieron las constantes de asociación con su error asociado para la formación de los aductos con estequiometría 1:1. Se obtuvieron resultados similares con las sales de los otros aniones mencionados. Los perfiles de las correspondientes “valoraciones” se muestran en las Figuras 57 (Cl^-), 58 (Br^-), 59 (I^-) y 60 (HSO_4^-).

En la misma ampliación del espectro de ^1H RMN mostrado en la Figura 56, se observa que, al ir añadiendo la sal de tetrabutilamonio, la señal inicialmente a aproximadamente 9.4 ppm experimenta un desplazamiento hacia frecuencias menores, al revés que la señal del grupo $C-H_6$ del grupo 2-piridilo no coordinado a la que nos hemos referido arriba. Dicha variación puede deberse a una rotura de enlaces de hidrógeno. Proponemos que dicha señal corresponde al grupo $C-H_6$ de los grupos 2-piridilo coordinados, y que dichos grupos se encontraban formando un

enlace de hidrógeno con el átomo de nitrógeno del grupo 2-piridilo no coordinado. De hecho, existen tales contactos en las estructuras en estado sólido de **8** y **9**. Aunque, como ya se ha dicho, dichas estructuras no se corresponden con las que proponemos que existen en disolución, cabe suponer que la disposición relativa entre los grupos 2-piridilo pueda ser similar.

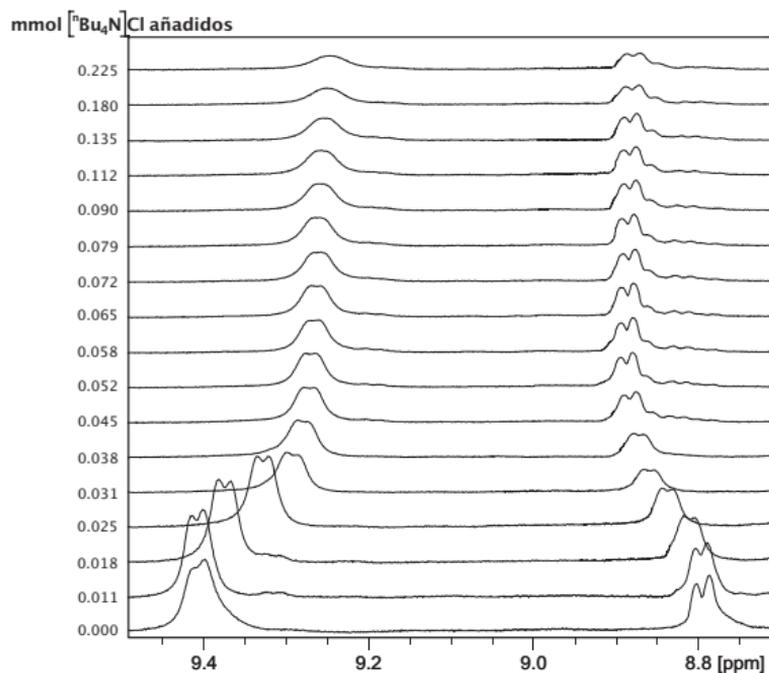


Figura 56: Sección de espectros de ¹H RMN mostrando el resultado de añadir [Bu₄N]Cl sobre una disolución de **1** en CD₂Cl₂.

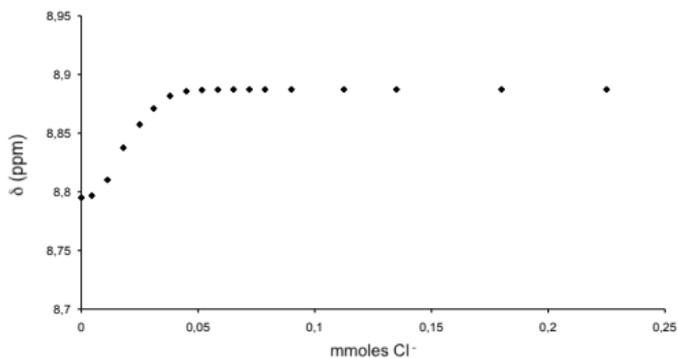


Figura 57: Variación del desplazamiento químico del grupo CH_6 del grupo 2-piridilo no coordinado de **1** al añadir $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$.

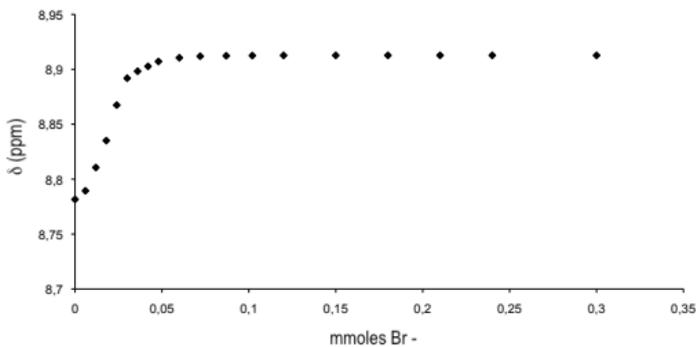


Figura 58: Variación del desplazamiento químico del grupo CH_6 del grupo 2-piridilo no coordinado de **1** al añadir $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$.

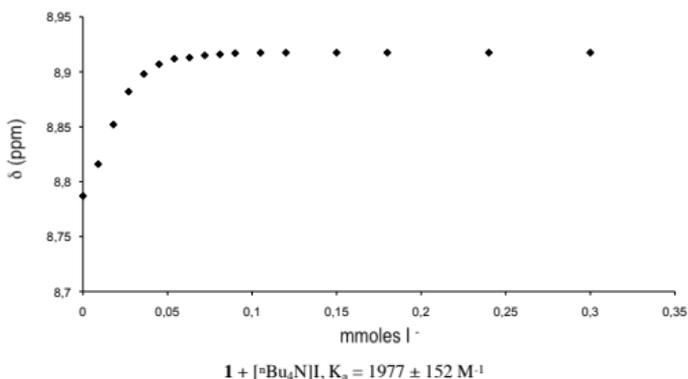


Figura 59: Variación del desplazamiento químico del grupo CH_6 del grupo 2-piridilo no coordinado de **1** al añadir $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{I}$.

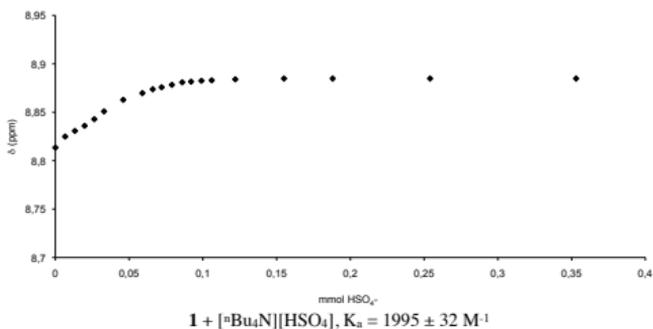


Figura 60: Variación del desplazamiento químico del grupo CH_6 del grupo 2-piridilo no coordinado de **1** al añadir $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{HSO}_4]$.

Ya se ha comentado que el comportamiento en disolución (IR, RMN) de **1** frente a todos los aniones empleados es muy similar entre sí. Sin embargo, la estructura en estado sólido del producto obtenido mediante cristalización a partir de las cantidades equimolares de **1** y $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{HSO}_4]$ (véase Figura 61), muestra la formación de un aducto con estequiometría 1:1 de composición $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyOH})(\text{CO})_2][\text{HSO}_4^-]$ (**10**). Se establece un enlace de hidrógeno entre un oxígeno del anión HSO_4^- y el grupo OH. La distancia O1-H10...O2 de 2.536 Å y el ángulo que forman, de 173.23°, son valores característicos de un enlace de hidrógeno fuerte. Además, dicha estructura muestra los típicos enlaces de hidrógeno entre aniones hidrógenosulfato (véase Figura 62).

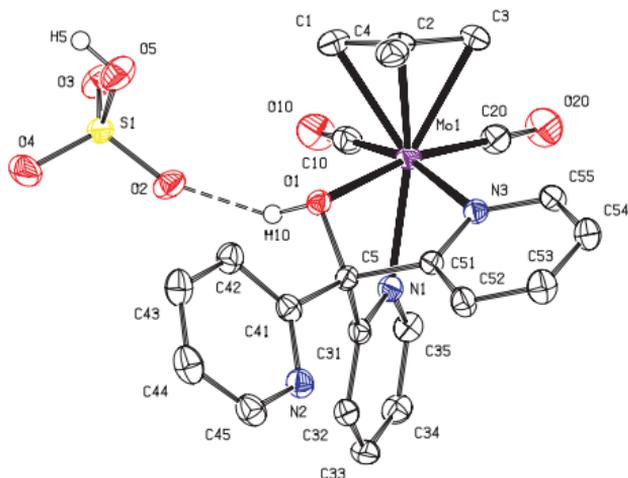


Figura 61: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del compuesto **10**. Se han omitido los átomos de hidrógeno excepto los de los grupos OH.

| | | | | | |
|---------|----------|--------|----------|----------|------------|
| C1-Mo | 2.310(3) | O1-H10 | 0.88(5) | C5-C51 | 1.541(4) |
| C2-Mo | 2.238(3) | C5-O1 | 1.435(3) | Mo-O1 | 2.2037(17) |
| C3-Mo | 2.353(3) | C5-C41 | 1.526(3) | S1-O2 | 1.463(2) |
| C10-Mo | 1.961(3) | C5-C31 | 1.535(4) | N3-Mo | 2.259(2) |
| C20-Mo | 1.962(3) | N1-Mo | 2.240(2) | H10...O2 | 1.662 |
| O1...O2 | 2.536 | | | | |

| | | | | | |
|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 78.94(12) | C2-Mo-C1 | 36.22(11) | N1-Mo-N3 | 78.41(8) |
| C20-Mo-O1 | 169.01(9) | N3-Mo-C1 | 120.55(9) | N1-Mo-C3 | 159.11(10) |
| C10-Mo-O1 | 104.40(9) | C20-Mo-C3 | 69.87(11) | C10-Mo-C1 | 72.21(12) |
| C20-Mo-N1 | 98.80(10) | C10-Mo-C3 | 107.25(11) | C20-Mo-C1 | 110.10(11) |
| C10-Mo-N1 | 86.84(10) | C10-Mo-C2 | 105.87(11) | O1-Mo-C1 | 80.85(9) |
| O1-Mo-N1 | 71.18(7) | O1-Mo-C3 | 118.09(9) | O1-C5-C51 | 106.1(2) |
| C20-Mo-C2 | 104.32(11) | N3-Mo-C3 | 86.59(9) | O1-C5-C41 | 108.9(2) |
| C1-Mo-C3 | 61.06(11) | C2-Mo-C3 | 35.68(10) | C5-O1-H10 | 104(3) |
| O1-Mo-N3 | 72.43(7) | N3-Mo-C2 | 88.45(9) | Mo-O1-H10 | 113(3) |
| N1-Mo-C2 | 155.30(9) | C51-C5-C31 | 105.35(19) | C5-O1-Mo | 107.48(14) |
| C20-Mo-N3 | 101.62(10) | N1-Mo-C1 | 139.55(10) | O1-Mo-C2 | 85.00(9) |
| C10-Mo-N3 | 165.17(10) | O1-C5-C31 | 106.31(19) | C41-C5-C31 | 118.0(3) |
| O1-H10...O2 | 173.230 | | | | |

Tabla 24: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **10**.

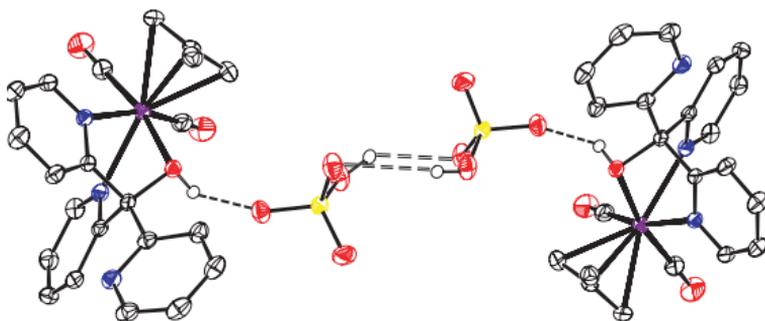


Figura 62: ORTEP de los contactos entre aniones hidrógenosulfato en **10**.

Cuando se añaden las sales de tetrabutilamonio de los mismos aniones empleados frente a **1** a disoluciones del compuesto **4**·[H₂O] en diclorometano, los espectros IR experimentan, como en el caso de **1**, descensos muy leves en los valores de ν_{CO} . Así las bandas ν_{CO} pasan de 1955 y 1867 cm^{-1} en **4**·[H₂O] a 1953 y 1860 cm^{-1} al añadir la cantidad equimolar de cloruro, y a 1954 y 1861 cm^{-1} al añadir la cantidad equimolar de bromuro. Como en el caso de **1**, estos valores ya no cambian al añadir excesos de hasta diez equivalentes de las sales.

En contraste con el comportamiento del compuesto **1**, cuando se van añadiendo cantidades crecientes de las sales de tetrabutilamonio sobre disoluciones de **4**·[H₂O] en diclorometano deuterado, la señal del grupo OH no desaparece. Dicha señal se va desplazando a campos bajos como consecuencia de la adición de dichas sales, lo que indica la formación de enlaces de hidrógeno entre el grupo OH y los aniones. En la Figura 63 se muestra espectros de ¹H RMN registrados tras añadir pequeñas porciones de [nBu₄N]Cl y [nBu₄N]Br sobre disoluciones de **4**·[H₂O] en CD₂Cl₂. La señal correspondiente al grupo OH del ligando BpyPhOH, que en los espectros iniciales aparece solapada con las señales aromáticas de dicho ligando, se desplaza continuamente a campos bajos a medida que aumenta la concentración de halogenuro en la muestra. Es por ello que ahora empleamos la variación del desplazamiento químico del grupo OH frente a la cantidad de anión añadida para calcular las constantes de asociación mediante el programa WinEQNMR,⁵¹ para la formación de los aductos con estequiometría 1:1. Dichas

constantes con su error asociado incluyendo los perfiles de estas “valoraciones”, se muestran en las Figuras 64 (Cl⁻), 65 (Br⁻), 66 (I⁻) y 67 (HSO₄⁻).

En la Figura 68 se muestra el diagrama de Job obtenido para el compuesto, con estequiometría 1:1, formado entre **4·[H₂O]** y el anión cloruro. Para la construcción de este diagrama se ha empleado también la señal del grupo OH, no solo porque es esta señal la que experimenta una mayor variación como consecuencia de la adición de cantidades crecientes del anión, sino también porque en este caso no se produce prácticamente variación en el desplazamiento de las otras señales del complejo al añadir las sales de tetrabutilamonio.

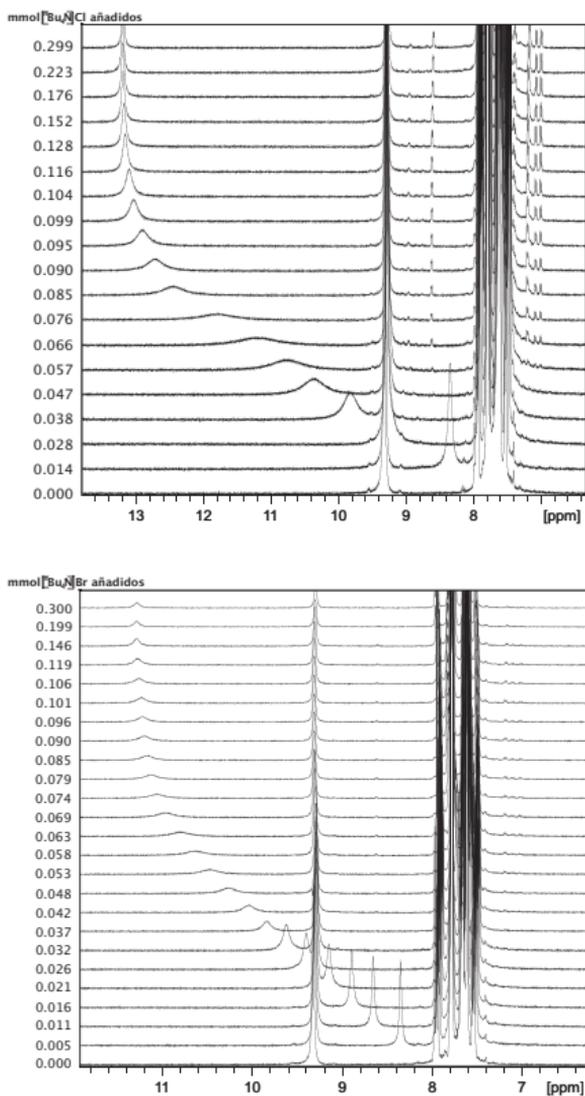


Figura 63: Espectros de ^1H RMN mostrando el resultado de añadir $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ y $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ sobre disoluciones de $4\text{-[H}_2\text{O]}$ en CD_2Cl_2 .

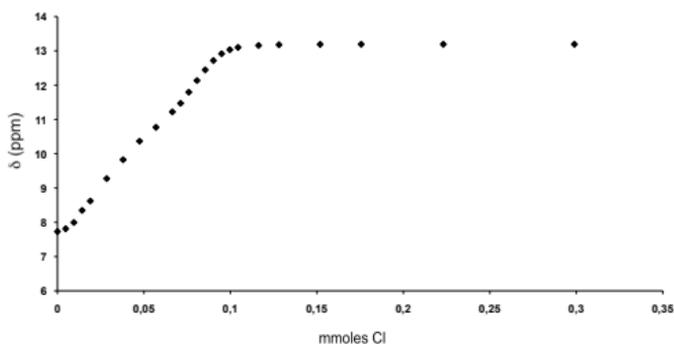


Figura 64: Variación del desplazamiento químico del grupo OH de 4[H₂O] al añadir [tBu₄N]Cl.

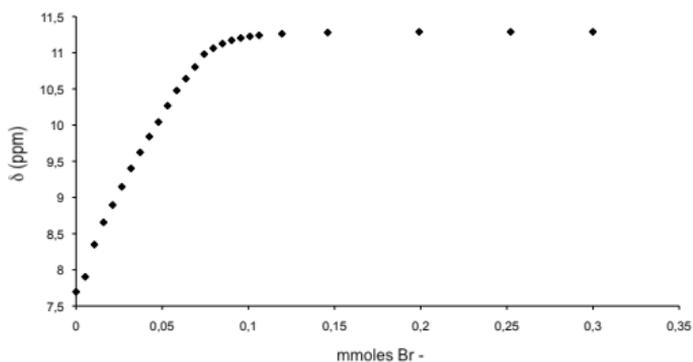


Figura 65: Variación del desplazamiento químico del grupo OH de 4[H₂O] al añadir [tBu₄N]Br.

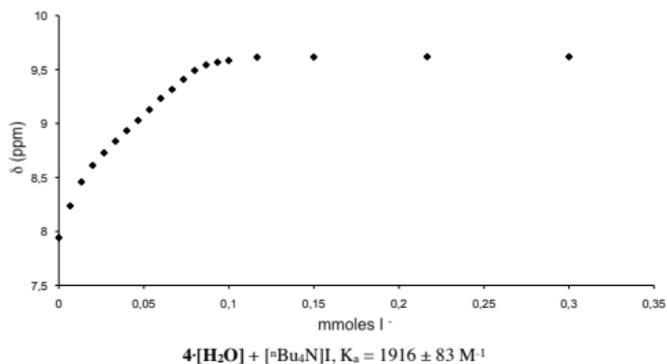


Figura 66: Variación del desplazamiento químico del grupo OH de **4-[H₂O]** al añadir [^tBu₄N]I.

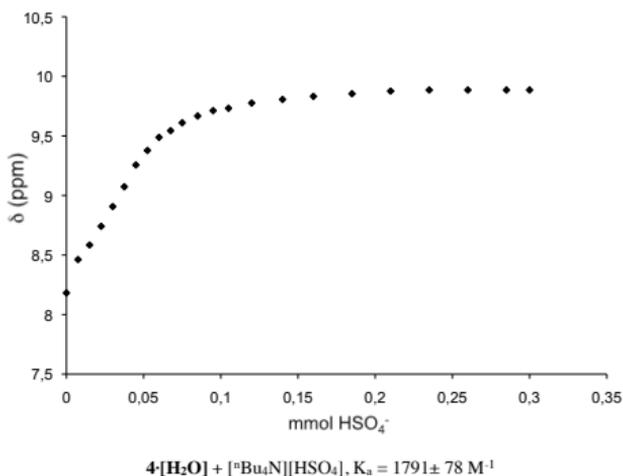


Figura 67: Variación del desplazamiento químico del grupo OH de **4-[H₂O]** al añadir [^tBu₄N][HSO₄].

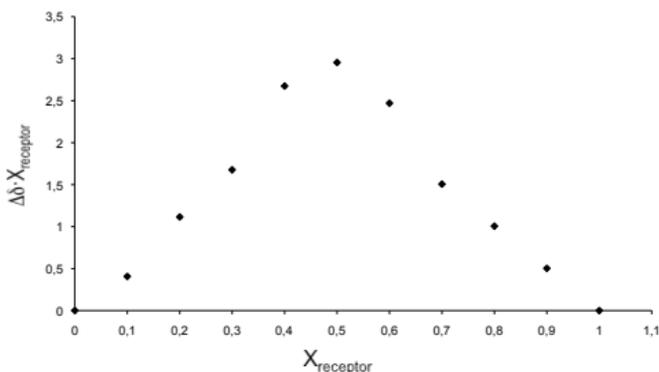


Figura 68: Diagrama de Job para la formación de un aducto supramolecular entre el complejo de $4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ y el anión cloruro.

El hecho de que las constantes calculadas sean altas, en concordancia con la forma de las curvas, puede atribuirse a la fortaleza del único enlace de hidrógeno y al hecho de que, cuando el anión participa en el mismo, su distancia al átomo de molibdeno es muy corta, con lo que la atracción electrostática anión-complejo de molibdeno será grande, en contraste con la mayoría de los receptores basados en complejos metálicos, en los que los grupos dadores de enlace de hidrógeno se encuentran en la periferia de los ligandos y relativamente alejados del metal. Los valores similares encontrados entre las constantes de asociación de cada compuesto de molibdeno y los diferentes aniones ensayados (sin preferencia hacia ninguno de los aniones) indican que se trata de compuestos sin estructuras rígidas, prácticamente no preorganizados.

A diferencia de lo que se había encontrado con **1**, la cristalización a partir de las mezclas equimolares de $4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ y sales de tetrabutilamonio dio lugar a la formación de especies con estequiometría 1:1 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhOH})(\text{CO})_2][\text{X}]$ (X: Cl⁻ y Br⁻), con eliminación de $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BAR}'_4]$. Los nuevos compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhOH})(\text{CO})_2][\text{Cl}]$ (**11**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhOH})(\text{CO})_2][\text{Br}]$ (**12**) así obtenidos se caracterizaron mediante IR y RMN en disolución, y mediante difracción de rayos X en estado sólido. Sus estructuras en estado sólido se muestran en las Figuras 69 y 71, en las Tablas 25 y 26 se dan sus distancias y ángulos principales.

En las estructuras de **11** y **12** se observa un enlace de hidrógeno entre el haluro y el grupo OH, siendo las distancias O...Cl de 2.849(8) Å y O...Br 3.066(3) Å y los ángulos O-H...Cl de 163.46(14)° y O-H...Br 168.59(15)°. Hemos comprobado que no hay interacciones significativas entre el cloruro y ningún otro grupo de complejos catiónicos vecinos, siendo los contactos más próximos con dicho anión cloruro los formados con moléculas de diclorometano, presente como disolvente de cristalización. Una representación gráfica de la red tridimensional del compuesto **11**, incluyendo dichas moléculas de CH₂Cl₂, puede verse en la Figura 70.

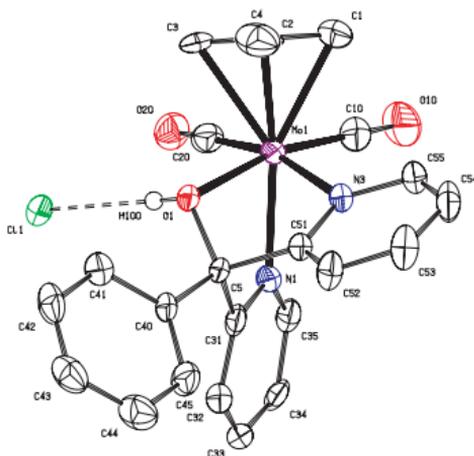


Figura 69: ORTEP del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalo})(\text{BpyPhOH})(\text{CO})_2]\cdot\text{ClI}$ (**II**).

| | | | | | |
|--------|----------|------------|----------|----------|----------|
| C1-Mo | 2.315(7) | C5-O1 | 1.435(7) | Mo-O1 | 2.225(4) |
| C2-Mo | 2.221(6) | C5-C40 | 1.518(8) | N3-Mo | 2.243(5) |
| C3-Mo | 2.346(2) | C5-C31 | 1.550(8) | N1-Mo | 2.204(5) |
| C10-Mo | 1.951(8) | C5-C51 | 1.550(8) | O1-H100 | 0.86(3) |
| C20-Mo | 1.971(7) | H100...Cl1 | 2.019 | O1...Cl1 | 2.849(8) |

| | | | | | |
|---------------|------------|------------|----------|------------|-----------|
| C20-Mo-C10 | 80.5(3) | C2-Mo-C1 | 36.1(3) | N1-Mo-N3 | 76.95(18) |
| C20-Mo-O1 | 102.4(2) | N3-Mo-C1 | 87.5(2) | N1-Mo-C3 | 143.2(2) |
| C10-Mo-O1 | 167.9(2) | C20-Mo-C3 | 69.5(3) | C10-Mo-C1 | 69.0(3) |
| C20-Mo-N1 | 89.5(2) | C10-Mo-C3 | 109.9(3) | C20-Mo-C1 | 106.0(3) |
| C10-Mo-N1 | 95.2(3) | C10-Mo-C2 | 103.7(3) | Mo-O1-H100 | 97(7) |
| O1-Mo-N1 | 73.24(16) | O1-Mo-C3 | 82.0(2) | O1-C5-C51 | 103.3(4) |
| C20-Mo-C2 | 103.3(3) | N3-Mo-C3 | 120.7(2) | O1-C5-C40 | 111.7(4) |
| C1-Mo-C3 | 61.8(3) | C2-Mo-C3 | 36.3(3) | O1-Mo-C2 | 87.1(2) |
| O1-Mo-N3 | 71.77(16) | N3-Mo-C2 | 89.1(2) | C5-O1-Mo | 106.8(3) |
| N1-Mo-C2 | 158.6(2) | C51-C5-C31 | 107.0(4) | C5-O1-H100 | 116(7) |
| C20-Mo-N3 | 166.2(2) | N1-Mo-C1 | 155.0(2) | O1-Mo-C1 | 120.5(2) |
| C10-Mo-N3 | 102.6(3) | O1-C5-C31 | 106.2(5) | C40-C5-C31 | 115.3(5) |
| O1-H100...Cl1 | 163.46(14) | | | | |

Tabla 25: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **II**.

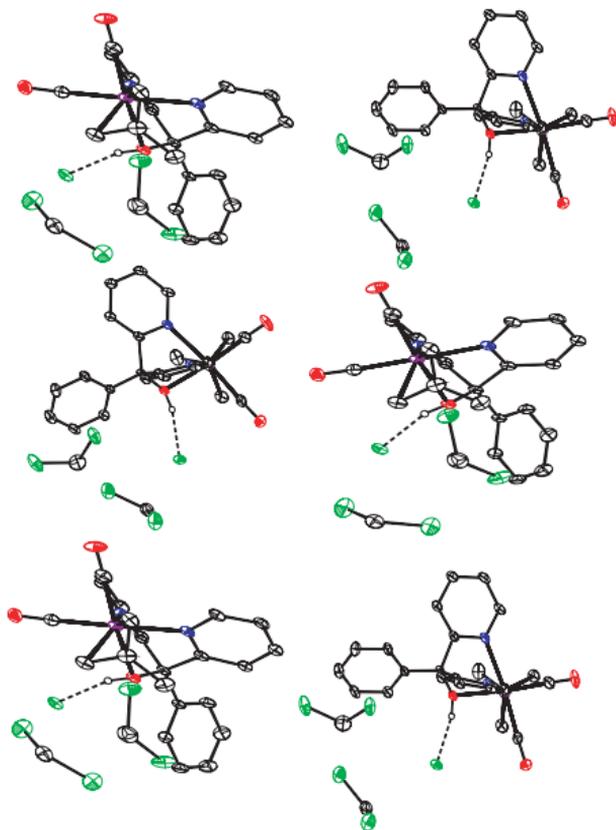


Figura 70: ORTEP de la red tridimensional del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhOH})(\text{CO})_2][\text{Cl}]$ (**11**) en la que se muestran los únicos enlaces de hidrógeno existentes.

La estructura de **12** es similar a la de **11**, si bien ahora no hay moléculas de CH_2Cl_2 . El anión bromuro no forma más enlaces de hidrógeno que el mostrado en la Figura 71 mediante línea discontinua con el grupo OH del complejo catiónico de $4\cdot[\text{H}_2\text{O}]$.

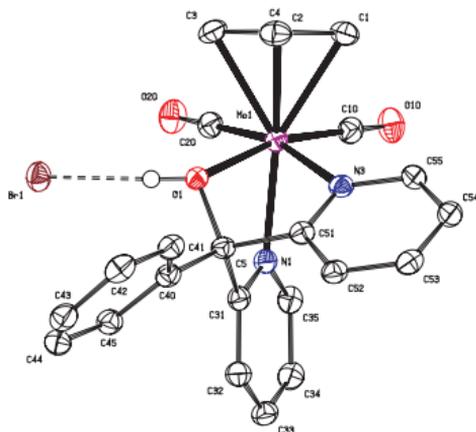


Figura 71: ORTEP del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhOH})(\text{CO})]\cdot[\text{Br}]$ (**12**).

| | | | | | |
|--------|----------|-------------------|----------|-----------------|------------|
| C1-Mo | 2.327(3) | C5-O1 | 1.442(3) | Mo-O1 | 2.1970(17) |
| C2-Mo | 2.234(2) | C5-C40 | 1.524(3) | N3-Mo | 2.266(2) |
| C3-Mo | 2.308(3) | C5-C31 | 1.537(3) | N1-Mo | 2.229(2) |
| C10-Mo | 1.961(3) | C5-C51 | 1.533(3) | O1-H100 | 0.83(4) |
| C20-Mo | 1.958(3) | H100 \cdots Br1 | 2.243 | O1 \cdots Br1 | 3.066(3) |

| | | | | | |
|----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 80.37(10) | C2-Mo-C1 | 35.99(10) | O1-Mo-C1 | 121.33(8) |
| C20-Mo-O1 | 100.92(9) | N3-Mo-C1 | 86.39(9) | N1-Mo-N3 | 76.48(7) |
| C10-Mo-O1 | 166.93(9) | C20-Mo-C3 | 69.93(10) | N1-Mo-C3 | 145.14(9) |
| C20-Mo-N1 | 90.11(9) | C10-Mo-C3 | 109.54(10) | C10-Mo-C1 | 69.86(10) |
| C10-Mo-N1 | 94.12(9) | C10-Mo-C2 | 104.32(10) | C20-Mo-C1 | 107.54(10) |
| O1-Mo-N1 | 72.92(7) | O1-Mo-C3 | 82.89(8) | Mo-O1-H100 | 119(2) |
| C20-Mo-C2 | 104.10(10) | N3-Mo-C3 | 109.50(9) | C40-C5-C31 | 117.0(2) |
| C1-Mo-C3 | 61.71(10) | C2-Mo-C3 | 36.33(10) | O1-C5-C51 | 105.37(18) |
| O1-Mo-N3 | 71.65(7) | N3-Mo-C2 | 87.74(9) | O1-C5-C40 | 108.44(19) |
| N1-Mo-C2 | 158.25(9) | C51-C5-C31 | 107.0(9) | O1-Mo-C2 | 88.07(8) |
| C20-Mo-N3 | 166.02(9) | N1-Mo-C1 | 153.07(9) | C5-O1-Mo | 107.72(13) |
| C10-Mo-N3 | 104.18(9) | O1-C5-C31 | 108.47(19) | C5-O1-H100 | 113(2) |
| O1-H100 \cdots Br1 | 168.59(15) | | | | |

Tabla 26: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **12**.

B.2 Compuestos de molibdeno y de renio con ligandos tridentados con grupos C-H como dadores de enlaces de hidrógeno.

En el diseño de receptores sintéticos, los enlaces de hidrógeno constituyen las más útiles de entre las llamadas interacciones no covalentes, como consecuencia de su fortaleza y de su carácter direccional.^{19,20} Por ello, la mayor parte de los receptores de aniones emplean una combinación de varios enlaces de hidrógeno para unirse al sustrato aniónico. En la mayor parte de los casos se trata de enlaces de hidrógeno para cuya formación se emplean grupos NH del receptor, pero ya se conocen un buen número de casos en los que se emplean grupos CH.²¹ La mayoría son enlaces de hidrógeno formados por grupos CH que actúan en cooperación con los formados entre grupos NH y el mismo sustrato aniónico. Los enlaces de hidrógeno en los que los grupos dadores son grupos CH son, en general, más débiles que los formados por los grupos NH, a veces se siguen denominando enlaces de hidrógeno no convencionales o (cuando aparecen dentro de una estructura en estado sólido) contactos, y durante largo tiempo su propia existencia fue objeto de controversia.⁵² Sin embargo, se conocen ya varios ejemplos de receptores de aniones en los que los grupos CH son los únicos dadores de enlaces de hidrógeno. En la mayoría de los casos se trata de grupos CH que forman parte de anillos aromáticos, ya que éstos son, en general, mejores dadores de enlaces de hidrógeno, pero se conocen unos pocos receptores de aniones que emplean únicamente grupos CH alifáticos como dadores de enlaces de hidrógeno.²¹

La incorporación de fragmentos metálicos como parte de la estructura de receptores de aniones puede desempeñar varias funciones, y la síntesis de este tipo de receptores es un área que experimenta una gran actividad desde hace unos años.⁵³ En 2008, Bedford, Tucker y colaboradores publicaron un artículo en el que se describe el primer receptor de aniones basado en un complejo metálico que emplea únicamente grupos CH alifáticos como dadores de enlaces de hidrógeno.²² Se trata de un complejo pentacoordinado de Pd(II) con un ligando 1,4,7-tritriacilonano ($[9]anoS_3$), cuyos grupos CH son los que actúan como dadores de enlaces de hidrógeno (véase Figura 72). Su principal limitación como receptor de aniones es su falta de estabilidad, puesto que el cloruro, el más nucleófilo de los aniones ensayados, y, en menor medida, el bromuro, desplazan en disolución de diclorometano al ligando tritriacilonano. Puesto que este ligando ocupa tres posiciones de coordinación en una disposición mutuamente *fac* cuando se coordina

como tridentado, nos pareció que un fragmento metálico con tres vacantes de coordinación en disposición *fac* sería el más adecuado para formar un complejo estable.

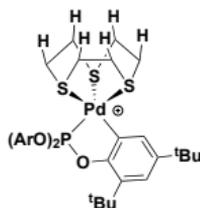
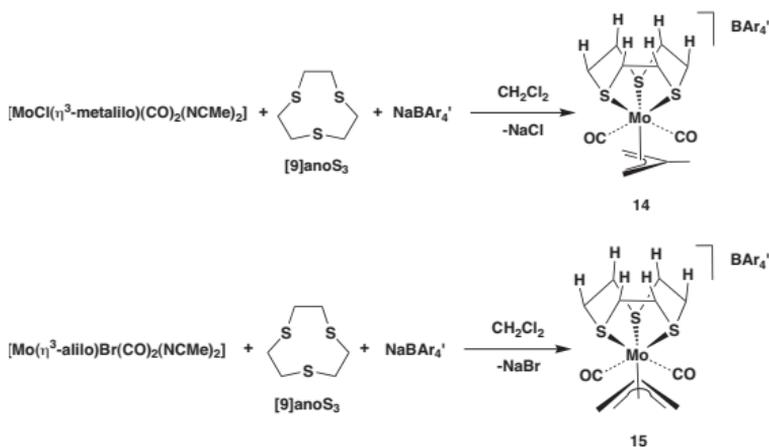


Figura 72: Estructura del complejo de Pd (II) empleado como receptor de aniones por Bedford, Tucker y colaboradores.²²

B.2.1 Síntesis, caracterización y estructura en estado sólido de los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})([9]\text{anoS}_3)(CO)_2][\text{BAR}'_4]$ (**14**) y $[Mo(\eta^3\text{-alilo})([9]\text{anoS}_3)(CO)_2][\text{BAR}'_4]$ (**15**).

Elegimos fragmentos $\{Mo(\eta^3\text{-alilo})(CO)_2\}$ porque forman complejos relativamente estables con una geometría pseudooctaédrica *fac*- $[Mo(\eta^3\text{-alilo})(CO)_2L_3]$ tanto con ligandos monodentados como con tridentados, y porque nuestro grupo había demostrado que se pueden preparar compuestos del tipo $[Mo(\eta^3\text{-alilo})(CO)_2L_3][\text{BAR}'_4]$ fácilmente y en buen rendimiento, incluyendo con el ligando tridentado 1,3,5-ciclohexanotriamina.⁵⁴ En esta sección discutiremos tanto los compuestos con el ligando $\eta^3\text{-alilo}$ como sus análogos con $\eta^3\text{-metalilo}$, debido a que existen diferencias importantes entre ambos. El tetraarilborato BAR'_4 (Ar' : 3,5-bis(trifluorometil)fenilo) se elige por varios motivos: mayor estabilidad, mayor solubilidad en disolventes orgánicos de polaridad moderada y menor capacidad de competir con el sustrato aniónico por interactuar con el anión externo.^{37, 38}

Se llevaron a cabo las reacciones del ligando $[9]\text{anoS}_3$, la sal NaBAR'_4 y precursores lábiles adecuados, los complejos $[MoCl(\eta^3\text{-metalilo})(CO)_2(\text{NCMe})_2]$ y $[MoBr(\eta^3\text{-alilo})(CO)_2(\text{NCMe})_2]$, como se muestra en el Esquema 15.



Esquema 15

Como productos de estas reacciones se obtuvieron los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})([\text{9]anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**14**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})([\text{9]anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**15**), que se aislaron en forma de sólidos cristalinos y se caracterizaron mediante IR, RMN y difracción de rayos X (véanse Figuras 73 y 74).

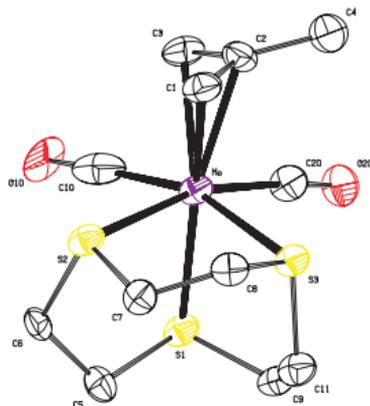


Figura 73: ORTEP (50% de probabilidad) de la estructura del catión presente en **14**. Se han omitido los átomos de hidrógeno para mayor claridad.

| | | | | | |
|-------|----------|--------|------------|-------|------------|
| C1-Mo | 2.330(7) | C10-Mo | 2.028(11) | C9-S1 | 1.811(7) |
| C2-Mo | 2.325(6) | C11-S3 | 1.840(7) | C1-C2 | 1.407(9) |
| C3-Mo | 2.362(6) | C20-Mo | 2.006(7) | C8-S3 | 1.819(6) |
| C5-S1 | 1.831(6) | S1-Mo | 2.4584(15) | C2-C3 | 1.434(10) |
| C6-S2 | 1.818(6) | S2-Mo | 2.5309(15) | S3-Mo | 2.5308(16) |
| C7-S2 | 1.833(7) | | | | |

| | | | | | |
|------------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| C20-Mo-C10 | 98.1(3) | C2-Mo-C1 | 35.2(2) | S3-Mo-S2 | 81.73(5) |
| C20-Mo-S1 | 83.2(2) | C1-Mo-S1 | 156.84(17) | S1-Mo-S2 | 82.41(5) |
| C10-Mo-S1 | 82.2(2) | C20-Mo-C3 | 79.7(3) | S2-Mo-C3 | 115.41(19) |
| C2-Mo-S1 | 164.73(17) | C10-Mo-C3 | 66.3(3) | C10-Mo-C1 | 110.1(3) |
| C20-Mo-S3 | 90.7(2) | C10-Mo-C2 | 101.1(3) | C20-Mo-C1 | 113.2(3) |
| C3-Mo-S3 | 131.72(19) | S1-Mo-C3 | 141.28(17) | S3-Mo-S1 | 82.63(5) |
| C20-Mo-S2 | 164.4(2) | C20-Mo-C2 | 81.6(3) | C5-S1-Mo | 108.8(2) |
| C10-Mo-S3 | 161.4(2) | C2-Mo-C3 | 35.6(2) | C6-S2-Mo | 101.8(2) |
| C1-Mo-S3 | 80.95(18) | S3-Mo-C2 | 96.37(18) | C8-S3-C11 | 100.3(3) |
| C2-Mo-S2 | 112.60(17) | C7-S2-Mo | 107.6(2) | C11-S3-Mo | 106.4(2) |
| C1-Mo-S2 | 79.16(17) | C9-S1-Mo | 103.3(2) | C6-S2-C7 | 101.2(3) |
| C10-Mo-S2 | 85.7(2) | C9-S1-C5 | 102.5(3) | C8-S3-Mo | 104.1(2) |

Tabla 28: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **14**.

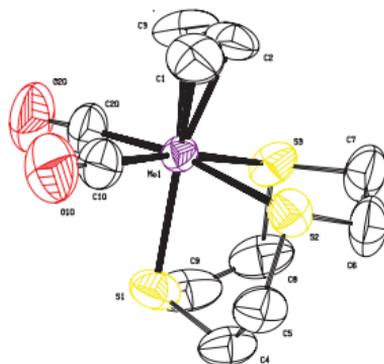


Figura 74: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión presente en **15**. Se han omitido los átomos de hidrógeno para mayor claridad.

| | | | | | |
|-------|-----------|--------|------------|-------|------------|
| C1-Mo | 2.319(6) | C10-Mo | 1.993(6) | S3-Mo | 2.5350(13) |
| C2-Mo | 2.243(6) | C7-S3 | 1.816(7) | C9-S1 | 1.857(8) |
| C3-Mo | 2.335(6) | C20-Mo | 1.971(7) | C2-C3 | 1.385(11) |
| C4-S1 | 1.814(6) | S1-Mo | 2.5120(14) | C6-S2 | 1.849(8) |
| C5-S2 | 1.815(6) | S2-Mo | 2.5433(16) | C8-S3 | 1.794(7) |
| C1-C2 | 1.367(10) | | | | |

| | | | | | |
|------------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| C20-Mo-C10 | 79.6(3) | C2-Mo-C1 | 34.8(3) | S3-Mo-S2 | 81.44(5) |
| C20-Mo-S1 | 87.6(2) | C1-Mo-S1 | 150.8(2) | S1-Mo-S2 | 81.37(5) |
| C10-Mo-S1 | 87.5(2) | C20-Mo-C3 | 70.4(3) | S2-Mo-C3 | 120.3(2) |
| C2-Mo-S1 | 165.6(2) | C10-Mo-C3 | 109.5(3) | C10-Mo-C1 | 70.6(3) |
| C20-Mo-S3 | 98.6(2) | C10-Mo-C2 | 103.8(3) | C20-Mo-C1 | 106.4(3) |
| C3-Mo-S3 | 78.7(2) | S1-Mo-C3 | 148.4(2) | S3-Mo-S1 | 82.64(5) |
| C20-Mo-S2 | 168.9(2) | C20-Mo-C2 | 103.0(3) | C1-Mo-C3 | 60.3(3) |
| C10-Mo-S3 | 170.0(2) | C2-Mo-C3 | 35.1(3) | C4-S1-Mo | 108.2(2) |
| C1-Mo-S3 | 119.1(2) | S3-Mo-C2 | 86.19(18) | C5-S2-Mo | 103.0(2) |
| C2-Mo-S2 | 88.1(2) | C6-S2-Mo | 106.9(2) | C8-S3-C7 | 101.2(4) |
| C1-Mo-S2 | 83.0(2) | C9-S1-Mo | 100.0(2) | C8-S3-Mo | 106.5(3) |
| C10-Mo-S2 | 98.5(2) | C9-S1-C4 | 102.4(4) | C5-S2-C6 | 100.1(4) |
| C7-S3-Mo | 104.0(2) | | | | |

Tabla 29: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **15**.

En los espectros IR, las dos bandas ν_{CO} (1982, 1908 cm^{-1} para **14** y 1980, 1910 cm^{-1} para **15**), ambas intensas y anchas, características de un fragmento *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_2$, aparecen a unos valores de números de onda claramente más altos que los encontrados para compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})\text{N}_3(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (N_3 : ligando *fac*-tridentado N-dador), tales como los de $\text{N}_3 = 1,3,5$ -ciclohexanotriamina (CHTA) $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CHTA})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (1954, 1864 cm^{-1}),⁵⁴ o los de $\text{N}_3 = \text{tris}$ -(2-piridil)amina $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyN})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$, 1957 y 1872 cm^{-1} , y $\text{N}_3 = \text{tris}$ -(2-piridil)metano $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyCH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$, 1955 y 1867 cm^{-1} (compuestos **30** y **31** respectivamente en esta memoria, véase más adelante). Lo que indica que el ligando tioéter cíclico es menos dador que los ligandos N-dadores. De hecho, $[\eta^3\text{anoS}_3]$ se considera un ligando con un considerable carácter π -aceptor.⁵⁵

Los compuestos **14** y **15** sólo difieren en la naturaleza exacta del grupo alilo coordinado como η^3 : en **14** se trata de un grupo metalilo; es decir, con un sustituyente CH_3 sobre el átomo del carbono central, mientras que **15** posee un ligando alilo no sustituido. Normalmente, los complejos con estos dos tipos de ligandos difieren sólo en características tales como solubilidad y estabilidad térmica (los complejos con ligandos metalilo tienden a ser más solubles y más estables). Sin embargo, entre **14** y **15** existen otras diferencias; aunque las frecuencias a las que aparecen las bandas son casi iguales para los dos compuestos, en el compuesto **15**, la más intensa es la que aparece a mayor número de onda, como sucede en la gran mayoría de los complejos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2\text{L}_3]$, mientras que **14** es un raro ejemplo de un complejo de este tipo en el que la banda más intensa es la de menor frecuencia, tal y como se puede observar en la Figura 75.

La relación de intensidades de las dos bandas ν_{CO} de complejos dicarbonílicos tiene una dependencia teórica sencilla con el ángulo que forman los ligandos carbonilo y el metal (OC-M-CO), de modo que cuando este ángulo es agudo, la banda a mayor frecuencia es la más intensa, mientras que si el ángulo es obtuso, la banda a menor frecuencia es la más intensa.⁵⁶ En las estructuras en estado sólido, los ángulos OC-Mo-CO son $98.1(3)^\circ$ para **14** y $79.6(3)^\circ$ para **15**, lo que concuerda con los espectros en disolución.

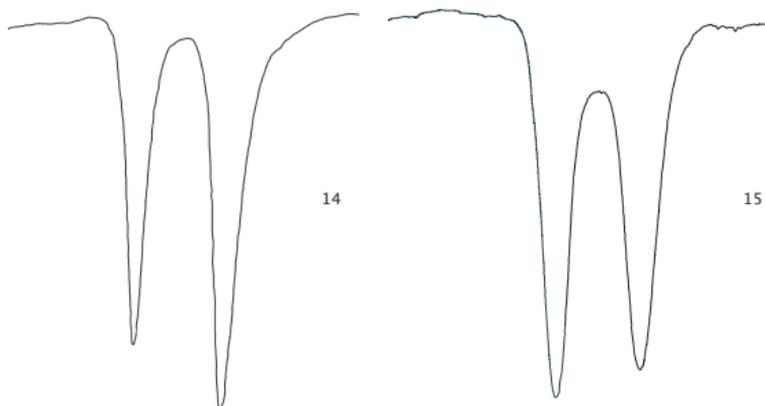


Figura 75: Espectros IR ν_{CO} (cm^{-1}) en CH_2Cl_2 de **14** y **15**.

En la mayoría de los complejos pseudo-octaédricos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2\text{L}_3]$, la cara abierta del alilo se dirige hacia la bisectriz del ángulo que forma el metal y los carbonilos, y mediante estudios teóricos se ha determinado que ésta es la orientación que permite un mejor solapamiento orbital.⁵⁷ En los raros casos en los que el grupo alilo se desvía de dicha orientación, se encuentra que el ángulo OC-M-CO se abre, alcanzando valores superiores a 90° . La relación entre la orientación del grupo alilo y el ángulo OC-M-CO en complejos pseudo-octaédricos con el fragmento $\{\text{W}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2\}$ ha sido estudiada teóricamente por Templeton, Pregosin y colaboradores.²⁸ Las estructuras en estado sólido de **14** y **15** ponen de manifiesto que ésta es también la situación en nuestro caso, puesto que en **15**, con un ángulo OC-M-CO de $79.6(3)^\circ$, la cara abierta del alilo se dirige prácticamente hacia la bisectriz de dicho ángulo, mientras que en **14**, con un ángulo de $98.1(3)^\circ$, el alilo se encuentra severamente desviado respecto de dicha orientación, como puede verse en la Figura 76. A la vista de dichas estructuras en estado sólido, proponemos que la causa de la inusual geometría del complejo catiónico **14** es el impedimento estérico que existiría entre el grupo metilo del ligando η^3 -metalilo y los grupos CH del ligando tritriacilononano si el metalilo se encontrara en una situación “normal”, no rotada. Se han atribuido a factores estéricos las conformaciones encontradas en complejos pseudo-octaédricos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2\text{L}_3]$ con ligandos alilos sustituidos.⁵⁸

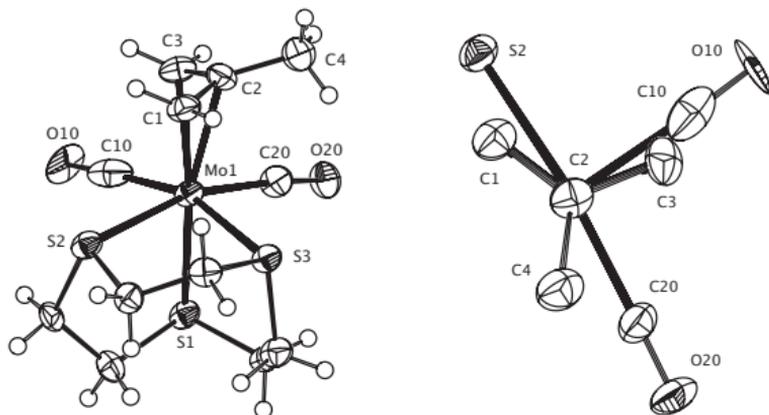


Figura 76: Orientación del ligando η^3 -metalilo en la estructura del complejo catiónico de **14**.

En los espectros ^1H RMN a temperatura ambiente de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})([\text{9}]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAR}'_4]$ (**14**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})([\text{9}]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAR}'_4]$ (**15**), los seis hidrógenos “*exo*” (H_{exo}) dan lugar a un único multiplete, y lo mismo sucede con los seis hidrógenos “*endo*” (H_{endo}), véase Figura 77.

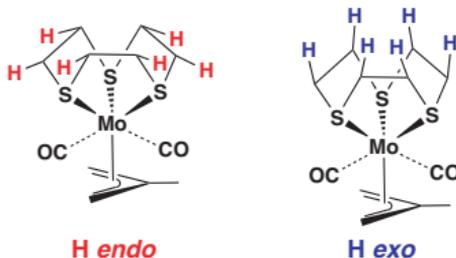


Figura 77

Como los complejos catiónicos de **14** y **15** no poseen un eje de simetría C_3 , ello indica que, en disolución a temperatura ambiente, se produce un proceso dinámico que hace equivalentes a los seis grupos metileno. Se han descrito procesos del tipo “*trigonal twist*” para explicar comportamientos dinámicos

similares en complejos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2\text{L}_3]$.⁴⁶ Al bajar la temperatura suficientemente (véase Figura 78), cada uno de dichos dos multipletes se desdobra en dos señales con una relación de intensidades 2:4, lo que indica la presencia de una estructura instantánea con simetría C_s , como la estructura encontrada en la estructura en estado sólido de **15**. Como la estructura en estado sólido de **14** no presenta este plano de simetría, parece que lo más razonable es suponer que la estructura instantánea en disolución tampoco lo posee (recordemos que el espectro IR en disolución concuerda con una estructura con un alilo “girado” como el encontrado en estado sólido), y, por ello, además del proceso, probablemente *trigonal twist*, que le confiere al complejo catiónico de **14** un aparente eje C_3 , debe existir otro proceso dinámico, operativo incluso a la temperatura baja a la que el anterior se ha frenado, que le hace aparecer en el espectro ^1H RMN como si poseyera un plano de simetría. La hipótesis más sencilla es suponer una rotación del alilo como la mostrada en la Figura 79, que equilibraría la estructura mostrada en dicha figura con su enantiómero, en el que el grupo alilo estaría girado 180° .

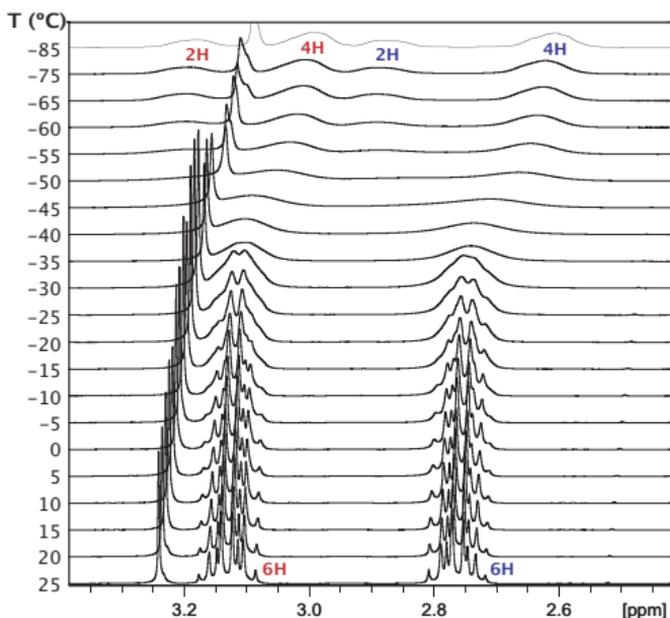


Figura 78: Espectros de ^1H RMN del compuesto **14** a diferentes temperaturas en CD_2Cl_2 .

Tal proceso, con las estructuras límite representadas en la Figura 79 como mínimos energéticos, daría lugar al espectro de ^1H RMN con un aparente plano de simetría, correspondiente al promedio de dichas dos estructuras, a temperaturas a las que es rápido en la escala de tiempo de RMN.

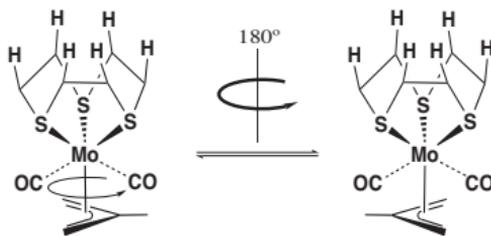


Figura 79: Rotación del ligando η^3 -metalilo propuesta para explicar el aparente plano de simetría de los espectros de ^1H RMN del compuesto **14**.

A diferencia de la RMN, la espectroscopia IR es una técnica rápida, por lo cual se “verían” las estructuras instantáneas correspondientes a los mencionados mínimos de energía. Sin embargo, como dichos mínimos son enantiómeros, cuyas propiedades no relacionadas con la interacción con especies quirales son idénticas, el espectro IR aparece como el de una especie única.

B.2.2 Comportamiento de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})([9]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAR}'_4]$ (**14**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})([9]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAR}'_4]$ (**15**) frente a aniones.

El comportamiento de **14** y **15** frente a las sales de tetrabutilamonio de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, hidrógenosulfato y metanosulfonato se estudió en disolución mediante IR y RMN. Tal como habían encontrado previamente Bedford, Tucker y colaboradores, uno de los multipletes del ligando $[9]\text{anoS}_3$ en los espectros ^1H RMN, correspondiente a los seis H_{exo} , se desplaza significativamente a campo bajo al ir añadiendo las sales de tetrabutilamonio. En nuestro caso, la variación en el desplazamiento químico de dichas señales llega a

ser de 1 ppm cuando se han añadido 4 equivalentes de $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$. En cada uno de los espectros obtenidos al ir añadiendo las sales de tetrabutilamonio, $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{X}$, a **14** y **15**, se observa un único conjunto de señales para el ligando $[\text{9}]\text{anoS}_3$, lo que indica que hay un intercambio rápido entre el anión libre y el que está formando un complejo supramolecular con los cationes de **14** ó **15**, y, por tanto, entre las especies $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})([\text{9}]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2]^+$ y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})([\text{9}]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2]\cdot\text{X}$ en disolución. Los datos de desplazamiento químico de la señal de los H_{exo} frente a la cantidad de sal $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{X}$ añadida se trataron mediante el programa WinEQNMR,⁵¹ y se obtuvieron las constantes de asociación con su error asociado. Los perfiles de estas “valoraciones” se muestran en las Figuras 80-88. A partir de los mismos datos se obtuvieron también los diagramas de Job, que confirman la estequiometría 1:1. La Figura 89 muestra los resultados obtenidos cuando se empleó como receptor el compuesto **14** y sobre su disolución se fueron realizando sucesivas adiciones de bromuro de tetrabutilamonio.

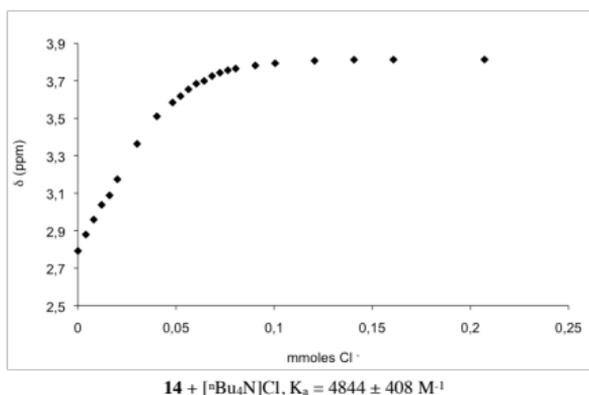


Figura 80: Variación del desplazamiento químico del multiplete de los H_{exo} de **14** al añadir $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$.

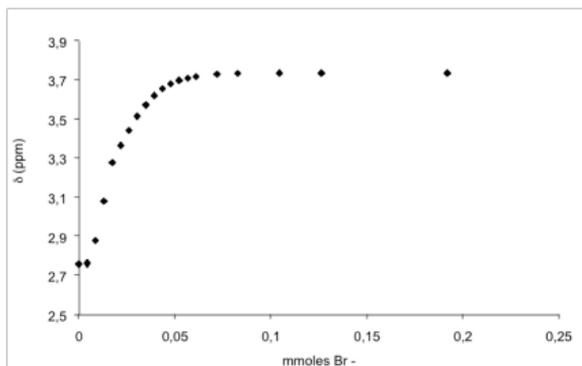


Figura 81: Variación del desplazamiento químico del multiplete de los H_{exo} de **14** al añadir [ⁿBu₄N]Br.

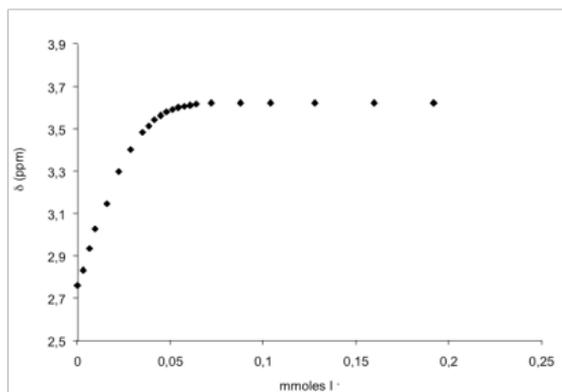


Figura 82: Variación del desplazamiento químico del multiplete de los H_{exo} de **14** al añadir [ⁿBu₄N]I.

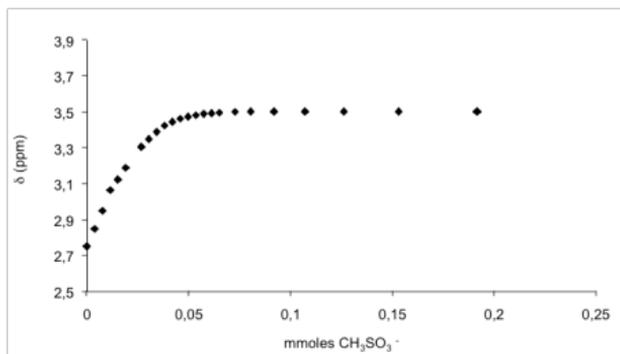


Figura 83: Variación del desplazamiento químico del multiplete de los H_{ew} de **14** al añadir $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$.

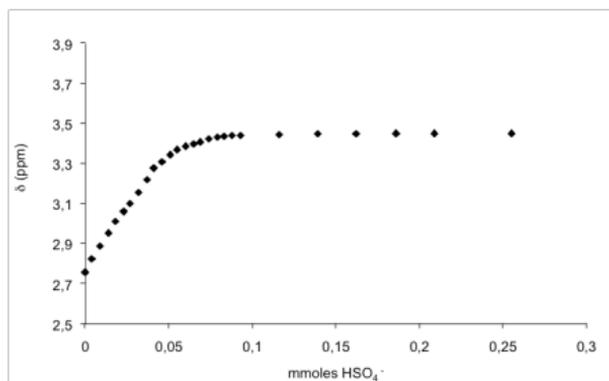


Figura 84: Variación del desplazamiento químico del multiplete de los H_{ew} de **14** al añadir $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{HSO}_4]$.

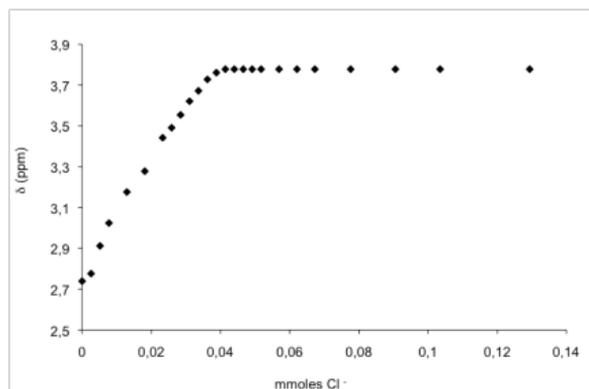


Figura 85: Variación del desplazamiento químico del multiplete de los H_{exo} de **15** al añadir [Bu₄N]Cl.

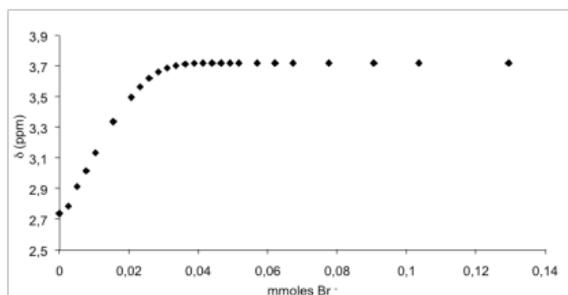


Figura 86: Variación del desplazamiento químico del multiplete de los H_{exo} de **15** al añadir [Bu₄N]Br.

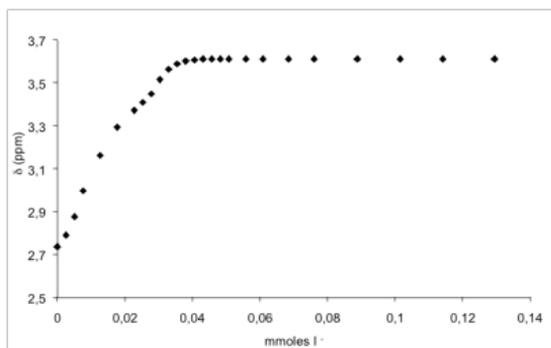


Figura 87: Variación del desplazamiento químico del multiplete de los H_{exo} de **15** al añadir [ⁿBu₄N]I.

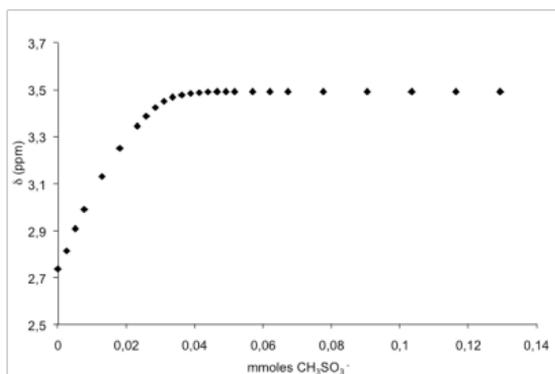


Figura 88: Variación del desplazamiento químico del multiplete de los H_{exo} de **15** al añadir [ⁿBu₄N][CH₃SO₃].

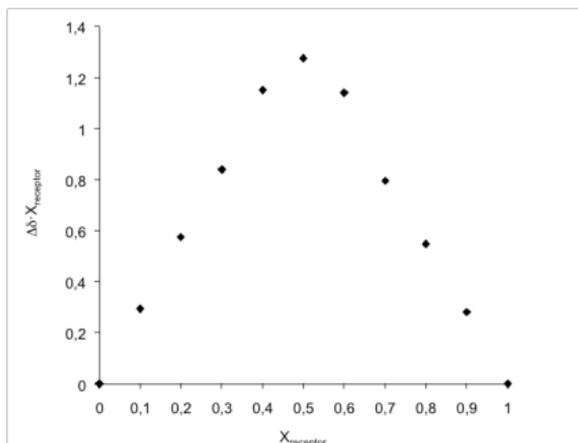


Figura 89: Diagrama de Job para la formación de un aducto supramolecular entre el complejo de **14** y el anión bromuro.

En cambio, no se pudo obtener un diagrama de Job correcto (indicativo de una estequiometría 1:1) para el anión cloruro. El examen de cada uno de los espectros ^1H RMN correspondiente a una nueva adición de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ a una disolución de **14** en CD_2Cl_2 mostró la presencia de un producto diferente, con sus propias señales correspondientes al ligando η^3 -metalilo, cuya formación gradual tenía lugar al irse añadiendo cloruro de tetrabutilamonio. Al tiempo que se formaba esta nueva especie aparecía y aumentaba en intensidad un pico a 3.2 ppm, correspondiente al [9]ano S_3 libre.

En concordancia con estos resultados, el seguimiento de la reacción por IR mostró la formación rápida de una nueva especie cuyas bandas eran muy diferentes de las de **14**. Se obtuvieron análogos resultados cuando se empleó el compuesto **15**, y también cuando se empleó $[\text{PPN}]\text{Cl}$ como fuente de anión cloruro. Estos resultados contrastan con los obtenidos con los aniones bromuro, ioduro, hidrógenosulfato y metanosulfonato, cuya adición a disoluciones de **14** y **15** en CH_2Cl_2 daba lugar a descensos de unos pocos cm^{-1} en las bandas ν_{CO} como resultado de la formación de enlaces de hidrógeno entre los aniones y los H_{exo} del ligando [9]ano S_3 , manteniéndose la integridad de los receptores.

Afortunadamente, la especie resultante de la reacción de **14** con $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ pudo ser aislada mediante cristalización y caracterizada de un modo completo, incluyendo difracción de rayos X. Dicha especie resultó ser una sal cuyo catión, dependiendo de las condiciones, es tetrabutilamonio (**17a**) o el complejo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{9}]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2]^+$ (**17b**). En ambos casos, el anión es el complejo binuclear $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_3]^-$ (véanse Figuras 90 y 91). El complejo análogo con grupos $\eta^3\text{-alilo}$ es una especie bien conocida, que, por ejemplo, cristaliza a partir de disoluciones del complejo lábil $[\text{MoBr}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2]$ en disolventes no coordinantes.⁵⁹

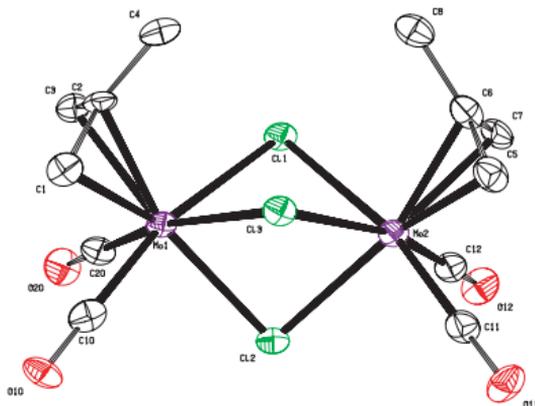


Figura 90: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del anión presente en **17a**. Se han omitido los átomos de hidrógeno para mayor claridad.

| | | | | | |
|---------|------------|---------|------------|---------|------------|
| C1-Mo1 | 2.308(5) | C11-Mo2 | 1.930(5) | C12-Mo1 | 2.5643(13) |
| C2-Mo1 | 2.227(4) | C12-Mo2 | 1.976(5) | C7-Mo2 | 2.313(5) |
| C3-Mo1 | 2.316(5) | C5-Mo2 | 2.319(5) | C13-Mo1 | 2.6071(15) |
| C11-Mo1 | 2.5822(14) | C6-Mo2 | 2.233(5) | C11-Mo2 | 2.5888(12) |
| C10-Mo1 | 1.935(5) | C12-Mo2 | 2.5276(15) | C20-Mo1 | 1.943(5) |
| C13-Mo2 | 2.5905(13) | | | | |

| | | | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| C20-Mo1-C10 | 82.63(19) | C11-Mo2-C6 | 104.6(2) | C10-Mo1-C13 | 100.96(14) |
| C10-Mo1-C2 | 103.96(19) | C12-Mo2-C6 | 102.40(19) | C11-Mo2-C13 | 100.09(16) |
| C20-Mo1-C2 | 104.86(18) | C11-Mo2-C7 | 104.31(19) | C20-Mo1-C13 | 164.95(14) |
| C10-Mo1-C1 | 69.18(19) | C12-Mo2-C7 | 66.26(19) | C12-Mo2-C13 | 163.17(14) |
| C20-Mo1-C1 | 109.65(19) | C6-Mo2-C7 | 36.43(19) | C2-Mo1-C13 | 88.56(12) |
| C2-Mo1-C1 | 36.36(17) | C11-Mo2-C5 | 71.5(2) | C6-Mo2-C13 | 92.25(14) |
| C10-Mo1-C3 | 108.53(19) | C12-Mo2-C5 | 113.4(2) | C1-Mo1-C13 | 85.17(13) |
| C20-Mo1-C3 | 69.84(18) | C6-Mo2-C5 | 36.43(18) | C7-Mo2-C13 | 127.11(14) |
| C2-Mo1-C3 | 36.47(17) | C7-Mo2-C5 | 61.87(19) | C3-Mo1-C13 | 121.71(12) |
| C1-Mo1-C3 | 61.72(17) | C11-Mo2-C12 | 89.70(15) | C5-Mo2-C13 | 83.35(14) |
| C10-Mo1-C12 | 87.63(15) | C12-Mo2-C12 | 87.43(14) | C12-Mo1-C13 | 76.18(13) |
| C20-Mo1-C12 | 89.46(14) | C6-Mo2-C12 | 163.28(14) | C12-Mo1-C13 | 76.43(4) |
| C2-Mo1-C12 | 162.46(13) | C7-Mo2-C12 | 148.23(13) | C11-Mo1-C13 | 80.35(5) |
| C1-Mo1-C12 | 146.92(12) | C5-Mo2-C12 | 149.54(14) | C11-Mo1-C13 | 80.54(4) |
| C3-Mo1-C12 | 151.11(12) | C11-Mo2-C11 | 167.07(15) | C12-Mo1-C11 | 78.02(3) |
| C10-Mo1-C11 | 164.90(15) | C12-Mo2-C11 | 91.56(14) | C12-Mo2-C11 | 77.85(4) |
| C20-Mo1-C11 | 92.43(14) | C6-Mo2-C11 | 88.28(13) | C3-Mo1-C11 | 82.82(12) |
| C2-Mo1-C11 | 91.09(12) | C7-Mo2-C11 | 85.08(13) | C5-Mo2-C11 | 121.23(14) |
| C1-Mo1-C11 | 125.83(13) | C11-Mo2-C12 | 84.3(2) | | |

Tabla 30: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **17a**.

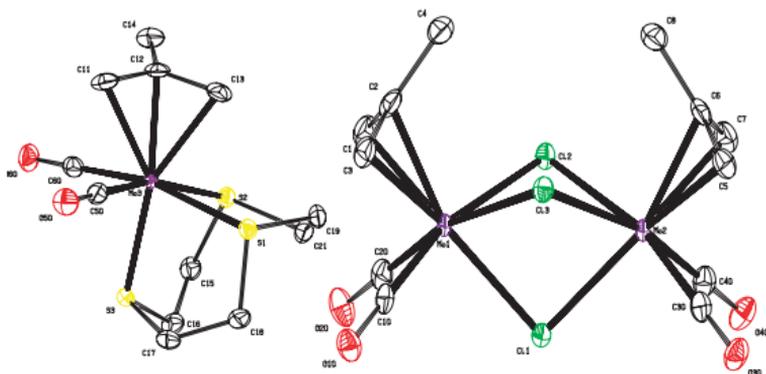


Figura 91: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del compuesto **17b**. Se han omitido los átomos de hidrógeno para mayor claridad.

En conclusión, se puede establecer que el cloruro desplaza al ligando [9]anoS₃ de sus complejos catiónicos en **14** y **15**. Una vez demostrado que el producto de esta reacción es el complejo aniónico arriba mencionado, y conociendo los espectros del mismo, pudo comprobarse que esta especie era el compuesto de molibdeno mayoritario en una disolución resultante de añadir cantidades equimolares de **14** ó **15** y [n-Bu₄N]Cl al cabo de 1-2 horas, tiempo empleado en completar una de las valoraciones a las que nos hemos referido más arriba. Por consiguiente, durante el transcurso de una de dichas valoraciones, además de la formación de los aductos supramoleculares, se produce también, y en una extensión no despreciable, la descomposición de los complejos empleados como receptores, por desplazamiento del ligando [9]anoS₃ por el anión cloruro. Por consiguiente, la curva de valoración obtenida, a pesar de su buen aspecto y de haber podido ser tratada por el programa de cálculo de constantes de asociación, carece de validez.

Estos resultados, pues, ponen de manifiesto que la obtención de una “curva de valoración” con un aspecto aparentemente correcto y buen comportamiento frente al algoritmo de cálculo de constantes de asociación no es en absoluto garantía de estabilidad del receptor.

Un ligando cíclico tridentado diferente, el trimetiltriaciclononano, resultó ser un ligando lábil cuando se encuentra coordinado a fragmentos M(CO)₃ (M: Mo,

W),⁶⁰ lo que se ha atribuido a la tensión del anillo derivada de su pequeño tamaño. Sin embargo, no hemos podido encontrar ninguna mención en la bibliografía a labilidad del ligando [9]anoS₃ aparte del trabajo de Bedford y Tucker que ha servido de inspiración al presente estudio.²² Al contrario, lo que se sabe es que el ligando [9]anoS₃ forma complejos estables con una gran cantidad de fragmentos metálicos;⁶¹ por otra parte, al ser un ligando S-dador, cabría esperar que fuese un buen ligando para un fragmento metálico blando, como es el fragmento alildicarbonilmolibdeno. De hecho, no hay nada en las estructuras de los compuestos **14** y **15** que pudiese hacer esperar que el ligando [9]anoS₃ fuese a ser lábil. En concreto, las distancias Mo-S (2.5308(16), 2.5309(16), 2.4584(15) en **14** y 2.5120(14), 2.5433(16), 2.5350(13) en **15**) y el promedio de los ángulos de torsión (S-C-C'-S': 49.2°, C'-S-C-C': 132.7° en **14** y S-C-C'-S': 49.9°, C'-S-C-C': 132.1° en **15**) son similares a los del compuesto de Mo(0) [Mo([9]anoS₃)(CO)₃]⁶² y a los del complejo catiónico heptacoordinado de Mo(II) [Mo([9]anoS₃)(CO)₃].⁶³ De hecho, a diferencia de otros tioéteres cíclicos, el ligando [9]anoS₃ es relativamente rígido y los tres átomos de azufre se encuentran en una disposición endodentada,⁶⁴ de modo que la conformación del ligando libre es muy similar a la que el ligando debe adoptar cuando se encuentra como tridentado ocupando tres posiciones en disposición facial; es decir, la coordinación en dicho modo apenas requiere cambios en la geometría del ligando. Por tanto, el desplazamiento del ligando tridentado [9]anoS₃ por el cloruro es sorprendente y constituye una demostración del elevado carácter nucleófilo del anión cloruro en medios de baja capacidad de solvatación.⁶⁵ Como hemos visto más arriba, aunque inestables frente al cloruro, los compuestos **14** y **15** son estables frente al anión bromuro y, por lo tanto, más estables que el receptor de paladio con el ligando [9]anoS₃ empleado por Bedford, Tucker y colaboradores.²²

La adición de cantidades equimolares de [ⁿBu₄N]F·3H₂O a disoluciones de **14** en diclorometano hizo disminuir los valores de números de ondas de las bandas ν_{CO} desde 1982, 1908 cm⁻¹ hasta 1914, 1811 cm⁻¹, indicando, como en el caso de la reacción con cloruro (véase arriba), cambios en la primera esfera de coordinación del molibdeno. Resultados similares se obtuvieron con el compuesto **15**. Los intentos de aislar un aducto con estequiometría 1:1 entre [Mo(η³-metalilo)([9]anoS₃)(CO)₂]⁺ y F⁻ mediante cristalización partiendo de mezclas de **14** y [ⁿBu₄N]F·3H₂O dieron lugar a productos que no contenían el ligando [9]anoS₃. A partir de cristales obtenidos de este modo se pudo determinar mediante difracción de rayos X la estructura en estado sólido de un complejo aniónico (obtenido como

sal de tetrabutilamonio) que consta de dos fragmentos $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$ unidos mediante tres ligandos puente, dos fluoruros y un hidróxido (**16a**, véase Figura 92). La presencia de este último no resulta sorprendente, dada la basicidad del anión fluoruro y la presencia de agua en el fluoruro de tetrabutilamonio empleado como reactivo, que es una sustancia muy difícil de anhidrizarse. En disolución, el dato más informativo acerca de la presencia de un complejo con una estructura como la encontrada en estado sólido es que la señal correspondiente a los ligandos carbonilo (los cuatro ligandos CO equivalentes) en el espectro de ^{13}C RMN es un triplete, que se atribuye al acoplamiento con los dos ^{19}F de los dos puentes fluoruro equivalentes.

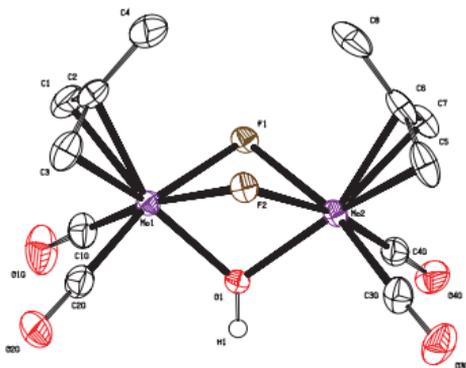


Figura 92: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del anión presente en **16a**. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de hidrógeno, excepto el del ligando puente OH.

| | | | | | |
|--------|------------|---------|------------|---------|------------|
| C1-Mo1 | 2.319(2) | C30-Mo2 | 1.937(2) | F1-Mo1 | 2.1871(10) |
| C2-Mo1 | 2.2323(19) | C12-Mo2 | 1.929(2) | C10-Mo1 | 1.933(2) |
| C3-Mo1 | 2.309(2) | C5-Mo2 | 2.315(2) | C20-Mo1 | 1.930(2) |
| O1-Mo1 | 2.0836(12) | C6-Mo2 | 2.2355(19) | F1-Mo2 | 2.1907(10) |
| O1-Mo2 | 2.0839(14) | C7-Mo2 | 2.3153(19) | F2-Mo1 | 2.1949(10) |
| F2-Mo2 | 2.1932(10) | | | | |

| | | | | | |
|-------------|-----------|-------------|-----------|------------|-----------|
| C20-Mo1-C10 | 76.11(10) | C40-Mo2-C30 | 76.28(8) | C10-Mo1-C1 | 68.83(9) |
| C20-Mo1-O1 | 93.18(17) | C40-Mo2-O1 | 94.37(6) | C20-Mo1-C1 | 105.90(8) |
| C10-Mo1-F1 | 102.97(7) | C30-Mo2-O1 | 95.68(7) | F1-Mo1-C1 | 87.13(6) |
| C10-Mo1-O1 | 95.36(7) | C40-Mo2-F1 | 104.52(6) | O1-Mo1-C3 | 147.17(7) |
| C20-Mo1-F1 | 165.21(7) | C30-Mo2-F1 | 167.72(7) | F2-Mo1-C1 | 121.50(7) |
| C2-Mo1-O1 | 158.08(7) | C6-Mo2-C7 | 36.09(7) | F2-Mo1-C2 | 89.70(6) |
| C10-Mo1-C2 | 102.66(8) | F2-Mo2-C5 | 86.91(7) | F1-Mo1-C2 | 91.53(6) |
| C20-Mo1-C2 | 103.11(8) | C6-Mo2-C5 | 36.05(9) | Mo1-O1-Mo2 | 99.67(5) |
| C2-Mo1-C3 | 36.04(9) | C7-Mo2-C5 | 61.99(8) | Mo1-O1-H1 | 134.2(16) |
| C1-Mo1-C3 | 61.95(8) | C7-Mo2-F2 | 122.48(6) | Mo1-F1-Mo2 | 93.35(4) |
| C10-Mo1-F2 | 166.28(6) | C7-Mo2-F1 | 85.68(7) | O1-Mo2-C6 | 157.28(7) |
| C20-Mo1-F2 | 107.17(8) | O1-Mo2-C7 | 148.33(7) | F1-Mo2-C6 | 89.25(7) |
| O1-Mo1-F2 | 71.32(5) | C40-Mo2-C7 | 69.23(8) | F2-Mo2-C6 | 90.53(6) |
| C1-Mo1-C2 | 36.11(9) | C30-Mo2-C7 | 105.79(8) | F2-Mo2-F1 | 70.31(4) |
| C3-Mo1-F2 | 86.70(7) | O1-Mo2-C7 | 148.33(7) | O1-Mo2-F2 | 71.35(4) |
| C10-Mo1-C3 | 106.78(8) | O1-Mo2-C5 | 149.37(7) | C40-Mo2-F2 | 165.64(6) |
| C20-Mo1-C3 | 69.82(9) | F1-Mo2-C5 | 121.31(8) | C30-Mo2-F2 | 105.86(7) |
| O1-Mo1-C1 | 150.72(7) | C30-Mo2-C6 | 102.58(9) | Mo2-F2-Mo1 | 93.07(4) |
| O1-Mo1-F1 | 72.13(5) | C40-Mo2-C6 | 102.95(8) | Mo2-O1-H1 | 126.1(16) |
| C3-Mo1-F1 | 123.72(7) | C30-Mo2-C5 | 69.20(10) | O1-Mo2-F1 | 72.05(4) |
| F2-Mo1-F1 | 70.35(4) | C40-Mo2-C5 | 106.87(8) | | |

Tabla 31: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **16a**.

En los crudos de reacción esta especie aparecía mezclada con otra en la que la señal de los ligandos CO es un cuadruplete, que atribuimos a un complejo análogo con tres puentes fluoruro (**16b**). La relación de intensidades de ambas señales, el triplete y el cuadruplete, cambia al variar la relación $14/[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, lo que muestra que se trata de dos especies. La especie **16b** no ha podido ser aislada. Limberg y colaboradores aislaron y caracterizaron un gran número de complejos con fragmentos $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2\}$ unidos por dos o tres puentes hidroxilo o fluoruro, incluyendo una sal del complejo $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-F}_3)]^-$, análogo a **16b**, a partir de las reacciones con varios precursores lábiles como $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2(\text{THF})]\text{BF}_4$, su análogo triflato, o $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2]$, con KOH o KF en presencia del éter cíclico 18-corona-6.⁶

Cantidades equimolares de **14** y **15** y la sal de tetrabutilamonio de los aniones bromuro, ioduro, hidrógenosulfato y metanosulfonato se disolvieron en diclorometano y, a continuación, se evaporó el disolvente y el residuo sólido se lavó con éter dietílico para eliminar la sal $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BAr}'_4]$. El sólido restante se secó a vacío y se disolvió en diclorometano, y se depositó una capa de hexano sobre la disolución así obtenida, permitiendo su difusión lenta en la disolución de diclorometano. De este modo, en los casos de los aductos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})([9]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2]\cdot[\text{Br}]$ (**18**), $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})([9]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2]\cdot[\text{I}]$ (**19**), $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})([9]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2]\cdot[\text{HSO}_4]$ (**20**), y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})([9]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2]\cdot[\text{I}]$ (**23**), se obtuvieron cristales que resultaron aptos para difracción de rayos X. Los resultados permitieron determinar las estructuras en estado sólido de los aductos mencionados, los cuales se muestran en las Figuras 93 (**18**), 94 (**19**), 95 (**20**) y 96 (**23**). Los resultados de las determinaciones estructurales confirman la estabilidad de los complejos en presencia de los aniones mencionados. Por otra parte, dichas estructuras muestran la presencia de complejas redes de enlaces de hidrógeno en las que participan no sólo los complejos catiónicos y los aniones añadidos, sino también moléculas de agua, probablemente procedentes de los halogenuros de tetrabutilamonio, que son muy higroscópicos.

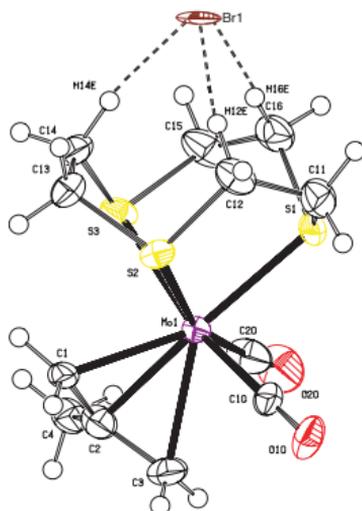


Figura 93: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del compuesto **18**.

| | | | | | |
|---------|----------|---------|-----------|---------|-----------|
| C1-Mo | 2.282(3) | C10-Mo | 1.980(4) | C15-S3 | 1.839(4) |
| C2-Mo | 2.292(4) | C11-S1 | 1.849(5) | C16-S1 | 1.811(7) |
| C3-Mo | 2.377(4) | C20-Mo | 2.028(4) | S3-Mo | 2.5152(8) |
| C12-S2 | 1.807(4) | S1-Mo | 2.4749(8) | C13-S2 | 1.845(4) |
| C14-S3 | 1.803(4) | S2-Mo | 2.5004(8) | C12-Br1 | 3.849 |
| C14-Br1 | 3.663 | C16-Br1 | 3.766 | | |

| | | | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 98.52(18) | C2-Mo-C1 | 36.62(14) | S1-Mo-S2 | 81.70(3) |
| C20-Mo-S1 | 80.60(13) | C1-Mo-S1 | 156.35(9) | S3-Mo-C3 | 124.55(10) |
| C10-Mo-S1 | 85.88(11) | C20-Mo-C3 | 74.77(17) | C10-Mo-C1 | 105.91(15) |
| C2-Mo-S1 | 161.46(10) | C10-Mo-C3 | 69.76(15) | C20-Mo-C1 | 116.72(17) |
| C3-Mo-S1 | 141.82(11) | C10-Mo-C2 | 102.41(15) | S3-Mo-S1 | 83.18(3) |
| C3-Mo-S2 | 123.71(12) | C1-Mo-C3 | 61.61(14) | C11-S1-Mo | 103.17(14) |
| C20-Mo-S2 | 161.21(12) | C20-Mo-C2 | 81.77(16) | C14-S3-C15 | 102.7(2) |
| C10-Mo-S3 | 165.33(11) | C2-Mo-C3 | 35.12(14) | C14-S3-Mo | 107.36(13) |
| C20-Mo-S3 | 89.30(14) | C13-S2-Mo | 103.35(13) | C15-S3-Mo | 101.13(16) |
| C2-Mo-S2 | 115.03(10) | C12-S2-C13 | 101.73(19) | C2-Mo-S3 | 90.93(10) |
| C1-Mo-S2 | 78.74(10) | C12-S2-Mo | 108.74(14) | S3-Mo-S2 | 82.38(3) |
| C10-Mo-S2 | 86.42(11) | C16-S1-C11 | 100.1(2) | C16-S1-Mo | 107.71(14) |
| C12-H12e-Br1 | 173.040 | C14-H14e-Br1 | 141.180 | C16-H16e-Br1 | 158.820 |

Tabla 32: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **18**.

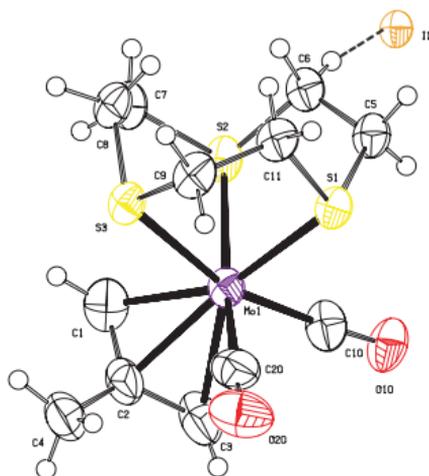


Figura 94: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del compuesto 19.

| | | | | | |
|-------|-----------|--------|-----------|---------|-----------|
| C1-Mo | 2.310(14) | C10-Mo | 1.966(12) | C9-S3 | 1.808(12) |
| C2-Mo | 2.314(11) | C11-S1 | 1.826(10) | C5-S1 | 1.804(11) |
| C3-Mo | 2.390(13) | C20-Mo | 1.996(15) | S3-Mo | 2.527(2) |
| C6-S2 | 1.839(10) | S1-Mo | 2.480(3) | C7-S2 | 1.825(11) |
| C8-S3 | 1.813(11) | S2-Mo | 2.520(3) | C6...H1 | 3.751 |

| | | | | | |
|-------------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| C20-Mo-C10 | 95.6(6) | C2-Mo-C1 | 35.9(6) | S3-Mo-S2 | 81.95(8) |
| C20-Mo-S1 | 85.4(4) | C1-Mo-S1 | 155.3(4) | S1-Mo-S2 | 82.13(8) |
| C10-Mo-S1 | 81.3(3) | C20-Mo-C3 | 75.2(6) | S3-Mo-C3 | 127.6(3) |
| C2-Mo-S1 | 164.9(4) | C10-Mo-C3 | 69.4(5) | C10-Mo-C1 | 111.2(5) |
| C3-Mo-S1 | 142.6(4) | C10-Mo-C2 | 103.2(5) | C20-Mo-C1 | 113.2(6) |
| C3-Mo-S2 | 119.3(5) | C1-Mo-C3 | 61.2(6) | S3-Mo-S1 | 82.79(8) |
| C20-Mo-S2 | 165.5(4) | C20-Mo-C2 | 79.9(6) | C5-S1-Mo | 103.0(3) |
| C10-Mo-S3 | 162.9(4) | C2-Mo-C3 | 34.9(4) | C11-S1-Mo | 106.7(4) |
| C20-Mo-S3 | 89.3(4) | C7-S2-Mo | 104.6(3) | C8-S3-C9 | 102.0(5) |
| C2-Mo-S2 | 112.0(4) | C6-S2-C7 | 101.7(5) | C9-S3-Mo | 100.8(3) |
| C1-Mo-S2 | 77.0(4) | C6-S2-Mo | 107.3(3) | C8-S3-Mo | 106.9(3) |
| C10-Mo-S2 | 89.7(4) | C5-S1-C11 | 102.0(5) | C2-Mo-S3 | 93.8(3) |
| C6-H6a...H1 | 135.640 | | | | |

Tabla 33: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 19.

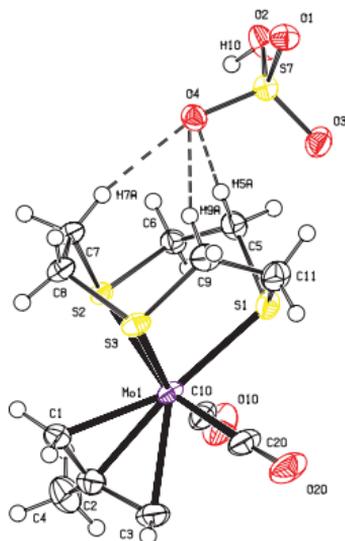


Figura 95: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del compuesto **20**.

| | | | | | |
|---------|----------|--------|-----------|---------|-----------|
| C1-Mo | 2.316(3) | C10-Mo | 1.980(3) | C9-S3 | 1.833(3) |
| C2-Mo | 2.292(3) | C11-S1 | 1.821(3) | C5-S1 | 1.830(3) |
| C3-Mo | 2.351(3) | C20-Mo | 1.992(3) | S3-Mo | 2.5317(7) |
| C6-S2 | 1.820(3) | S1-Mo | 2.4683(8) | C7-S2 | 1.837(3) |
| C8-S3 | 1.832(3) | S2-Mo | 2.5357(6) | C5...O4 | 3.486 |
| C9...O4 | 3.201 | | | | |

| | | | | | |
|------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 100.22(14) | C2-Mo-C1 | 35.34(11) | S3-Mo-S2 | 82.01(2) |
| C20-Mo-S1 | 79.64(10) | C1-Mo-S1 | 157.45(8) | S1-Mo-S2 | 82.37(2) |
| C10-Mo-S1 | 83.82(10) | C20-Mo-C3 | 66.75(13) | S3-Mo-C3 | 115.86(10) |
| C2-Mo-S1 | 165.24(9) | C10-Mo-C3 | 81.78(14) | C10-Mo-C1 | 112.35(12) |
| C3-Mo-S1 | 140.13(9) | C10-Mo-C2 | 81.48(13) | C20-Mo-C1 | 111.10(13) |
| C3-Mo-S2 | 132.66(9) | C1-Mo-C3 | 60.71(12) | S3-Mo-S1 | 82.66(2) |
| C20-Mo-S2 | 160.58(10) | C20-Mo-C2 | 101.72(12) | C1-Mo-S3 | 78.01(8) |
| C10-Mo-S3 | 162.33(10) | C2-Mo-C3 | 35.63(11) | C5-S1-Mo | 108.08(10) |
| C20-Mo-S3 | 88.49(10) | C6-S2-Mo | 101.45(10) | C11-S1-Mo | 103.41(11) |
| C2-Mo-S2 | 97.54(8) | C6-S2-C7 | 100.62(13) | C8-S3-C9 | 100.72(14) |
| C1-Mo-S2 | 83.53(8) | C7-S2-Mo | 107.19(9) | C8-S3-Mo | 103.73(10) |
| C10-Mo-S2 | 84.95(9) | C5-S1-C11 | 102.08(15) | C9-S3-Mo | 105.68(11) |
| C2-Mo-S3 | 111.99(9) | C5-H5a...O4 | 169.910 | C9-H9a...O4 | 150.310 |

Tabla 34: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **20**.

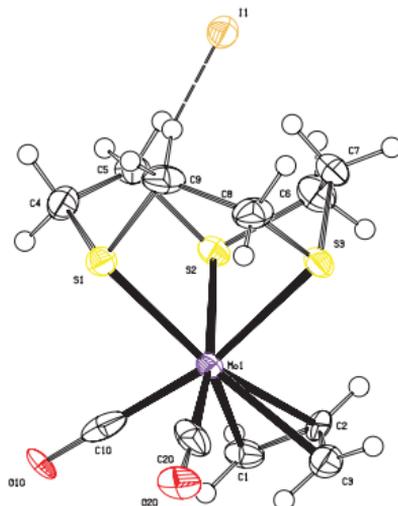


Figura 96: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del aducto **23**.

| | | | | | |
|-------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|
| C1-Mo | 2.324(10) | C10-Mo | 1.965(18) | C6-S2 | 1.831(14) |
| C2-Mo | 2.193(10) | C7-S3 | 1.849(14) | C8-S3 | 1.825(13) |
| C3-Mo | 2.324(10) | C20-Mo | 1.947(17) | S3-Mo | 2.542(3) |
| C4-S1 | 1.821(11) | S1-Mo | 2.520(2) | C9-S1 | 1.828(12) |
| C5-S2 | 1.831(11) | S2-Mo | 2.552(3) | C9--I1 | 3.957 |

| | | | | | |
|------------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| C20-Mo-C10 | 82.3(6) | C2-Mo-C1 | 36.2(5) | S3-Mo-S2 | 81.54(10) |
| C20-Mo-S1 | 87.4(4) | C1-Mo-S1 | 147.1(3) | S1-Mo-S2 | 82.41(10) |
| C10-Mo-S1 | 84.2(3) | C20-Mo-C3 | 70.4(5) | S2-Mo-C3 | 118.9(3) |
| C2-Mo-S1 | 165.4(3) | C10-Mo-C3 | 110.2(4) | C10-Mo-C1 | 170.2(4) |
| C20-Mo-S3 | 96.2(4) | C10-Mo-C2 | 105.1(5) | C20-Mo-C1 | 108.4(4) |
| C3-Mo-S3 | 82.1(3) | S1-Mo-C3 | 150.9(3) | S3-Mo-S1 | 81.93(10) |
| C20-Mo-S2 | 169.8(4) | C20-Mo-C2 | 104.8(5) | C1-Mo-C3 | 61.0(4) |
| C10-Mo-S3 | 166.1(3) | C2-Mo-C3 | 36.0(4) | C4-S1-Mo | 101.5(4) |
| C1-Mo-S3 | 123.0(3) | S3-Mo-C2 | 88.6(3) | C5-S2-Mo | 106.1(4) |
| C2-Mo-S2 | 85.2(3) | C6-S2-Mo | 103.4(4) | C8-S3-C7 | 100.9(6) |
| C1-Mo-S2 | 80.9(3) | C9-S1-Mo | 107.7(4) | C8-S3-Mo | 101.7(4) |
| C10-Mo-S2 | 97.4(4) | C9-S1-C4 | 103.1(5) | C5-S2-C6 | 101.6(6) |
| C7-S3-Mo | 107.2(4) | | | | |

Tabla 35: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **23**.

En todos los ejemplos, el ligando [9]anoS₃ mantiene su modo de coordinación tridentado, y la orientación del ligando η³-alilo y el ángulo OC-Mo-CO son como los encontrados en los complejos precursores **14** y **15**, lo que muestra que la interacción con los aniones no influye en la estructura de la primera esfera de coordinación del complejo. La estructura de **20** muestra los típicos enlaces de hidrógeno entre aniones hidrógenosulfato, la presencia de moléculas de diclorometano de cristalización, y la existencia de dos tipos de complejos catiónicos, en uno de los cuales tres de los grupos CH_{exo} del ligando [9]anoS₃ se encuentran formando enlaces de hidrógeno con un anión hidrógenosulfato (véase Figura 95). Esta disposición se encuentra también en uno de los tres diferentes complejos catiónicos en la estructura de **18** (Figura 93), pero no en **19** (Figura 94), en cuya estructura existen cinco cationes diferentes, ni en **23** (Figura 96), en la que cada complejo catiónico sólo forma un enlace de hidrógeno con un anión yoduro dado. El hecho de que no aparezcan estructuras con tres enlaces de hidrógeno simultáneos entre tres grupos CH de un ligando [9]anoS₃ y un anión yoduro se debe, sin duda, a factores de empaquetamiento, puesto que las constantes de asociación, tanto con **14** como con **15**, son mayores con yoduro que con bromuro. Por otra parte, los estudios mediante ¹H RMN ponen de manifiesto que las señales correspondientes a los grupos CH de los ligandos [9]anoS₃ son los que experimentan mayores cambios en su desplazamiento químico como consecuencia de la interacción entre el complejo catiónico y los aniones estudiados, y que las distancias cortas encontradas en las estructuras en estado sólido entre los aniones y algunos grupos CH de los ligandos alilo no reflejan interacciones significativas en disolución.

Como se ha mencionado más arriba, las constantes de asociación son mayores para el yoduro que para el bromuro. Cuando encontramos este resultado por primera vez creímos que podría tratarse de algún error en nuestras medidas o en los cálculos. Sin embargo, el resultado resultó ser correcto y reproducible, y fue encontrado tanto para el complejo con ligando metalilo presente en **14** como para el análogo con alilo no sustituido en **15**. Este resultado es contrario a lo que cabría esperar, puesto que, en general, el bromuro, de menor tamaño, es un mejor aceptor de enlaces de hidrógeno que el yoduro. Los resultados de las determinaciones estructurales mediante difracción de rayos X en estado sólido demuestran que se mantiene la integridad estructural de los complejos, pudiendo descartarse una interacción directa entre el halogenuro y el metal, interacción que, de producirse, cabría esperar que fuese más fuerte en el caso del yoduro, un ligando más blando.

Asimismo, las estructuras en estado sólido no muestran un mayor número de enlaces de hidrógeno entre un complejo catiónico y el anión yoduro. Con el objetivo de intentar esclarecer la causa de la mayor fortaleza de la interacción con el yoduro se llevó a cabo un estudio teórico de la formación de los aductos **18** y **19**, primero en fase gas y después tomando en consideración el disolvente (diclorometano). De un modo muy resumido, se puede decir que el factor responsable es la mayor solvatación del anión bromuro en diclorometano, disolvente en el que se obtuvieron los espectros de ^1H RMN que se usaron para calcular las constantes de asociación. Este resultado pone de manifiesto que, en un disolvente poco polar y de baja constante dieléctrica, los efectos de la solvatación pueden ser importantes.

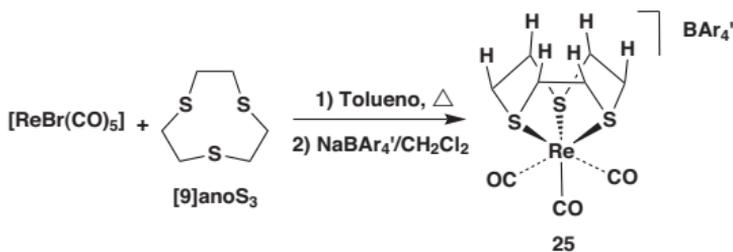
B.2.3 Síntesis y caracterización del compuesto $[\text{Re}(\text{[9]anoS}_3)(\text{CO})_3][\text{BAr}'_4]$ (25**).**

En el capítulo B.2.2 se describió la síntesis y caracterización, tanto en disolución como en estado sólido, de los nuevos compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{[9]anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**14**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{[9]anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**15**), y se estudió su comportamiento en disolución frente a varios aniones, así como la estructura en estado sólido de varios de los aductos que sus complejos catiónicos forman con algunos de los aniones empleados. Se encontró que los hidrógenos *exo* del ligando 1,4,7-tritiacilononano ($[\text{9]anoS}_3$), coordinado como tridentado, forman enlaces de hidrógeno con los aniones. Sin embargo, se encontró que el anión cloruro era capaz de desplazar al ligando $[\text{9]anoS}_3$ de sus complejos de molibdeno en los compuestos **14** y **15**, dando lugar a la formación de especies $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_3]^-$ junto con $[\text{9]anoS}_3$ libre. A la vista de estos resultados, nos propusimos la síntesis de nuevos complejos catiónicos (formando sales con el anión BAr'_4 , cuyas ventajas ya se han comentado) con ligandos *fac*-tridentados con grupos CH capaces de formar enlaces de hidrógeno simultáneos con aniones pero que fuesen más estables frente a la sustitución por aniones que los compuestos **14** y **15**. Para ello, tomando como punto de partida dichos compuestos, hemos elegido: (a) un fragmento metálico diferente, manteniendo el mismo ligando 1,4,7-tritiacilononano, y (b) ligandos *fac*-tridentados diferentes manteniendo el fragmento organometálico $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$.

Para los nuevos compuestos del caso (a) hemos elegido el fragmento metálico *fac*-{Re(CO)₃}. En estudios previos llevados a cabo por nuestro grupo hemos encontrado que incluso complejos de dicho fragmento con tres ligandos monodentados, como pirazoles o imidazoles, son estables en presencia de varios equivalentes de aniones en disoluciones de diclorometano.^[66, 37a]

Para los nuevos compuestos del caso (b) hemos elegido los ligandos tris(2-piridil)amina (TpyN) y tris(2-piridil)metano (TpyCH), potencialmente capaces de coordinarse al molibdeno a través de los tres grupos 2-piridilo, con lo que los hidrógenos de los grupos CH de la posición 3 de los grupos 2-piridilo (H₃) quedarían en posiciones tales que podrían ser capaces de establecer enlaces de hidrógeno simultáneamente con un anión externo.

El compuesto [Re([9]anoS₃)(CO)₃][BAR₄'] (**25**) se preparó a partir de las cantidades equimolares de [ReBr(CO)₅],⁶⁷ del ligando [9]anoS₃ y de la sal NaBAR₄' según se detalla en la Parte Experimental y se muestra en el Esquema 16, obteniéndose un sólido blanco microcristalino que se caracterizó analíticamente (C, H, N) y espectroscópicamente (IR, ¹H y ¹³C).



Esquema 16: Síntesis del compuesto [Re([9]anoS₃)(CO)₃][BAR₄'] (**25**).

El espectro IR en disolución en la zona de los carbonilos muestra las bandas típicas de un compuesto tricarbónico en el que los ligandos CO se encuentran en una disposición facial; (ν_{CO}) 2058 y 1974 cm^{-1} (CH₂Cl₂), aguda la primera y ancha la segunda banda, tratándose de unas frecuencias típicas de una especie catiónica.

En el espectro de ^1H RMN a temperatura ambiente de **25** en CD_2Cl_2 se observan, además de las señales del contraión BAR'_4 , dos multipletes, uno para los seis hidrógenos *exo* (H_{exo}) y otro para los seis hidrógenos *endo* (H_{endo}) del ligando [9]ano S_3 , un patrón de señales similar al observado para los compuestos de molibdeno **14** y **15** a temperatura ambiente. Este hecho es consistente con la presencia de un eje de simetría C_3 en **25**.

B.2.4 Comportamiento del compuesto $[\text{Re}(\text{[9]anoS}_3)(\text{CO})_3][\text{BAR}'_4]$ (**25**) frente a aniones.

Se estudió el comportamiento en disolución de **25**, mediante IR y RMN, frente a las sales de tetrabutilamonio de los aniones fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, hidrógenosulfato y metanosulfonato. Tal y como habíamos encontrado para **14** y **15**, el multiplete correspondiente a los H_{exo} en los espectros de ^1H RMN se desplaza a campo bajo a medida que se van añadiendo cantidades crecientes de las sales. Dicha variación llega a ser de, aproximadamente, 1.2 ppm cuando se han añadido 4 equivalentes de $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ (véase Figura 97). El patrón de señales de cada espectro, registrado tras cada adición, muestra la presencia de una única especie en disolución, lo que indica que se está produciendo un intercambio de anión rápido en la escala de tiempo de ^1H RMN.

La representación del desplazamiento químico de la señal de los H_{exo} frente a la cantidad de sal $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CH}_3\text{SO}_3^-$) añadida se trató con el programa de cálculo WinEQNMR,⁵¹ lo que proporcionó los valores de las constantes de asociación con su error asociado. En las Figuras 98, 99 y 100 se muestran los perfiles de estas “valoraciones”. Los diagramas de Job confirman la formación de aductos con estequiometría 1:1; en la Figura 101 se muestra el obtenido para el aducto $[\text{Re}(\text{[9]anoS}_3)(\text{CO})_3]\cdot[\text{Cl}]$.

Cuando se añaden las sales $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{I}$ y $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{HSO}_4]$ sobre disoluciones de **25** en CH_2Cl_2 , se forma, en ambos casos, una gran cantidad de precipitado blanco insoluble en los disolventes que habitualmente empleamos en el laboratorio. Para evaluar si el catión tetrabutilamonio tenía alguna influencia en la formación del precipitado, se utilizaron $[\text{nEt}_4\text{N}]\text{I}$ y yoduro de bis(trifenilfosforaniliden)amonio ([PPN]I) con idénticos resultados. Por ello no se continuó el estudio con tales aniones, puesto que la precipitación del producto hizo imposible la determinación de las constantes de asociación.

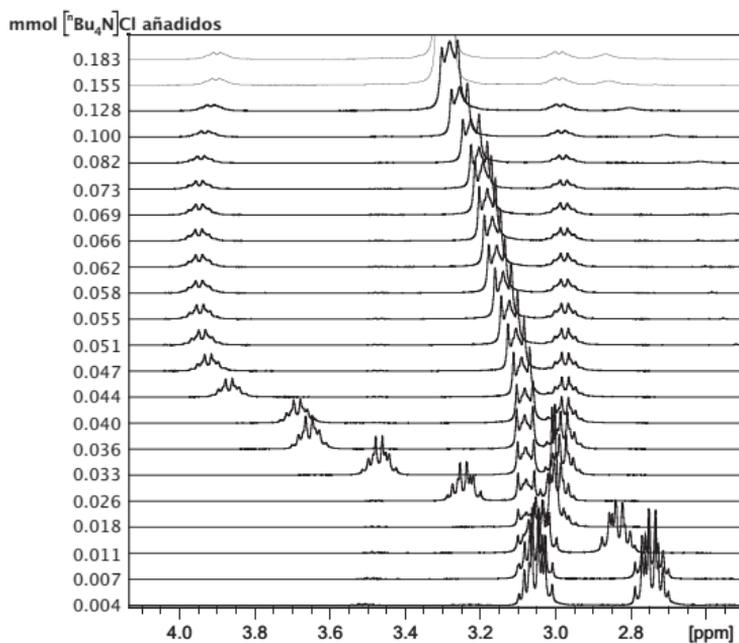


Figura 97: Espectros de ¹H RMN mostrando el desplazamiento de la señal de los Hexo como resultado de la adición de [Bu₄N]Cl sobre una disolución de **25** (0.457 mmol) en CD₂Cl₂.

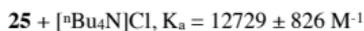
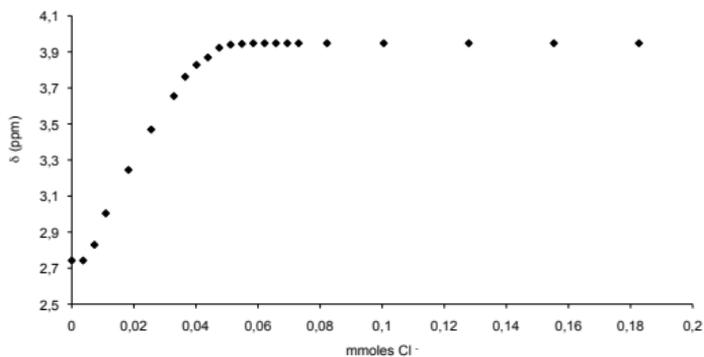


Figura 98: Variación del desplazamiento químico del multiplete de los H_{exo} de **25** al añadir $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$.

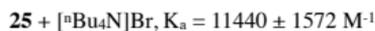
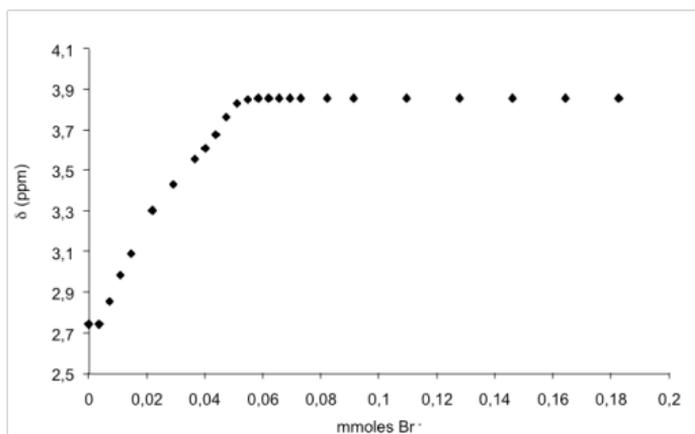


Figura 99: Variación del desplazamiento químico del multiplete de los H_{exo} de **25** al añadir $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$.

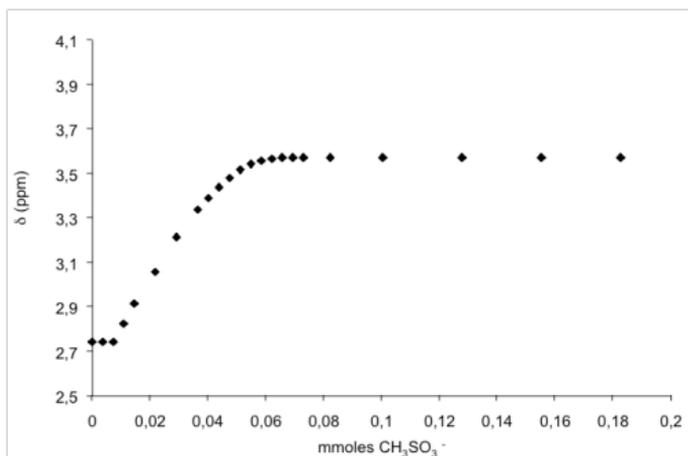


Figura 100: Variación del desplazamiento químico del multiplete de los H_{exo} de **25** al añadir $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$.

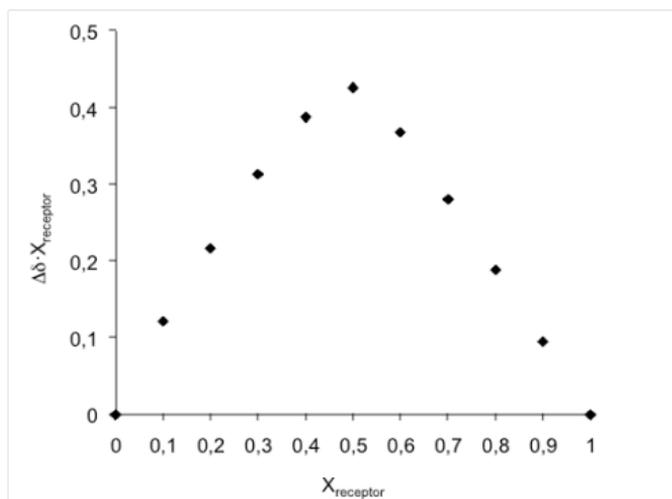


Figura 101: Diagrama de Job para la formación de un aducto supramolecular entre el complejo catiónico de **25** y el anión cloruro.

La adición de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$ sobre una disolución de $[\text{Re}(\text{[9]anoS}_3)(\text{CO})_3][\text{BAr}_4^-]$ (**25**) en CH_2Cl_2 provoca, en primer lugar, un ligero desplazamiento de las bandas de tensión de los ligandos CO en el IR desde 2058 y 1974 cm^{-1} en **25** hacia 2050 y 1961 cm^{-1} , bandas que asignamos al aducto $[\text{Re}(\text{[9]anoS}_3)(\text{CO})_3]\text{[F]}$, que sería similar a los obtenidos con otros aniones y que se discutirán más adelante. En disolución, esta especie de bandas altas evoluciona hacia otra con bandas a 2013 y 1917 cm^{-1} (compuesto **26**). Si la reacción se lleva a cabo en dietiléter, nada más añadir el fluoruro se forma un precipitado blanco. El espectro de IR en disolución de CH_2Cl_2 de dicho precipitado, una vez aislado decantando el líquido, lavando con hexano y secando a vacío, muestra bandas de un compuesto *fac*-tricarbonilo a 2050 y 1960 cm^{-1} , que coinciden con las inicialmente observadas cuando la reacción se lleva a cabo en CH_2Cl_2 . Su ^1H RMN muestra los multipletes característicos del ligando $[\text{9]anoS}_3$ coordinado, a 3.75 y 2.94 ppm (en CD_2Cl_2). Esta especie evoluciona en disolución de CH_2Cl_2 hacia el compuesto **26**. El espectro de ^1H RMN **26** presenta un conjunto de multipletes entre 6.4 y 2.9 ppm. Se obtuvieron cristales de **26**, que, aunque de no muy buena calidad, nos permitieron determinar su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X. Como puede observarse en la Figura 102, el compuesto **26** es un dímero en el que se ha producido la rotura de un enlace S-CH₂ en el ligando $[\text{9]anoS}_3$ y dicho átomo de azufre actúa ahora como puente entre dos fragmentos $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ (como dador de tres electrones). Otro de los átomos de azufre no está coordinado. Globalmente podemos decir que hemos pasado de un ligando neutro que actuaba como tridentado (dador de seis electrones), a un ligando bidentado aniónico dador de cinco electrones. En el proceso se ha formado también un doble enlace C=C; así, las distancias C5-C6 y C12-C13 de 1.28(3) y 1.36(3) Å, son más cortas que las correspondientes a enlaces entre carbonos con hibridación sp^3 ; por ejemplo, las distancias C3-C4 y C9-C11 son 1.55(2) y 1.52(3) Å respectivamente.

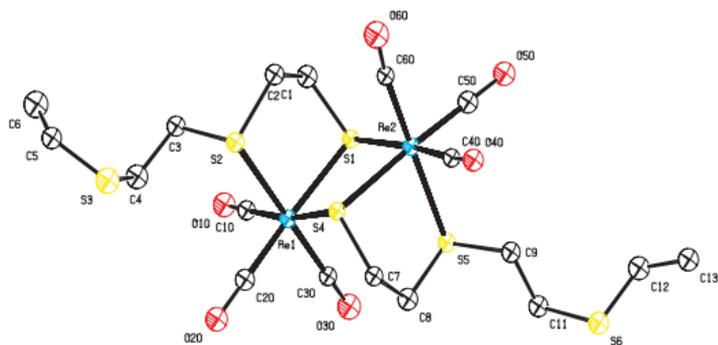
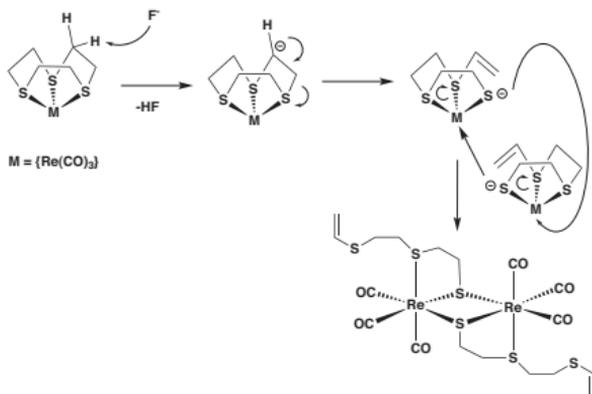


Figura 102: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del compuesto homodinuclear **26** en la que se han omitido los átomos de hidrógeno.

Un posible mecanismo para la formación del compuesto **26** se muestra en el Esquema 17. En esta propuesta, el anión fluoruro desprotonaría uno de los grupos CH del tritiaciclononano coordinado. Esta desprotonación inicial concuerda con el marcado descenso de los valores de ν_{CO} de las bandas del espectro IR. Como resultado de la desprotonación se formaría una especie con un exceso de carga negativa sobre uno de los carbonos alifáticos, en la que se rompería un enlace C-S con formación del grupo vinilo. La rotura de enlaces C-S en tioéteres coordinados es una reacción con algunos precedentes,⁶⁸ y que en algún caso se inicia como resultado de un ataque nucleófilo.⁶⁹ La reducción del complejo $[Re([9]anoS_3)_2]^{2+}$ da lugar, en vez del complejo esperado $[Re([9]anoS_3)_2]^{1+}$, a un compuesto de Re(I) en el que se ha roto uno de los enlaces C-S.⁷⁰



Esquema 17

A partir de disoluciones de cantidades equimolares de **25** y cloruro o bromuro de tetrabutilamonio en diclorometano, se obtuvieron sólidos cristalinos para los compuestos $[\text{Re}(\text{[9]anoS}_3)(\text{CO})_3]\cdot[\text{Cl}]$ (**27**) y $[\text{Re}(\text{[9]anoS}_3)(\text{CO})_3]\cdot[\text{Br}]$ (**28**), que se caracterizaron mediante IR y RMN. La estructura en estado sólido de **27** se determinó mediante difracción de rayos X, véase Figura 103. Dicha estructura consiste en un átomo de renio en un entorno de coordinación pseudo-octaédrico, con los tres ligandos carbonilo en disposición facial. Las tres posiciones restantes están ocupadas por los azufres del ligando [9]anoS₃. El anión cloruro se encuentra centrado sobre el ligando [9]anoS₃ con el que forma enlaces de hidrógeno con tres de los hidrógenos *exo* con distancias C4-H4...Cl3 (3.551(6) Å) y ángulos, C4-H4...Cl3, C4a-H4a...Cl3 y C4b-H4b...Cl3 (167.94(31)°). El compuesto presenta un eje de simetría C₃.

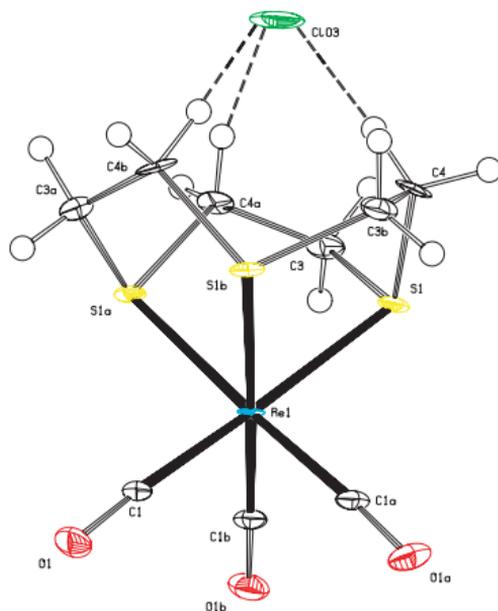


Figura 103: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del compuesto **27**.

| | | | |
|----------|----------|----------|------------|
| C1-Re | 1.939(5) | S1-Re | 2.4609(11) |
| C1-O1 | 1.146(7) | C3-S1 | 1.829(5) |
| C4-S1 | 1.837(5) | C4-H4 | 0.9700 |
| H4...Cl3 | 2.595 | C4...Cl3 | 3.551(6) |

| | | | |
|-----------|------------|-------------|------------|
| O1-C1-Re | 176.3(4) | C3-S1-C4 | 102.6(2) |
| C3-S1-Re | 102.29(18) | C4-S1-Re | 106.66(17) |
| C1-Re-S1 | 177.03(15) | C4-H4...Cl3 | 167.94(31) |
| C1-Re-C1b | 87.9(2) | S1-Re-S1b | 84.19(4) |

Tabla 36: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **27**.

Mediante un procedimiento similar al empleado para la síntesis y caracterización de **27**, y, a partir de las cantidades equimolares de **25** y la sal $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$, se consiguieron cristales aptos para caracterizar el aducto $[\text{Re}(\text{[9]anoS}_3)(\text{CO})_3][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ (**29**) en estado sólido mediante difracción de rayos X, (véase Parte Experimental).

La Figura 104 muestra la estructura de $[\text{Re}(\text{[9]anoS}_3)(\text{CO})_3][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ (**29**) en la que el anión CH_3SO_3^- establece enlaces de hidrógeno entre sus átomos de oxígeno y los hidrógenos del ligando $[\text{9]anoS}_3$ con distancias $\text{C9}\cdots\text{O5} = 3.370(9)$ Å, $\text{C4}\cdots\text{O6} = 3.331(11)$ Å y $\text{C8}\cdots\text{O5} = 3.405(10)$ Å. Además en la estructura del compuesto hay una molécula de agua que interacciona a través de enlaces de hidrógeno tanto con la parte catiónica del complejo ($\text{C4}\cdots\text{O7} = 3.480(10)$ Å, $\text{C4-H4}\cdots\text{O7} = 119.48(5)^\circ$) como con la aniónica ($\text{O7}\cdots\text{O4} = 2.844(8)$ Å, $\text{O7-H71}\cdots\text{O4} = 163.61(8)^\circ$), formándose un ciclo de nueve eslabones.

Estos resultados ponen de manifiesto que el compuesto $[\text{Re}(\text{[9]anoS}_3)(\text{CO})_3][\text{BAR}'_4]$ actúa como receptor frente a aniones de modo similar a como lo hacían los compuestos de molibdeno **14** y **15**. Sin embargo, en contraste con aquellos, el complejo de renio es estable frente al desplazamiento del ligando por el anión cloruro. Esta diferencia se atribuye a la combinación de dos factores: En primer lugar, el renio es un metal de la tercera serie de transición, lo que, en principio hace a sus complejos más inertes. En segundo lugar, el compuesto **25** posee un complejo de Re(I), con una configuración d^6 , que típicamente da lugar a complejos inertes.

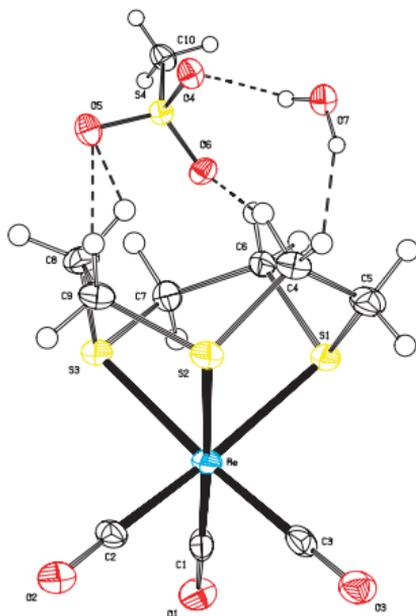


Figura 104: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del compuesto 29.

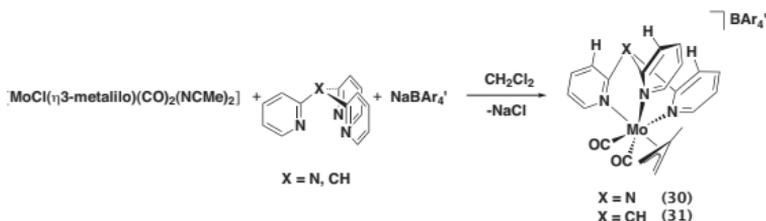
| | | | | | |
|---------|----------|---------|-----------|---------|-----------|
| C1-Re | 1.938(9) | S1-Re | 2.460(2) | O7...O4 | 2.844(8) |
| C2-Re | 1.925(9) | S2-Re | 2.456(2) | C8...O5 | 3.405(10) |
| C3-Re | 1.946(9) | S3-Re | 2.456(2) | C4...O7 | 3.480(10) |
| C9...O5 | 3.370(9) | C4...O6 | 3.331(11) | | |

| | | | | | |
|----------|------------|----------|----------|-------------|-----------|
| C1-Re-C2 | 176.3(4) | C3-Re-S3 | 175.7(2) | O7-H72...O4 | 163.61(8) |
| C1-Re-C3 | 102.29(18) | S2-Re-S3 | 84.97(7) | C8-H8...O5 | 151.840 |
| C2-Re-C3 | 177.03(15) | C2-Re-S1 | 174.3(2) | C4-H4...O6 | 110.600 |
| C2-Re-S2 | 89.9(3) | C1-Re-S1 | 96.5(2) | C9-H9...O5 | 134.830 |
| C1-Re-S2 | 177.6(2) | C3-Re-S1 | 91.4(2) | C1-Re-S3 | 93.0(2) |
| C3-Re-S2 | 93.2(3) | S2-Re-S1 | 84.61(6) | S3-Re-S1 | 84.55(6) |
| C2-Re-S3 | 93.6(3) | | | | |

Tabla 37: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 29.

B.2.5 Síntesis, caracterización y estructura en estado sólido de los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyN)(CO)_2][BAr'_4]$ (30**) y $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyCH)(CO)_2][BAr'_4]$ (**31**).**

Los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyN)(CO)_2][BAr'_4]$ (**30**) y $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyCH)(CO)_2][BAr'_4]$ (**31**) se sintetizaron como únicos productos y en buenos rendimientos mediante las reacciones del precursor lábil $[MoCl(\eta^3\text{-metalilo})(CO)_2(NCMe)_2]$, la sal $NaBAr'_4$ y el ligando TpyN (tris(2-piridil)amina)⁷¹ o TpyCH (tris(2-piridil)metano)⁷² (véase Esquema 18).



Esquema 18: Síntesis de **30** y **31**.

Los compuestos **30** y **31** se caracterizaron mediante IR y RMN en disolución y mediante difracción de rayos X en estado sólido. En el espectro IR de cada uno de ellos aparecen dos bandas de intensidad similar, características de una geometría *cis*- $\{Mo(CO)_2\}$ a números de onda de 1957 y 1872 cm^{-1} (**30**) y 1955 y 1867 cm^{-1} (**31**). Los espectros de 1H RMN muestran tres singuletes para el ligando η^3 -metalilo (H_{syn} , H_{anti} y CH_3) y dos señales para los hidrógenos H_6 de los grupos 2-piridilo, lo que indica la formación de complejos catiónicos con un plano de simetría. El hecho de que los tres grupos 2-piridilo no aparezcan como equivalentes en los espectros de 1H RMN a temperatura ambiente demuestra que, a diferencia de los compuestos de molibdeno precedentes de esta memoria, en las disoluciones de **30** y **31** no está teniendo lugar un proceso dinámico de tipo *trigonal twist*.

Los resultados de la determinación estructural de mediante difracción de rayos X para los compuestos **30** y **31** se recogen en las Figuras 105 y 106 y en las Tablas 38 y 39. En ambos casos los ligandos tris-(2-piridilo) se coordinan como *fac*-tridentados a fragmentos $\{Mo(\eta^3\text{-metalilo})(CO)_2\}$.

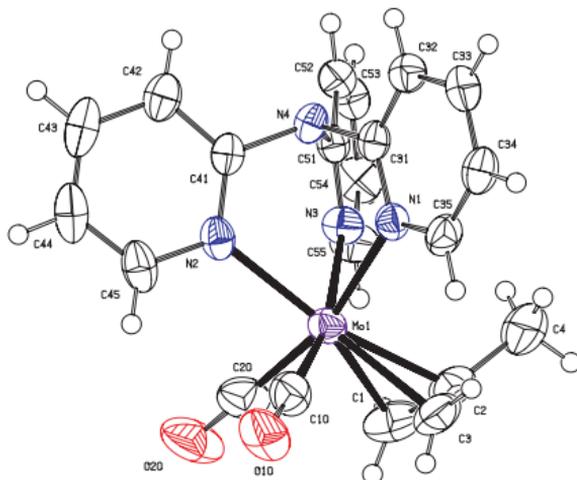


Figura 105: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión presente en **30**.

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|--------|----------|
| C1-Mo | 2.353(7) | N1-Mo | 2.321(4) | N3-Mo | 2.353(4) |
| C2-Mo | 2.255(6) | N4-C41 | 1.437(7) | N2-Mo | 2.251(5) |
| C3-Mo | 2.344(7) | N4-C31 | 1.442(6) | C20-Mo | 1.959(7) |
| C10-Mo | 1.938(6) | N4-C51 | 1.446(6) | | |

| | | | | | |
|------------|----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| C20-Mo-C10 | 80.7(3) | C2-Mo-C1 | 35.6(3) | N1-Mo-C3 | 85.6(3) |
| C20-Mo-N2 | 86.6(3) | N3-Mo-C1 | 86.0(2) | C20-Mo-C2 | 102.6(3) |
| C10-Mo-N2 | 87.8(2) | C20-Mo-C3 | 107.2(3) | C10-Mo-N3 | 166.6(2) |
| C20-Mo-N1 | 164.0(3) | C10-Mo-C3 | 68.8(3) | C51-N4-C41 | 111.4(4) |
| C10-Mo-N1 | 95.7(2) | C10-Mo-C2 | 102.7(3) | C41-N4-C31 | 113.1(4) |
| C2-Mo-N2 | 167.1(2) | N2-Mo-N1 | 78.03(16) | C20-Mo-N3 | 97.1(2) |
| C1-Mo-N2 | 148.5(3) | N2-Mo-C3 | 149.9(2) | N1-Mo-N3 | 82.87(15) |
| C1-Mo-C3 | 59.8(3) | C2-Mo-C3 | 35.8(3) | N1-Mo-C1 | 127.5(3) |
| C3-Mo-N3 | 124.2(3) | N3-Mo-C2 | 90.7(2) | | |

Tabla 38: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **30**.

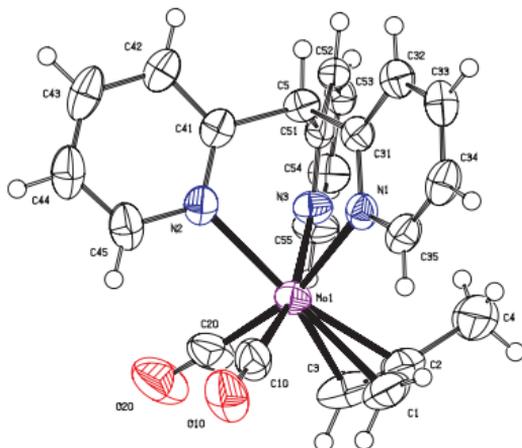


Figura 106: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del catión presente en **31**.

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|--------|----------|
| C1-Mo | 2.355(5) | C5-H5 | 1.960(4) | Mo-N1 | 2.313(3) |
| C2-Mo | 2.256(4) | C5-C41 | 1.522(5) | Mo-N2 | 2.258(3) |
| C3-Mo | 2.346(5) | C5-C31 | 1.518(5) | Mo-N3 | 2.313(3) |
| C10-Mo | 1.941(4) | C5-C51 | 1.509(5) | C20-Mo | 1.956(5) |

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 84.14(18) | C2-Mo-C1 | 34.98(19) | C51-C5-H5 | 109.0(2) |
| N2-Mo-N1 | 77.94(11) | N3-Mo-C1 | 125.16(17) | C20-Mo-C1 | 108.9(2) |
| N3-Mo-N1 | 85.97(10) | C20-Mo-N3 | 91.98(15) | N2-Mo-C1 | 150.92(17) |
| C20-Mo-N1 | 164.23(16) | C10-Mo-N3 | 166.30(15) | C10-Mo-C1 | 68.4(2) |
| C10-Mo-N1 | 94.18(15) | C10-Mo-C2 | 101.69(18) | C51-C5-C41 | 109.4(3) |
| N1-Mo-C3 | 126.76(19) | N2-Mo-C3 | 149.09(18) | N2-Mo-C2 | 166.05(14) |
| C20-Mo-C2 | 102.9(2) | N3-Mo-C3 | 85.76(16) | C41-C5-C31 | 109.5(3) |
| C1-Mo-C3 | 58.8(2) | C2-Mo-C3 | 35.2(3) | C10-Mo-N2 | 89.51(15) |
| N2-Mo-N3 | 77.10(11) | N3-Mo-C2 | 91.98(15) | N1-Mo-C1 | 84.80(16) |
| N1-Mo-C2 | 92.81(15) | C51-C5-C31 | 117.2(3) | C20-Mo-N2 | 86.35(16) |

Tabla 39: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **31**.

B.2.6 Comportamiento de los compuestos $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyN)(CO)_2][BAR'4]$ (30**) y $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyCH)(CO)_2][BAR'4]$ (**31**) frente a aniones.**

Se estudió el comportamiento en disolución de los compuestos **30** y **31** frente a las sales de tetrabutilamonio de varios aniones.

El producto resultante de la reacción de **30** con $[^nBu_4N]Cl$ (compuesto **32**) se aisló como se describe en la Parte Experimental y se caracterizó mediante IR, RMN y difracción de rayos X. Su estructura en estado sólido mostrada en la Figura 107 confirma la coordinación del cloruro al molibdeno. Al ocurrir dicha coordinación se ha producido la sustitución de uno de los grupos 2-piridilo que pasa a estar no coordinado.

En el espectro de 1H RMN de **32** a temperatura ambiente se observan dos señales para los hidrógenos H_6 de los grupos 2-piridilo en una relación de intensidades 2:1. En cambio, al bajar la temperatura, la señal de doble intensidad se desdobra en dos, como corresponde a una estructura instantánea similar a la estructura en estado sólido, en la cual los tres grupos 2-piridilo (coordinado *trans* al metalilo, coordinado *cis* al metalilo y no coordinado) son inequivalentes. Estos resultados son consistentes con la operación de un proceso dinámico, posiblemente de tipo *trigonal twist* en disolución a temperatura ambiente que haría aparentemente equivalentes entre sí a los dos grupos 2-piridilo coordinados. Proponemos que el grupo 2-piridilo no coordinado no intervendría en dicho proceso dinámico, ya que (1) la señal de menor intensidad en el espectro de 1H RMN a temperatura ambiente aparece más de media ppm a campo alto respecto de la señal más intensa, y normalmente los grupos 2-piridilo no coordinados aparecen a campo más alto que los coordinados, tal como se comentó en el Capítulo 1. Además, (2) el proceso que normalmente se propone como *trigonal twist* no implica roturas de enlaces. Por ello, cabe suponer que dicho proceso sea cinéticamente más fácil que un proceso en el que se produjesen roturas de enlaces, como sería el intercambio entre el grupo 2-piridilo no coordinado y los grupos 2-piridilo coordinados.

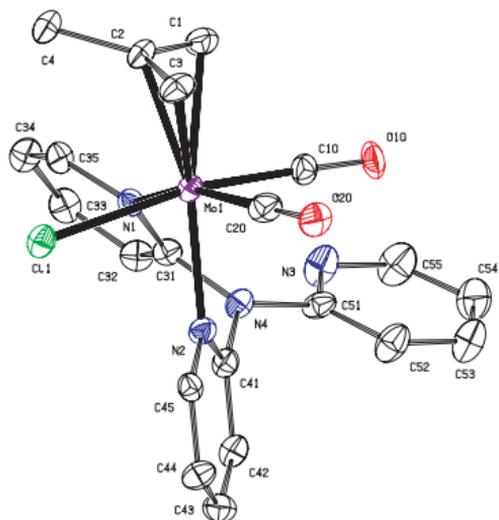


Figura 107: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del compuesto **32** en la que se han suprimido los átomos de hidrógeno.

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|--------|------------|
| C1-Mo | 2.342(6) | N1-Mo | 2.270(5) | C11-Mo | 2.5667(15) |
| C2-Mo | 2.264(6) | N2-Mo | 2.248(5) | N4-C41 | 1.417(8) |
| C3-Mo | 2.312(6) | N4-C31 | 1.428(7) | C20-Mo | 1.947(7) |
| C10-Mo | 1.947(7) | N4-C51 | 1.413(8) | | |

| | | | | | |
|------------|-----------|------------|------------|-----------|------------|
| C20-Mo-C10 | 79.4(3) | C20-Mo-C1 | 106.6(3) | C1-Mo-C11 | 116.96(17) |
| N2-Mo-N1 | 77.57(19) | C10-Mo-C1 | 71.9(2) | C10-Mo-C3 | 106.2(3) |
| N2-Mo-C1 | 155.0(2) | C3-Mo-C1 | 61.7(2) | C3-Mo-C11 | 83.92(19) |
| C20-Mo-N1 | 160.6(2) | C10-Mo-C11 | 169.31(19) | N2-Mo-C2 | 165.2(2) |
| C10-Mo-N1 | 89.9(2) | C10-Mo-C2 | 104.3(2) | C20-Mo-C3 | 64.6(2) |
| N1-Mo-C3 | 134.5(2) | C20-Mo-C11 | 102.4(2) | C10-Mo-N2 | 90.1(2) |
| C20-Mo-C2 | 99.5(2) | N2-Mo-C11 | 79.56(14) | N1-Mo-C11 | 85.19(13) |
| C1-Mo-C2 | 35.3(2) | C2-Mo-C3 | 36.4(2) | C20-Mo-N2 | 86.2(2) |
| N1-Mo-C1 | 85.0(2) | N3-Mo-C2 | 91.98(15) | C2-Mo-C11 | 85.91(17) |
| N1-Mo-C2 | 98.8(2) | | | | |

Tabla 40: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **32**.

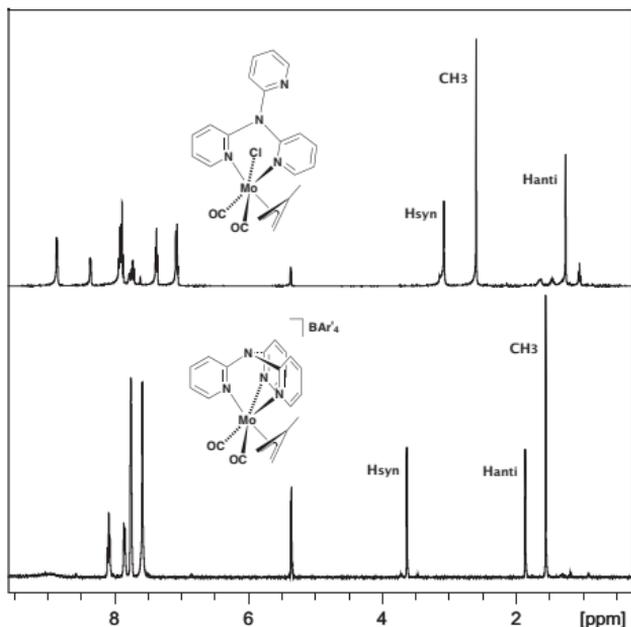


Figura 108: Comparación de espectros ¹H RMN del compuesto [MoCl(η³-metalilo)(TpyN)(CO)₂] (**32**) y [Mo(η³-metalilo)(TpyN)(CO)₂][BAR₄'] (**30**) en CD₂Cl₂.

En la Figura 108 se muestran los espectros de ¹H RMN de los compuestos **30** y **32**. En la secuencia de espectros de la Figura 109 se muestra el resultado de ir añadiendo [ⁿBu₄N]Cl sobre **30** en CD₂Cl₂. Como puede verse se produce la transformación directa de **30** en **32**, sin detectarse ninguna especie intermedia.

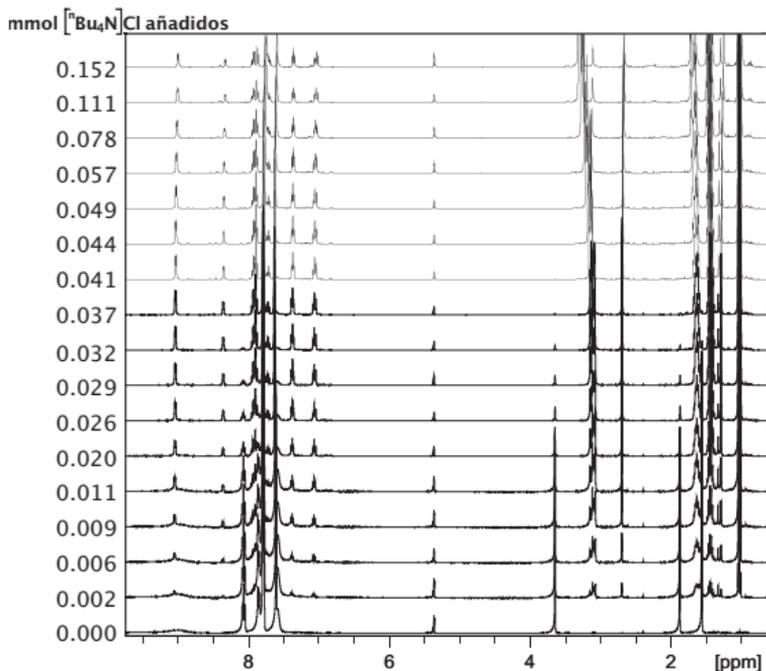


Figura 109: Espectros de ^1H RMN resultado de la adición de $[\text{tBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ sobre una disolución de **30** en CD_2Cl_2 .

El comportamiento de **30** frente a $[\text{tBu}_4\text{N}]\text{Br}$ es muy similar al discutido para el cloruro, obteniéndose como producto el nuevo compuesto **33**, en el cual el bromuro se encuentra coordinado al molibdeno, de cuya esfera de coordinación ha desplazado a uno de los grupos 2-piridilo. La estructura en estado sólido de **33** se muestra en la Figura 110.

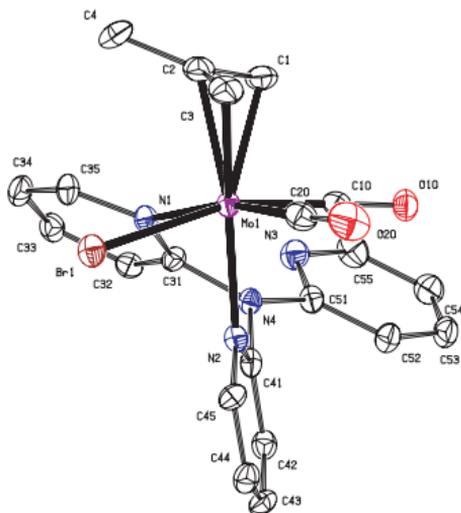


Figura 110: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del compuesto **33** en la que se han suprimido los átomos de hidrógeno.

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|--------|-----------|
| C1-Mo | 2.316(4) | N1-Mo | 2.303(3) | Br1-Mo | 2.6689(5) |
| C2-Mo | 2.264(4) | N2-Mo | 2.253(3) | N4-C41 | 1.418(5) |
| C3-Mo | 2.335(4) | N4-C31 | 1.427(5) | C20-Mo | 1.958(4) |
| C10-Mo | 1.928(4) | N4-C51 | 1.418(5) | | |

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| C20-Mo-C10 | 77.22(17) | C20-Mo-C1 | 104.85(17) | N1-Mo-C3 | 124.04(14) |
| N2-Mo-N1 | 75.25(12) | C10-Mo-C1 | 67.93(16) | C3-Mo-Br1 | 85.59(12) |
| N2-Mo-C1 | 140.06(14) | C3-Mo-C1 | 61.51(16) | C1-Mo-Br1 | 129.22(11) |
| C20-Mo-N1 | 168.12(15) | C10-Mo-Br1 | 162.82(12) | C10-Mo-N2 | 82.04(14) |
| C10-Mo-N1 | 101.26(14) | C10-Mo-C2 | 101.82(16) | N2-Mo-C2 | 166.16(14) |
| N2-Mo-C3 | 156.19(14) | C20-Mo-Br1 | 95.03(13) | C10-Mo-C3 | 104.97(16) |
| C20-Mo-C2 | 100.91(17) | N2-Mo-Br1 | 83.08(8) | C20-Mo-N2 | 92.89(15) |
| C1-Mo-C2 | 36.35(15) | C2-Mo-C3 | 35.83(17) | C20-Mo-C3 | 67.30(17) |
| N1-Mo-C1 | 85.14(14) | N3-Mo-C2 | 91.98(15) | N1-Mo-Br1 | 83.13(8) |
| N1-Mo-C2 | 90.94(14) | C2-Mo-Br1 | 94.65(11) | | |

Tabla 41: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **33**.

En los espectros de ^1H RMN a temperatura variable recogidos en la Figura 111 puede observarse, al igual que sucedía con el compuesto análogo con el cloruro (32), cómo al bajar al bajar la temperatura se frena un proceso dinámico que, a temperatura ambiente, hacía aparentemente equivalentes a los grupos 2-piridilo coordinados.

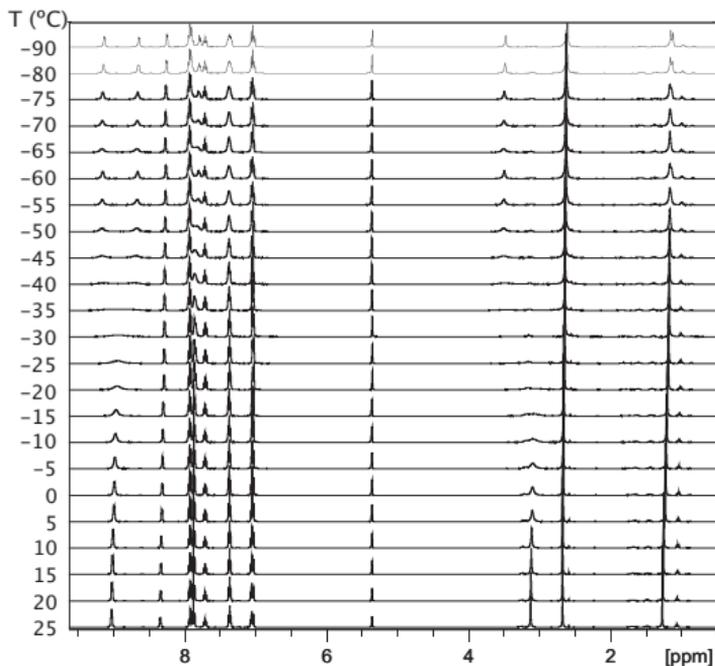


Figura 111: Espectros ^1H RMN a temperatura variable del compuesto 33 en CD_2Cl_2 .

Cuando se hace reaccionar el compuesto **30** con $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ el comportamiento es más complejo que el descrito para cloruro y bromuro. Cuando la reacción se sigue mediante IR y RMN el comportamiento es similar al encontrado para cloruro y bromuro, es decir, se produce la sustitución de un grupo 2-piridilo por el anión CH_3SO_3^- . Sin embargo, la cristalización del producto de reacción de **30** y $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ dio lugar a dos tipos de cristales diferentes. La determinación de sus estructuras mediante difracción de rayos X mostró que uno de los cristales correspondía al compuesto esperado (véase Figura 113), con CH_3SO_3^- coordinado y uno de los grupos 2-piridilo no coordinado (**34**). Los cristales del otro tipo corresponden al aducto supramolecular entre un complejo catiónico como el presente en **30** y el anión CH_3SO_3^- , que se une a través de enlaces de hidrógeno a tres hidrógenos de los grupos 2-piridilo del complejo (**34'**, véase Figura 112). La diferencia encontrada entre los aniones cloruro y bromuro por una parte y CH_3SO_3^- por otra, puede atribuirse al carácter menos nucleófilo de este último.

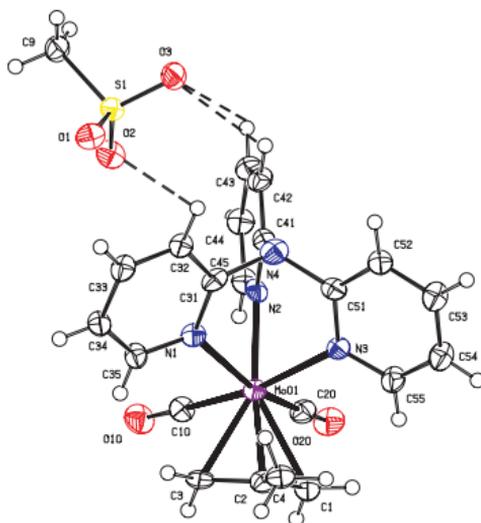


Figura 112: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del compuesto **34'**.

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|----------|----------|
| C1-Mo | 2.361(5) | N1-Mo | 2.335(4) | C43...O3 | 3.173 |
| C2-Mo | 2.290(6) | N2-Mo | 2.260(5) | C32...O2 | 3.535 |
| C3-Mo | 2.344(5) | N4-C31 | 1.510(7) | N3-Mo | 2.317(5) |
| C10-Mo | 1.938(5) | N4-C51 | 1.509(7) | C42...O3 | 3.171 |
| C20-Mo | 1.955(6) | N4-C41 | 1.503(7) | | |

| | | | | | |
|------------|------------|-----------|------------|--------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 83.2(2) | C20-Mo-C1 | 65.5(2) | C42-H42...O3 | 147.67 |
| N2-Mo-N1 | 77.46(16) | C10-Mo-C1 | 101.9(2) | C43-H43...O3 | 133.55 |
| N2-Mo-C1 | 146.32(17) | C3-Mo-C1 | 59.86(19) | C32-H32...O2 | 152.72 |
| C20-Mo-N1 | 162.4(2) | N3-Mo-N1 | 82.88(15) | C10-Mo-C3 | 68.4(2) |
| C10-Mo-N1 | 93.54(18) | C10-Mo-C2 | 100.8(2) | C20-Mo-C3 | 109.1(2) |
| N1-Mo-C3 | 85.45(16) | N3-Mo-C1 | 87.68(17) | C10-Mo-N3 | 169.6(2) |
| C20-Mo-C2 | 100.9(2) | N2-Mo-N3 | 79.62(15) | C31-N4-C51 | 113.7(4) |
| C1-Mo-C2 | 36.06(18) | C2-Mo-C3 | 35.1(2) | C20-Mo-N3 | 97.28(19) |
| N1-Mo-C1 | 132.01(17) | N3-Mo-C2 | 89.39(18) | N2-Mo-C2 | 168.05(19) |
| N1-Mo-C2 | 96.69(17) | N2-Mo-C3 | 151.70(17) | C41-N4-C51 | 113.5(4) |
| C20-Mo-N2 | 85.2(2) | N3-Mo-C3 | 120.76(17) | C41-N4-C31 | 109.5(4) |
| C10-Mo-N2 | 90.09(19) | | | | |

Tabla 42: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **34'**.

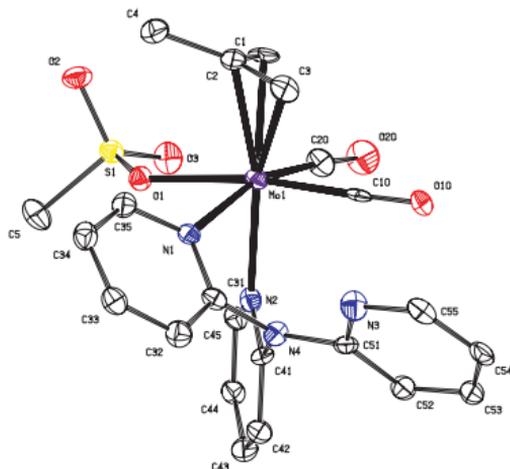


Figura 113: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del compuesto **34** en la que se han suprimido los átomos de hidrógeno.

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|--------|----------|
| C1-Mo | 2.295(4) | N1-Mo | 2.285(3) | O1-Mo | 2.238(3) |
| C2-Mo | 2.260(4) | N2-Mo | 2.249(4) | N4-C41 | 1.420(5) |
| C3-Mo | 2.320(4) | N4-C31 | 1.410(5) | C20-Mo | 1.960(5) |
| C10-Mo | 1.940(4) | N4-C51 | 1.412(5) | | |

| | | | | | |
|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 77.38(18) | C20-Mo-C1 | 66.45(18) | C10-Mo-C3 | 70.15(16) |
| N2-Mo-N1 | 77.28(12) | C10-Mo-C1 | 100.98(16) | C31-N4-C51 | 120.5(3) |
| N2-Mo-C1 | 146.96(15) | C3-Mo-C1 | 61.33(18) | C20-Mo-C3 | 109.55(19) |
| C20-Mo-N1 | 163.18(17) | S1-O1-Mo | 132.77(17) | C20-Mo-O1 | 100.60(15) |
| C10-Mo-N1 | 98.75(14) | C10-Mo-C2 | 101.80(15) | C10-Mo-O1 | 171.12(13) |
| N1-Mo-C3 | 83.89(16) | O1-Mo-C2 | 87.07(13) | C20-Mo-C3 | 109.55(19) |
| C20-Mo-C2 | 101.26(19) | N2-Mo-O1 | 80.93(11) | C41-N4-C51 | 123.4(3) |
| C1-Mo-C2 | 35.76(18) | C2-Mo-C3 | 35.97(17) | N2-Mo-C2 | 166.85(14) |
| N1-Mo-C1 | 130.24(15) | N1-Mo-O1 | 80.68(11) | C41-N4-C31 | 116.1(3) |
| N1-Mo-C2 | 95.55(15) | O1-Mo-C1 | 85.90(14) | C10-Mo-N2 | 90.29(14) |
| C20-Mo-N2 | 86.32(17) | O1-Mo-C3 | 118.44(14) | | |

Tabla 43: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **34**.

A diferencia de lo encontrado en el caso del compuesto **30**, la adición de varios equivalentes de las sales de tetrabutilamonio de cloruro, bromuro y varios otros aniones (véase más adelante) sobre disoluciones de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyCH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**31**) en diclorometano, dio lugar a descensos en las bandas ν_{CO} del espectro IR de solamente unos pocos cm^{-1} , lo que indica la formación de aductos supramoleculares del tipo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyCH})(\text{CO})_2]\cdot\text{X}$, y no al desplazamiento de un grupo 2-piridilo por el anión para formar un compuesto neutro. Mediante la adición de sucesivas cantidades de las sales de tetrabutilamonio, los espectros de ^1H RMN permitieron obtener tanto diagramas de Job, que resultaron consistentes con la formación de aductos de estequiometría 1:1, como de “curvas de valoración”, a partir de las cuales se calcularon las constantes de asociación. Para ello se utilizaron las señales de los grupos H_3 de los grupos 2-piridilo, así como el hidrógeno central (H_c) del ligando TpyCH. Ambas señales muestran variaciones considerables en su desplazamiento químico como resultado de la adición de las diferentes sales de tetrabutilamonio.

Como se ha dicho, el complejo catiónico de **31** presenta un plano de simetría (que hace químicamente equivalentes a dos de los grupos 2-piridilo), pero no un eje C_3 ; por tanto hay un grupo 2-piridilo inequivalente. Como resultado, hay dos señales, con una relación de intensidades 2:1 para los H_3 de los grupos 2-piridilo. Al ir añadiendo progresivamente las disoluciones de las sales de tetrabutilamonio ambas señales, muy próximas entre sí, de modo que la más intensa aparece a veces como un hombro de la más intensa, se desplazan a la par, y se ha elegido la más intensa para la construcción de las curvas de valoración. En dichas curvas, mostradas en las Figuras 114 (Cl^-), 115 (Br^-), 116 (I^-), 117 (CH_3SO_3^-), 118 (NO_3^-) y 119 (ReO_4^-), se ha empleado tanto dicha señal de los grupos H_3 como la del H_c del ligando TpyCH. A partir de la variación de cada una de dichas señales como respuesta a las adiciones sucesivas de sales de tetrabutilamonio se calcularon constantes de asociación mediante el programa WinEQNMR, obteniéndose valores similares, y las constantes que se dan (en el pie de las Figuras donde se muestran las “curvas de valoración”) son los valores obtenidos para cada señal por separado.

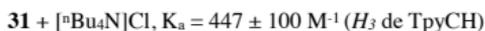
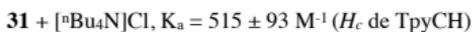
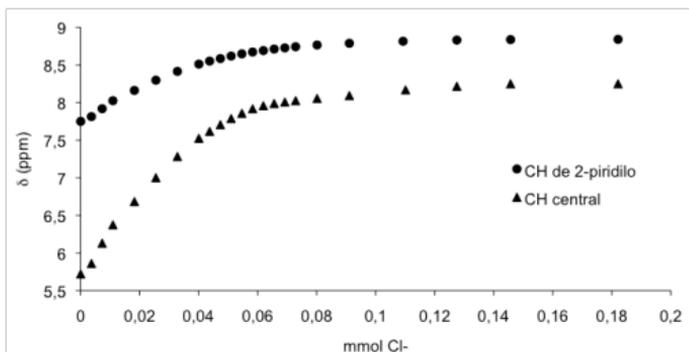


Figura 114: Curvas de valoración obtenidas representando el desplazamiento químico de la señal del C-H central (▲) y los H_{py} (●) que intervienen en la formación del aducto **35**.

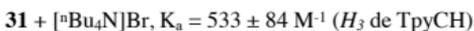
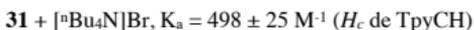
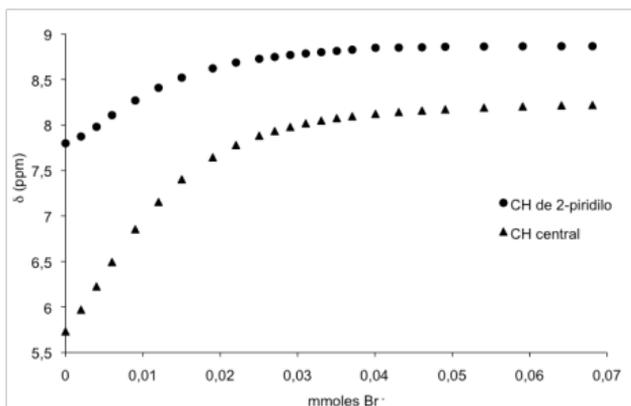
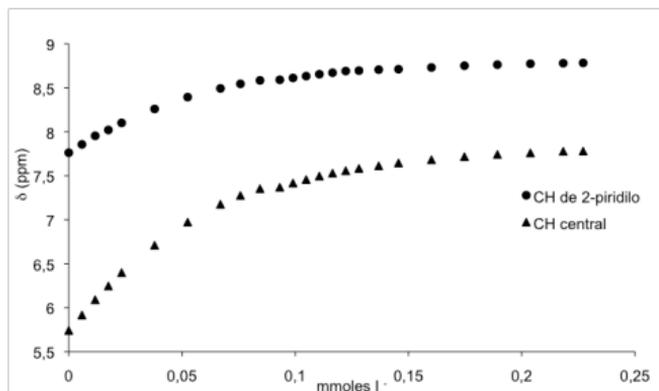


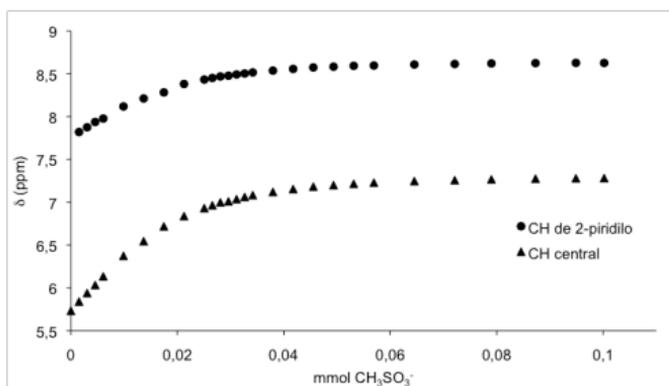
Figura 115: Curvas de valoración obtenidas representando el desplazamiento químico de la señal del C-H central (▲) y los H_{py} (●) que intervienen en la formación del aducto **36**.



31 + [ⁿBu₄N]I, $K_a = 54 \pm 5 \text{ M}^{-1}$ (H_c de TpyCH)

31 + [ⁿBu₄N]I, $K_a = 113 \pm 8 \text{ M}^{-1}$ (H_3 de TpyCH)

Figura 116: Curvas de valoración obtenidas representando el desplazamiento químico de la señal del C-H central (▲) y los H_{py} (●) que intervienen en la formación del aducto **37**.



31 + [ⁿBu₄N][CH₃SO₃], $K_a = 340 \pm 29 \text{ M}^{-1}$ (H_c de TpyCH)

31 + [ⁿBu₄N][CH₃SO₃], $K_a = 324 \pm 19 \text{ M}^{-1}$ (H_3 de TpyCH)

Figura 117: Curvas de valoración obtenidas representando el desplazamiento químico de la señal del C-H central (▲) y los H_{py} (●) que intervienen en la formación del aducto **38**.

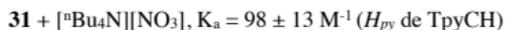
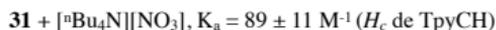
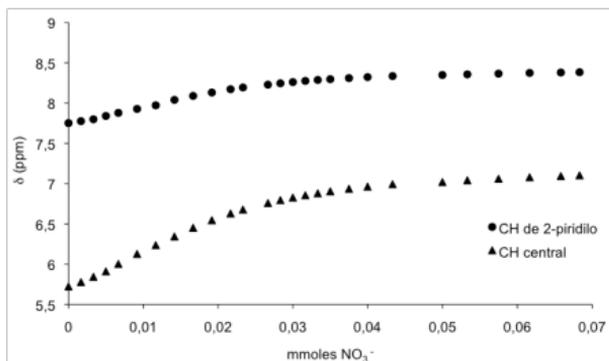


Figura 118: Curvas de valoración obtenidas representando el desplazamiento químico de la señal del C-H central (▲) y los H_{py} (●) que intervienen en la formación del aducto 39.

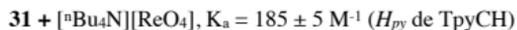
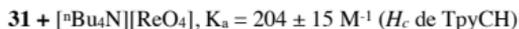
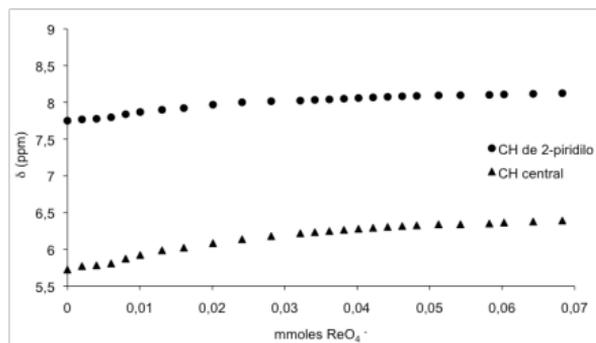


Figura 119: Curvas de valoración obtenidas representando el desplazamiento químico de la señal del C-H central (▲) y los H_{py} (●) que intervienen en la formación del aducto 40.

Para obtener los diagramas de Job se ha empleado la señal del H_c central por la mayor variación de su desplazamiento químico como respuesta a la cantidad de anión añadido (véase Figura 120 para el aducto [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO)₂]⁻Cl⁻).

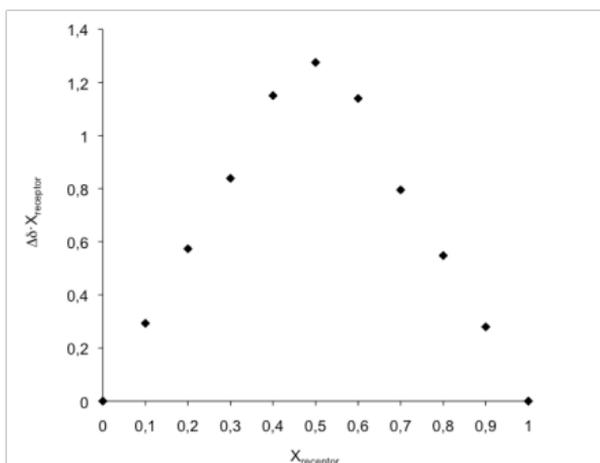


Figura 120: Diagrama de Job para la formación de un aducto supramolecular entre el complejo de **31** y el anión cloruro.

Un ejemplo de la variación de estas señales al añadir [ⁿBu₄N]Cl se muestra en la Figura 121, en la que también puede verse que las señales de los H₆ de los grupos 2-piridilo del compuesto **31**, entre 8.5 y 9.0 ppm, prácticamente no varían, lo que pone de manifiesto que la interacción entre el anión y el complejo tiene lugar por la parte de éste en la que se encuentra el grupo CH central, es decir, la parte opuesta al fragmento {Mo(η^3 -metalilo)(CO)₂}.

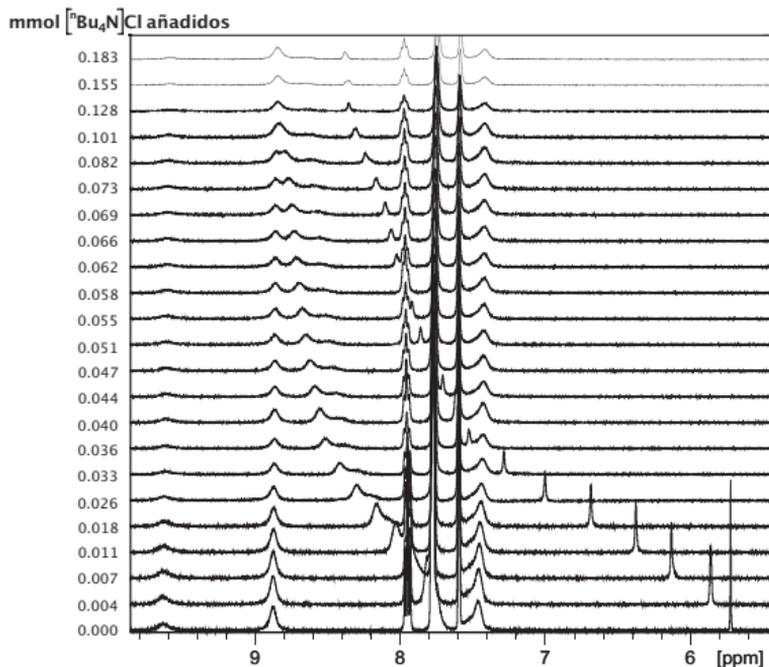


Figura 121: Espectros de ^1H RMN que resultan de la adición de $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ sobre una disolución de **31** en CD_2Cl_2 .

La mayor variación del desplazamiento químico del H_c , a pesar de tratarse de un hidrógeno alifático se atribuye a que al grupo CH central se unen los tres grupos 2-piridilo, a su vez unidos al fragmento catiónico de molibdeno.

En la Figura 122 se muestran los espectros de ^1H RMN de los productos puros de **31** y **35** en los que se puede observar la variación global de las señales H_6 y H_c .

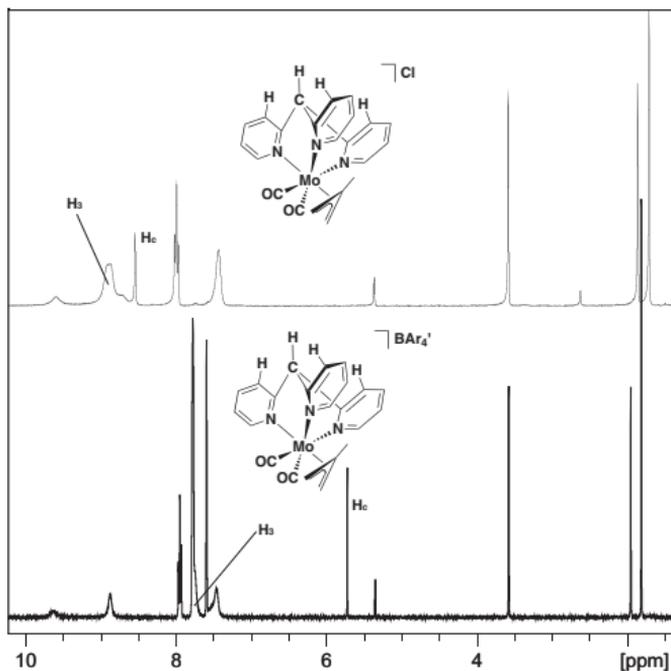


Figura 122: Espectros de ^1H RMN del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyCH})(\text{CO})_2][\text{Cl}]$ (**35**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyCH})(\text{CO})_2][\text{BAR}_4']$ (**31**) en CD_2Cl_2 .

La estructura en estado sólido de varios aductos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyCH})(\text{CO})_2]\text{-X}$ se determinaron mediante difracción de rayos X, y se muestran en las Figuras 123-127 y en sus Tablas acompañantes. En los aniones monoatómicos se encuentra que la interacción es solo con algunos de los H_3 aromáticos (nunca con los tres), además de con el H_c . En los aductos de los aniones poliatómicos NO_3^- y ReO_4^- se observaron más enlaces de hidrógeno como resultado de que como aceptores de los mismos intervienen dos de los átomos de oxígeno. Por ejemplo en el caso del ReO_4^- se observa la presencia de enlaces de hidrógeno con los tres H_3 aromáticos.

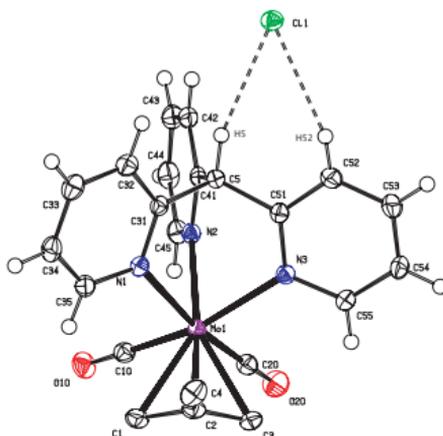


Figura 123: ORTEP (50% de probabilidad) de la estructura del aducto **35**.

| | | | | | |
|--------|------------|--------|------------|-----------|------------|
| C1-Mo | 2.3595(16) | N1-Mo | 2.3205(13) | C52···Cl1 | 3.488 |
| C2-Mo | 2.2618(16) | C5-C41 | 1.515(2) | C5···Cl1 | 3.593 |
| C3-Mo | 2.3544(16) | C5-C31 | 1.506(2) | N2-Mo | 2.2507(13) |
| C10-Mo | 1.9542(16) | C5-C51 | 1.511(2) | N3-Mo | 2.2924(14) |
| C20-Mo | 1.9543(17) | | | | |

| | | | | | |
|------------|-----------|-----------|-----------|---------------|------------|
| C20-Mo-C10 | 82.30(7) | C2-Mo-C1 | 35.73(6) | N1-Mo-C3 | 118.11(5) |
| C20-Mo-N2 | 89.86(6) | N3-Mo-C1 | 134.33(5) | N2-Mo-C1 | 144.49(5) |
| C10-Mo-N2 | 84.23(6) | C20-Mo-C3 | 72.22(7) | N1-Mo-C2 | 87.57(5) |
| C20-Mo-N1 | 168.50(6) | C10-Mo-C3 | 110.86(6) | C52-H52···Cl1 | 151.110 |
| C10-Mo-N1 | 97.58(6) | C10-Mo-C2 | 100.34(6) | C51-C5-C41 | 111.00(13) |
| C2-Mo-N2 | 166.02(6) | N2-Mo-N1 | 78.71(5) | C31-C5-C51 | 115.74(13) |
| N3-Mo-N2 | 77.51(5) | N2-Mo-C3 | 154.05(5) | C5-H5···Cl1 | 163.250 |
| C1-Mo-C3 | 60.07(6) | C2-Mo-C3 | 35.33(6) | C20-Mo-C1 | 102.23(6) |
| C3-Mo-N3 | 84.22(5) | N3-Mo-C2 | 98.83(5) | C31-C5-C41 | 108.75(13) |
| N1-Mo-N3 | 84.85(5) | N1-Mo-C1 | 87.98(5) | C10-Mo-N3 | 91.56(6) |
| C20-Mo-N3 | 160.76(6) | C10-Mo-C1 | 64.91(6) | C20-Mo-C2 | 103.79(7) |

Tabla 44: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **35**.

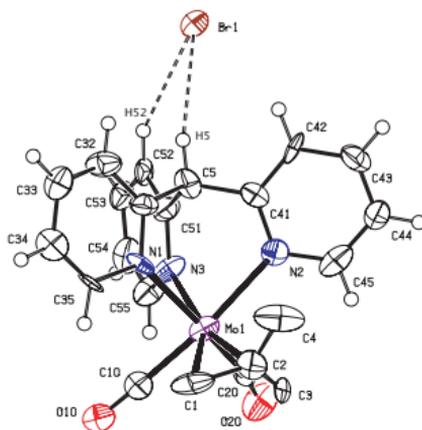


Figura 124: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del aducto **36**.

| | | | | | |
|--------|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|
| C1-Mo | 2.319(17) | N1-Mo | 2.307(13) | N3-Mo | 2.236(13) |
| C2-Mo | 2.226(18) | C5-C41 | 1.51(2) | C5...Br1 | 3.708 |
| C3-Mo | 2.332(15) | C5-C31 | 1.49(2) | C52...Br1 | 3.722 |
| C10-Mo | 1.95(2) | C5-C51 | 1.54(2) | N2-Mo | 2.308(15) |
| C20-Mo | 1.957(15) | | | | |

| | | | | | |
|------------|----------|-----------|----------|---------------|--------------|
| C20-Mo-C10 | 82.2(7) | C2-Mo-C1 | 35.0(7) | C20-Mo-C2 | 101.0(8) |
| C20-Mo-N2 | 95.0(6) | N3-Mo-C1 | 152.7(7) | N1-Mo-C3 | 130.7(6) |
| C10-Mo-N2 | 168.3(6) | C20-Mo-C3 | 67.0(7) | N2-Mo-C1 | 117.0(7) |
| C20-Mo-N1 | 162.3(6) | C10-Mo-C3 | 102.6(7) | N1-Mo-C2 | 96.7(6) |
| C10-Mo-N1 | 93.0(6) | C10-Mo-C2 | 104.9(8) | C52-H52...Br1 | 150.99(0.01) |
| C2-Mo-N2 | 86.8(6) | N2-Mo-N1 | 86.2(5) | C31-C5-C41 | 116.6(14) |
| N3-Mo-N2 | 78.3(5) | N2-Mo-C3 | 86.6(6) | C51-C5-C41 | 112.8(15) |
| C1-Mo-C3 | 59.1(7) | C2-Mo-C3 | 34.1(7) | C31-C5-C51 | 107.4(14) |
| C3-Mo-N3 | 147.8(6) | N3-Mo-C2 | 164.1(7) | C5-H5...Br1 | 159.97(0.01) |
| N1-Mo-N3 | 76.9(4) | N1-Mo-C1 | 81.6(6) | C20-Mo-C1 | 113.2(7) |
| C20-Mo-N3 | 86.0(6) | C10-Mo-C1 | 74.4(8) | C10-Mo-N3 | 90.2(7) |

Tabla 45: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **36**.

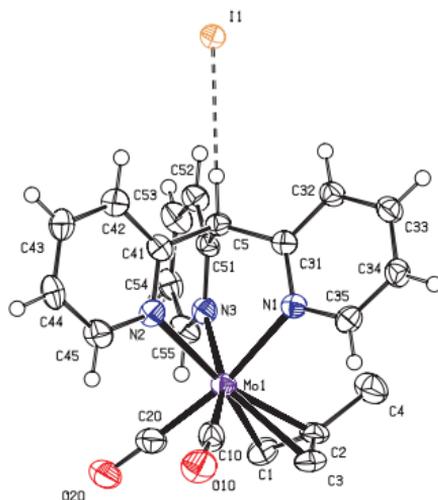


Figura 125: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del aducto **37**.

| | | | | | |
|--------|----------|--------|----------|---------|----------|
| C1-Mo | 2.351(6) | N1-Mo | 2.311(5) | N2-Mo | 2.240(5) |
| C2-Mo | 2.257(6) | C5-C41 | 1.514(8) | C5...I1 | 3.890 |
| C3-Mo | 2.352(7) | C5-C31 | 1.508(8) | C20-Mo | 1.938(7) |
| C10-Mo | 1.958(6) | C5-C51 | 1.504(8) | N3-Mo | 2.331(5) |

| | | | | | |
|------------|-----------|-----------|-----------|------------|----------|
| C20-Mo-C10 | 81.1(3) | C2-Mo-C1 | 35.2(3) | C10-Mo-N3 | 161.1(2) |
| C20-Mo-N2 | 90.7(2) | N3-Mo-C1 | 82.3(2) | C20-Mo-C2 | 103.9(3) |
| C10-Mo-N2 | 85.9(2) | C20-Mo-C3 | 103.0(3) | N1-Mo-C3 | 86.6(2) |
| C20-Mo-N1 | 168.7(2) | C10-Mo-C3 | 67.3(3) | N2-Mo-C1 | 152.6(2) |
| C10-Mo-N1 | 97.3(2) | C10-Mo-C2 | 102.0(3) | N1-Mo-C2 | 87.5(2) |
| C2-Mo-N2 | 164.3(2) | N2-Mo-N1 | 78.02(18) | C20-Mo-C1 | 72.3(3) |
| N3-Mo-N2 | 76.78(18) | N2-Mo-C3 | 147.1(2) | C31-C5-C41 | 113.3(4) |
| C1-Mo-C3 | 59.8(2) | C2-Mo-C3 | 35.2(3) | C51-C5-C41 | 108.6(4) |
| C3-Mo-N3 | 131.6(2) | N3-Mo-C2 | 96.6(2) | C31-C5-C51 | 115.4(4) |
| N1-Mo-N3 | 86.48(17) | N1-Mo-C1 | 118.4(2) | C10-Mo-C1 | 111.5(3) |
| C20-Mo-N3 | 91.5(2) | C5-H5-I1 | 164.450 | | |

Tabla 46: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **37**.

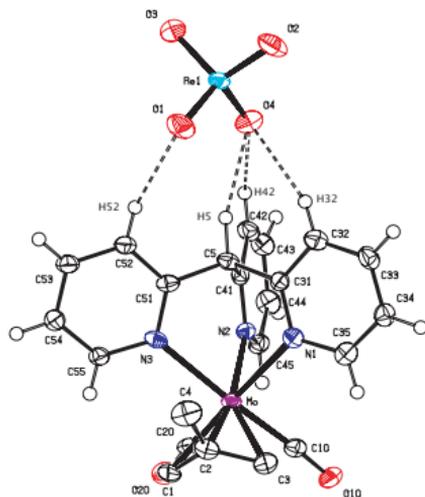


Figura 127: ORTEP (30% de probabilidad) de la estructura del aducto **40**.

| | | | | | |
|----------|----------|---------|-----------|----------|----------|
| C1-Mo | 2.368(6) | N1-Mo | 2.312(6) | N2-Mo | 2.258(5) |
| C2-Mo | 2.264(6) | C5-C41 | 1.515(10) | C52...O1 | 3.358 |
| C3-Mo | 2.323(7) | C5-C31 | 1.503(9) | C20-Mo | 1.952(7) |
| C10-Mo | 1.950(7) | C5-C51 | 1.517(9) | N3-Mo | 2.289(6) |
| C32...O4 | 3.475 | C5...O4 | 3.274 | C42...O4 | 3.435 |

| | | | | | |
|--------------|-----------|--------------|----------|------------|----------|
| C20-Mo-C10 | 80.2(3) | C2-Mo-C1 | 35.5(3) | C20-Mo-C1 | 66.1(3) |
| C20-Mo-N2 | 89.6(2) | N3-Mo-C1 | 85.3(2) | C31-C5-C41 | 107.9(5) |
| C10-Mo-N2 | 92.4(2) | C20-Mo-C3 | 109.1(3) | C51-C5-C41 | 109.8(5) |
| C20-Mo-N1 | 164.5(2) | C10-Mo-C3 | 70.6(3) | C31-C5-C51 | 118.1(5) |
| C10-Mo-N1 | 93.8(2) | C10-Mo-C2 | 103.0(3) | C10-Mo-N3 | 169.0(2) |
| C2-Mo-N2 | 162.5(2) | N2-Mo-N1 | 76.4(2) | C20-Mo-C2 | 101.1(3) |
| N3-Mo-N2 | 77.63(19) | N2-Mo-C3 | 151.4(2) | N1-Mo-C3 | 81.8(2) |
| C1-Mo-C3 | 59.4(3) | C2-Mo-C3 | 35.6(3) | N2-Mo-C1 | 148.9(2) |
| C3-Mo-N3 | 120.3(2) | N3-Mo-C2 | 87.6(2) | N1-Mo-C2 | 94.1(2) |
| N1-Mo-N3 | 88.3(2) | N1-Mo-C1 | 129.3(2) | C10-Mo-C1 | 101.6(3) |
| C32-H32...O4 | 140.170 | C42-H42...O4 | 144.300 | C5-H5...O4 | 160.250 |
| C20-Mo-N3 | 95.1(2) | C52-H52-O1 | 157.680 | | |

Tabla 48: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **40**.

Cabría esperar que las constantes de asociación fuesen mayores con el complejo **31** que con el compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{9}]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAr}_4']$ (**14**), puesto que en **31** hay tres hidrógenos de grupos CH aromáticos potencialmente capaces de formar enlaces de hidrógeno con el anión, mientras que todos los grupos del ligando $[\text{9}]\text{anoS}_3$ son alifáticos. El comportamiento encontrado es justamente el contrario. A la vista de las estructuras encontradas en estado sólido proponemos que la causa es que en los aductos con aniones que forma el complejo catiónico de **31**, éste solo puede utilizar uno de los H_3 aromáticos, junto con el H_c para formar enlaces de hidrógeno simultáneos con el anión externo.

Al comparar el comportamiento de **30** y **31** frente a aniones, la principal diferencia es que en **30** uno de los grupos 2-piridilo resulta desplazado por los aniones con relativa facilidad. A la vista de la estructura de los productos de sustitución con cloruro y bromuro (compuestos **32** y **33**), se puede proponer que una de las causas es que en los productos de sustitución la geometría en torno al nitrógeno central de tipo amina es plana (suma de los ángulos C-N-C en torno al nitrógeno central = 360°), lo que da lugar a una deslocalización por resonancia más eficiente del par electrónico sobre el nitrógeno central.

El hecho de que el grupo 2-piridilo sustituido sea uno de los que se encontraban coordinados *trans* a un ligando carbonilo puede relacionarse con el hecho de que en la estructura en estado sólido del compuesto **30**, la distancia entre el molibdeno y los nitrógenos coordinados *trans* a los carbonilos (2.321(4) y 2.353(4) Å) son más largas que la distancia entre el molibdeno y el nitrógeno coordinado *cis* a los carbonilos (2.251(5) Å), lo que sugiere enlaces más débiles con el molibdeno para los grupos 2-piridilo *trans* a los carbonilos, presumiblemente como resultado de la mayor influencia *trans* del carbonilo.

C PARTE EXPERIMENTAL

C.1) CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA

Todas las reacciones que se describen en este apartado han sido efectuadas en atmósfera de dinitrógeno, empleando matraces de Schlenk y agitación magnética. Todas las filtraciones se han llevado a cabo en atmósfera de dinitrógeno, empleando tierra de diatomeas, gel de sílice o alúmina, en columnas de entre 15 y 30 cm de altura y 1-2 cm de diámetro; o con papel de filtro en el extremo de una cánula de acero, empleando presión positiva de dinitrógeno. El diclorometano ha sido destilado sobre CaH_2 , el tetrahidrofurano y el dietiléter sobre Na/benzofenona y el hexano y el tolueno sobre Na. La destilación de los disolventes se ha llevado a cabo, en todos los casos, bajo atmósfera de dinitrógeno. Todos los reactivos han sido obtenidos de fuentes comerciales excepto cuando se indique lo contrario.

Los compuestos $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2]$,²⁴ $[\text{MoBr}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2]$,⁶⁰ NaBAr^+ ,²⁵ TpyOH ,²⁶ TpyOMe ,²⁶ BpyPhOH ,³⁷ TpyN^{71} y TpyCH^{72} se han preparado siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía.

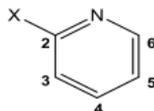
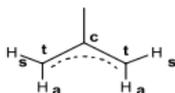
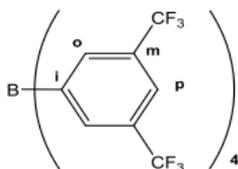
C.2) TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Los espectros de infrarrojo han sido obtenidos en un espectrómetro Perkin Elmer FT1720-X, con una resolución de 2 cm^{-1} . Para los espectros en disolución se han empleado celdas de CaF_2 de 0.1 mm de espesor y se ha restado en cada caso el espectro del correspondiente disolvente puro para descontar las bandas debidas al mismo. Los espectros en sólido han sido realizados en KBr, o en Nujol, empleando celdas de CaF_2 .

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ha sido obtenida en espectrómetros Bruker DPX-300, Bruker AV-300, Bruker AV-400 y Bruker NAV-400, empleando como disolventes CDCl_3 , CD_2Cl_2 , CD_3CN , acetona- d_6 y $\text{DMSO}-d_6$ previamente desoxigenados y guardados protegidos de la luz en tubos Young sobre tamices moleculares de 4Å . Las constantes de acoplamiento (J) en los espectros de RMN se dan entre paréntesis, expresadas en Hz y los desplazamientos químicos se expresan en ppm. Los espectros de ^{13}C se obtuvieron con desacoplamiento total de protón. La notación empleada para la asignación de las señales del metalilo, del anión BAR'_4 y del 2-piridilo es la mostrada en las siguientes figuras:



Análisis elemental

El análisis elemental de C, H y N de los compuestos incluidos en la Memoria ha sido realizado por el Servicio de Análisis Elemental de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación de la Universidad de Vigo, empleando un microanalizador Fisons EA-1108.

Determinación estructural

La determinación de todas las estructuras de los compuestos mediante difracción de rayos X de monocristal ha sido llevada a cabo por el Dr. Ignacio del Río Calvo y la Dra. Dolores Morales Sabugal de la Universidad de Oviedo-CSIC, a partir de datos obtenidos por los Servicios Científicos-Técnicos de la Universidad de Oviedo. Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en diferentes tablas en el Apéndice.

C.3 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS RECOGIDOS EN ESTA MEMORIA

C.3.1 Compuestos de Mo(II) con los ligandos TpyOH, TpyOMe y BpyPhOH.

C.3.1.1 Datos de RMN del ligando TpyOH.

Este compuesto fue sintetizado siguiendo la metodología descrita por Jonas y Stack²⁶ sin embargo, estos autores no daban datos de RMN del ligando.

| | |
|---|---|
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 8.56 [d (3.6), 3H, H ₆ py], 7.75 [d (7.8), 3H, H ₃ py], 7.72 [td (7.8, 1.5), 3H, H ₄ py], 7.36 [Sancho, 1H, O-H], 7.24 [m, 3H, H ₅ py]. |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 163.2 [s, py], 147.5 [s, py], 136.3 [s, py], 123.1 [s, py], 122.4 [s, py], 81.4 [s, C-OH]. |

C.3.1.2 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂][BAR'₄] (1).

A una disolución del complejo [MoCl(η^3 -metalilo)(CO)₂(NCMe)₂] (0.100 g, 0.308 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL), se le añade TpyOH (0.081 g, 0.308 mmol) y NaBAR'₄' (0.273 g, 0.308 mmol). La mezcla se agita aproximadamente durante 1h y se filtra a través de una columna empaquetada con tierra de diatomeas. La disolución resultante se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL, se añade una capa de hexano (20 mL) y se coloca a -20 °C, obteniéndose cristales rojos, uno de los cuales resultó adecuado para la determinación de la estructura de **1** en estado sólido mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|--|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.350 g (85 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₅₄ H ₃₂ BF ₂₄ MoN ₃ O ₃) | Calculado | %C 48.64 | %H 2.42 | %N 3.15 |
| | Encontrado | %C 48.45 | %H 2.40 | %N 3.35 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1956 mf, 1869 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 11.16 [Sancho, 1H, O-H], 9.42 [d (4.7), 2H, H ₆ py _{coord}], 8.77 [dt (4.8, 1.1), 1H, H ₆ py _{libre}], 8.28 [td (7.8, 1.6), 1H, H ₄ py _{libre}], 8.12 [d (7.8), 1H, H ₃ py _{libre}], 7.89 [td (7.8, 1.6), 2H, H ₄ py _{coord}], 7.82 [s, 8H _o de BAR' ₄], 7.73 [m, 3H, 2H ₃ py _{coord} y 1H ₅ py libre], 7.62 [s, 4H, H _p de BAR' ₄], 7.55 [t (6.1), 2H, H ₅ py _{coord}], 3.48 [s, 2H, H _{3syn}], 1.68 [s, 2H, H _{anti}], 1.44 [s, 3H, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 227.7 [s, CO], 161.8 [c (J(C,B)= 49.8), C _i de BAR' ₄], 155.2 [s, py], 154.8 [s, py], 148.4 [s, py], 147.3 [s, py], 141.2 [s, py], 140.2 [s, py], 134.8 [s, C _o de BAR' ₄], 129.2 [m, C _m de BAR' ₄], 126.5 [s, py], 125.6 [s, py], 124.7 [c (J(C,F)= 272.3), CF ₃ de BAR' ₄], 124.3 [s, py], 121.1 [s, py], 117.5 [s, C _p de BAR' ₄], 85.6 [s, C-OH], 83.5 [s, C _c de metalilo], 57.2 [s, C _i de metalilo], 19.1 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |

C.3.1.3 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂][OTf] (2).

Se toman 0.050 g (0.154 mmol) del complejo [MoCl(η^3 -metalilo)(CO)₂(NCMe)₂] y se disuelven en 15 mL de CH₂Cl₂, posteriormente se añade el ligando TpyOH (0.045 g, 0.154 mmol), un ligero exceso de AgOTf (0.047 g, 0.183 mmol) y la mezcla se deja agitando durante 1 hora protegida de la luz. La disolución resultante se filtra a través de una columna empaquetada con tierra de diatomeas. El filtrado se concentra hasta un volumen de 5 mL y el compuesto **2** se cristaliza por difusión lenta de hexano sobre dicha disolución a -20 °C.

| | | | | |
|---|---|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.082 g (86 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₂₃ H ₂₀ F ₃ MoN ₃ O ₆ S) | Calculado | %C 44.60 | %H 3.25 | %N 6.78 |
| | Encontrado | %C 44.82 | %H 3.12 | %N 6.80 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1956 mf, 1864 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 10.80 [Sancho, 1H, O-H], 9.30 [Sancho, 2H, H ₆ pycoord], 8.91 [d (4.5), 1H, H ₆ pylibre], 8.17 [Sancho, 2H, H ₃ y H ₄ pylibre], 8.04 [m, 2H, H ₃ pycoord], 7.90 [t (7.8), 2H, H ₄ pycoord], 7.58 [m, 1H, H ₅ pylibre], 7.51 [m, 2H, H ₅ pycoord], 3.49 [s, 2H, H _{syn}], 1.60 [s, 2H, H _{anti}], 1.57 [s, 3H, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| | ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | |
| | 227.0 [s, CO], 157.2 [s, py], 154.1 [s, py], 148.0 [s, py], 140.7 [s, py], 138.8 [s, py], 125.0 [s, py], 125.0 [s, py], 124.7 [s, py], 124.1 [s, py], 120.0 [c (J(C,F)= 319.6), CF ₃ de OTf], 85.5 [s, C-OH], 84.5 [s, C _c de metalilo], 57.2 [s, C _i de metalilo], 19.3 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |

C.3.1.4 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOMe)(CO)₂][BAr'₄] (3).

Se prepara una disolución del complejo [MoCl(η^3 -metalilo)(CO)₂(MeCN)₂] (0.084 g, 0.260 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂. A continuación, se añade la cantidad equimolar del ligando TpyOMe (0.072 g, 0.260 mmol) y la sal NaBAr'₄ (0.230 g, 0.260 mmol), se deja agitar durante dos horas y se filtra en una columna empacquetada con tierra de diatomeas. Se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL, se añade una capa de hexano y se deja difundir lentamente a -20 °C, obteniéndose cristales de color naranja, uno de los cuales fue empleado para la determinación de la estructura en estado sólido de **3** mediante difracción de rayos X. Este compuesto aparece impurificado con trazas de **1**, por lo que no se dan datos de rendimiento ni análisis elemental.

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)

1960 mf, 1874 f (ν_{CO})

¹H-RMN
(CD₂Cl₂)

9.84 [_{Sancho}, 1H, *H_{py}*], 9.29 [_{Sancho}, 1H, *H_{py}*], 8.95 [_{Sancho}, 3H, *H_{py}*], 8.06 [_{mancho}, 3H, *H_{py}*], 7.74 [m, 14H, 8*H_o* de BAr'₄, 4*H_p* de BAr'₄ y 2*H_{py}*], 7.44 [_{Sancho}, 2H, *H_{py}*], 6.92 [_{Sancho}, 1H, *H_{py}*], 3.46 [_{Sancho}, 3H, *CH₃-O*], 3.14 [s, 2H, *H_{syn}*], 1.77 [s, 5H, *CH₃* de metalilo y 2*H_{anti}*].

¹³C-RMN {¹H}
(CD₂Cl₂)

225.1 [s, CO], 161.7 [c (J(C,B)= 49.8), *C_t* de BAr'₄], 156.6 [_{Sancho}, *py*], 156.4 [_{Sancho}, *py*], 154.2 [_{Sancho}, *py*], 149.1 [_{Sancho}, *py*], 142.1 [s, *py*], 139.4 [s, *py*], 134.8 [s, *C_o* de BAr'₄], 128.8 [m, *C_m* de BAr'₄], 125.8 [s, *py*], 124.3 [c (J(C,F)= 272.3), *CF₃* de BAr'₄], 115.7 [s, *C_p* de BAr'₄], 92.4 [s, *C-OMe*], 87.0 [s, *C_c* de metalilo], 63.2 [s, *C_t* de metalilo], 62.3 [s, *C-OCH₃*], 19.4 [s, *CH₃* de metalilo].

C.3.1.5 Síntesis del ligando bis(2-piridil)(fenil)metanol (BpyPhOH).

Este ligando fue sintetizado a partir del procedimiento seguido por Boggess y Heltzel.³⁷

En primer lugar, en un Schlenk se disuelve 1 g (5.429 mmol) de di-(2-piridil)cetona en THF y se mantiene a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (disolución A). En otro schlenk, se disuelven 3.5 mL (6.243 mmol) de fenil-litio (1.8 M en dibutiléter) en THF y se mantiene a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (disolución B). Cuando ambas disoluciones alcanzan los $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añade lentamente A sobre B a través de una cánula de acero bajo presión positiva de nitrógeno, dejando que la mezcla resultante llegue a temperatura ambiente, tomando la misma un color verde oscuro. A continuación se añade MeOH hasta que la disolución se vuelve naranja y HCl (10%) hasta que comprobamos que se alcanza pH neutro. Se añaden unos 15 mL de agua y se elimina el THF a vacío. Posteriormente, el compuesto se extrae con CH_2Cl_2 (5 x 5 mL) y, una vez que se ha lavado la fase orgánica con agua (3 x 10 mL), se seca con Na_2SO_4 durante aproximadamente dos horas, se filtra con una placa filtrante y se evapora el CH_2Cl_2 . De este modo se obtiene el ligando BpyPhOH como un sólido blanco microcristalino.

| | |
|---|--|
| Rendimiento | 0.566 g (40 %) |
| ^1H-RMN (CD_2Cl_2) | 8.59 [dc (4.8, 1.0), 2H, H_6 py], 7.89 [dt (7.8, 1.0), 2H, H_3 py], 7.75 [td (7.8, 1.5), 2H, H_4 py], 7.35 [m, 5H, H_5 ph], 7.27 [ddd (7.8, 4.8, 1.0), 2H, H_5 py], 6.95 [s_{ancho} , 1H, O-H] |
| ^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (Acetona d_6) | 163.4 [s, py], 147.2 [s, py], 146.8 [s, ph], 136.5 [s, py], 127.7 [s, ph], 127.6 [s, ph], 126.9 [s, ph], 122.9 [s, py], 122.3 [s, py], 80.0 [s, C-OH]. |

C.3.1.6 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂][BAR'4] (4·[H₂O]).

A una disolución del complejo [MoCl(η^3 -metalilo)(CO)₂(NCMe)₂] (0.100 g, 0.308 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL) se le añade BpyPhOH (0.081 g, 0.308 mmol) y NaBAR'4 (0.273 g, 0.308 mmol). La mezcla se agita aproximadamente durante 1h y se filtra a través de una columna empaquetada con tierra de diatomeas. La disolución resultante se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL, se añade una capa de hexano (20 mL) y se coloca a -20 °C, obteniéndose cristales rojos, uno de los cuales resultó adecuado para la determinación de la estructura de 4·[H₂O] en estado sólido mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|---|--|----------|---------|---------|
| Rendimiento | 0.370 g (90 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₅₅ H ₃₃ BF ₂₄ MoN ₂ O ₃ ·H ₂ O) | Calculado | %C 49.57 | %H 2.50 | %N 2.10 |
| | Encontrado | %C 49.75 | %H 2.40 | %N 2.25 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1955 mf, 1867 f (vco) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 9.34 [Sancho, 2H, H ₆ py], 7.94 [td (7.8, 1.5), 2H, H _{py}], 7.82 [s, 9H, 8H _o de BAR'4 y 1H de O-H], 7.68-7.63 [m, 11H, 4H _p de BAR'4, 5H _{ph} y 2H _{py}], 7.53 [m, 2H, H _{py}], 3.39 [s, 2H, H _{syn}], 1.93 [s, 2H, H _{anti}], 1.67 [s, 5H, CH ₃ de metalilo y H ₂ O]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 227.4 [s, CO], 161.7 [c (J(C,B)= 49.7), C _t de BAR'4], 156.8 [s, py], 154.4 [s, ph], 141.2 [s, py], 134.8 [s, C _o de BAR'4], 132.5 [s, ph], 131.7 [s, py], 129.9 [s, ph], 129.5 [s, ph], 128.7 [m, C _m de BAR'4], 125.4 [s, py], 124.6 [s, py], 124.5 [c (J(C,F)= 272.3), CF ₃ de BAR'4], 117.5 [s, C _p de BAR'4], 88.6 [s, C-OH], 85.9 [s, C _c de metalilo], 57.0 [s, C _t de metalilo], 19.5 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |

C.3.1.7 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyO)(CO)₂] (5).

Este compuesto se sintetiza a partir de una disolución del compuesto **2** (0.260 g, 0.450 mmol) en 20 mL de THF a la que se añade lentamente 0.9 mL de la base K[N(SiMe₃)₂] (disolución 0.5 M en tolueno) a -78 °C. La disolución naranja resultante se agita durante 15 minutos, se evapora a sequedad, el residuo se disuelve en CH₂Cl₂ (15 mL) y se filtra a través de una columna empaquetada con sílica-gel. La disolución se evapora a sequedad y el sólido naranja se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a vacío. Por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **5** en THF a -20 °C se obtuvieron cristales naranja, uno de los cuales se empleó para la determinación de su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|---|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.175 g (77 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₂₂ H ₁₉ MoN ₃ O ₃ ·C ₄ H ₈ O) | Calculado | %C 57.68 | %H 5.03 | %N 7.76 |
| | Encontrado | %C 57.44 | %H 5.21 | %N 8.06 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1918 mf, 1820 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 9.09 [Sancho, 2H, H ₆ py _{coord}], 8.82 [Sancho, 1H, H ₆ py _{libre}], 8.35 [Sancho, 1H, H ₃ py _{libre}], 8.15 [s, 2H, H ₃ py _{coord}], 7.89 [m, 1H, H ₄ py _{libre}], 7.65 [m, 2H, H ₄ py _{coord}], 7.37 [m, 1H, H ₅ py _{libre}], 7.22 [m, 2H, H ₅ py _{coord}], 3.20 [s, 2H, H _{5_{sym}}], 1.42 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 1.37 [s, 2H, H _{am}]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 232.3 [s, CO], 166.1 [s, py] 162.6 [s, py], 152.5 [s, py], 147.1 [s, py], 138.5 [s, py], 137.1 [s, py], 124.1 [s, py], 122.4 [s, 2C, py], 121.9 [s, py], 88.3 [s, C-O], 82.6 [s, C _c de metalilo], 55.4 [s, C _i de metalilo], 19.4 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |

C.3.1.8 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhO)(CO)₂] (6a).

Este compuesto se sintetiza a partir de una disolución del compuesto **4**·[H₂O] (0.250 g, 0.187 mmol) en 20 mL de THF a la que se añade lentamente 0.4 mL de la base K[N(SiMe₃)₂] (disolución 0.5 M en tolueno) a -78 °C. La disolución naranja resultante se agita durante 15 minutos, se evapora a sequedad, el residuo se disuelve en CH₂Cl₂ (15 mL) y se filtra a través de una columna empacquetada con sílica-gel. La disolución filtrada se evapora a sequedad y el sólido naranja se lava con hexano (2 x 10 mL) y se seca a vacío. Por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **6a** en tolueno a -20 °C se obtuvieron cristales naranja, uno de los cuales se empleó para la determinación de la estructura de **6a** en estado sólido mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|---|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.770 g (88 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₂₃ H ₂₀ MoN ₂ O ₃) | Calculado | %C 58.98 | %H 4.30 | %N 5.98 |
| | Encontrado | %C 58.78 | %H 4.22 | %N 5.76 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1919 mf, 1823 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 9.13 [s, 2H, H _{py}], 7.72 [m, 4H, H _{py}], 7.52 [m, 2H, H _{py}], | | | |
| | 7.51 [m, 5H, H _{ph}], 7.24 [m, 2H, H _{py}], 3.15 [s, 2H, H _{syn}], 1.48 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 1.34 [s, 2H, H _{ann}]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 232.5 [s, CO], 166.7 [s, ph], 162.9 [s, ph], 142.0 [s, py], | | | |
| | 138.5 [s, ph], 129.1 [s, ph], 128.3 [s, py], 127.5 [s, py], 122.3 [s, py], 91.7 [s, C-O], 82.6 [s, C _e de metalilo], 55.4 [s, C _i de metalilo], 19.6 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |

C.3.1.9 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhO)(CO)₂] (**6b**).

6b se obtuvo por reacción de **4**·[H₂O] con [nBu₄N]F·3H₂O según se describe a continuación:

Se disuelven las cantidades equimolares de **4**·[H₂O] (0.250 g, 0.187 mmol) y [nBu₄N]F·3H₂O (0.059 g, 0.187 mmol) en diclorometano, tras mantener con agitación magnética durante 30 min, se evapora el disolvente a presión reducida, se lava el residuo naranja resultante con hexano (3 x 10 mL) y se seca a vacío. Se obtienen cristales adecuados para caracterizar **6b** en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal tras la lenta difusión de una capa de hexano sobre una disolución concentrada de **6b** en CH₂Cl₂ a -20 °C.

Los datos espectroscópicos en disolución coinciden con los obtenidos para **6a**, excepto que en el RMN (¹H y ¹³C) se observan, además, las señales de la sal [nBu₄N][BAr'₄], que, cocrystaliza junto con el complejo metálico.

C.3.1.10 [Mo(η^3 -metalilo)(CO)₂(TpyO)CuCl] (7).

A) Una mezcla de **5** (0.075 g, 0.138 mmol) y CuCl (0.015 g, 0.151 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂ se agita durante 2 horas, se filtra a través de una columna empacutada con tierra de diatomeas donde queda retenido un ligero exceso de CuCl. El filtrado se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL, se añade una capa de hexano y se mantiene a -20° C durante 3 días, obteniéndose cristales de color rojo adecuados para la caracterización de **7** en estado sólido mediante difracción de rayos X. El compuesto **7** es muy insoluble una vez cristalizado, por lo que no hemos podido obtener el espectro de ¹³C RMN.

| | | | | |
|---|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.100 g (46 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₂₂ H ₁₉ ClCuMoN ₃ O ₃) | Calculado | %C 46.49 | %H 3.37 | %N 7.39 |
| | Encontrado | %C 46.21 | %H 3.49 | %N 7.50 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1929 mf, 1832 f (vco) | | | |
| ¹H-RMN (DMSO-d ₆) | 9.17 [s, 2H, <i>H_{py}</i>], 8.83 [s, 2H, <i>H_{py}</i>], 8.24 [m, 1H, <i>H_{py}</i>], | | | |
| | 8.12 [m, 1H, <i>H_{py}</i>], 7.90 [m, 4H, <i>H_{py}</i>], 7.48 [m, 2H, <i>H_{py}</i>], 2.60 [s, 2H, 2 <i>H_{syn}</i>], 1.24 [s, 5H, 2 <i>H_{anti}</i> y 3H de CH ₃ de metalilo]. | | | |

B) Sobre una disolución del compuesto **1** (0.030 g, 0.022 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂, se añade un equivalente de mesitilcobre (0.004 g) y otro equivalente de [nBu₄N]Cl (0.006 g) y la mezcla se agita durante aproximadamente 2 horas. Los datos analíticos y espectroscópicos de la especie obtenida coinciden con los obtenidos para **7**, descritos en el apartado A.

C.3.1.11 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂][BAr'₄]-[THF] (1-[THF]).

Sobre una disolución de **1** (0.200 g, 0.150 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL) se añade THF (1 mL). La disolución se deja agitando durante 5 min, se concentra hasta un volumen de 5 mL, se añade hexano (15 mL) y se deja difundir lentamente a -20°C, obteniéndose cristales de calidad suficiente para la determinación de la estructura de **1**-[THF] en estado sólido mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|--|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.190 g (90 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₅₈ H ₄₀ BF ₂₄ MoN ₃ O ₄) | Calculado | %C 49.56 | %H 2.87 | %N 2.99 |
| | Encontrado | %C 49.43 | %H 2.95 | %N 3.12 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1956 mf, 1869 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 11.31 [Sancho, 1H, O-H], 9.44 [s, 2H, H ₆ py _{coord}], 8.91 [s, 1H, H ₆ py _{libre}], 8.20 [s, 1H, H ₄ py _{libre}], 8.06 [t (7.6), 2H, H ₄ py _{coord}], 8.00 [s, 8H, H _o de BAr' ₄], 7.89 [t (7.6), 3H, H ₃ py _{libre+coord}], 7.75 [s, 4H, H _p de BAr' ₄], 7.57 [t (6.0), 1H, H ₅ py _{libre}], 7.52 [t (6.0), 2H, H ₅ py _{coord}], 3.50 [s, 2H, H _{syn}], 3.43 [s, 4H, CH ₂ de THF], 1.78 [s, 2H, H _{ann}], 1.75 [s, 4H, CH ₂ de THF], 1.67 [s, 3H, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| | 227.6 [s, CO], 162.0 [c (J(C,B)= 49.8), C _l de BAr' ₄], 156.7 [s, py], 154.1 [s, py], 154.0 [s, py], 148.6 [s, py], 141.1 [s, py], 141.0 [s, py], 138.6 [s, py], 134.9 [s, C _o de BAr' ₄], 129.2 [m, C _m de BAr' ₄], 125.4 [s, py], 125.3 [s, py], 124.8 [c (J(C,F)= 272.3), CF ₃ de BAr' ₄], 124.3 [s, py], 117.7 [s, C _p de BAr' ₄], 85.7 [s, C-OH], 85.0 [s, C _c de metalilo], 68.0 [s, CH ₂ de THF], 56.9 [s, C _t de metalilo], 25.1 [s, CH ₂ de THF], 19.3 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.1.12 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂][BAR'₄]·[DMPU] (1·[DMPU]).

Se toman 0.250 g (0.187 mmol) de **1**, se disuelven en 15 mL de CH₂Cl₂ y se añade 25 μ L (0.20 mmol) de la urea 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (DMPU). La disolución se agita durante 2 horas y se evapora a sequedad. El sólido resultante se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a vacío. Posteriormente, se redissuelve en CH₂Cl₂ (5 mL), se añade una capa de hexano (15 mL) que se deja difundir lentamente a -20° C, obteniéndose cristales naranja, uno de los cuales se utilizó para la determinación de la estructura de **1**·[DMPU] mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|--|---|----------|---------|---------|
| Rendimiento | 0.260 g (85 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₆₀ H ₄₄ BF ₂₄ MoN ₅ O ₄ ·2CH ₂ Cl ₂) | Calculado | %C 47.71 | %H 3.10 | %N 4.49 |
| | Encontrado | %C 47.49 | %H 2.99 | %N 4.56 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1952 mf, 1864 f (vco) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 9.30 [s, 2H, H ₆ py _{coord}], 8.87 [s, 1H, H ₆ py _{libre}], 8.11 [Sancho, 2H, H ₄ py _{coord}], 8.02 [m, 1H, H ₄ py _{libre}], 7.88 [m, 2H, H _{py}], 7.84 [m, 1H, H _{py}], 7.75 [s, 8H, H _o de BAR' ₄], 7.54 [m, 7H, 4H _p de BAR' ₄ y 3H ₅ py _{libre+coord}], 3.36 [s, 2H, H _{sym}], 3.12 [t (5.9), 4H, de DMPU] 2.48 [s, 6H de DMPU], 1.85 [m, 2H de DMPU], 1.63 [s, 2H, H _{anti}], 1.58 [s, 3H, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 230.1 [s, CO], 164.5 [c (J(C,B)= 49.8), C _i de BAR' ₄], 160.3 [s, py], 159.2 [s, CO, DMPU], 157.6 [s, py], 156.2 [s, py], 150.9 [s, py], 143.1 [s, py], 140.3 [s, py], 137.2 [s, C _o de BAR' ₄], 131.3 [m, C _m de BAR' ₄], 127.9 [s, py], 127.2 [s, py], 127.0 [s, py], 126.9 [c (J(C,F)= 272.3), CF ₃ de BAR' ₄], 126.8 [s, py], 119.9 [s, C _p de BAR' ₄], 87.6 [s, C-OH], 87.3 [s, C _c de metalilo], 59.2 [s, C _t de metalilo], 49.8 [s, DMPU], 37.6 [s, DMPU], 23.4 [s, DMPU], 21.6 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |

C.3.1.13 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂][BAR'₄][2pyOH] (1·[2pyOH]).

A una disolución del compuesto **1** (0.100 g, 0.071 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂ se añade un equivalente de 2-hidroxipiridina (0.007 g), se agita durante 30 min. y se evapora a vacío. El sólido naranja obtenido se redissuelve en dietiléter (5 mL), se añade una capa de hexano (10 mL) y se deja difundir lentamente a temperatura ambiente. De esta forma se obtuvieron cristales de color naranja, uno de los cuales fue utilizado para la determinación de la estructura en estado sólido de **1**·[2pyOH] mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|---|---|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.094 g (90 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₁₂₂ H ₈₄ B ₂ F ₄₈ Mo ₂ N ₈ O ₉) | Calculado | %C 49.99 | %H 2.89 | %N 3.82 |
| | Encontrado | %C 50.08 | %H 2.94 | %N 3.86 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1952 mf, 1864 f (vco) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 12.66 [Sancho, 2H, O-H y N-H], 9.30 [d (4.5), 2H, H ₆ py _{coord}], 8.81 [d (4.5), 1H, H ₆ py _{libre}], 7.95 [m, 6H, 3H ₄ py _{libre+coord} y 3H ₃ py _{libre+coord}], 7.85 [s, 8H, H _o de BAR' ₄], 7.41 [m, 8H, 4H _p de BAR' ₄ , 3H ₅ py _{libre+coord} y 1H de 2-pyOH], 7.26 [d (1.4), 1H de 2-pyOH], 6.45 [t (6.1), 1H de 2-pyOH], 6.12 [d (9.1), 1H de 2-pyOH], 3.41 [s, 2H, H _{syn}], 1.59 [m, 5H, 2H _{anti} y 3H de CH ₃ de metalilo]. | | | |
| | 228.1 [s, CO], 164.4 [s, CO de 2-pyOH], 161.8 [c (J(C,B)= 49.8), C _i de BAR' ₄], 158.2 [s, py], 155.0 [s, py], 153.8 [s, py], 148.7 [s, py], 143.0 [s, py], 140.6 [s, 2-pyOH], 138.2 [s, py], 134.8 [s, C _o de BAR' ₄], 134.6 [s, 2-pyOH], 128.9 [m, C _m de BAR' ₄], 124.9 [s, py], 124.7 [s, py], 124.4 [s, py], 124.2 [s, py], 124.1 [c (J(C,F)= 272.3), CF ₃ de BAR' ₄], 119.1 [s, 2-pyOH], 117.5 [s, C _p de BAR' ₄], 108.7 [s, 2-pyOH], 85.6 [s, C-OH], 85.1 [s, C _c de metalilo], 56.8 [s, C _i de metalilo], 19.4 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.1.14 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂][BAr'₄][py] (1·[py]).

Sobre una disolución de **1** (0.100 g, 0.075 mmol) en CH₂Cl₂, se añade piridina (6 μ L, 0.075 mmol) y se agita durante 30 min. La disolución se lleva a sequedad, resultando un sólido naranja que se lava con hexano (2 x 10 mL) y se seca a vacío. Mediante la lenta difusión de una capa de hexano sobre una disolución concentrada de **1**·[py] en CH₂Cl₂ a -20°C, se obtienen cristales de color naranja de los que se utilizó uno para determinar la estructura en estado sólido de **1**·[py] mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento 0.086 g (82 %)

| | | | | |
|--|-------------------|----------|---------|---------|
| Análisis Elemental (C ₅₉ H ₃₇ BF ₂₄ MoN ₄ O ₃) | Calculado | %C 50.16 | %H 2.64 | %N 3.97 |
| | Encontrado | %C 50.28 | %H 2.55 | %N 3.85 |

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1945 mf, 1857 f (v_{CO})

¹H-RMN
(CD₂Cl₂)

12.90 [_{Sancho}, 1H, O-H], 9.28 [s, 2H, H₆ py_{coord}], 8.67 [d (4.2), 1H, H₆ py_{libre}], 8.03 [m, 2H, H_{py}], 7.87 [m, 7H, H_{py}], 7.76 [s, 8H_o de BAr'₄], 7.59 [s, 4H, H_p de BAr'₄], 7.48 [m, 5H, H_{py}], 3.25 [s, 2H, H_{ym}], 1.65 [s, 3H, CH₃ de metalilo], 1.57 [s, 2H, H_{am}].

¹³C-RMN {¹H}
(CD₂Cl₂)

228.5 [s, CO], 161.2 [c (J(C,B)= 49.9), C_i de BAr'₄], 159.7 [s, py], 156.7 [s, py], 153.6 [s, py], 148.6 [s, py], 143.6 [s, py], 141.9 [s, py], 140.5 [s, py], 138.2 [s, py], 134.8 [s, C_o de BAr'₄], 129.4 [m, C_m de BAr'₄], 126.2 [s, py], 125.6 [c (J(C,F)= 272.5), CF₃ de BAr'₄], 124.6 [s, py], 124.3 [s, py], 124.2 [s, py], 117.4 [s, C_p de BAr'₄], 86.4 [s, C-OH], 84.7 [s, C_c de metalilo], 56.4 [s, C_i de metalilo], 19.6 [s, CH₃ de metalilo].

C.3.1.15 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂][BAr'₄]-[γ -pic] (1·[γ -pic]).

A una disolución del compuesto **1** (0.100 g, 0.071 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂, se le añade la cantidad equimolar de γ -picolina (0.007 mL), se agita durante 30 min. y se lleva a sequedad a presión reducida. El sólido naranja obtenido se lava con hexano (2x10 mL), y se seca a vacío. Tras redisolverlo en CH₂Cl₂ y dejar difundir lentamente una capa de hexano a -20°C, se obtienen cristales de color naranja idóneos para determinar la estructura de **1·[γ -pic]** en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

| | | | | |
|--|---|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.085 g (84 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₆₀ H ₃₉ BF ₂₄ MoN ₄ O ₃) | Calculado | %C 50.51 | %H 2.75 | %N 3.93 |
| | Encontrado | %C 50.36 | %H 2.64 | %N 4.05 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1941 mf, 1852 f (vco) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 13.39 [Sancho, 1H, O-H], 9.31 [s, 2H, H ₆ pycoord], 8.77 [d (4.8), 1H, H ₆ pylibre], 8.29 [s, 2H, H γ pic], 8.04 [s, 2H, H ₃ pycoord], 7.88 [m, 4H, H ₄ pycoord, 1H ₄ pylibre y 1H ₃ pylibre], 7.76 [s, 8H _o de BAr' ₄], 7.58 [m, 7H, 4H _p de BAr' ₄ , 2H γ pic y 1H ₅ pylibre], 7.49 [t (5.5), 2H, H ₅ pycoord], 3.41 [s, 2H, H _{syn}], 2.58 [s, 3H, CH ₃ de γ -pic], 1.57 [s, 2H, H _{anti}], 1.52 [s, 3H, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 228.1 [s, CO], 161.7 [c (J(C,B)= 49.9), C _t de BAr' ₄], 160.1 [s, py], 157.3 [s, γ -pic], 154.3 [s, py], 153.0 [s, γ -pic], 148.0 [s, py], 140.8 [s, 2C, py], 139.1 [s, py], 134.8 [s, C _o de BAr' ₄], 128.8 [m, C _m de BAr' ₄], 127.6 [s, py], 125.2 [s, γ -pic], 125.1 [s, py], 124.8 [c (J(C,F)= 272.3), CF ₃ de BAr' ₄], 124.4 [s, py], 123.1 [s, py], 117.5 [s, C _p de BAr' ₄], 85.3 [s, C-OH], 84.8 [s, C _c de metalilo], 57.0 [s, C _t de metalilo], 22.1 [s, CH ₃ de γ -pic], 19.3 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |

C.3.1.16 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂][BAr'₄] \cdot [NEt₃] (1 \cdot [NEt₃]).

Sobre una disolución de **1** (0.150 g, 0.112 mmol) en CH₂Cl₂, se añade NEt₃ (16 μ L, 0.112 mmol). La disolución se agita durante 30 min. y se evapora a sequedad, resultando un sólido naranja que se lava varias veces con hexano, secándolo posteriormente a vacío. Tras añadir una capa de hexano sobre una disolución concentrada de **1** \cdot [NEt₃] en CH₂Cl₂ (5 mL) y colocar a -20 °C durante tres días, obtenemos cristales de color naranja con la calidad óptima para su caracterización mediante difracción de rayos X de monocristal.

| | | | | |
|--|---|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.126 g (78 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₆₀ H ₄₇ BF ₂₄ MoN ₄ O ₃) | Calculado | %C 50.23 | %H 3.30 | %N 3.90 |
| | Encontrado | %C 50.36 | %H 3.45 | %N 3.85 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1930 mf, 1837 f (v _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 9.90 [Sancho, 1H, O-H], 9.23 [s, 2H, H ₆ py _{coord}], 8.76 [s, 1H, H ₆ py _{libre}], 7.91 [t (7.8), 1H, H ₄ py _{libre}], 7.83 [s, 8H _O de BAr' ₄], 7.76 [t (6.9), 2H, H ₄ py _{coord}], 7.62 [m, 7H, 4H _p de BAr' ₄ , 2H ₃ py _{coord} y 1H ₃ py _{libre}], 7.47 [t (6.5), 1H, H ₅ py _{libre}], 7.33 [t (6,3), 2H, H ₅ py _{coord}], 3.48 [s, 2H, H _{syn}], 2.67 [c (7.2), 6H, CH ₂ de NEt ₃], 1.66 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 1.54 [s, 2H, H _{anti}], 1.01 [t (7.2), 9H, CH ₃ de NEt ₃]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 230.5 [s, CO], 161.8 [c (J(C,B)= 49.8), C _i de BAr' ₄], 152.6 [s, py], 149.9 [s, py], 148.6 [s, py], 147.8 [s, py], 139.4 [s, py], 139.2 [s, py], 134.9 [s, C _o de BAr' ₄], 129.0 [m, C _m de BAr' ₄], 126.0 [s, py], 124.6 [c (J(C,F)= 272.5), CF ₃ de BAr' ₄], 124.5 [s, py], 123.8 [s, py], 122.2 [s, py], 117.5 [s, C _p de BAr' ₄], 89.4 [s, C-OH], 84.0 [s, C _c de metalilo], 56.0 [s, C _i de metalilo], 45.2 [s, CH ₂ de NEt ₃], 19.7 [s, CH ₃ de metalilo], 7.9 [s, CH ₃ de NEt ₃]. | | | |

C.3.1.17 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂][BAr'₄] \cdot [DBU] (1 \cdot [DBU]).

Sobre una disolución de **1** (0.200 g, 0.150 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂ se añade un ligero exceso de la cantidad equivalente de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) (25 μ L, 0.163 mmol, guardada bajo atmósfera de dinitrógeno), lo que provoca un oscurecimiento de la disolución. La mezcla se agita durante 30 minutos y se evapora a vacío. El sólido naranja resultante se lava varias veces con hexano (3 x 10 mL) y se seca a vacío; se redissuelve en dietiléter (5 mL), se añade una capa de hexano (15 mL) y se deja difundir lentamente a -20° C durante dos días, obteniéndose cristales empleados en la determinación estructural en estado sólido de **1** \cdot [DBU] por difracción de rayos X.

| | | | | |
|--|---|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.190 g (85 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₆₃ H ₄₈ BF ₂₄ MoN ₅ O ₃) | Calculado | %C 50.83 | %H 3.25 | %N 4.71 |
| | Encontrado | %C 50.59 | %H 3.10 | %N 4.85 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1927 mf, 1832 f (vco) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 11.54 [s, 1H, O-H], 9.12 [Sancho, 2H, H ₆ py _{coord}], 8.75 [s, 1H, H ₆ py _{libre}], 7.84 [m, 18H, 8H _o y 4H _m de BAr' ₄ , 3H _t py _{libre+coord} y 3H ₃ py _{libre+coord}], 7.33 [m, 3H, H ₅ py _{libre+coord}], 3.35-1.31 [m, 23H, 16H de DBU y 7H de metalilo]. | | | |
| | 231.7 [s, CO], 165.5 [DBU], 165.4 [s, py], 162.0 [s, py], 161.7 [c (J(C,B)= 49.8), C _i de BAr' ₄], 152.5 [s, py], 147.5 [s, py], 138.7 [s, py], 137.1 [s, 2C, py], 134.8 [s, C _o de BAr' ₄], 128.9 [m, C _m de BAr' ₄], 124.6 [c (J(C,F)= 272.5), CF ₃ de BAr' ₄], 124.1 [s, py], 122.7 [s, 2C, py], 117.5 [s, C _p de BAr' ₄], 88.9 [s, C-OH], 82.7 [s, C _c de metalilo], 55.4 [s, C _i de metalilo], 54.3 [DBU], 48.4 [DBU], 37.5 [DBU], 32.2 [DBU], 28.7 [DBU], 26.4 [DBU], 23.8 [DBU], 19.5 [DBU], 19.3 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.1.18 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂][BAr'₄][THF] (4[THF]).

Se toman 0.100 g (0.075 mmol) de **4**·[H₂O] y se disuelven en 15 mL de CH₂Cl₂, añadiendo a continuación THF (1 mL). La disolución se deja agitando durante 30 min, se concentra hasta un volumen de 5 mL, se añade hexano (15 mL) y se deja difundir lentamente a -20°C durante dos días, obteniéndose cristales de calidad suficiente para la determinación de la estructura **4**·[THF] mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|---|---|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.095 g (89 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₅₉ H ₄₁ BF ₂₄ MoN ₂ O ₄ ·0.5 C ₆ H ₁₂) | Calculado | %C 51.47 | %H 3.27 | %N 1.94 |
| | Encontrado | %C 51.37 | %H 3.23 | %N 1.89 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1955 mf, 1867 f (vco) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 10.61 [s, 1H, O-H], 9.30 [s, 2H, H _{pp}], 7.94 [td (7.9, 1.6), 2H, H _{pp}], 7.77 [s, 8H, H _o de BAr' ₄], 7.63 [m, 11H, 4H _p de BAr' ₄ , 5H _{ph} y 2H _{pp}], 7.52 [m, 2H, H _{pp}], 3.30 [m, 6H, 4H de THF y 2H _{syn}], 1.73 [m, 4H de THF], 1.65 [s, 5H, 2H _{anti} y CH ₃ de metalilo]. | | | |
| | 227.6 [s, CO], 161.7 [c (J(C,B)= 49.8), C _i de BAr' ₄], 157.3 [s, py], 154.3 [s, ph], 141.2 [s, py], 134.8 [s, C _o de BAr' ₄], 133.0 [s, ph], 131.5 [s, py], 129.9 [s, ph], 129.4 [s, ph], 128.6 [m, C _m de BAr' ₄], 125.2 [s, py], 124.5 [s, py], 124.5 [c (J(C,F)= 272.7), CF ₃ de BAr' ₄], 117.5 [s, C _p de BAr' ₄], 88.1 [s, C-OH], 85.7 [s, C _c de metalilo], 67.8 [s, CH ₂ de THF], 57.1 [s, C _i de metalilo], 25.1 [s, CH ₂ de THF], 19.6 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.1.19 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂][BAr'₄][DMPU] (4-[DMPU]).

Se toman 0.100 g (0.075 mmol) de **4-[H₂O]**, se disuelven en 15 mL de CH₂Cl₂ y se añade la urea DMPU (9 μ L, 0.075 mmol). La disolución se agita durante 2 horas, se evapora a sequedad, el sólido resultante se lava con hexano (2 x 10 mL) y se seca a vacío. Posteriormente, se redissuelve en CH₂Cl₂ (5 mL), se añade una capa de hexano (15 mL) y se deja difundir lentamente a -20° C, obteniéndose cristales naranja adecuados para caracterizar **4-[DMPU]** en estado sólido mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|---|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.090 g (78 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₆₁ H ₄₅ BF ₂₄ MoN ₄ O ₄ CH ₂ Cl ₂) | Calculado | %C 48.18 | %H 3.06 | %N 3.62 |
| | Encontrado | %C 47.94 | %H 2.98 | %N 3.51 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1950 mf, 1863 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 13.02 [s _{ancho} , 1H, O-H], 9.30 [d (4.3), 2H, H _{py}], 7.91 [td (8.0, 1.7), 2H, H _{py}], 7.77 [s, 8H, H _o de BAr' ₄], 7.58 [m, 11H, 4H _p de BAr' ₄ , 5H _{ph} y 2H _{py}], 7.48 [m, 2H, H _{py}], 3.33 [s, 2H, H _{syn}], 3.12 [t (5.9), 4H, de DMPU], 2.37 [s, 6H de DMPU], 1.85 [q (5.9), 2H de DMPU], 1.67 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 1.58 [s, 2H, H _{anti}]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 228.0 [s, CO], 161.7 [c (J(C,B)= 49.7), C _i de BAr' ₄], 158.5 [s, CO, DMPU], 156.5 [s, py], 154.1 [s, ph], 140.8 [s, py], 134.8 [s, C _o de BAr' ₄], 133.7 [s, ph], 130.6 [s, py], 129.7 [s, ph], 129.2 [s, ph], 128.6 [m, C _m de BAr' ₄], 124.8 [s, py], 124.5 [c (J(C,F)= 272.5), CF ₃ de BAr' ₄], 124.3 [s, py], 117.5 [s, C _p de BAr' ₄], 88.0 [s, C-OH], 85.2 [s, C _c de metalilo], 56.7 [s, C _i de metalilo], 47.4 [s, DMPU], 35.3 [s, DMPU], 21.1 [s, DMPU], 19.5 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |

C.3.1.20 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂][BAr'₄][2pyOH] (4·[2pyOH]).

A una disolución del compuesto **4**·[H₂O] (0.100 g, 0.075 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂, se añade la cantidad equimolar de 2-hidroxipiridina (0.007 g), se agita durante 30 min. y se evapora a vacío. El sólido naranja obtenido se redissuelve en dietiléter (5 mL) y se deja difundir lentamente, a temperatura ambiente, una capa de hexano (10 mL). De esta forma se obtuvieron cristales de color naranja, uno de los cuales fue utilizado para la determinación de la estructura en estado sólido de **4**·[2pyOH] mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|--|---|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.089 g (84 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₆₀ H ₃₉ BF ₂₄ MoN ₃ O ₄) | Calculado | %C 50.44 | %H 2.75 | %N 2.94 |
| | Encontrado | %C 50.62 | %H 2.85 | %N 3.00 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1949 mf, 1862 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 11.26 [s _{ancho} , 2H, O-H y N-H], 9.29 [d (4.5), 2H, H _{py}], 8.81 [td (7.8, 1.6), 2H, H _{py}], 7.50 [m, 5H, 4H _{py} y 1H _{2-pyOH}], 7.76 [s, 8H, H _o de BAr' ₄], 7.64 [m, 9H, 4H _p de BAr' ₄ y 5H _{ph}], 7.26 [d (5.0), 1H de 2-pyOH], 6.45 [t (6.4), 1H de 2-pyOH], 5.91 [d (9.1), 1H de 2-pyOH], 3.25 [s, 2H, H _{syn}], 1.69 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 1.58 [m, 2H, 2H _{anti}]. | | | |
| | 228.2 [s, CO], 163.3 [s, CO de 2-pyOH], 161.7 [c (J(C,B)= 49.8), C _i de BAr' ₄], 158.4 [s, py], 154.1 [s, ph], 143.8 [s, 2-pyOH], 140.9 [s, py], 134.8 [s, C _o de BAr' ₄], 134.0 [s, py], 133.8 [2-pyOH], 130.7 [s, ph], 129.8 [s, ph], 129.5 [s, ph], 128.3 [m, C _m de BAr' ₄], 124.9 [s, py], 124.4 [s, py], 123.6 [c (J(C,F)= 272.5), CF ₃ de BAr' ₄], 118.4 [s, 2-pyOH], 117.5 [s, C _p de BAr' ₄], 109.6 [s, 2-pyOH], 88.0 [s, C-OH], 85.3 [s, C _c de metalilo], 56.7 [s, C _i de metalilo], 19.7 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.1.21 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂][BAr'₄][py] (4·[py]).

Sobre una disolución de 4·[H₂O] (0.100 g, 0.075 mmol) en CH₂Cl₂, se añade piridina (6 μ L, 0.071 mmol). Tras agitar la disolución durante 30 min. se lleva a sequedad, resultando un sólido naranja que se lava con hexano (2 x 10 mL) y se seca a vacío. Mediante la lenta difusión de una capa de hexano sobre una disolución concentrada de 4·[py] en CH₂Cl₂ a -20°C, se obtienen cristales de color naranja, uno de los cuales se utilizó para determinar la estructura en estado sólido de 4·[py] mediante difracción de rayos X de monocristal.

| | | | | |
|--|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.085 g (81 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₁₂₀ H ₇₆ B ₂ F ₄₈ Mo ₂ N ₆ O ₆ · CH ₂ Cl ₂) | Calculado | %C 49.97 | %H 2.70 | %N 2.89 |
| | Encontrado | %C 50.09 | %H 2.79 | %N 2.96 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1942 mf, 1853 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 16.28 [Sancho, 1H, O-H], 9.26 [Sancho, 2H, H _{py coord}], 8.02 [t (7.8), 1H, H _{py}], 7.87 [td (7.8, 1.5), 2H, H _{py coord}], 7.77 [s, 8H, H _o de BAr' ₄], 7.56 [m, 9H, 4H _p de BAr' ₄ y 5H _{ph}], 7.49 [m, 8H, 4H _{py coord} y 4H _{py}], 3.11 [s, 2H, H _{syn}], 1.65 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 1.51 [s, 2H, H _{anti}]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 229.1 [s, CO], 161.7 [c (J(C,B)= 49.7), C _l de BAr' ₄], 161.0 [s, py _{coord}], 153.7 [s, py], 142.9 [s, py _{coord}], 142.3 [s, ph], 140.4 [s, py], 136.2 [s, py _{coord}], 134.8 [s, C _o de BAr' ₄], 130.3 [s, ph], 129.6 [s, ph], 129.4 [s, ph], 128.9 [m, C _m de BAr' ₄], 126.1 [s, py _{coord}], 124.6 [c (J(C,F)= 272.5), CF ₃ de BAr' ₄], 124.3 [s, py], 124.0 [s, py _{coord}], 117.5 [s, C _p de BAr' ₄], 89.1 [s, C-OH], 84.7 [s, C _c de metalilo], 56.2 [s, C _i de metalilo], 19.7 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |

C.3.1.22 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂][BAr'₄]-[γ -pic] (4-[γ -pic]).

A una disolución del compuesto **4**·[H₂O] (0.100 g, 0.075 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂, se le añade la cantidad equimolar de γ -picolina (7 μ L), se agita durante 30 min. y se lleva a sequedad a vacío. Se obtiene un sólido naranja que se lava con hexano (2 x 10 mL), y se seca a presión reducida. Tras redisolver el sólido en CH₂Cl₂ y dejar difundir lentamente una capa de hexano a -20°C, se obtienen cristales de color naranja, uno de los cuales se utilizó para determinar la estructura en estado sólido de **4**·[γ -pic] mediante difracción de rayos X de monocristal.

| | | | | |
|--|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.082 g (77 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₆₁ H ₄₀ BF ₂₄ MoN ₃ O ₃) | Calculado | %C 51.39 | %H 2.83 | %N 2.95 |
| | Encontrado | %C 51.12 | %H 2.77 | %N 2.84 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1939 mf, 1848 f (v _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 15.07 [Sancho, 1H, O-H], 9.48 [s, 2H, H _{py}], 7.84 [t (7.0), 2H, H _{py}], 7.78 [s, 10H, 8H _o de BAr' ₄ y 2H _{γ-pic}], 7.56 [m, 9H, 4H _p de BAr' ₄ y 5H _{ph}], 7.45 [m, 4H, 2H _{γ-pic} y 2H _{py}], 7.34 [d (5.9), 2H, H _{py}], 3.08 [s, 2H, H _{syn}], 2.47 [s, 3H, CH ₃ de γ -pic], 1.64 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 1.47 [s, 2H, H _{anti}]. | | | |
| | 229.6 [s, CO], 161.7 [c (J(C,B)= 49.7), C _t de BAr' ₄], 161.5 [s, py], 156.8 [s, γ -pic], 153.4 [s, γ -pic], 141.6 [s, py], 140.1 [s, ph], 134.8 [s, C _o de BAr' ₄], 129.9 [s, ph], 129.5 [s, ph], 129.3 [s, ph], 128.7 [m, C _m de BAr' ₄], 128.4 [s, py], 124.6 [c (J(C,F)= 272.5), CF ₃ de BAr' ₄], 124.0 [s, γ -pic], 123.9 [s, py], 117.5 [s, C _p de BAr' ₄], 89.5 [s, C-OH], 84.4 [s, C _c de metalilo], 56.0 [s, C _t de metalilo], 22.6 [s, CH ₃ de γ -pic], 19.7 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.1.23 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂][BAr'₄]-[NEt₃] (4-[NEt₃]).

Sobre una disolución de **4**-[H₂O] (0.170 g, 0.128 mmol) en CH₂Cl₂, se añade (18 μ L (0.128 mmol) de NEt₃. La reacción ocurre instantáneamente, produciéndose un cambio de color de marrón a naranja. A continuación se elimina el disolvente a vacío, obteniendo un sólido naranja que se lava con hexano (2 x 10 mL) y se seca a vacío. Mediante difusión lenta de una capa de hexano sobre una disolución concentrada de **4**-[NEt₃] en CH₂Cl₂ a -20°C, se obtienen cristales de color amarillo de los que se utilizó uno para determinar la estructura en estado sólido de este compuesto mediante difracción de rayos X de monocristal.

| | | | | |
|--|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.129 g (70 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₆₁ H ₄₈ BF ₂₄ MoN ₃ O ₃) | Calculado | %C 51.10 | %H 3.37 | %N 2.93 |
| | Encontrado | %C 51.47 | %H 3.45 | %N 3.06 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1932 mf, 1839 f (v _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 9.89 [Sancho, 1H, O-H], 8.77 [s, 2H, H ₆ py], 7.75 [m, 10H, 8H _o de BAr' ₄ y 2H ₃ py], 7.60 [m, 9H, 4H _p de BAr' ₄ y 5H _{ph}], 7.45 [d (7.8), 2H, H ₄ py], 7.31 [m, 2H, H ₅ py], 3.41 [Sancho, 2H, H _{syn}], 2.61 [c (7.3), 6H de NEt ₃], 1.81 [Sancho, 3H, CH ₃ de metalilo], 1.30 [Sancho, 2H, H _{anti}], 1.06 [t (7.3), 9H de NEt ₃]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 230.7 [s, CO], 161.7 [c (J(C,B)= 49.9), C _i de BAr' ₄], 163.5 [s, py], 138.7 [s, ph], 134.8 [s, C _o de BAr' ₄], 129.6 [s, ph], 129.5 [s, ph], 129.4 [s, ph], 129.2 [m, C _m de BAr' ₄], 124.5 [c (J(C,F)= 272.8), CF ₃ de BAr' ₄], 123.9 [s, py], 122.8 [s, py], 117.4 [s, C _p de BAr' ₄], 91.4 [s, C-OH], 82.7 [s, C _c de metalilo], 56.9 [s, C _i de metalilo], 44.7 [s, CH ₂ de NEt ₃], 17.2 [s, CH ₃ de metalilo], 8.1 [s, CH ₃ de NEt ₃]. | | | |

C.3.1.24 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂][BAr'₄][DBU] (4-[DBU]).

Se añade DBU (0.012 mL, 0.082 mmol) sobre una disolución de **4**·[H₂O] (0.110 g, 0.082 mmol) en CH₂Cl₂, y se agita durante 2 horas. El disolvente se elimina a vacío, el sólido naranja obtenido se lava con hexano (2 x 10 mL) y se seca a presión reducida. El sólido microcristalino se disuelve en CH₂Cl₂ (5 mL) y se deja difundir lentamente hexano (20 mL) a -20 °C. Uno de los cristales así obtenidos se empleó en el análisis estructural de **4**·[DBU] mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|---|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.093 g (73 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₆₄ H ₄₉ BF ₂₄ MoN ₄ O ₃ · CH ₂ Cl ₂) | Calculado | %C 49.73 | %H 3.27 | %N 3.57 |
| | Encontrado | %C 49.66 | %H 3.20 | %N 3.65 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1927 mf, 1835 f (vco) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 13.02 [s, 1H, O-H], 9.12 [d (4.4), 2H, H _{py}], 7.92 [td (7.9, 1.7), 2H, H _{py}], 7.78 [s, 8H, H _o de BAr' ₄], 7.60 [m, 11H, 4H _m de BAr' ₄ , 5H _{ph} y 2H _{py}], 7.49 [m, 2H, H _{py}], 3.34 [s, 2H, H _{syn}], 3.09 [t (5.8), 4H, DBU], 2.39 [s, 7H, DBU], 1.86 [q (5.8), 3H, DBU], 1.68 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 1.59 [s, 2H, H _{anti}], 1.32 [s, 1H, DBU], 0.93 [t (5.8), 1H, DBU]. | | | |
| | 230.9 [s, CO], 165.4 [DBU], 164.3 [s, py], 161.8 [c (J(C,B)= 49.8), C _i de BAr' ₄], 152.5 [s, py], 140.5 [s, ph], 139.3 [s, py], 134.8 [s, C _o de BAr' ₄], 128.9 [s, ph], 128.8 [m, C _m de BAr' ₄], 128.7 [s, ph], 128.5 [s, ph], 124.2 [c (J(C,F)= 272.7), CF ₃ de BAr' ₄], 123.5 [s, py], 123.0 [s, py], 117.5 [s, C _p de BAr' ₄], 91.5 [s, C-OH], 83.0 [s, C _c de metalilo], 55.3 [s, C _t de metalilo], 54.3 [DBU], 48.4 [DBU], 37.6 [DBU], 32.2 [DBU], 28.7 [DBU], 26.4 [DBU], 23.9 [DBU], 19.8 [DBU], 19.3 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.1.25 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂]₂[μ -Cl][BAr'₄] (8).

Se añaden 0.017 g (0.060 mmol) de [ⁿBu₄N]Cl sobre una disolución de **1** (0.080 g, 0.060 mmol) en CH₂Cl₂, y se mantiene con agitación magnética durante dos horas aproximadamente. Se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido obtenido se lava con hexano (2 x 10 mL) y se seca a vacío. Se obtienen cristales de óptima calidad para caracterizar la estructura en estado sólido de **8** mediante la lenta difusión (-20 °C) de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del mismo en CH₂Cl₂.

| | | | | |
|--|---|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.042 g (42 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₇₆ H ₅₂ BClF ₂₄ Mo ₂ N ₆ O ₆ · 2CH ₂ Cl ₂) | Calculado | %C 46.63 | %H 2.81 | %N 4.18 |
| | Encontrado | %C 46.78 | %H 2.86 | %N 4.22 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1952 mf, 1858 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 9.29 [d (4.2), 4H, H ₆ py _{coord}], 8.87 [d (4.6), 2H, H ₆ py _{libre}], 8.03 [m, 8H, H ₃ py _{coord} , H ₄ py _{libre} y H ₃ py _{coord}], 7.86 [td, (7.7, 1.6), 4H, H ₄ py _{coord}], 7.75 [s, 8H _o de BAr' ₄], 7.56 [m, 6H, H _p de BAr' ₄ y H ₅ py _{libre}], 7.49 [m, 4H, H ₅ py _{coord}], 3.37 [s, 4H, H _{syn}], 1.54 [s, 4H, H _{anti}], 1.50 [s, 6H, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| | 227.9 [s, CO], 161.7 [c (J(C,B)= 49.7), C _i de BAr' ₄], 157.4 [s, py], 153.9 [s, py], 148.1 [s, py], 140.6 [s, py], 138.2 [s, py], 134.8 [s, C _o de BAr' ₄], 129.3 [m, C _m de BAr' ₄], 125.6 [c (J(C,F)= 271.5), CF ₃ de BAr' ₄], 124.9 [s, py], 124.6 [s, py], 124.3 [s, py], 123.7 [s, py], 121.5 [s, py], 117.3 [s, C _p de BAr' ₄], 85.3 [s, C-OH], 84.2 [s, C _c de metalilo], 57.1 [s, C _i de metalilo], 19.2 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.1.26 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂]₂[μ -Br][BAR'₄] (9**).**

Se obtuvieron cristales para caracterizar en estado sólido la estructura de **9** siguiendo un procedimiento similar para la síntesis de **8**, partiendo de **1** (0.080 g, 0.060 mmol) y [ⁿBu₄N]Br (0.019 g, 0.060 mmol).

| | | | | |
|--|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.051 g (47 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₇₆ H ₅₂ BBrF ₂₄ Mo ₂ N ₆ O ₆ · 2CH ₂ Cl ₂) | Calculado | %C 51.06 | %H 2.93 | %N 4.70 |
| | Encontrado | %C 51.28 | %H 3.00 | %N 4.82 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1955 mf, 1863 f (vco) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 9.32 [d (4.2), 4H, H ₆ py _{coord}], 8.86 [d (4.6), 2H, H ₆ py _{libre}], 8.07 [m, 8H, H ₃ py _{coord} , H ₄ py _{libre} y H ₅ py _{coord}], 7.88 [td, (7.8, 1.5), 4H, H ₄ py _{coord}], 7.74 [s, 8H _o de BAR' ₄], 7.61 [td (4.2, 1.5), 2H, H ₅ py _{libre}], 7.58 [s, 4H, H _p de BAR' ₄], 7.52 [td (6.9, 0.9), 4H, H ₅ py _{coord}], 3.43 [s, 4H, H _{3yn}], 1.59 [s, 4H, H _{anti}], 1.50 [s, 6H, CH ₃ de metalilo]. | | | |

C.3.1.27 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyOH)(CO)₂]-[HSO₄] (10).

Sobre una disolución concentrada de **1** (0.150 g, 0.112 mmol) en CH₂Cl₂ se añaden 0.038 g (0.112 mmol) de [nBu₄N][HSO₄]. Se agita durante 30 min. y se evapora el disolvente a presión reducida. El sólido amarillo resultante se lava con dietiléter (2 x 10 mL) y se seca a vacío. Se obtienen cristales de color amarillo mediante la lenta difusión de una capa de hexano sobre una disolución concentrada de **10** en CH₂Cl₂.

| | | | | |
|---|---|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.052 g (63 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₂₂ H ₂₁ MoN ₃ O ₇ S·CH ₂ Cl ₂) | Calculado | %C 42.35 | %H 3.55 | %N 6.44 |
| | Encontrado | %C 42.47 | %H 3.62 | %N 6.50 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1951 mf, 1858 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 11.07 [Sancho, 1H, O-H], 9.25 [s, 2H, H _{py}], 8.82 [s, 1H, H _{py}], 8.16 [s, 2H, H _{py}], 8.02 [s, 1H, H _{py}], 7.80-7.10 [m, 6H, H _{py}], 3.14 [s, 2H, H _{syn}], 1.61 [s, 2H, H _{anti}], 1.43 [s, 3H, CH ₃ de metalilo]. | | | |

C.3.1.28 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂]-[Cl] (11).

A) Sobre una disolución de [MoCl(η^3 -metalilo)(CO)₂(NCMe)₂] (0.100 g, 0.308 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂, se añade 0.080 g (0.308 mmol) de BpyPhOH manteniendo la agitación durante 1 hora. La disolución naranja resultante se filtra a través de una columna empaquetada con tierra de diatomeas, se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL, añadiendo sobre la misma una capa de hexano (20 mL) que se deja difundir lentamente a -20 °C. Mediante este método se forman cristales de color naranja de calidad suficiente para caracterizar **11** en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

| | | | | |
|---|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.180 g (85 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₂₃ H ₂₁ ClMoN ₂ O ₃ · 2CH ₂ Cl ₂) | Calculado | %C 45.34 | %H 3.95 | %N 4.08 |
| | Encontrado | %C 45.67 | %H 4.09 | %N 4.19 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1953 mf, 1860 f (vco) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 12.80 [Sancho, 1H, O-H], 9.27 [s, 2H, H _{py}], 7.93 [s, 2H, H _{py}], 7.77 [s, 2H, H _{py}], 7.60 [m, 5H, H _{ph}], 7.49 [s, 2H, H _{py}], 3.46 [s, 2H, H _{syn}], 1.63 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 1.51 [s, 2H, H _{anti}]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 228.7 [s, CO], 159.2 [s, py], 154.1 [s, ph], 140.6 [s, py], 133.6 [s, ph], 130.5 [s, py], 128.9 [s, 4C, ph], 124.5 [s, py], 124.2 [s, py], 87.5 [s, C-O], 85.2 [s, C _c de metalilo], 57.4 [s, C _i de metalilo], 19.5 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |

B) Sobre una disolución de **4**·[H₂O] (0.100 g, 0.075 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL) se añade [ⁿBu₄N]Cl (0.021 g, 0.075 mmol), la mezcla se agita durante 30 min. Después de eliminar el disolvente a vacío, el residuo se lava con dietiléter y se seca a vacío. El resto del procedimiento es idéntico al descrito en A. Los datos analíticos y espectroscópicos de las especies obtenidas por ambas rutas coinciden.

C.3.1.29 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂]-[Br] (**12**).

[ⁿBu₄N]Br (0.024 g, 0.075 mmol) se añade a una disolución de **4**-[H₂O] (0.100 g, 0.075 mmol) en CH₂Cl₂ y se deja agitar durante 30 min. a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo se elimina el disolvente a vacío, el sólido naranja obtenido se lava con dietiléter (2 x 10 mL) y se seca a vacío. Se prepara una disolución concentrada de **12** en CH₂Cl₂, se añade una capa de hexano y se guarda a -20 °C para que difunda lentamente. Obtenemos de este modo cristales de color naranja, uno de los cuales se empleó para la determinación de **12** en estado sólido mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|--|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.033 mg (69 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₂₃ H ₂₁ BrMoN ₂ O ₃ ·CH ₂ Cl ₂) | Calculado | %C 45.45 | %H 3.66 | %N 4.42 |
| | Encontrado | %C 45.96 | %H 3.77 | %N 4.56 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1954 mf, 1861 f (ν _{CO}) | | | |
| | 11.26 [Sancho, 1H, O-H], 9.32 [s, 2H, H _{py}], 7.93 [td (7.9, 1.6), 2H, H _{py}], 7.82 [m, 2H, H _{py}], 7.62 [m, 5H, H _{ph}], 7.50 [m, 2H, H _{py}], 3.53 [s, 2H, H _{syn}], 1.66 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 1.56 [s, 2H, H _{anti}]. | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 228.4 [s, CO], 158.7 [s, py] 154.2 [s, ph], 140.5 [s, py], 130.7 [s, py], 130.2 [s, ph], 128.7 [s, 4C, ph], 124.6 [s, py], 124.2 [s, py], 87.4 [s, C-O], 85.5 [s, C _c de metalilo], 59.0 [s, C _t de metalilo], 19.5 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.1.30 [Mo(η^3 -metalilo)(BpyPhOH)(CO)₂]-[I] (13).

Se añade [ⁿBu₄N]I (0.028 g, 0.075 mmol) a una disolución de **4**·[H₂O] (0.100 g, 0.075 mmol) en CH₂Cl₂ y se deja agitar durante 30 min. Transcurrido ese tiempo se elimina el disolvente a vacío, el sólido naranja obtenido se lava con dietiléter (2 x 10 mL) y se seca a vacío. Sobre una disolución concentrada de **13** en CH₂Cl₂ (5 mL), se añade una capa de hexano y se deja difundir lentamente a -20 °C durante dos días. Se obtiene, de este modo, un sólido naranja microcristalino a partir del que se caracteriza **13** mediante métodos espectroscópicos.

| | | | | |
|--|---|----------|---------|---------|
| Rendimiento | 0.037 g (83 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₂₃ H ₂₁ IMoN ₂ O ₃) | Calculado | %C 46.33 | %H 3.55 | %N 4.70 |
| | Encontrado | %C 46.58 | %H 3.62 | %N 4.87 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1953 mf, 1860 f (ν _{CO}) | | | |
| | 9.74 [Sancho, 1H, O-H], 9.34 [s, 2H, H _{py}], 7.93 [td (7.8, 1.6), 2H, H _{py}], 7.86 [m, 2H, H _{py}], 7.65 [m, 5H, H _{ph}], 7.51 [m, 2H, H _{py}], 3.59 [s, 2H, H _{syn}], 1.68 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 1.60 [s, 2H, H _{anti}]. | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 228.4 [s, CO], 158.5 [s, py] 154.3 [s, ph], 140.6 [s, py], 134.8 [s, ph], 132.5 [s, ph], 131.0 [s, ph], 130.4 [s, ph], 128.8 [s, py], 124.7 [s, py], 124.3 [s, py], 87.4 [s, C-O], 85.9 [s, C _c de metalilo], 59.2 [s, C _t de metalilo], 19.6 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.2 Compuestos de Mo(II) con el ligando [9]anoS₃.

C.3.2.1 [Mo(η^3 -metalilo)([9]anoS₃)(CO)₂][BAR'₄] (**14**).

Se toman (0.100 g, 0.308 mmol) del complejo [MoCl(η^3 -metalilo)(CO)₂(NCMe)₂], se disuelven en CH₂Cl₂ (15 mL), se añade el ligando [9]anoS₃ (0.056 g, 0.308 mmol) y NaBAR'₄ (0.273 g, 0.308 mmol) y la disolución se agita durante 2 horas. Posteriormente se filtra la disolución amarilla a través de una columna empaquetada con tierra de diatomeas, se evapora a sequedad y el sólido resultante se lava con hexano (3 x 10 mL) y se redisuelve en 5 mL de CH₂Cl₂. Se añade ahora una capa de hexano de 15 mL y se deja difundir lentamente a -20° C, obteniéndose cristales amarillos, a partir de uno los cuáles se determinó la estructura del compuesto **14** por difracción de rayos X.

| | | | |
|--|--|-----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.319 g (83 %) | | |
| Análisis Elemental (C ₄₄ H ₃₁ BF ₂₄ MoO ₂ S ₃) | Calculado | %C 42.26 | %H 2.50 |
| | Encontrado | %C 42.34 | %H 2.43 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1982 f, 1908 mf (ν _{CO}) | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 7.81 [s, 8H, H _o de BAR' ₄], 7.72 [s, 4H, H _p de BAR' ₄], 3.18 [s, 2H, H _{syn}], 3.11 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 2.66 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 2.34 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 2.08 [s, 2H, H _{anti}]. | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 219.7 [s, CO], 161.4 [c, J(C,B)= 49.8 Hz, C _l de BAR' ₄], 134.8 [s, C _o de BAR' ₄], 128.5 [m, C _m de BAR' ₄], 124.5 [c, J(C,F)= 272.5 Hz], CF ₃ de BAR' ₄], 117.5 [s, C _p de BAR' ₄], 103.9 [s, C _c de metalilo], 57.8 [s, C _r de metalilo], 33.8 [s, CH ₂ de [9]anoS ₃], 23.1 [s, CH ₃ de metalilo]. | | |

C.3.2.2 [Mo(η^3 -alilo)([9]anoS₃)(CO)₂][BAr'₄] (**15**).

Se toman 0.150 g (0.422 mmol) del complejo [MoBr(η^3 -alilo)(CO)₂(NCMe)₂],⁶⁰ se disuelven en CH₂Cl₂ (15 mL), se añade el ligando [9]anoS₃ (0.076 g, 0.422 mmol) y NaBAr'₄ (0.374 g, 0.422 mmol) y la disolución se agita durante 2 horas. Posteriormente, la disolución amarilla resultante se filtra a través de una columna empaquetada con tierra de diatomeas, se evapora a sequedad y el sólido resultante se lava con hexano (3 x 10 mL) y se redisuelve en 5 mL de CH₂Cl₂. Se añade ahora una capa de hexano de 15 mL y se deja difundir lentamente a -20° C, obteniéndose cristales amarillos, a partir de los cuáles se determinó la estructura del compuesto **15** mediante difracción de rayos X.

| | | | |
|--|--|-----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.427 g (82 %) | | |
| Análisis Elemental (C ₄₃ H ₂₉ BF ₂₄ MoO ₂ S ₃) | Calculado | %C 41.76 | %H 2.36 |
| | Encontrado | %C 41.87 | %H 2.33 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1980 mf, 1910 f (vco) | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 7.77 [s, 8H, H _o de BAr' ₄], 7.61 [s, 4H, H _p de BAr' ₄], 4.17 [m, 1H, H _c], 3.33 [d (6.5), 2H, H _{syn}], 3.03 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 2.74 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 1.97 [d (9.6), 2H, H _{anti}]. | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 218.3 [s, CO], 161.7 [c, J(C,B)= 49.7 Hz, C _i de BAr' ₄], 134.8 [s, C _o de BAr' ₄], 128.8 [m, C _m de BAr' ₄], 124.6 [c, J(C,F)= 272.5 Hz), CF ₃ de BAr' ₄], 117.5 [s, C _p de BAr' ₄], 71.9 [s, C _c de alilo], 55.3 [s, C _t de alilo], 33.8 [s, CH ₂ de [9]anoS ₃]. | | |

C.3.2.3 Reacción de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{9}]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (14**) con $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{F}$.**

Sobre una disolución del compuesto **14** en CH_2Cl_2 (0.100 g, 0.080 mmol), se añade $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.025 g, 0.080 mmol). Se agita durante 2 horas y se evapora el disolvente a presión reducida, lavando a continuación el sólido amarillo resultante con hexano (3 x 5 mL). Una vez secado a vacío se disuelve en CH_2Cl_2 y se añade una capa de hexano (20 mL) y se deja difundir a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Se obtienen, de este modo, cristales adecuados para caracterizar en estado sólido el compuesto **16a** mediante difracción de rayos X. No se dan datos de rendimiento ni de análisis elemental para **16a** ya que, tras sucesivos intentos para obtener dicho compuesto como único producto de reacción, éste, resulta ser el producto minoritario de la reacción y cocristaliza con el compuesto **16b**.

IR (16a) (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1914 f, 1811 f (ν_{CO})

$^1\text{H-RMN (16a)}$
(CD_2Cl_2) 5.71 [Sancho, 1H, OH], 3.27 [m, 12H, Bu], 3.02 [s, 4H, H_{syn}], 1.95 [t (J(H,F)= 3.0 Hz), 6H, CH_3 de metalilo], 1.71 [m, 8H, Bu], 1.50 [m, 8H, Bu], 1.09 [t (7.1), 12H, Bu], 0.71 [s, 4H, H_{anti}].

$^{13}\text{C-RMN } \{^1\text{H}\} (16a)$
(CD_2Cl_2) 232.2 [t (J(C,F)= 19.0 Hz), CO], 83.1 [s, C_c de metalilo], 58.6 [s, Bu], 50.4 [s, C_i de metalilo], 23.9 [s, Bu], 19.6 [s, Bu], 18.9 [s, CH_3 de metalilo], 13.4 [s, Bu].

IR (16b) (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1914 f, 1811 f (ν_{CO})

$^1\text{H-RMN (16b)}$
(CD_2Cl_2) 3.27 [m, 12H, Bu], 2.96 [s, 4H, H_{syn}], 1.86 [c (J(H,F)= 3.0 Hz), 6H, CH_3 de metalilo], 1.71 [m, 8H, Bu], 1.50 [m, 8H, Bu], 1.09 [t (7.1), 12H, Bu], 0.62 [s, 4H, H_{anti}].

C.3.2.4 Reacción de $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})([9]\text{anoS}_3)(CO)_2][BAR^i]$ (**14**) con $[^nBu_4N]Cl$.

Se añaden 0.022 g (0.080 mmol) de $[^nBu_4N]Cl$ sobre una disolución del complejo **14** (0.100 g, 0.080 mmol) en CH_2Cl_2 , y se agita durante 2 horas, se elimina el disolvente a vacío y el sólido amarillo resultante se lava con dietiléter, resultando ser bastante soluble en el mismo, quedando una pequeña cantidad de sólido sin disolver. Se transfiere la fracción soluble en éter a otro Schlenk, se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL y se añade una capa de hexano. Se deja difundir lentamente a $-20\text{ }^\circ C$ y se obtienen cristales de color amarillo a partir de los que se caracterizó la estructura del compuesto **17a** en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. En cuanto al sólido insoluble en dietiléter, una vez secado a presión reducida, se disuelve en CH_2Cl_2 y se añade una capa de hexano. Del mismo modo seguido para **17a**, se obtuvieron cristales amarillos de **17b** a partir de los que se caracterizó su estructura en estado sólido.

Rendimiento (17a) 0.013 g (21 %)

| | | | | |
|---|-------------------|-----------------|----------------|----------------|
| Análisis Elemental (17a) ($C_{28}H_{50}Cl_3Mo_2NO_4$) | Calculado | %C 44.08 | %H 6.60 | %N 1.83 |
| | Encontrado | %C 44.14 | %H 6.65 | %N 1.86 |

IR (17a) (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1979 f, 1942 f, 1933 d, 1903 mf, 1840 f (ν_{CO})

1H -RMN (17a)
(CD_2Cl_2)

3.23 [m, 12H, Bu], 3.13 [s, 4H, H_{syn}], 2.12 [s, 6H, CH_3 de metalilo], 1.71 [m, 8H, Bu], 1.54 [m, 8H, Bu], 1.09 [t (7.2), 12H, Bu], 0.85 [s, 4H, H_{anti}].

^{13}C -RMN (17a)
(CD_2Cl_2)

229.5 [s, CO], 84.1 [s, C_c de metalilo], 59.2 [s, Bu], 53.8 [s, C_t de metalilo], 23.9 [s, Bu], 22.2 [s, CH_3 de metalilo], 19.8 [s, Bu], 13.4 [s, Bu].

Rendimiento (17b) 0.011 g (15 %)

| | | | |
|---|-------------------|-----------------|----------------|
| Análisis Elemental (17b) ($C_{24}H_{33}Cl_3Mo_3O_6S_3$) | Calculado | %C 31.75 | %H 3.66 |
| | Encontrado | %C 31.72 | %H 3.74 |

IR (17b) (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1976 f, 1942 f, 1933 d, 1900 mf, 1839 f (vco)

^1H -RMN (17b)
(CD_2Cl_2) 3.46 [m, 6H, CH_2 de [9]ano S_3], 3.20 [s, 4H, H_{syn}], 3.15 [m, 6H, CH_2 de [9]ano S_3], 2.38 [s, 6H, CH_3 de metalilo], 0.89 [s, 4H, H_{anti}].

C.3.2.5 $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})([9]\text{anoS}_3)(CO)_2]\cdot[Br]$ (**18**).

Se toman 0.050 g (0.040 mmol) del complejo **14**, se disuelven en CH_2Cl_2 (15 mL) y se añade $[^nBu_4N]Br$ (0.013 g, 0.040 mmol). La disolución resultante se deja agitando durante 30 minutos. Posteriormente se evapora a sequedad, el sólido obtenido se lava con dietiléter (3 x 10 mL) y se disuelve de nuevo en 5 mL de CH_2Cl_2 , se añade una capa de hexano (15 mL) y se coloca a $-20^\circ C$. Se obtienen, de este modo, cristales de color amarillo a partir de los que se caracterizó la estructura de **18** mediante difracción de rayos X.

| | | | |
|---|--|-----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.015 g (78 %) | | |
| Análisis Elemental ($C_{12}H_{19}BrMoO_2S_3\cdot H_2O$) | Calculado | %C 29.69 | %H 4.36 |
| | Encontrado | %C 29.82 | %H 4.44 |
| IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) | 1975 f, 1898 mf (vco) | | |
| 1H-RMN (CD_2Cl_2) | 3.79 [m, 6H, CH_2 de $[9]\text{anoS}_3$], 3.16 [s, 2H, H_{syn}], 3.06 [m, 6H, CH_2 de $[9]\text{anoS}_3$], 2.35 [s, 3H, CH_3 de metalilo], 2.01 [s, 2H, H_{anti}]. | | |
| ^{13}C-RMN $\{^1H\}$ (CD_2Cl_2) | 221.3 [s, CO], 102.2 [s, C_c de metalilo], 57.1 [s, C_t de metalilo], 35.5 [s, CH_2 de $[9]\text{anoS}_3$], 23.4 [s, CH_3 de metalilo]. | | |

C.3.2.6 [Mo(η^3 -metalilo)([9]anoS₃)(CO)₂]-[I] (19).

19 fue preparado siguiendo el procedimiento descrito arriba para **18**, partiendo de **14** (0.050 g, 0.040 mmol) y [ⁿBu₄N]I (0.013 g, 0.040 mmol). Se obtienen cristales de color amarillo.

| | | | |
|--|--|-----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.017 g (83 %) | | |
| Análisis Elemental (C ₆₀ H ₉₅ I ₅ Mo ₅ O ₁₀ S ₁₅ · 2CH ₂ Cl ₂) | Calculado | %C 28.02 | %H 3.72 |
| | Encontrado | %C 28.42 | %H 3.77 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1976 f, 1900 mf (vco) | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 3.61 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 3.21 [s, 2H, H _{syn}], 3.08 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 2.26 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 2.04 [s, 2H, H _{anti}] | | |
| | 221.5 [s, CO], 102.0 [s, C _c de metalilo], 57.0 [s, C _i de metalilo], 34.7 [s, CH ₂ de [9]anoS ₃], 23.4 [s, CH ₃ de metalilo]. | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | |

C.3.2.7 [Mo(η^3 -metalilo)([9]anoS₃)(CO)₂]-[HSO₄] (20).

Sobre una disolución de **14** (0.060 g, 0.048 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL), se añade [Bu₄N][HSO₄] (0.016 g, 0.048 mmol). Tras agitar la disolución resultante durante 30 minutos, se evapora a sequedad y el sólido resultante se lava con dietiléter (3 x 10 mL) y se seca a presión reducida. El residuo se disuelve en 5 mL de CH₂Cl₂, se añade una capa de tolueno (15 mL) y se coloca a -20° C. Después de dos días, se obtienen cristales amarillos, a partir de uno de los cuáles se determinó la estructura del compuesto **20** mediante difracción de rayos X.

| | | | |
|--|---|-----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.019 g (78 %) | | |
| Análisis Elemental (C ₄₉ H ₈₀ Cl ₂ Mo ₄ O ₂₄ S ₁₆ · CH ₂ Cl ₂) | Calculado | %C 28.68 | %H 4.41 |
| | Encontrado | %C 28.74 | %H 4.46 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1974 f, 1897 mf (ν _{CO}) | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 7.56 [Sancho, 1H, HSO ₄], 3.43 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], | | |
| | 3.16 [s, 2H, H _{3ym}], 3.11 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 2.36 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 1.99 [s, 2H, H _{anti}]. | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 221.5 [s, CO], 102.0 [s, C _c de metalilo], 57.0 [s, C _t de | | |
| | metalilo], 34.7 [s, CH ₂ de [9]anoS ₃], 23.4 [s, CH ₃ de metalilo]. | | |

C.3.2.8 [Mo(η^3 -metalilo)([9]anoS₃)(CO)₂]-[CH₃SO₃] (21).

21 se obtiene como un sólido microcristalino de color amarillo de modo parecido al procedimiento descrito para el resto de los aductos. Se parte del complejo **14** (0.050 g, 0.040 mmol) y de la sal [ⁿBu₄N][CH₃SO₃] (0.013 g, 0.040 mmol).

| | | | |
|---|---|-----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.014 g (75 %) | | |
| Análisis Elemental (C ₁₃ H ₂₂ MoO ₅ S ₄) | Calculado | %C 32.36 | %H 4.56 |
| | Encontrado | %C 32.58 | %H 4.70 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1975 f, 1898 mf (ν _{CO}) | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 3.53 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 3.16 [s, 2H, H _{syn}], 3.05 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 2.60 [s, 3H, CH ₃ de CH ₃ SO ₃] | | |
| | 2.36 [s, 3H, CH ₃ de metalilo], 2.00 [s, 2H, H _{anti}]. | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 221.3 [s, CO], 102.2 [s, C _c de metalilo], 57.0 [s, C _i de metalilo], 39.5 [s, CH ₃ de CH ₃ SO ₃], 34.7 [s, CH ₂ de [9]anoS ₃], 23.4 [s, CH ₃ de metalilo]. | | |

C.3.2.9 [Mo(η^3 -alilo)([9]anoS₃)(CO)₂]-[Br] (22).

El compuesto **22** se obtiene como sólido amarillo siguiendo el método descrito a continuación; sobre una disolución del compuesto **15** (0.040 g, 0.032 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL), se añade [nBu₄N]Br (0.010 g, 0.032 mmol) y se agita durante 1 hora. Se evapora a sequedad, el sólido resultante se lava con dietiléter (3 x 10 mL) y se seca a vacío.

| | | | |
|---|---|-----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.012 g (83 %) | | |
| Análisis Elemental (C ₁₁ H ₁₇ BrMoO ₂ S ₃) | Calculado | %C 29.15 | %H 3.78 |
| | Encontrado | %C 29.05 | %H 3.76 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1972 mf, 1899 f (vco) | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 4.11 [m, 1H, H _c], 3.81 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 3.28 [d (6.5), 2H, H _{syn}], 2.94 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 1.85 [d (9.5), 2H, H _{anti}]. | | |

C.3.2.10 $[Mo(\eta^3\text{-alilo})([9]\text{anoS}_3)(CO)_2]\cdot[I]$ (**23**).

Sobre una disolución del compuesto **15** (0.060 g, 0.048 mmol) en CH_2Cl_2 (15 mL), se añade $[nBu_4N]I$ (0.018 g, 0.048 mmol) y se agita durante 1 hora. Se evapora a sequedad y el sólido amarillo resultante se lava con dietiléter (3 x 10 mL) y se seca a vacío. A continuación se disuelve en CH_2Cl_2 (5 mL), se añade una capa de hexano (15 mL) y se coloca a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ para que difunda lentamente. Se obtienen de este modo cristales amarillos adecuados para caracterizar **23** mediante difracción de rayos X de monocristal.

| | | | |
|--|--|-----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.020 g (83 %) | | |
| Análisis Elemental ($C_{11}H_{17}IMoO_2S_3$) | Calculado | %C 26.41 | %H 3.42 |
| | Encontrado | %C 26.50 | %H 3.47 |
| IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) | 1974 mf, 1901 f (ν_{CO}) | | |
| 1H-RMN (CD_2Cl_2) | 4.38 [m, 1H, H_c], 3.60 [m, 6H, CH_2 de [9]anoS ₃], 3.31 [d (6.9), 2H, H_{sym}], 3.01 [m, 6H, CH_2 de [9]anoS ₃], 1.83 [d (9.6), 2H, H_{anti}]. | | |
| ^{13}C-RMN $\{^1H\}$ (CD_2Cl_2) | 220.3 [s, CO], 70.9 [s, C_c de alilo], 55.1 [s, C_t de alilo], 35.3 [s, CH_2 de [9]anoS ₃]. | | |

C.3.2.II [Mo(η^3 -alilo)([9]anoS₃)(CO)₂] \cdot [CH₃SO₃] (24).

24 se obtiene como sólido amarillo microcristalino, siguiendo el mismo procedimiento descrito para la síntesis de **22**. Se parte de **15** (0.060 g, 0.048 mmol) y [ⁿBu₄N][CH₃SO₃] (0.016 g, 0.048 mmol).

| | | | |
|---|---|-----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.017 g (76 %) | | |
| Análisis Elemental (C ₁₂ H ₂₀ MoO ₅ S ₄) | Calculado | %C 30.77 | %H 4.30 |
| | Encontrado | %C 30.88 | %H 4.38 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1973 mf, 1900 f (ν _{CO}) | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 4.22 [m, 1H, H _c], 3.70 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 3.27 [d (6.7), 2H, H _{syn}], 3.07 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 2.49 [s, 3H de CH ₃ SO ₃], 1.83 [d (9.5), 2H, H _{anti}]. | | |

C.3.3 Compuestos de Re(I) con el ligando [9]anoS₃.

C.3.3.1 [Re([9]anoS₃)(CO)₃][BAr'₄] (25).

Se toman (0.250 g, 0.610 mmol) del complejo [ReBr(CO)₅], se disuelven en tolueno (15 mL) y se añade el ligando [9]anoS₃ (0.111 g, 0.610 mmol). La disolución se calienta a reflujo durante 1 hora, transcurrida la cuál se deja a temperatura ambiente, precipitando un sólido blanco microcristalino. Posteriormente, y, tras dejar llegar la disolución a temperatura ambiente, se decanta el tolueno y el sólido se seca a vacío. A continuación, el sólido blanco se disuelve en CH₂Cl₂ (30 mL), se añade NaBAr'₄ (0.540 g, 0.610 mmol) y la mezcla resultante se agita durante toda la noche. Tras filtrar en una columna empaquetada con tierra de diatomeas, se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL y se añade hexano, precipitando un sólido blanco microcristalino que se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a vacío.

| | | | |
|--|--|-----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.682 g (85 %) | | |
| Análisis Elemental (C ₄₁ H ₂₄ BF ₂₄ O ₃ ReS ₃) | Calculado | %C 37.44 | %H 1.84 |
| | Encontrado | %C 37.59 | %H 2.03 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 2058 mf, 1974 f (ν _{CO}) | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 7.79 [s, 8H, H _o de BAr' ₄], 7.64 [s, 4H, H _p de BAr' ₄], 3.05 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 2.74 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃]. | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 186.4 [s, CO], 161.7 [c (J(C,B)= 50.2, C _i de BAr' ₄), 134.7 [s, C _o de BAr' ₄], 128.7 [m, C _m de BAr' ₄], 124.6 [c (J(C,F)= 272.7), CF ₃ de BAr' ₄], 117.5 [s, C _p de BAr' ₄], 34.5 [s, CH ₂ de [9]anoS ₃]. | | |

C.3.3.2 $[(\mu-\kappa^2(S,S')):\kappa^2(S,S')\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}''\text{CH}=\text{CH}_2]\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2$ (**26**).

Se añade [ⁿBu₄N]F·3H₂O (0.023 g, 0.076 mmol) sobre una disolución de **25** (0.100 g, 0.076 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL), se agita durante 30 min., se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido blanco obtenido se lava con dietiléter (3 x 5 mL) y se seca de nuevo a vacío. Se prepara una disolución concentrada de **26** en CH₂Cl₂ y se añade una capa de hexano, tras mantenerla en estas condiciones durante dos días a -20 °C, se obtienen cristales incoloros de **26** a partir de los que se caracterizó su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

| | | | |
|---|---|-----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.029 g (38 %) | | |
| Análisis Elemental (C ₁₈ H ₂₂ O ₆ Re ₂ S ₆) | Calculado | %C 24.00 | %H 2.46 |
| | Encontrado | %C 24.17 | %H 2.56 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 2013 mf, 1917 f (ν _{CO}) | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 6.43 [m, 2H, CH], 5.25 [m, 4H, CH ₂ terminal], 3.15-2.90 [m, 16H, CH ₂]. | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 188.0 [s, CO], 130.5 [s, CH], 112.9 [s, CH ₂ terminal], 31.8 [s, CH ₂]. | | |

C.3.3.3 [Re([9]anoS₃)(CO)₃]-[Cl] (27).

Se parte de 0.100 g de **25** (0.076 mmol) y se disuelve en CH₂Cl₂ (10 mL), se añade [ⁿBu₄N]Cl (0.021 g, 0.076 mmol) y se agita durante 30 min., se elimina el disolvente a presión reducida y se seca a vacío el sólido blanco resultante. Posteriormente, se lava con dietiléter (3 x 5 mL) y se seca de nuevo a vacío. Se redisuelve en CH₂Cl₂ y se añade una capa de hexano obteniéndose cristales incoloros de óptima calidad para caracterizar **27** mediante difracción de rayos X.

| | | | |
|--|---|-----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.036 g (88 %) | | |
| Análisis Elemental (C ₉ H ₁₂ ClO ₃ ReS ₃ ·3H ₂ O) | Calculado | %C 22.23 | %H 2.49 |
| | Encontrado | %C 22.55 | %H 2.54 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 2050 mf, 1961 f (ν _{CO}) | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 4.00 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 2.96 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃]. | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 188.2 [s, CO], 35.9 [s, CH ₂ de [9]anoS ₃]. | | |

C.3.3.4 [Re([9]anoS₃)(CO)₃]⁻[Br] (28).

Se parte de 0.100 g de **25** (0.076 mmol) y [ⁿBu₄N]Br (0.024 g, 0.076 mmol). Se obtiene un sólido microcristalino incoloro de **28** siguiendo el mismo procedimiento descrito para **27**.

| | | | |
|--|---|-----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.031 g (77 %) | | |
| Análisis Elemental (C ₉ H ₁₂ BrO ₃ ReS ₃) | Calculado | %C 20.38 | %H 2.28 |
| | Encontrado | %C 20.05 | %H 2.42 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 2051 mf, 1962 f (ν _{CO}) | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 3.85 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 2.98 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], | | |

C.3.3.5 [Re([9]anoS₃)(CO)₃] \cdot [CH₃SO₃] (29).

Se parte de 0.100 g de **25** (0.076 mmol) y de [nBu₄N][CH₃SO₃] (0.026 g, 0.076 mmol). Se obtienen cristales incoloros de **29** siguiendo el mismo procedimiento descrito para el resto de aductos.

| | | | |
|---|---|-----------------|----------------|
| Análisis Elemental (C ₁₀ H ₁₅ O ₆ ReS ₄ \cdot H ₂ O) | Calculado | %C 21.31 | %H 3.04 |
| | Encontrado | %C 21.40 | %H 3.08 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 2050 mf, 1962 f (ν _{CO}) | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 3.61 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 2.96 [m, 6H, CH ₂ de [9]anoS ₃], 2.59 [s, 3H de CH ₃ SO ₃]. | | |

C.3.4 Compuestos de Mo(II) con los ligandos TpyN y TpyCH.

C.3.4.1 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyN)(CO)₂][BAR'₄] (30).

A una disolución del complejo [MoCl(η^3 -metalilo)(CO)₂(NCMe)₂] (0.110 g, 0.339 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL) se le añade TpyN (0.084 g, 0.339 mmol) y NaBAR'₄ (0.300 g, 0.339 mmol), la mezcla se agita durante 1h y se filtra a través de una columna empacquetada con tierra de diatomeas. La disolución naranja resultante se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL, se añade una capa de hexano (20 mL) y se coloca a -20 °C, obteniéndose cristales, uno de los cuales resultó adecuado para la determinación de la estructura de **30** en estado sólido mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|---|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.350 g (78 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₅₃ H ₃₁ BF ₂₄ MoN ₄ O ₂ ·CH ₂ Cl ₂) | Calculado | %C 46.15 | %H 2.37 | %N 3.99 |
| | Encontrado | %C 45.93 | %H 2.46 | %N 4.11 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1957 mf, 1872 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 9.05 [Sancho, 3H, <i>H_{py}</i>], 8.04 [m, 3H, <i>H_{py}</i>], 7.85 [m, 11H, 8 <i>H_o</i> de BAR' ₄ y 3 <i>H_{py}</i>], 7.56 [m, 7H, 4 <i>H_p</i> de BAR' ₄ y 3 <i>H_{py}</i>], 3.65 [s, 2H, <i>H_{syn}</i>], 1.87 [s, 2H, <i>H_{anti}</i>], 1.56 [s, 3H, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 227.5 [s, CO], 164.5 [c (J(C,B)= 49.8), C _i de BAR' ₄], 155.8 [s, py], 146.3 [s, py], 137.2 [s, C _o de BAR' ₄], 131.3 [m, C _m de BAR' ₄], 129.2 [s, 2C, py], 128.7 [s, py], 126.9 [c (J(C,F)= 272.5), CF ₃ de BAR' ₄], 119.9 [s, C _p de BAR' ₄], 88.4 [s, C _c de metalilo], 64.9 [s, C _i de metalilo], 20.5 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |

C.3.4.2 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO)₂][BAR'4] (31).

Una mezcla de [MoCl(η^3 -metalilo)(CO)₂(NCMe)₂] (0.080 g, 0.245 mmol), TpyCH (0.060 g, 0.245 mmol) y NaBAR'4 (0.215 g, 0.245 mmol) se disuelve en CH₂Cl₂ (15 mL) y se agita durante 1 hora, presentando al final un color marrón-anaranjado. La disolución se filtra a través de una columna empaquetada con tierra de diatomeas, se evapora a sequedad; el sólido resultante se lava con hexano (3 x 10 mL) y se redissuelve en 5 mL de CH₂Cl₂. Se añade una capa de hexano (15 mL) y deja difundir lentamente a -20° C, obteniéndose cristales de color naranja, uno de los cuáles fue empleado para la determinación de la estructura en estado sólido de **31** mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|--|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.190 g (60 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₃₄ H ₃₂ BF ₂₄ MoN ₃ O ₂) | Calculado | %C 49.12 | %H 2.44 | %N 3.18 |
| | Encontrado | %C 49.24 | %H 2.40 | %N 3.06 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1955 mf, 1867 f (vco) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 9.71 [Sancho, 1H, H ₆ py _{trans}], 8.91 [s, 2H, H ₆ py _{cis}], 7.93 [td (7.7, 1.6), 3H, H _{py}], 7.83 [m, 8H, H _o de BAR'4], 7.76 [d (5.9), 3H, H _{py}], 7.63 [s, 4H, H _p de BAR'4], 7.47 [Sancho, 3H, H _{py}], 5.75 [s, 1H, C-H], 3.61 [s, 2H, H _{syn}], 1.98 [s, 2H, H _{anti}], 1.82 [s, 3H, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (Acetona-d ₆) | 229.2 [s, CO], 163.4 [c, (J(C,B)= 49.8), C _i de BAR'4], 159.5 [s, py], 156.7 [s, py], 155.9 [s, py], 144.8 [s, py], 144.2 [s, py], 137.0 [s, C _o de BAR'4], 131.6 [m, C _m de BAR'4], 129.6 [s, 2C, py], 127.3 [s, py], 127.2 [s, py], 126.9 [c, (J(C,F)= 272.5), CF ₃ de BAR'4], 119.9 [s, C _p de BAR'4], 91.3 [s, C _c de metalilo], 66.7 [s, C _i de metalilo], 63.1 [s, C-H], 20.9 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |

C.3.4.3 [MoCl(η^3 -metalilo)(TpyN)(CO)₂] (32).

A) Se añade [ⁿBu₄N]Cl (0.021 g, 0.076 mmol) a una disolución del compuesto **30** (0.100 g, 0.076 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL) y se deja agitando 30 min. a temperatura ambiente. Se evapora el disolvente, el sólido amarillo resultante se lava con dietiléter (3 x 10 mL) y se seca a vacío. La difusión lenta de hexano (15 mL) sobre una disolución concentrada de **32** en CH₂Cl₂ (5 mL) a -20 °C, da lugar a la formación de cristales de color amarillo, uno de los mismos resultó de calidad adecuada para llevar a cabo la determinación estructural por difracción de rayos X.

| | | | | |
|---|---|-----------------|----------------|-----------------|
| Rendimiento | 0.030 g (80 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₂₁ H ₁₉ ClMoN ₄ O ₂) | Calculado | %C 51.39 | %H 3.90 | %N 11.42 |
| | Encontrado | %C 51.18 | %H 3.78 | %N 11.27 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1934 mf, 1842 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 8.85 [d (4.7), 2H, <i>H_{py coord}</i>], 8.35 [d (3.9), 1H, <i>H_{py libre}</i>], | | | |
| | 7.89 [m 4H, 2 <i>H_{py coord}</i> y 2 <i>H_{py libre}</i>], 7.72 [m, 1H, <i>H_{py libre}</i>], 7.37 [s, 2H, <i>H_{py coord}</i>], 7.06 [m, 2H, <i>H_{py coord}</i>], 3.07 [s, 2H, <i>H_{syn}</i>], 2.59 [s, 3H, <i>CH₃</i> de metalilo], 1.26 [s, 2H, <i>H_{anti}</i>]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | 226.8 [s, CO], 154.3 [s, py], 152.5 [s, py], 152.0 [s, py], | | | |
| | 147.6 [s, py], 139.0 [s, py], 138.2 [s, py], 124.0 [s, py], 122.4 [s, py], 118.1 [s, py], 110.4 [s, py], 83.7 [s, <i>C_c</i> de metalilo], 57.1 [s, <i>C_t</i> de metalilo], 20.9 [s, <i>CH₃</i> de metalilo]. | | | |

B) Sobre una disolución del compuesto [MoCl(η^3 -metalilo)(CO)₂(NCMe)₂] (0.030 g, 0.092 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂, añadimos la cantidad equimolar de TpyN (0.023 g) y dejamos agitando durante aproximadamente 3 horas. Los datos analíticos y espectroscópicos de la especie obtenida coinciden con los obtenidos para **32**, descritos arriba.

C.3.4.4 [MoBr(η^3 -metalilo)(TpyN)(CO)₂] (33).

Se disuelve **30** (0.100 g, 0.076 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂ y se añade [ⁿBu₄N]Br (0.024 g, 0.076 mmol). La reacción se produce instantáneamente observándose que la disolución naranja se vuelve de un tono más claro. Tras eliminar el disolvente a presión reducida, se lava el sólido obtenido con dietiléter (3 x 10 mL) y se seca a vacío. La difusión lenta de hexano en una disolución concentrada de dicho sólido en CH₂Cl₂ a -20 °C permitió obtener cristales naranja del compuesto **33**, los cuales fueron de calidad suficiente para la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|---|---|-----------------|----------------|-----------------|
| Rendimiento | 0.033 mg (82 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₂₁ H ₁₉ BrMoN ₄ O ₂) | Calculado | %C 47.12 | %H 3.58 | %N 10.47 |
| | Encontrado | %C 47.21 | %H 3.68 | %N 10.66 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1937 mf, 1847 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 9.02 [d (5.0), 2H, <i>H_{py} coord</i>], 8.34 [d (3.8), 1H, <i>H_{py libre}</i>], 8.02 [m 2H, <i>H_{py coord}</i>], 7.87 [s, 1H, <i>H_{py libre}</i>], 7.86 [s, 1H, <i>H_{py libre}</i>], 7.71 [m, 1H, <i>H_{py libre}</i>], 7.36 [m, 2H, <i>H_{py coord}</i>], 7.05 [m, 2H, <i>H_{py coord}</i>], 3.13 [s, 2H, <i>H_{syn}</i>], 2.68 [s, 3H, <i>CH₃ de metalilo</i>], 1.27 [s, 2H, <i>H_{anti}</i>]. | | | |
| | 226.6 [s, CO], 154.3 [s, py], 152.9 [s, py], 152.5 [s, py], 147.6 [s, py], 139.1 [s, py], 138.2 [s, py], 124.0 [s, py], 122.3 [s, py], 118.1 [s, py], 110.4 [s, py], 83.5 [s, <i>C_c</i> de metalilo], 56.9 [s, <i>C_t</i> de metalilo], 21.7 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.4.5 [Mo(CH₃SO₃)(η³-metalilo)(TpyN)(CO)₂] (34).

Partiendo de 0.100 g (0.076 mmol) del compuesto **30** y 0.026 g (0.076 mmol) de [nBu₄N][CH₃SO₃], y siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del compuesto **32** se ha conseguido aislar y caracterizar, incluyendo la determinación estructural mediante difracción de rayos X de **34**.

| | | | | |
|---|---|----------|---------|---------|
| Rendimiento | 0.036 g (75 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₂₂ H ₂₂ MoN ₄ O ₅ S·CH ₂ Cl ₂) | Calculado | %C 43.47 | %H 3.81 | %N 8.82 |
| | Encontrado | %C 43.21 | %H 3.61 | %N 8.56 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1942 mf, 1848 f (vco) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 8.92 [d (5.0), 2H, <i>H_{py} coord</i>], 8.34 [Sancho, 1H, <i>H_{py} libre</i>], 7.94 [m, 4H, 2 <i>H_{py} coord</i> y 2 <i>H_{py} libre</i>], 7.73 [m, 1H, <i>H_{py} libre</i>], 7.43 [m, 2H, <i>H_{py} coord</i>], 7.05 [m, 2H, <i>H_{py} coord</i>], 3.48 [s, 2H, <i>H_{syn}</i>], 2.63 [s, 3H, <i>CH₃</i> de CH ₃ SO ₃], 2.50 [s, 3H, <i>CH₃</i> de metalilo], 1.29 [s, 2H, <i>H_{anti}</i>]. | | | |
| | 227.5 [s, CO], 154.1 [s, py], 152.1 [s, py], 151.3 [s, py], 147.6 [s, py], 139.3 [s, py], 138.3 [s, py], 124.4 [s, py], 122.6 [s, py], 118.3 [s, py], 110.4 [s, py], 83.7 [s, <i>C_c</i> de metalilo], 57.1 [s, <i>C_i</i> de metalilo], 20.9 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.4.6 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO)₂]-[Cl] (35).

Se toman 0.050 g (0.038 mmol) del compuesto **31** y se disuelven en 15 mL de CH₂Cl₂. Sobre esa disolución se añade [nBu₄N]Cl (0.014 g, 0.038 mmol) y se deja agitando 30 minutos. El disolvente se evapora a vacío y el sólido amarillo resultante se lava con dietiléter (3 x 10 mL), se redissuelve en CH₂Cl₂ (5 mL) y se añade una capa de hexano para que difunda lentamente a -20 °C. Mediante este método se obtienen cristales de color amarillo con la calidad necesaria para la determinación estructural de **35** en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

| | | | | |
|---|---|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.016 g (86 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₂₂ H ₂₀ ClMoN ₃ O ₂) | Calculado | %C 53.95 | %H 4.11 | %N 8.58 |
| | Encontrado | %C 54.10 | %H 4.23 | %N 8.78 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1950 mf, 1860 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 9.59 [Sancho, 1H, <i>H_{py}</i>], 8.89 [Sancho, 5H, <i>H_{py}</i>], 8.54 [s, <i>C-H</i>], 7.99 [t (8.0), 3H, <i>H_{py}</i>], 7.43 [Sancho, 3H, <i>H_{py}</i>], 3.58 [s, 2H, <i>H_{syn}</i>], 1.86 [s, 2H, <i>H_{anti}</i>], 1.71 [s, 3H, <i>CH₃</i> de metalilo]. | | | |
| | 226.7 [s, CO], 155.6 [s, <i>py</i>], 151.9 [s, <i>py</i>], 141.9 [s, <i>py</i>], 128.7 [s, <i>py</i>], 123.9 [s, <i>py</i>], 88.6 [s, <i>C_c</i> de metalilo], 64.1 [s, <i>C_t</i> de metalilo], 56.8 [s, <i>C-H</i>], 19.2 [s, <i>CH₃</i> de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.4.7 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO)₂] \cdot [Br] (**36**).

Se toman 0.100 g de **31** (0.076 mmol) y se disuelven en CH₂Cl₂ (15 mL), se añade la cantidad equimolar de [n-Bu₄N]Br (0.024 g) y se mantiene con agitación durante 1 hora. Después de evaporar el disolvente a vacío, el sólido resultante se lava con dietiléter (3 x 10 mL), se redisuelve en CH₂Cl₂ (5 mL), se añade una capa de hexano, y se coloca a -20° C. De este modo, después de tres días se obtienen cristales naranjas idóneos para caracterizar el compuesto **36** mediante difracción de rayos X de monocristal.

| | | | | |
|---|---|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.033 g (81 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₂₂ H ₂₀ BrMoN ₃ O ₂) | Calculado | %C 49.46 | %H 3.77 | %N 7.86 |
| | Encontrado | %C 49.50 | %H 3.86 | %N 8.09 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1951 mf, 1862 f (v _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 9.60 [Sancho, 1H, H _{py}], 8.86 [Sancho, 2H, H _{py}], 8.77 [Sancho, 2H, H _{py}], 8.58 [Sancho, 1H, H _{py}], 8.37 [s, 1H, C-H], 8.01 [t (7.7), 3H, H _{py}], 7.43 [Sancho, 3H, H _{py}], 3.58 [s, 2H, H _{syn}], 1.87 [s, 2H, H _{anti}], 1.72 [s, 3H, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| | 226.7 [s, CO], 155.4 [s, py], 151.9 [s, py], 141.1 [s, py], 128.5 [s, py], 123.9 [s, py], 88.7 [s, C _c de metalilo], 64.1 [s, C _t de metalilo], 56.7 [s, C-H], 19.2 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.4.8 $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyCH)(CO)_2]\cdot[I]$ (37).

El procedimiento es similar al descrito para **35** y **36**, partiendo de **31** (0.050 g, 0.038 mmol) y $[nBu_4N]I$ (0.014 g, 0.038 mmol). Al igual que en casos anteriores, se obtienen cristales de color amarillo buenos para la determinación de la estructura de **37** en estado sólido mediante difracción de rayos X.

| | | | | |
|---|--|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.019 g (86 %) | | | |
| Análisis Elemental ($C_{22}H_{20}IMoN_3O_2$) | Calculado | %C 45.46 | %H 3.47 | %N 7.23 |
| | Encontrado | %C 45.23 | %H 3.44 | %N 7.31 |
| IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) | 1952 mf, 1862 f (ν_{CO}) | | | |
| 1H-RMN (CD_2Cl_2) | 9.63 [Sancho, 1H, H_{py}], 8.83 [Sancho, 5H, H_{py}], 8.02 [t (7.6), 3H, H_{py}], 7.99 [s, C-H], 7.45 [Sancho, 3H, H_{py}], 3.58 [s, 2H, H_{syn}], 1.89 [s, 2H, H_{anti}], 1.74 [s, 3H, CH_3 de metalilo]. | | | |
| ^{13}C-RMN $\{^1H\}$ (CD_2Cl_2) | 226.6 [s, CO], 155.1 [s, py], 152.1 [s, py], 141.2 [s, py], 128.2 [s, py], 124.1 [s, py], 89.0 [s, C _c de metalilo], 64.3 [s, C _t de metalilo], 56.8 [s, C-H], 19.3 [s, CH_3 de metalilo]. | | | |

C.3.4.9 $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyCH)(CO)_2]\cdot[CH_3SO_3]$ (**38**).

Sobre una disolución de **31** (0.100 g, 0.076 mmol) en CH_2Cl_2 (15 mL) se añade la cantidad equimolar de $[nBu_4N][CH_3SO_3]$ (0.026 g, 0.076 mmol) y se mantiene con agitación durante 1 hora aproximadamente. A continuación, la disolución se evapora a sequedad, lavando el sólido resultante con dietiléter (3 x 10 mL); se redissuelve en CH_2Cl_2 (5 mL), se añade una capa de hexano, y se coloca a $-20^\circ C$ durante dos días. De este modo se obtiene un sólido naranja microcristalino correspondiente al compuesto **38**.

| | | | | |
|---|---|-----------------|----------------|----------------|
| Rendimiento | 0.035 g (84 %) | | | |
| Análisis Elemental ($C_{23}H_{23}MoN_3O_5S$) | Calculado | %C 50.27 | %H 4.21 | %N 7.65 |
| | Encontrado | %C 50.18 | %H 4.33 | %N 7.59 |
| IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) | 1951 mf, 1862 f (vco) | | | |
| 1H-RMN (CD_2Cl_2) | 9.61 [Sancho, 1H, H_{py}], 8.82 [s, 2H, H_{py}], 8.69 [s, 1H, H_{py}], 8.58 [Sancho, 2H, H_{py}], 8.02 [t (7.4), 3H, H_{py}], 7.43 [s, 4H, 3 H_{py} y C-H], 3.65 [s, 2H, H_{yn}], 2.84 [s, 3H de CH_3SO_3], 1.89 [s, 2H, H_{ami}], 1.66 [s, 3H, CH_3 de metalilo]. | | | |
| | 226.7 [s, CO], 155.2 [s, py], 151.9 [s, py], 141.4 [s, py], 128.7 [s, py], 123.9 [s, py], 88.8 [s, C_c de metalilo], 64.0 [s, C_i de metalilo], 58.4 [s, C-H], 39.7 [s, CH_3 de CH_3SO_3], 13.9 [s, CH_3 de metalilo]. | | | |
| ^{13}C-RMN {1H} (CD_2Cl_2) | | | | |

C.3.4.10 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO)₂][NO₃] (39).

El procedimiento es similar al descrito para **38**, partiendo de **31** (0.050 g, 0.038 mmol) y [ⁿBu₄N][NO₃] (0.012 g, 0.038 mmol). Los cristales de color amarillo obtenidos permitieron llevar a cabo un análisis en estado sólido de difracción de rayos X de **39**.

| | | | | |
|---|---|-----------------|----------------|-----------------|
| Rendimiento | 0.016 g (81 %) | | | |
| Análisis Elemental (C ₂₂ H ₂₀ MoN ₄ O ₅) | Calculado | %C 51.17 | %H 3.90 | %N 10.85 |
| | Encontrado | %C 51.32 | %H 3.80 | %N 10.49 |
| IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) | 1952 mf, 1862 f (ν _{CO}) | | | |
| ¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂) | 9.61 [Sancho, 1H, <i>H_{py}</i>], 8.87 [Sancho, 2H, <i>H_{py}</i>], 8.46 [Sancho, 3H, <i>H_{py}</i>], 8.02 [t (7.8), 3H, <i>H_{py}</i>], 7.45 [Sancho, 3H, <i>H_{py}</i>], 7.26 [s, C- <i>H</i>], 3.59 [s, 2H, <i>H_{syn}</i>], 1.89 [s, 2H, <i>H_{anti}</i>], 1.75 [s, 3H, <i>CH₃</i> de metalilo]. | | | |
| | 226.7 [s, CO], 154.9 [s, py], 152.1 [s, py], 141.4 [s, py], 128.2 [s, py], 124.1 [s, py], 89.2 [s, <i>C_c</i> de metalilo], 64.3 [s, <i>C_t</i> de metalilo], 59.3 [s, C- <i>H</i>], 19.4 [s, CH ₃ de metalilo]. | | | |
| ¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂) | | | | |

C.3.4.11 [Mo(η^3 -metalilo)(TpyCH)(CO)₂] \cdot [ReO₄] (40).

Como se ha descrito anteriormente, **31** (0.050 g, 0.038 mmol) y [¹⁸Bu₄N][ReO₄] (0.012 g, 0.038 mmol). Se obtienen cristales de color amarillo.

Rendimiento 0.022 g (73 %)

Análisis Elemental **Calculado** %C 36.64 %H 2.94 %N 5.57
(C₂₂H₂₀MoN₃O₆Re·CH₂Cl₂)

Encontrado %C 36.76 %H 2.82 %N 5.33

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1953 mf, 1864 f (vco)

¹H-RMN
(CD₂Cl₂)

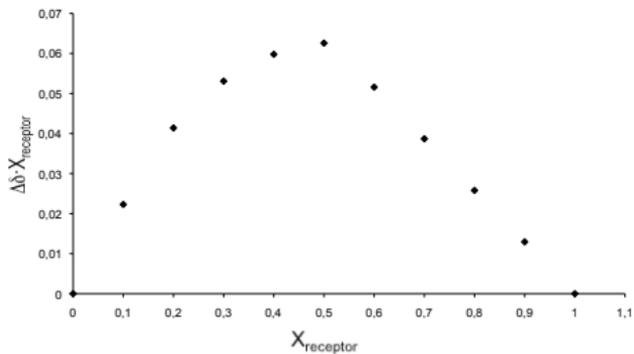
9.61 [Sancho, 1H, *H_{py}*], 8.88 [Sancho, 2H, *H_{py}*], 8.23 [Sancho, 3H, *H_{py}*], 8.05 [t (7.7), 3H, *H_{py}*], 7.49 [Sancho, 3H, *H_{py}*], 6.56 [s, C-H], 3.59 [s, 2H, *H_{syn}*], 1.91 [s, 2H, *H_{anti}*], 1.78 [s, 3H, CH₃ de metalilo].

¹³C-RMN {¹H}
(CD₂Cl₂)

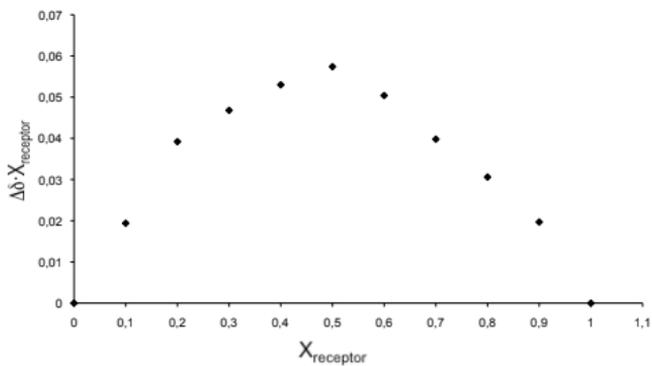
226.6 [s, CO], 154.3 [s, py], 152.4 [s, py], 141.6 [s, py], 127.8 [s, py], 124.4 [s, py], 89.8 [s, C_c de metalilo], 64.5 [s, C_t de metalilo], 60.9 [s, C-H], 19.5 [s, CH₃ de metalilo].

C.4 DIAGRAMAS DE JOB

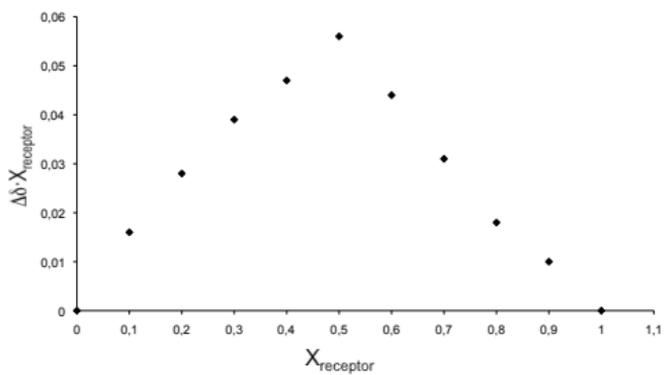
C.4.1 Diagramas de Job del compuesto $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyOH)(CO)_2][BAR'_4]$ (1) frente a diferentes aniones.



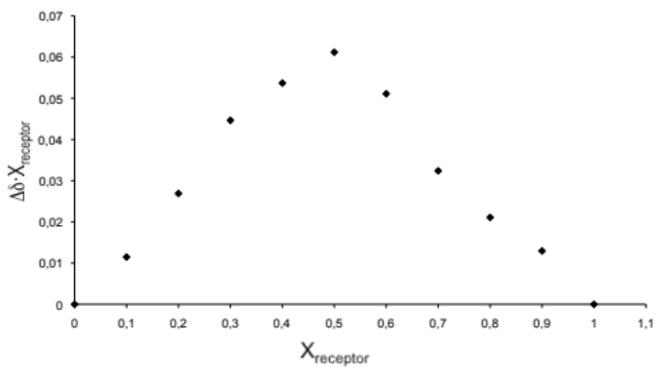
$[nBu_4N]Cl$



$[nBu_4N]Br$

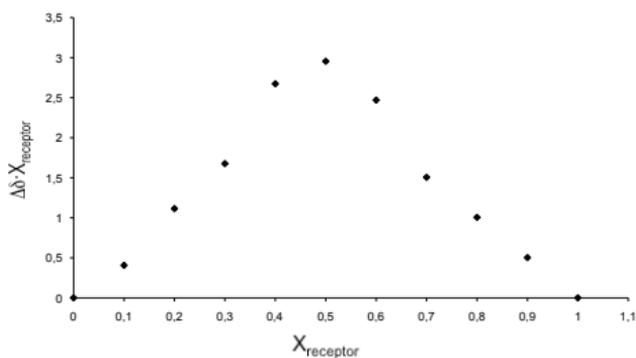


$[\text{nBu}_4\text{N}]\text{I}$

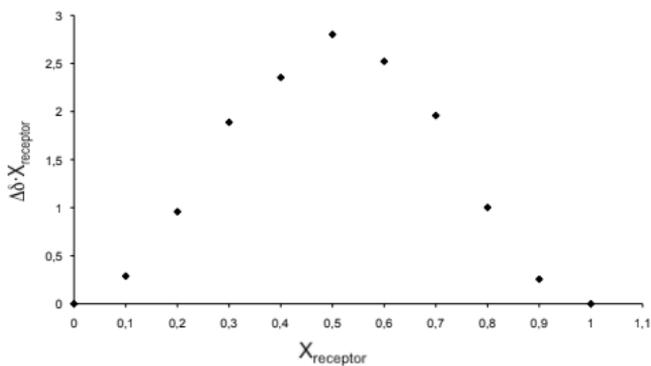


$[\text{nBu}_4\text{N}][\text{HSO}_4]$

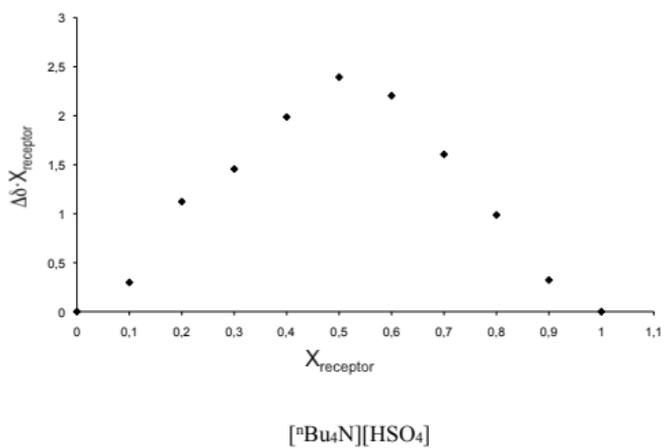
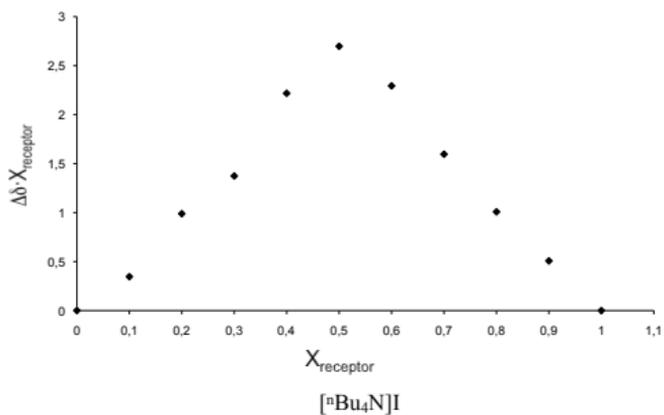
C.4.2 Diagramas de Job del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhOH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ ($4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$) frente a diferentes aniones.



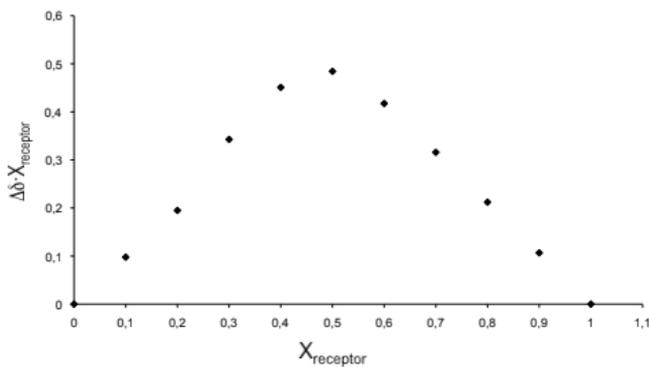
$[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$



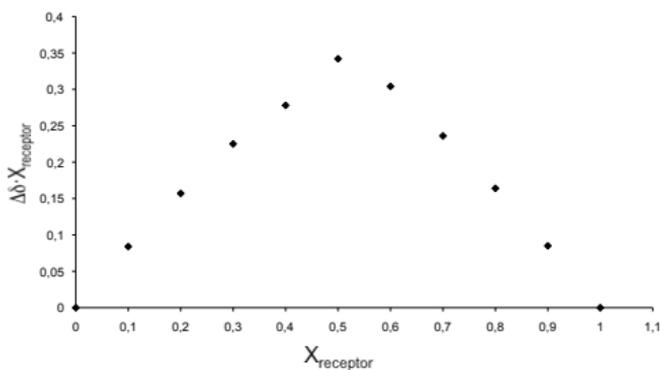
$[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$



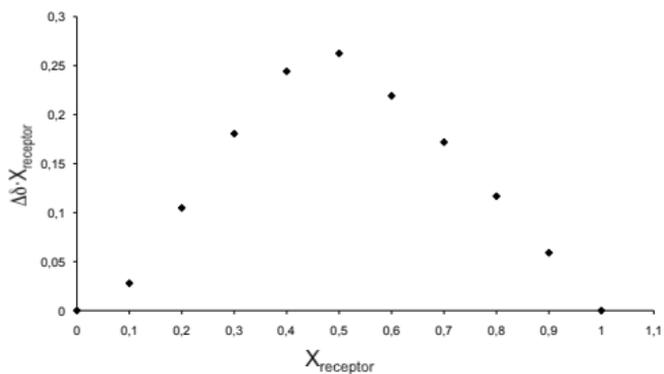
C.4.3 Diagramas de Job del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})([9]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAR}'_4]$ (14) frente a diferentes aniones.



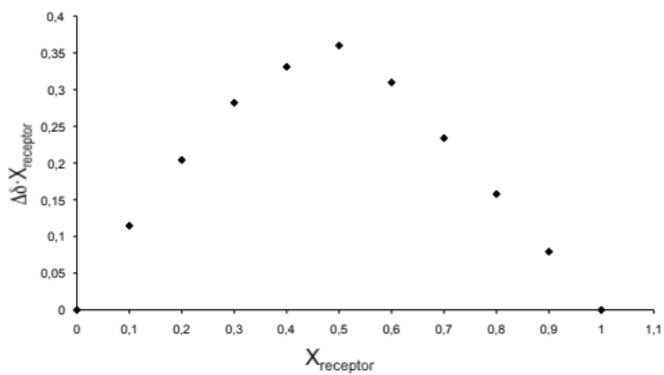
$[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$



$[\text{nBu}_4\text{N}]\text{I}$

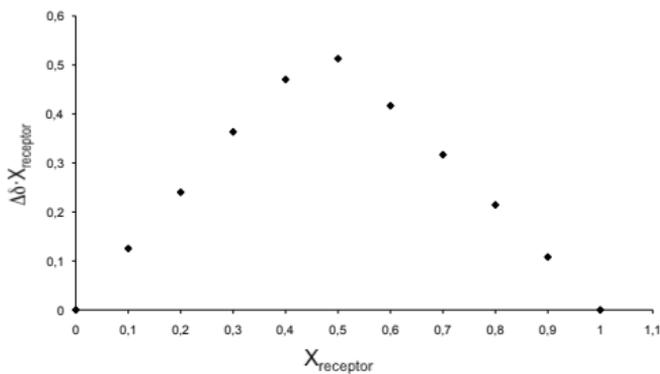


$[\text{nBu}_4\text{N}][\text{HSO}_4]$

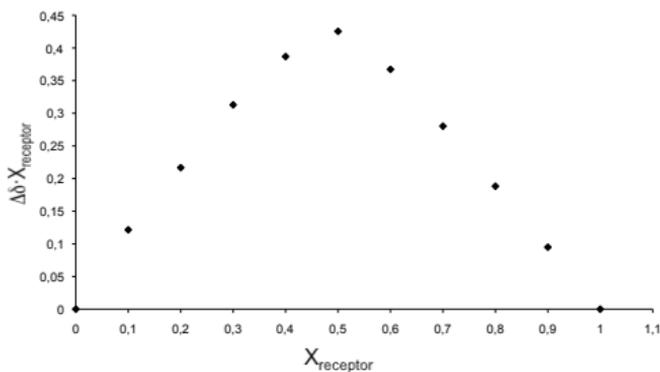


$[\text{nBu}_4\text{N}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$

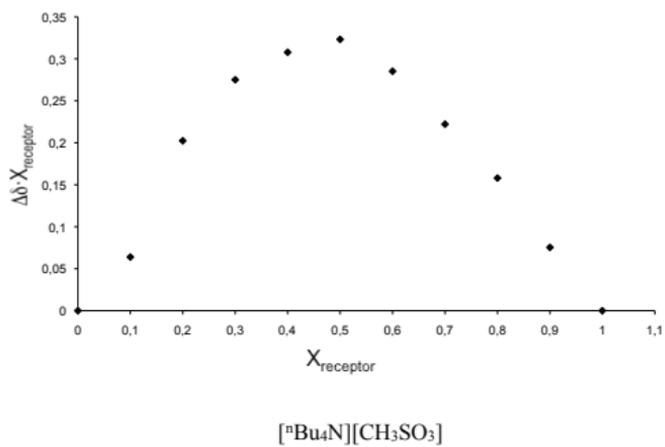
C.4.4 Diagramas de Job del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})([9]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAR}'_4]$ (15) frente a diferentes aniones.



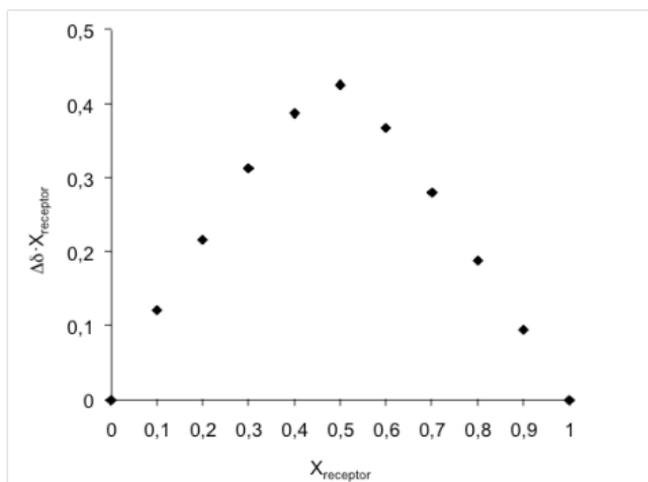
$[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$



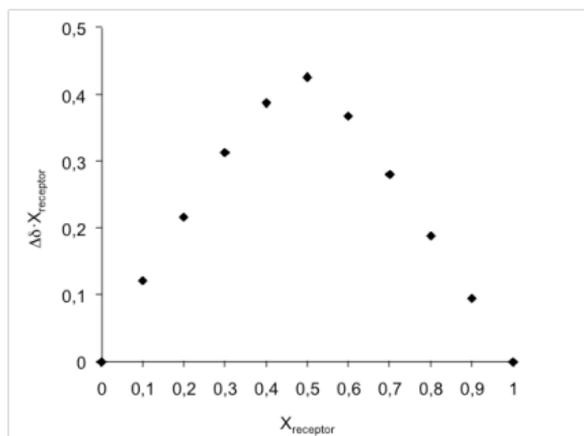
$[\text{nBu}_4\text{N}]\text{I}$



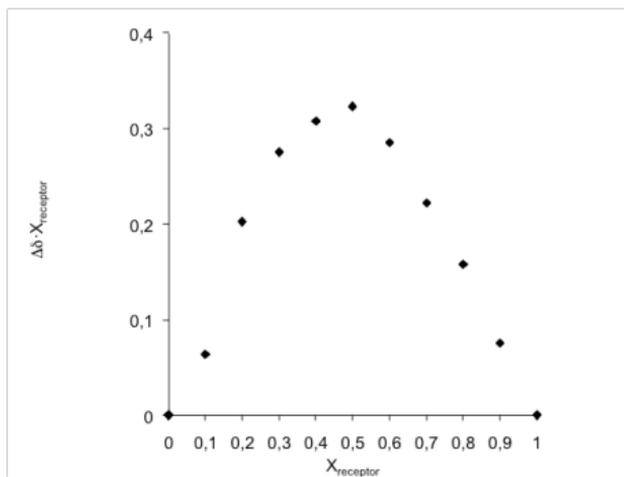
C.4.5 Diagramas de Job del compuesto $[Re([9]anoS_3)(CO)_3][BAr^*_4]$ (25) frente a diferentes aniones.



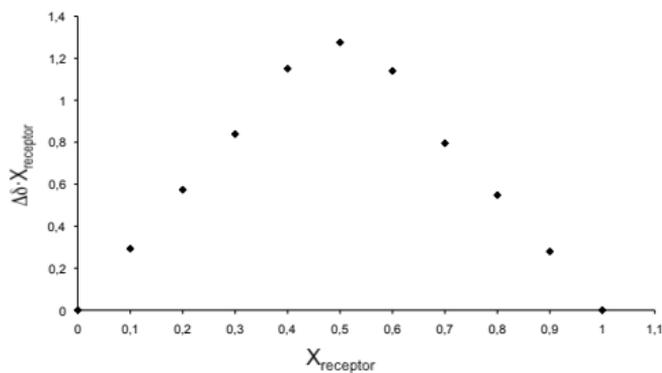
[ⁿBu₄N]Cl



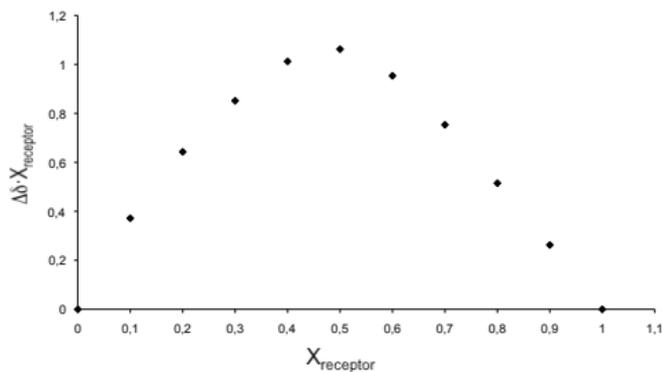
[ⁿBu₄N]Br



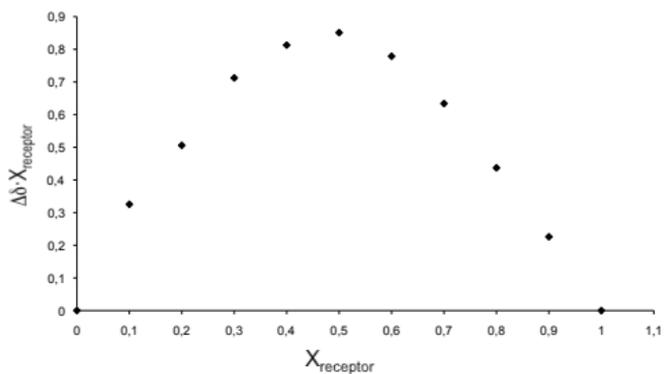
C.4.6 Diagramas de Job del compuesto $[Mo(\eta^3\text{-metalilo})(TpyCH)(CO)_2][BAR'_4]$ (31) frente a diferentes aniones.



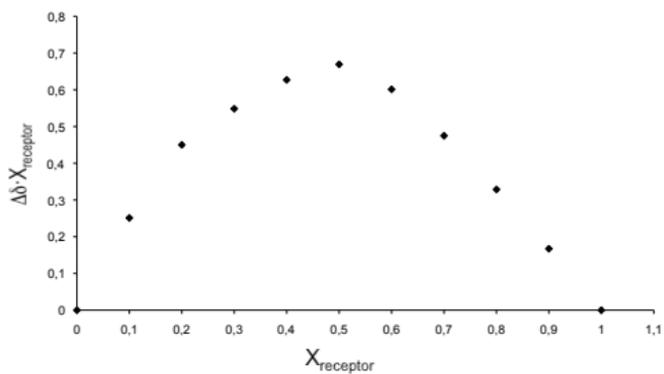
$[nBu_4N]Cl$



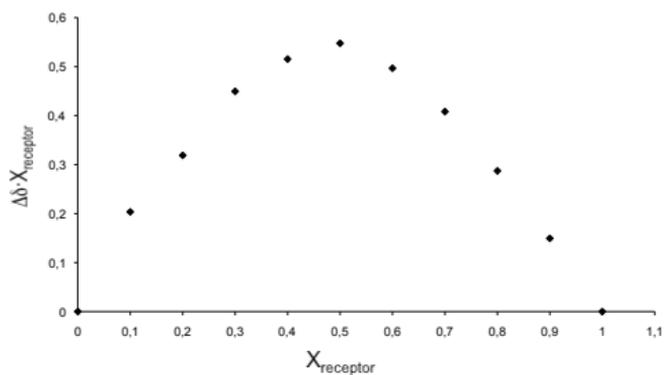
$[nBu_4N]Br$



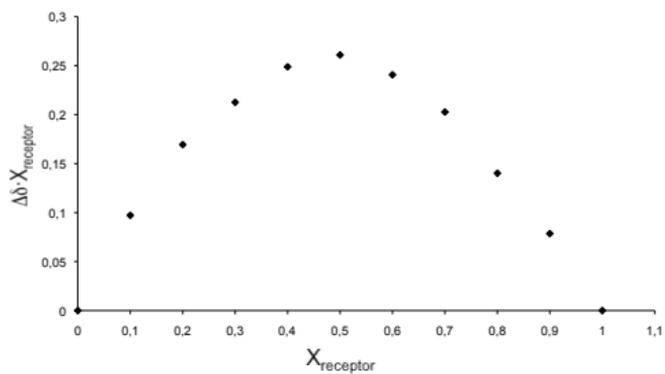
$[\text{nBu}_4\text{N}]\text{I}$



$[\text{nBu}_4\text{N}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$



$[\text{nBu}_4\text{N}][\text{NO}_3]$



$[\text{nBu}_4\text{N}][\text{ReO}_4]$

D CONCLUSIONES

- 1) Los complejos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyOH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**1**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhOH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]\cdot[\text{H}_2\text{O}]$ (**4**· $[\text{H}_2\text{O}]$) se coordinan como tridentados (N,N',O) a través de dos piridinas y del grupo OH. Ambos compuestos son fluxionales de modo que a baja temperatura los espectros de ^1H RMN en disolución indican una estructura instantánea asimétrica como la encontrada en estado sólido, con el oxígeno coordinado *cis* al metalilo, mientras que a temperatura ambiente los espectros en disolución muestran un aparente plano de simetría, como consecuencia, probablemente, de un proceso de tipo *trigonal twist*, que intercambia las posiciones de los dos grupos 2-piridilo coordinados. En el caso de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyOH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ el grupo 2-piridilo no coordinado no intercambia su posición con los grupos coordinados.
- 2) La desprotonación de los compuestos **1** y **4**· $[\text{H}_2\text{O}]$ con la base fuerte bis(trimetilsilil)amiduro de potasio produce los complejos neutros $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyO})(\text{CO})_2]$ (**5**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhO})(\text{CO})_2]$ (**6a**), que presentan la misma geometría alrededor del molibdeno que los compuestos precursores.
- 3) La reacción de los compuestos **1** y **4**· $[\text{H}_2\text{O}]$ con moléculas neutras de diferente basicidad (B) da lugar a la formación de aductos del tipo $(\text{TpyO}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$ y $\text{BpyPhO}\cdots\text{H}\cdots\text{B})$ con un grado de transferencia de H^+ desde el oxígeno hasta B dependiente de la basicidad de B. Este diferente grado de transferencia se traduce en un correspondiente desplazamiento a frecuencias bajas de las bandas IR_{VCO} al aumentar la basicidad de B. Dichas bandas presentan valores intermedios entre los de **1** y **4**· $[\text{H}_2\text{O}]$ y sus productos neutros de desprotonación.
- 4) La geometría alrededor del molibdeno en dichos aductos es como la encontrada en los compuestos de partida, con el grupo OH *cis* al ligando metalilo, excepto en el caso del aducto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{BpyPhOH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4][\text{NEt}_3]$, (**4**· $[\text{NEt}_3]$), en el que el oxígeno se encuentra *trans* al metalilo. Proponemos que la causa de esta diferente geometría es el impedimento estérico creado por el catión HNEt_3^+ , que forma un fuerte enlace de hidrógeno con el oxígeno unido al molibdeno.
- 5) Los compuestos **1** y **4**· $[\text{H}_2\text{O}]$ son estables en presencia de varios equivalentes de sales de tetrabutilmonio de los aniones cloruro, bromuro, yoduro e hidrógenosulfato. Al añadir dichas sales al compuesto **1**, desaparece la señal del grupo OH en el espectro de ^1H RMN, como consecuencia de un intercambio rápido de H^+ entre el oxígeno y el nitrógeno del grupo 2-piridilo no coordinado, fenómeno que no sucede en **4**· $[\text{H}_2\text{O}]$.

- 6)** Los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})([9]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**14**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})([9]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**15**), preparados mediante reacción de 1,4,7-tritriaciclonoanano ($[9]\text{anoS}_3$) con los precursores lábiles $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2]$ y $[\text{MoBr}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2]$, tienen diferentes estructuras en estado sólido y en disolución: mientras que la estructura de **15** es, como en la mayoría de los derivados pseudooctaédricos del fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2\}$, con la cara abierta del alilo alineada con la bisectriz de los ligandos CO, los cuales forman con el metal un ángulo agudo, la estructura de **14** presenta un alilo “girado” y un ángulo OC-Mo-CO obtuso, presumiblemente como consecuencia del impedimento estérico entre el grupo metalilo y el ligando $[9]\text{anoS}_3$.
- 7)** Los compuestos **14** y **15** son inestables frente a los aniones fluoruro y cloruro, que desplazan al ligando $[9]\text{anoS}_3$, a pesar de que, en general, éste era considerado un ligando capaz de formar compuestos muy estables.
- 8)** Los aniones bromuro, yoduro, metanosulfonato e hidrógenosulfato forman aductos 1:1 con los complejos catiónicos de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})([9]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})([9]\text{anoS}_3)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$, en los que el anión forma enlaces de hidrógeno con varios grupos C-H_{exo} del ligando $[9]\text{anoS}_3$.
- 9)** El compuesto $[\text{Re}([9]\text{anoS}_3)(\text{CO})_3][\text{BAr}'_4]$ (**25**) es estable frente al anión cloruro, mientras que con fluoruro se produce una reacción de apertura de anillo, presumiblemente iniciada por la reacción de fluoruro como base.
- 10)** La reacción de los aniones cloruro y bromuro con el compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyN})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**30**), en el que el ligando tris(2-piridil)amina (TpyN) se encontraba coordinado como tridentado a través de de los tres grupos 2-piridilo, produce la sustitución de uno de dichos grupos por el anión.
- 11)** El compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{TpyCH})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**31**) es estable frente a varios aniones incluyendo cloruro, y forma con ellos aductos en los que el anión forma enlaces de hidrógeno con el grupo C-H central y algunos de los grupos C-H aromáticos del ligando tris(2-piridil)metano (TpyCH).

E BIBLIOGRAFÍA

- ¹ a) O. Mó Romero, M. Yáñez Montero. *Enlace Químico y Estructura Molecular*, 2ª Edición, Cámano Producciones Editoriales, Barcelona, **2002**, 366-370. b) G. A. Jeffrey. *An Introduction to hydrogen bonding*. Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- ² a) H. E. Bryndza, W. Tam. *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 1163-1188. b) J. R. Fulton, A. W. Holland, D. J. Fox, R. G. Bergman. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 44-56.
- ³ a) E. Hevia, J. Pérez, L. Riera, V. Riera, D. Miguel. *Organometallics*, **2002**, 21, 1750-1752. b) E. Hevia, J. Perez, L. Riera, V. Riera, D. Miguel, S. García-Granda, I. del Río. *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4510-4521. c) D. Morales, M. E. Navarro-Clemente, J. Pérez, L. Riera, V. Riera, D. Miguel. *Organometallics*, **2002**, 21, 4934-4938. d) D. C. Gerbino, E. Hevia, D. Morales, M. E. Navarro-Clemente, J. Pérez, L. Riera, V. Riera, D. Miguel. *Chem. Commun.*, **2003**, 328-329. e) L. Cuesta, D. C. Gerbino, E. Hevia, D. Morales, M. E. N. Clemente, J. Pérez, L. Riera, V. Riera, D. Miguel, I. del Río, S. García-Granda. *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1765-1777.
- ⁴ a) R. D. Simpson, R. G. Bergman. *Organometallics*, **1993**, 12, 781-796. b) S. Yeong-Sup, D. J. Szalda, R. M. Bullock. *Organometallics*, **2001**, 20, 3337-3346. b) C. P. Casey, H. Guan. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 2499-2507.
- ⁵ L. F. Szczepura, L. M. Witham, K. J. Takeuchi. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 174, 5-32.
- ⁶ C. Borgmann, C. Limberg, E. Kaifer, H. Pritzkow, L. Zsolnai. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 580, 214-224.
- ⁷ a) D. R. van Staveren, E. Bothe, T. Weyhermüller, N. Metzler-Nolte. *Chem. Commun.*, **2001**, 131-132. b) D. R. van Staveren, E. Bill, E. Bothe, M. Bühl, T. Weyhermüller, N. Metzler-Nolte. *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 1649-1662.
- ⁸ a) R. V. Giorgi, D. A. Tocher. *Polyhedron*, **1999**, 18, 1981-1985. b) M. Watanabe, T. Nankawa, T. Yamada, T. Kimura, K. Namiki, M. Murata, H. Nishihara, S. Tachimori. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6977-6979 c) R. S. Herrick, C. J. Ziegler, D. L. Jameson, C. Aquina, A. Çetin, B. R. Franklin, L. R. Condon, N. Barone, J. Lopez. *Dalton Trans.*, **2008**, 3605-3609.
- ⁹ B. E. Mann. *Organometallics*, **2012**, 31, 5728-5735.
- ¹⁰ D. Bandarra, M. Lopes, T. Lopes, J. Almeida, M. S. Saraiva, M. Vasconcellos-Dias, C. D. Nunes, V. Félix, P. Brandao, P. D. Vaz, M. Meireles, M. J. Calhorda. *J. Inorg. Biochem.*, **2010**, 104, 1171-1177.
- ¹¹ G. Gasser, I. Ott; N. Metzler-Nolte. *J. Med. Chem.*, **2011**, 54, 3-25.
- ¹² G. J. Kubas. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 4152-4205.
- ¹³ G. Jaouen, A. Vessieres. *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 361-369.

- 14 T. R. Johnson, B. E. Mann, J. E. Clark, R. Foresti, C. J. Green, R. Motterlini. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3722-3729.
- 15 B. Cornils, W. A. Herrmann. *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, 2^a Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- 16 C. E. Anson, T. J. Baldwin, C. S. Creaser, M. A. Fey, G. R. Stephenson. *Organometallics*, **1996**, *15*, 1451-1456.
- 17 E. Peris, J. A. Mata, V. Moliner. *Dalton. Trans.*, **1999**, 3893-3898.
- 18 D. Morales, J. Pérez, H. Martínez-García, M. Puerto, I. del Río. *Cryst. Eng. Comm.*, **2011**, *13*, 60-62.
- 19 a) J. M. Lenn. *Supramolecular Chemistry*, 1^a Ed., VCH, Weinheim, Germany, **1995**. b) F. P. Schmidtchen, M. Berger. *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 1609-1646. c) A. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España. *Supramolecular Chemistry of Anions*, Wiley-VCH, New York, NY, **1997**. d) J. W. Steed, J. L. Atwood. *Supramolecular Chemistry* Wiley. Chichester, U. K. **2000**. e) K. Choi, A. D. Hamilton. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *240*, 101-110. f) F. P. Schmidtchen. *Top. Curr. Chem.*, **2005**, *255*, 1-29. g) V. Amendola, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Lichelli. *Acc. Chem. Res.*, **2006**, *39*, 343-353. h) P. A. Gale. *Acc Chem Res.*, **2006**, *39*, 465-475. i) J. L. Sessler, P. Gale, W. -S. Cho. *Anion Coordination Chemistry*, Ed. J. F. Stoddart, RSC, Cambridge, **2006**. j) V. Amendola, L. Fabbrizzi, L. Mosca. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 3889-3915. k) K. Bowman-James, A. Bianchi, E. García-España. *Anion Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2011**.
- 20 L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2382-2426.
- 21 a) C. L. D. Gibb, E. D. Stevens, B. C. Gibb. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5849-5850. b) C. A. Lioudis, D. A. Tocher, J. W. Steed. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12395-12402. c) V. S. Bryantsev, B. P. Hay. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8282-8283. d) K. Chellappan, N. J. Singh, I-Ch. Hwang, J. W. Lee, K. S. Kim. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2899-2903; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2959-2963. e) H. Maeda, Y. Kusunose. *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 5661-5666. f) Z. R. Laughrey, T. G. Upton, B. C. Gibb. *Chem. Commun.*, **2006**, 970-972. g) W. J. Belcher, M. Fabre, T. Farhan, J. W. Steed. *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 781-786. h) J. Yoon, S. K. Kim, N. J. Singh, K. S. Kim. *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 355-360. i) B. P. Hay, V. S. Bryantsev. *Chem. Commun.*, **2008**, 2417-2428. j) S. Zhu, H. Staats, K. Brandhorst, J. Grunenberg, F. Gruppi, E. Dalcanale, A. Luetzen, K. Rissanen, C. A. Schalley. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*, 788-792. k) Y. Hua, A. H. Flood. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1262-1271.
- 22 R. D. Bedford, M. Betham, C. P. Butts, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, P. N. Scully, J. H. R. Tucker, J. Wilkie, Y. Willener. *Chem. Commun.*, **2008**, 2429-2431.

- ²³ D. Morales, M. Puerto, I. del Río, J. Pérez, R. López. *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 16186-16195.
- ²⁴ H. tom Dieck, H. Friedel. *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *14*, 375-385.
- ²⁵ M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr. *Organometallics*, **1992**, *11*, 3920-3922.
- ²⁶ R. T. Jonas, T. D. P. Stack. *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 6615-6629.
- ²⁷ a) K. K. Mosny, R. H. Crabtree. *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *247*, 93-98. b) A. J. Canty, S. D. Fritsche, H. Jin, R. T. Honeyman, B. W. Skelton, A. H. White. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *510*, 281-286. c) H. Adolfsson, M. Cernerud, C. Moberg. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *262*, 65-67. d) P. Espinet, R. Hernando, G. Iturbe, F. Villafañe, A. G. Orpen, I. Pascual. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1031-1038. e) N. M. Shavaleev, A. Barbieri, Z. R. Bell, M. D. Ward, M. Barigelletti. *New J. Chem.*, **2004**, *28*, 398-405.
- ²⁸ D. S. Frohnapfel, P. S. White, J. L. Templeton, H. Rueegger, P. S. Pregosin. *Organometallics*, **1997**, *16*, 3737-3750.
- ²⁹ S. S. Batsanov. *Chem. Inorg. Mater.*, **2001**, *37*, 871-885.
- ³⁰ J. Ribas Gispert. *Química de coordinación*. Ediciones omega, Barcelona, **2000**, 245-251.
- ³¹ a) F. R. Keene, D. J. Szalda, T. A. Wilson. *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2211-2216. b) X. Sala, A. Poater, A. von Zelewsky, T. Parella, X. Fontrodona, I. Romero, M. Sola, M. Rodríguez, A. Llobet. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 8016-8024.
- ³² C. M. Álvarez, R. Carrillo, R. García-Rodríguez, D. Miguel. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 12765-12767.
- ³³ P. G. Edwards, P. D. Newman, A. Stasch. *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 1652-1658.
- ³⁴ R. K. Boggess, C. E. Heltzel. *Inorg. Chem.*, **1985**, *29*, 2947-2950.
- ³⁵ H. Eriksson, M. Hakansson. *Organometallics*, **1997**, *16*, 4243-4244.
- ³⁶ C. Kimblin, B. M. Bridgewater, D. G. Churchill, G. Parkin. *Chem. Commun.*, **1999**, 2301-2302.
- ³⁷ a) L. Ion, D. Morales, J. Pérez, L. Riera, V. Riera, R. A. Kowenichi, M. McPartlin. *Chem. Commun.*, **2006**, 91-93. b) S. Nieto, J. Perez, L. Riera, V. Riera, D. Miguel. *Chem. Commun.*, **2009**, 3279-3281.
- ³⁸ A. Pietrzak, J. P. Wehling, S. Kong, P. M. Tolstoy, I. G. Shenderovich, C. López, R. M. Claramunt, J. Elguero, G. S. Denisov, H. H. Limbach. *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 1679-1690.
- ³⁹ I. Alkorta, J. Elguero. *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 1515-1519.
- ⁴⁰ A. Müller, M. Losada, S. Leutwyler. *J. Phys. Chem. A.*, **2004**, *108*, 157-165.

- 41 B. Osmialowski, E. Kolehmainen, M. Kowalska. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1653-1662.
- 42 C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, M. Nieuwenhuyzen, M. Zou. *Tetrahedron*, **2002**, *56*, 6693-6699.
- 43 H. W. Yang, B. M. Craven. *Acta Crystallogr. B*, **1998**, *54*, 912-920.
- 44 D. Wiechert, D. Mootz. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1974-1976.
- 45 P. M. Tolstoy, J. Guo, N. S. Koeppe, G. S. Golubev, G. S. Denisov, S. N. Smirnov, H. H. Limbach. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 10775-10782.
- 46 J. W. Faller, M. J. Incorvia. *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 840-842.
- 47 a) Y. Hira, S. S. Tsuzuku, M. Gotoh, H. Yokono, M. Hatano. *Polym. Mat Sci. Eng.*, **1983**, *49*, 336-340. b) M. G. Johnson, R. J. Foglesong. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 7003-7006. c) V. K. Aggarwal, A. Mereu. *Chem. Commun.*, **1999**, 2311-2312. d) M. Baidya, H. Mayr. *Chem. Commun.*, **2008**, 1792-1794. e) Y. Wei, G. N. Sastry, H. Zipse. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3473-3477.
- 48 a) G. Boche, I. Langlotz, M. Marsch, K. Harms. *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 2059-2064. b) M. Alonso, M. A. Ruiz, M. E. Garcia, H. Hamidov, J. C. Jeffery. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13610-13611.
- 49 a) L. Ion, D. Morales, S. Nieto, J. Pérez, L. Riera, V. Riera, D. Miguel, R. A. Kowrichi, M. McPartlin. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 2846-2853. b) S. Nieto, J. Pérez, L. Riera, V. Riera, D. Miguel, J. A. Golen, A. L. Rheingold. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 3407-3418. c) J. Pérez, L. Riera. *Chem. Commun.*, **2008**, 533-543.
- 50 L. Fielding. *Tetrahedron*, **2000**, 6151-6170.
- 51 M. J. Hynes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 311-312.
- 52 a) R. Taylor, O. Kennard. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5063-5070. b) C. B. Aakeröy, T. M. Evans, K. R. Seddon, I. Pálinkó. *New J. Chem.*, **1999**, 145-152. c) G. R. Desiraju. *Chem. Commun.*, **2005**, 2995-3001. d) L. Pedzisa, B. P. Hay. *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 2554-2560.

- ⁵³ a) C. R. Bondy, P. A. Gale, S. J. Loeb. *Chem. Commun.*, **2001**, 729-730. b) P. D. Beer, P. A. Gale. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 486-516. c) P. D. Beer, E. J. Hayes. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *240*, 167-189 d) C. R. Bondy, P. A. Gale, S. J. Loeb, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5030-5031. e) I. D. Vega, P. A. Gale, M. E. Light, S. J. Loeb. *Chem. Commun.*, **2005**, 4913-4915. f) P. D. Beer, S. R. Bayly. *Top. Curr. Chem.*, **2005**, *255*, 125-162. g) C. Rice. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 3190-3199. h) M. H. Filby, J. W. Steed. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 3200-3218. i) J. W. Steed. *Chem. Commun.*, **2006**, 2637-2649. j) J. Perez, L. Riera. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 2658-2667. k) R. Vilar. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 357-367. l) S. R. Bayly, P. D. Beer. *Struct. Bond.*, **2008**, *129*, 45-94. m) M. G. Fisher, P. A. Gale, M. E. Light, S. J. Loeb. *Chem. Commun.*, **2008**, 5695-5697. n) D. J. Mercer, S. J. Loeb. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 3612-3620.
- ⁵⁴ J. Perez, D. Morales, S. Nieto, L. Riera, V. Riera, D. Miguel. *Dalton Trans.*, **2005**, 884-888.
- ⁵⁵ G. E. D. Mullen, T. F. Fässler, M. J. Went, K. Howland, B. Stein, P. J. Blower. *Dalton Trans.*, **1999**, 3759-3766.
- ⁵⁶ R. H. Crabtree. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4th ed.; Wiley: New York, **2005**, 297-298.
- ⁵⁷ M. D. Curtis, O. Elsenstein. *Organometallics*, **1984**, *3*, 887-895.
- ⁵⁸ V. S. Vijaya, K. M. Sathe, M. Nandi, P. Chakrabarti, A. Sarkar. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *485(1-2)*, C1-C5.
- ⁵⁹ H. D. Murdock. *J. Organomet. Chem.*, **1965**, *4*, 119-126.
- ⁶⁰ W. A. Schenk, M. Schmidt. *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *96*, 375-381.
- ⁶¹ S. R. Cooper, S. C. Rawle. *Struct. Bond.*, **1990**, *72*, 1-72.
- ⁶² M. T. Ashby, D. L. Lichtenberger. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 636-638.
- ⁶³ P. K. Baker, S. J. Coles, M. C. Durrant, S. D. Harris, D. L. Hughes, M. B. Hursthouse, R. L. Richards. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 4003-4010.
- ⁶⁴ R. S. Glass, G. S. Wilson, W. N. Setzer. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5068-5069.
- ⁶⁵ A. Maia. *Pure Appl Chem.*, **1995**, *67*, 697-702.
- ⁶⁶ S. Nieto, J. Pérez, V. Riera, D. Miguel, C. Álvarez. *Chem. Commun*, **2005**, 546-548.
- ⁶⁷ K. J. Reimer, A. Shaver. *Inorg. Synth.*, **1990**, *28*, 155.

- ⁶⁸ W-S. Ojo, F. Y. Pétillon, P. Schollhammer, J. Talarmin. *Organometallics*, **2010**, 29, 448-462.
- ⁶⁹ P. M. Boorman, X. Gao, J. F. Fait, M. Parvez. *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3886-3993.
- ⁷⁰ a) G. E. D. Mullen, P. J. Blower, D. J. Price, A. K. Powell, M. J. Howard, M. J. Went. *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 4093-4098. b) A. Magistrato, P. Maurer, T. Fässler, U. Rothlisberger. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 2008-2013.
- ⁷¹ W. Yang, H. Schmider, Q. Wu, Y. Zhang, S. Wang. *Inorg. Chem.*, **2000**, 239, 2397-2404.
- ⁷² a) D. L. White, J. W. Faller. *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3119-3122. b) F. R. Keene, M. R. Snow, P. J. Stephenson, E. R. T. Tiekink. *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 2040-2045.

F APÉNDICE

F.1 Tablas de datos cristalográficos**F.1.1 Datos cristalográficos del compuesto 1**

| | |
|---|--|
| Fórmula | C ₅₄ H ₃₂ BF ₂₄ MoN ₃ O ₃ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1333.58 |
| Sistema cristalino | triclinico |
| Grupo espacial | P -1 |
| <i>a</i> (Å) | 10.2834(2) |
| <i>b</i> (Å) | 13.4971(2) |
| <i>c</i> (Å) | 19.7289(2) |
| α (°) | 87.661(1) |
| β (°) | 79.161(1) |
| γ (°) | 89.244(1) |
| <i>V</i> (Å ³) | 2687.16(7) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>F</i> (000) | 1328 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.648 |
| Dimensiones del cristal | 0.17 × 0.17 × 0.12 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 0.375 |
| Temperatura (K) | 150 |
| Radiación | $\lambda = 0.71073$ Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 1.05 - 25.36 |
| Relación datos/parámetros | 9879/884 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$) | 0.0508 |
| <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1695 |

F.1.2 Datos cristalográficos del compuesto 3

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₅₅ H ₃₄ BF ₂₄ MoN ₃ O ₃ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1347.60 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | C 2/c |
| <i>a</i> (Å) | 41.7027(5) |
| <i>b</i> (Å) | 12.7450(2) |
| <i>c</i> (Å) | 25.1255(4) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 125.007(1) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 10938.2(3) |
| <i>Z</i> | 8 |
| <i>F</i> (000) | 5376 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.637 |
| Dimensiones del cristal | 0.05 × 0.17 × 0.22 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 0.370 |
| Temperatura (K) | 200 |
| Radiación | λ = 0.71073 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 1.79 - 25.51 |
| Relación datos/parámetros | 10141/793 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , I > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0721 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.2395 |

F.1.3 Datos cristalográficos del compuesto **4**·[H₂O]

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₅₅ H ₃₃ BF ₂₄ MoN ₂ O ₃ ·H ₂ O |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1350.60 |
| Sistema cristalino | triclinico |
| Grupo espacial | P -1 |
| <i>a</i> (Å) | 12.4659(6) |
| <i>b</i> (Å) | 13.596(1) |
| <i>c</i> (Å) | 17.4953(13) |
| α (°) | 85.431(6) |
| β (°) | 83.001(6) |
| γ (°) | 81.125(6) |
| <i>V</i> (Å ³) | 2902.3(4) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>F</i> (000) | 1348 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.545 |
| Dimensiones del cristal | 0.02 × 0.06 × 0.10 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 2.972 |
| Temperatura (K) | 150 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.30 - 73.94 |
| Relación datos/parámetros | 11256/793 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0969 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.2406 |

F.1.4 Datos cristalográficos del compuesto 5

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₂₂ H ₁₉ MoN ₃ O ₃ ·C ₄ H ₈ O |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 541.45 |
| Sistema cristalino | ortorrómbico |
| Grupo espacial | P 21 21 21 |
| <i>a</i> (Å) | 9.0250(10) |
| <i>b</i> (Å) | 15.13590(10) |
| <i>c</i> (Å) | 17.68920(10) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 90 |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 2415.70(3) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 1112 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.489 |
| Dimensiones del cristal | 0.09 × 0.06 × 0.05 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 4.751 |
| Temperatura (K) | 293 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.84 - 73.90 |
| Relación datos/parámetros | 4436/335 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0316 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.0903 |

F.1.5 Datos cristalográficos del compuesto **6a**

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₂₃ H ₂₀ MoN ₂ O ₃ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 468.35 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 7.1934(2) |
| <i>b</i> (Å) | 13.5240(3) |
| <i>c</i> (Å) | 20.1585(5) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 94.330(2) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 1955.49(8) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 1460 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.591 |
| Dimensiones del cristal | 0.01 × 0.03 × 0.09 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 5.715 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | $\lambda = 1.54180$ Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.94 - 74.01 |
| Relación datos/parámetros | 3762/262 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0.0563 |
| <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1543 |

F.1.6 Datos cristalográficos del compuesto **6b**

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₇₁ H ₆₈ BF ₂₄ MoN ₃ O ₃ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1574.04 |
| Sistema cristalino | triclínico |
| Grupo espacial | P -1 |
| <i>a</i> (Å) | 12.8080(5) |
| <i>b</i> (Å) | 12.8356(4) |
| <i>c</i> (Å) | 21.5349(7) |
| α (°) | 82.866(3) |
| β (°) | 88.388(3) |
| γ (°) | 89.535(3) |
| <i>V</i> (Å ³) | 3511.5(2) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>F</i> (000) | 1604 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.490 |
| Dimensiones del cristal | 0.07 × 0.16 × 0.42 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 2.532 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.45 - 74.18 |
| Relación datos/parámetros | 14191/928 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , I > 2σ(I)) | 0.0420 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1127 |

F.1.7 Datos cristalográficos del compuesto 7

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₂₂ H ₁₉ ClCuMoN ₃ O ₃ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 568.33 |
| Sistema cristalino | ortorrómbico |
| Grupo espacial | P 21 21 21 |
| <i>a</i> (Å) | 9.9031(2) |
| <i>b</i> (Å) | 12.2565(2) |
| <i>c</i> (Å) | 18.4882(3) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 90 |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 2244.05(7) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 1136 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.682 |
| Dimensiones del cristal | 0.02 × 0.05 × 0.14 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 7.082 |
| Temperatura (K) | 293 |
| Radiación | $\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$ |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 4.33 - 73.74 |
| Relación datos/parámetros | 4346/356 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0.0257 |
| <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.0789 |

F.1.8 Datos cristalográficos del compuesto **1**·[THF]

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₅₈ H ₄₀ BF ₂₄ MoN ₃ O ₄ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1405.68 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 12.4276(2) |
| <i>b</i> (Å) | 18.3539(3) |
| <i>c</i> (Å) | 25.8077(5) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 94.526(10) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 5868.25(18) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 2815 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.591 |
| Dimensiones del cristal | 0.32 × 0.27 × 0.10 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 0.349 |
| Temperatura (K) | 150 |
| Radiación | λ = 0.71073 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 1.36 - 25.37 |
| Relación datos/parámetros | 10718/839 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , I > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0644 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.2204 |

F.1.9 Datos cristalográficos del compuesto 1·[DMPU]

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₆₀ H ₄₄ BF ₂₄ MoN ₅ O ₄ ·2CH ₂ Cl ₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1631.70 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 19.3433(4) |
| <i>b</i> (Å) | 21.3842(4) |
| <i>c</i> (Å) | 16.9253(3) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 97.6440(10) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 6938.8(2) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 3272 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.562 |
| Dimensiones del cristal | 0.25 × 0.22 × 0.20 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 0.457 |
| Temperatura (K) | 150 |
| Radiación | λ = 0.71073 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 1.06 - 25.36 |
| Relación datos/parámetros | 12703/903 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0731 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.2256 |

F.1.10 Datos cristalográficos del compuesto **1-[2pyOH]**

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₁₂₂ H ₈₄ B ₂ F ₄₈ Mo ₂ N ₈ O ₉ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 2931.47 |
| Sistema cristalino | triclínico |
| Grupo espacial | P -1 |
| <i>a</i> (Å) | 10.783(5) |
| <i>b</i> (Å) | 17.576(5) |
| <i>c</i> (Å) | 18.843(5) |
| α (°) | 90.592 |
| β (°) | 91.698 |
| γ (°) | 105.390 |
| <i>V</i> (Å ³) | 3441(2) |
| <i>Z</i> | 1 |
| <i>F</i> (000) | 1470 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.415 |
| Dimensiones del cristal | 0.30 × 0.30 × 0.17 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 0.302 |
| Temperatura (K) | 293 |
| Radiación | λ = 0.71073 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 1.08 - 25.40 |
| Relación datos/parámetros | 12603/883 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0888 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.2442 |

F.1.11 Datos cristalográficos del compuesto 1-[py]

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₅₉ H ₃₇ BF ₂₄ MoN ₄ O ₃ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1412.68 |
| Sistema cristalino | triclinico |
| Grupo espacial | P -1 |
| <i>a</i> (Å) | 12.8482(3) |
| <i>b</i> (Å) | 12.9690(3) |
| <i>c</i> (Å) | 18.5662(5) |
| α (°) | 98.097(2) |
| β (°) | 108.331(2) |
| γ (°) | 90.332(2) |
| <i>V</i> (Å ³) | 2903.26(12) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>F</i> (000) | 1412 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.616 |
| Dimensiones del cristal | 0.02 × 0.05 × 0.06 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 2.998 |
| Temperatura (K) | 150 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.45 - 74.12 |
| Relación datos/parámetros | 11177/832 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0564 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1606 |

F.1.12 Datos cristalográficos del compuesto 1-[γ -pic]

| | |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| Fórmula | $C_{60}H_{39}BF_{24}MoN_4O_3$ |
| Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$) | 1426.70 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| a (Å) | 16.5126(1) |
| b (Å) | 31.9563(2) |
| c (Å) | 22.4559(1) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 91.059(2) |
| γ (°) | 90 |
| V (Å ³) | 11847.54(12) |
| Z | 8 |
| $F(000)$ | 57.120 |
| D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$) | 1.600 |
| Dimensiones del cristal | 0.06 × 0.12 × 0.25 mm ³ |
| μ (mm^{-1}) | 2.945 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | $\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$ |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.39 - 71.11 |
| Relación datos/parámetros | 22583/1678 |
| R_1 ($F, I > 2\sigma(I)$) | 0.0645 |
| $wR_2(F^2)$, todos los datos | 0.1843 |

F.1.13 Datos cristalográficos del compuesto **1·[NEt₃]**

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₆₀ H ₄₇ BF ₂₄ MoN ₄ O ₄ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1450.77 |
| Sistema cristalino | triclinico |
| Grupo espacial | P -1 |
| <i>a</i> (Å) | 12.480(5) |
| <i>b</i> (Å) | 13.029(5) |
| <i>c</i> (Å) | 21.067(5) |
| α (°) | 83.950(5) |
| β (°) | 73.541(5) |
| γ (°) | 86.462(5) |
| <i>V</i> (Å ³) | 3265(2) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>F</i> (000) | 1460 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.476 |
| Dimensiones del cristal | 0.05 × 0.09 × 0.11 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 2.695 |
| Temperatura (K) | 150 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 1.57 - 74.07 |
| Relación datos/parámetros | 12702/884 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0508 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1695 |

F.1.14 Datos cristalográficos del compuesto 1-[DBU]

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₆₃ H ₄₈ BF ₂₄ MoN ₅ O ₃ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1485.81 |
| Sistema cristalino | ortorrómbico |
| Grupo espacial | P 21 21 21 |
| <i>a</i> (Å) | 12.7311(3) |
| <i>b</i> (Å) | 14.0298(4) |
| <i>c</i> (Å) | 35.9014(8) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 90 |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 6412.5(3) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 2992 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.539 |
| Dimensiones del cristal | 0.20 × 0.12 × 0.10 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 0.324 |
| Temperatura (K) | 150 |
| Radiación | λ = 0.71073 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 1.13 - 25.34 |
| Relación datos/parámetros | 11495/877 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , I > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0567 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1792 |

F.1.15 Datos cristalográficos del compuesto 4·[THF]

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₅₉ H ₄₁ BF ₂₄ MoN ₂ O ₄ ·0.5C ₆ H ₁₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1446.77 |
| Sistema cristalino | triclinico |
| Grupo espacial | P -1 |
| <i>a</i> (Å) | 12.8293(4) |
| <i>b</i> (Å) | 13.5493(3) |
| <i>c</i> (Å) | 17.4050(5) |
| α (°) | 85.227(2) |
| β (°) | 84.810(3) |
| γ (°) | 81.537(2) |
| <i>V</i> (Å ³) | 2972.75(14) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>F</i> (000) | 1456 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.616 |
| Dimensiones del cristal | 0.07 × 0.09 × 0.16 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 2.944 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.31 - 73.93 |
| Relación datos/parámetros | 11899/850 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0946 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.2475 |

F.1.16 Datos cristalográficos del compuesto 4-[DMPU]

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₆₁ H ₄₅ BF ₂₄ MoN ₄ O ₄ ·CH ₂ Cl ₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1545.69 |
| Sistema cristalino | ortorrómbico |
| Grupo espacial | P bca |
| <i>a</i> (Å) | 25.8525(6) |
| <i>b</i> (Å) | 15.7495(3) |
| <i>c</i> (Å) | 31.3400(6) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 90 |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 12760.5(5) |
| <i>Z</i> | 8 |
| <i>F</i> (000) | 6208 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.609 |
| Dimensiones del cristal | 0.03 × 0.05 × 0.08 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 3.548 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.42 - 73.96 |
| Relación datos/parámetros | 12600/887 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0605 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1828 |

F.I.17 Datos cristalográficos del compuesto **4·[2pyOH]**

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₆₀ H ₃₉ BF ₂₄ MoN ₃ O ₄ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1428.68 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | C 2/c |
| <i>a</i> (Å) | 39.505(1) |
| <i>b</i> (Å) | 12.6745(2) |
| <i>c</i> (Å) | 24.2304(5) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 102.6745(2) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 11845.8(4) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 5888 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.650 |
| Dimensiones del cristal | 0.05 × 0.11 × 0.16 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 3.379 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | $\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$ |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.67 - 74.88 |
| Relación datos/parámetros | 11613/874 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0.0403 |
| <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1143 |

F.I.18 Datos cristalográficos del compuesto 4-[py]

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₁₂₀ H ₇₆ B ₂ F ₄₈ Mo ₂ N ₆ O ₆ ·CH ₂ Cl ₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 2908.29 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | C 2/c |
| <i>a</i> (Å) | 25.2509(7) |
| <i>b</i> (Å) | 35.7553(4) |
| <i>c</i> (Å) | 18.3281(6) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 133.209(5) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 12060.9(11) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 5816 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.476 |
| Dimensiones del cristal | 0.04 × 0.07 × 0.14 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 3.299 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ= 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 4.13 - 74.04 |
| Relación datos/parámetros | 10475/855 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , I>2σ(I)) | 0.0505 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1496 |

F.1.19 Datos cristalográficos del compuesto **4**[**γ**-pic]

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₆₁ H ₄₀ BF ₂₄ MoN ₃ O ₃ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1425.71 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 12.9655(1) |
| <i>b</i> (Å) | 29.0052(2) |
| <i>c</i> (Å) | 17.5023(1) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 104.547(1) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 6371.03(8) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 2856 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.486 |
| Dimensiones del cristal | 0.08 × 0.12 × 0.17 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 2.733 |
| Temperatura (K) | 293 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.52 - 71.11 |
| Relación datos/parámetros | 11965/841 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0659 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.2045 |

F.1.20 Datos cristalográficos del compuesto **4**·[NEt₃]

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₆₁ H ₄₈ BF ₂₄ MoN ₃ O ₃ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1433.77 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 13.0388(1) |
| <i>b</i> (Å) | 18.5285(2) |
| <i>c</i> (Å) | 25.4039(2) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 94.183(1) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 6120.96(9) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 2888 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.556 |
| Dimensiones del cristal | 0.03 × 0.05 × 0.16 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 2.845 |
| Temperatura (K) | 293 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 2.95 - 72.93 |
| Relación datos/parámetros | 11839/842 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , I > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0661 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1950 |

F.1.21 Datos cristalográficos del compuesto **4**·[DBU]

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₆₄ H ₄₉ BF ₂₄ MoN ₄ O ₃ ·CH ₂ Cl ₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1569.75 |
| Sistema cristalino | ortorrómbico |
| Grupo espacial | P bca |
| <i>a</i> (Å) | 25.9836(3) |
| <i>b</i> (Å) | 15.8166(5) |
| <i>c</i> (Å) | 31.7243(6) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 90 |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 13037.8(5) |
| <i>Z</i> | 8 |
| <i>F</i> (000) | 6320 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.599 |
| Dimensiones del cristal | 0.08 × 0.13 × 0.15 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 3.470 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.26 - 73.07 |
| Relación datos/parámetros | 12509/871 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0932 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.2418 |

F.1.22 Datos cristalográficos del compuesto 8

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₇₆ H ₅₂ BClF ₂₄ MoN ₆ O ₆ ·2CH ₂ Cl ₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 2009.23 |
| Sistema cristalino | triclínico |
| Grupo espacial | P -1 |
| <i>a</i> (Å) | 12.8736(3) |
| <i>b</i> (Å) | 17.4046(3) |
| <i>c</i> (Å) | 18.5957(3) |
| α (°) | 91.769(2) |
| β (°) | 94.147(2) |
| γ (°) | 97.801(2) |
| <i>V</i> (Å ³) | 4113.69(14) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>F</i> (000) | 2008 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.622 |
| Dimensiones del cristal | 0.05 × 0.11 × 0.12 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 4.974 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 2.56 - 74.19 |
| Relación datos/parámetros | 16081/1107 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0540 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1644 |

F.1.23 Datos cristalográficos del compuesto 9

| | |
|---------------------------------------|---|
| Fórmula | $C_{76}H_{52}BBrF_{24}Mo_2N_6O_6 \cdot 2CH_2Cl_2$ |
| Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$) | 2053.68 |
| Sistema cristalino | triclinico |
| Grupo espacial | P -1 |
| a (Å) | 12.8895(3) |
| b (Å) | 17.5046(6) |
| c (Å) | 18.6118(7) |
| α (°) | 92.001(3) |
| β (°) | 93.895(2) |
| γ (°) | 97.806(2) |
| V (Å ³) | 4146.6(2) |
| Z | 2 |
| $F(000)$ | 2044 |
| D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$) | 1.645 |
| Dimensiones del cristal | 0.04 × 0.07 × 0.10 mm ³ |
| μ (mm^{-1}) | 5.203 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | $\lambda = 1.54180$ Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.41 - 70.41 |
| Relación datos/parámetros | 15444/1107 |
| R_1 ($F, I > 2\sigma(I)$) | 0.0580 |
| $wR_2(F^2)$, todos los datos | 0.1658 |

F.I.24 Datos cristalográficos del compuesto 10

| | |
|---------------------------------------|--|
| Fórmula | $C_{22}H_{21}MoN_3O_7S \cdot CH_2Cl_2$ |
| Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$) | 652.34 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/n |
| a (Å) | 10.9632(1) |
| b (Å) | 20.4573(2) |
| c (Å) | 12.5339(1) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 110.531(1) |
| γ (°) | 90 |
| V (Å ³) | 2632.52(4) |
| Z | 4 |
| $F(000)$ | 1320 |
| D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$) | 1.646 |
| Dimensiones del cristal | 0.01 × 0.04 × 0.06 mm ³ |
| μ (mm^{-1}) | 7.108 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | $\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$ |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 4.32 - 73.91 |
| Relación datos/parámetros | 5169/369 |
| R_1 ($F, I > 2\sigma(I)$) | 0.0285 |
| $wR_2(F^2)$, todos los datos | 0.0785 |

F.1.25 Datos cristalográficos del compuesto **11**

| | |
|---------------------------------------|--|
| Fórmula | $C_{23}H_{21}ClMoN_2O_3 \cdot 2CH_2Cl_2$ |
| Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$) | 674.76 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/n |
| a (Å) | 12.5279(3) |
| b (Å) | 15.0628(3) |
| c (Å) | 15.8117(4) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 107.761(3) |
| γ (°) | 90 |
| V (Å ³) | 2841.54(11) |
| Z | 4 |
| $F(000)$ | 1360 |
| D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$) | 1.577 |
| Dimensiones del cristal | 0.09 × 0.18 × 0.27 mm ³ |
| μ (mm^{-1}) | 2.695 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | $\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$ |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.96 - 74.33 |
| Relación datos/parámetros | 5560/328 |
| R_1 ($F, I > 2\sigma(I)$) | 0.0645 |
| $wR_2(F^2)$, todos los datos | 0.2021 |

F.I.26 Datos cristalográficos del compuesto 12

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₂₃ H ₂₁ BrMoN ₂ O ₃ ·CH ₂ Cl ₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 634.18 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 16.0662(2) |
| <i>b</i> (Å) | 11.0566(1) |
| <i>c</i> (Å) | 14.6157(2) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 105.102(1) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 2506.63(5) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 1264 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.681 |
| Dimensiones del cristal | 0.04 × 0.06 × 0.11 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 8.349 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ= 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 2.85 - 74.10 |
| Relación datos/parámetros | 5058/301 |
| <i>R</i> ₁ (F, I>2σ(I)) | 0.0291 |
| w <i>R</i> ₂ (F ²), todos los datos | 0.0766 |

F.1.27 Datos cristalográficos del compuesto 14

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₄₄ H ₃₁ BF ₂₄ MoO ₂ S ₃ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1250.62 |
| Sistema cristalino | triclinico |
| Grupo espacial | P -1 |
| <i>a</i> (Å) | 10.7550(6) |
| <i>b</i> (Å) | 15.0119(9) |
| <i>c</i> (Å) | 15.5219(5) |
| α (°) | 92.694(4) |
| β (°) | 95.589(4) |
| γ (°) | 103.645(5) |
| <i>V</i> (Å ³) | 2417.4(2) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>F</i> (000) | 1244.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.718 |
| Dimensiones del cristal | 0.09 × 0.15 × 0.16 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 4.640 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 2.87 - 74.70 |
| Relación datos/parámetros | 9425/677 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0750 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.2492 |

F.I.28 Datos cristalográficos del compuesto 15

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₄₃ H ₂₉ BF ₂₄ MoO ₂ S ₃ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1236.62 |
| Sistema cristalino | ortorrómbico |
| Grupo espacial | P b c a |
| <i>a</i> (Å) | 17.74600(10) |
| <i>b</i> (Å) | 19.0202(2) |
| <i>c</i> (Å) | 28.7621(2) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 90 |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 2417.4(2) |
| <i>Z</i> | 8 |
| <i>F</i> (000) | 4912.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.692 |
| Dimensiones del cristal | 0.11 × 0.30 × 0.40 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 4.614 |
| Temperatura (K) | 293 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.07 - 74.72 |
| Relación datos/parámetros | 9683/667 |
| <i>R</i> ₁ (F, I > 2σ(I)) | 0.0803 |
| w <i>R</i> ₂ (F ²), todos los datos | 0.2490 |

F.1.29 Datos cristalográficos del compuesto **16a**

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₂₈ H ₅₁ F ₂ Mo ₂ NO ₅ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 711.58 |
| Sistema cristalino | ortorrómbico |
| Grupo espacial | P b c a |
| <i>a</i> (Å) | 17.80200(1) |
| <i>b</i> (Å) | 18.17300(1) |
| <i>c</i> (Å) | 20.10200(1) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 90 |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 6503 |
| <i>Z</i> | 8 |
| <i>F</i> (000) | 2944.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.454 |
| Dimensiones del cristal | 0.04 × 0.08 × 0.11 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 6.697 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | $\lambda = 1.54180$ Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.27 - 72.87 |
| Relación datos/parámetros | 6483/402 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0.0256 |
| <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.0676 |

F.1.30 Datos cristalográficos del compuesto 17a

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₂₈ H ₅₀ Cl ₃ Mo ₂ NO ₄ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 762.92 |
| Sistema cristalino | triclínico |
| Grupo espacial | P -1 |
| <i>a</i> (Å) | 10.806(5) |
| <i>b</i> (Å) | 10.951(5) |
| <i>c</i> (Å) | 16.475(5) |
| α (°) | 94.108(5) |
| β (°) | 97.428(5) |
| γ (°) | 118.964(5) |
| <i>V</i> (Å ³) | 1671.1(12) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>F</i> (000) | 784.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.516 |
| Dimensiones del cristal | 0.06 × 0.12 × 0.39 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 8.600 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 4.72 - 74.58 |
| Relación datos/parámetros | 6744/343 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , I > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0547 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1745 |

F.1.31 Datos cristalográficos del compuesto **17b**

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₂₄ H ₃₃ Cl ₃ Mo ₃ O ₆ S ₃ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 907.85 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 16.593(5) |
| <i>b</i> (Å) | 14.553(5) |
| <i>c</i> (Å) | 14.029(5) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 110.047(5) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 3182.4(18) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 1800.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.895 |
| Dimensiones del cristal | 0.06 × 0.09 × 0.14 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 14.049 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | $\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$ |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 2.81 - 73.80 |
| Relación datos/parámetros | 6213/352 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0.0335 |
| <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.0916 |

F.I.32 Datos cristalográficos del compuesto 18

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₁₂ H ₁₉ BrMoO ₂ S ₃ ·H ₂ O |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 485.34 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 13.2239(1) |
| <i>b</i> (Å) | 29.9235(2) |
| <i>c</i> (Å) | 14.6024(1) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 115.815(1) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 5201.61(8) |
| <i>Z</i> | 12 |
| <i>F</i> (000) | 2904.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.895 |
| Dimensiones del cristal | 0.02 × 0.04 × 0.09 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 12.300 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ= 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 2.95 - 71.98 |
| Relación datos/parámetros | 10014/565 |
| <i>R</i> ₁ (F, I>2σ(I)) | 0.0283 |
| w <i>R</i> ₂ (F ²), todos los datos | 0.0740 |

F.1.33 Datos cristalográficos del compuesto 19

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₆₀ H ₉₅ I ₅ Mo ₅ O ₁₀ Si ₁₅ ·2CH ₂ Cl ₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 2741.46 |
| Sistema cristalino | triclinico |
| Grupo espacial | P -1 |
| <i>a</i> (Å) | 16.3675(4) |
| <i>b</i> (Å) | 17.9234(6) |
| <i>c</i> (Å) | 19.5620(7) |
| α (°) | 115.853(3) |
| β (°) | 101.074(2) |
| γ (°) | 99.778(3) |
| <i>V</i> (Å ³) | 4854.8(3) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>F</i> (000) | 2668.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.875 |
| Dimensiones del cristal | 0.07 × 0.09 × 0.23 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 22.031 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 2.79 - 74.51 |
| Relación datos/parámetros | 18963/931 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , I > 2σ(I)) | 0.0859 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.2428 |

F.1.34 Datos cristalográficos del compuesto **20**

| | |
|---------------------------------------|---|
| Fórmula | $C_{49}H_{80}Cl_2Mo_4O_{24}S_{16} \cdot CH_2Cl_2$ |
| Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$) | 2020.91 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| a (Å) | 18.4126(2) |
| b (Å) | 12.41590(10) |
| c (Å) | 17.6312(2) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 112.8410(10) |
| γ (°) | 90 |
| V (Å ³) | 3714.59(7) |
| Z | 2 |
| $F(000)$ | 2048.0 |
| D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$) | 1.807 |
| Dimensiones del cristal | $0.04 \times 0.05 \times 0.17$ mm ³ |
| μ (mm^{-1}) | 10.884 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | $\lambda = 1.54180$ Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 2.60 - 74.01 |
| Relación datos/parámetros | 7517/546 |
| R_1 ($F, I > 2\sigma(I)$) | 0.0305 |
| $wR_2(F^2)$, todos los datos | 0.0801 |

F.1.35 Datos cristalográficos del compuesto 23

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₁₁ H ₁₇ IMoO ₂ S ₃ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 500.30 |
| Sistema cristalino | ortorrómbico |
| Grupo espacial | P n a 21 |
| <i>a</i> (Å) | 16.7367(4) |
| <i>b</i> (Å) | 10.7752(2) |
| <i>c</i> (Å) | 8.9779(2) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 90 |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 1619.09(6) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 968.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 2.052 |
| Dimensiones del cristal | 0.04 × 0.10 × 0.19 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 25.154 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 4.88 - 73.95 |
| Relación datos/parámetros | 2652/163 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0564 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1572 |

F.I.36 Datos cristalográficos del compuesto 27

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₉ H ₁₂ ClO ₃ ReS ₃ ·3H ₂ O |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 540.06 |
| Sistema cristalino | hexagonal |
| Grupo espacial | R -3 |
| <i>a</i> (Å) | 10.7117(2) |
| <i>b</i> (Å) | 10.7117(2) |
| <i>c</i> (Å) | 22.4874(3) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 90 |
| γ (°) | 120 |
| <i>V</i> (Å ³) | 2234.53(7) |
| <i>Z</i> | 6 |
| <i>F</i> (000) | 1560 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 2.381 |
| Dimensiones del cristal | 0.08 × 0.11 × 0.17 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 21.747 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ= 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 5.16 - 66.18 |
| Relación datos/parámetros | 877/67 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0313 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.0763 |

F.1.37 Datos cristalográficos del compuesto 29

| | |
|---------------------------------------|--|
| Fórmula | $C_{10}H_{15}O_6ReS_4 \cdot H_2O$ |
| Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$) | 563.38 |
| Sistema cristalino | triclinico |
| Grupo espacial | P 1 |
| a (Å) | 7.8568(3) |
| b (Å) | 8.8845(4) |
| c (Å) | 12.0286(4) |
| α (°) | 94.615(3) |
| β (°) | 100.239(3) |
| γ (°) | 91.199(3) |
| V (Å ³) | 823.06(6) |
| Z | 2 |
| $F(000)$ | 544 |
| D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$) | 2.274 |
| Dimensiones del cristal | $0.01 \times 0.03 \times 0.10$ mm ³ |
| μ (mm^{-1}) | 19.468 |
| Temperatura (K) | 293 |
| Radiación | $\lambda = 1.54180$ Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.75 - 73.77 |
| Relación datos/parámetros | 3251/207 |
| R_1 ($F, I > 2\sigma(I)$) | 0.0789 |
| $wR_2(F^2)$, todos los datos | 0.2078 |

F.I.38 Datos cristalográficos del compuesto 30

| | |
|---------------------------------------|--|
| Fórmula | $C_{53}H_{31}BF_{24}MoN_4O_2 \cdot CH_2Cl_2$ |
| Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$) | 1403.49 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | C 2/c |
| a (Å) | 39.0390(4) |
| b (Å) | 13.1465(1) |
| c (Å) | 22.6607(2) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 104.660(1) |
| γ (°) | 90 |
| V (Å ³) | 11251.44(17) |
| Z | 8 |
| $F(000)$ | 55.840 |
| D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$) | 1.657 |
| Dimensiones del cristal | 0.25 × 0.17 × 0.15 mm ³ |
| μ (mm^{-1}) | 0.454 |
| Temperatura (K) | 150 |
| Radiación | $\lambda = 0.71073$ Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 1.82 - 25.36 |
| Relación datos/parámetros | 10280/809 |
| R_1 ($F, I > 2\sigma(I)$) | 0.0738 |
| $wR_2(F^2)$, todos los datos | 0.2149 |

F.1.39 Datos cristalográficos del compuesto 31

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₅₄ H ₃₂ BF ₂₄ MoN ₃ O ₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1317.57 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 19.2279(2) |
| <i>b</i> (Å) | 13.1162(2) |
| <i>c</i> (Å) | 22.5679(4) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 111.555(5) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 5293.52(14) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 2624 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.653 |
| Dimensiones del cristal | 0.17 × 0.15 × 0.12 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 0.378 |
| Temperatura (K) | 293 |
| Radiación | λ = 0.71073 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 1.85 - 25.34 |
| Relación datos/parámetros | 9577/786 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , I > 2σ(I)) | 0.0506 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1620 |

F.I.40 Datos cristalográficos del compuesto 32

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₂₁ H ₁₉ ClMoN ₄ O ₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 526.82 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | C 2/c |
| <i>a</i> (Å) | 27.234(2) |
| <i>b</i> (Å) | 15.2912(7) |
| <i>c</i> (Å) | 10.3759(4) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 92.163(7) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 4317.9(4) |
| <i>Z</i> | 8 |
| <i>F</i> (000) | 2128.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.621 |
| Dimensiones del cristal | 0.02 × 0.06 × 0.09 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 6.357 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.24 - 74.10 |
| Relación datos/parámetros | 4245/295 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0726 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.2054 |

F.1.41 Datos cristalográficos del compuesto 33

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₂₁ H ₁₉ BrMoN ₄ O ₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 535.24 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | C 2/c |
| <i>a</i> (Å) | 25.7655(3) |
| <i>b</i> (Å) | 15.9479(2) |
| <i>c</i> (Å) | 19.7950(2) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 102.709(1) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 7934.59(16) |
| <i>Z</i> | 16 |
| <i>F</i> (000) | 4256.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.792 |
| Dimensiones del cristal | 0.12 × 0.13 × 0.83 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 7.985 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.28 - 73.99 |
| Relación datos/parámetros | 7883/523 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0327 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1040 |

F.1.42 Datos cristalográficos del compuesto 34

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₂₂ H ₂₂ MoN ₄ O ₅ S·CH ₂ Cl ₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 635.37 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 9.50590(1) |
| <i>b</i> (Å) | 30.6741(4) |
| <i>c</i> (Å) | 8.93270(1) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 98.9030(1) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 2573.26(5) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 1288.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.640 |
| Dimensiones del cristal | 0.03 × 0.17 × 0.31 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 7.204 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ= 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 2.88 - 73.88 |
| Relación datos/parámetros | 5189/325 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , I>2σ(I)) | 0.0416 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1416 |

F.I.43 Datos cristalográficos del compuesto 34'

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₄₄ H ₄₄ Mo ₂ N ₈ O ₁₀ S ₂ · H ₂ O |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 1118.91 |
| Sistema cristalino | triclinico |
| Grupo espacial | P -1 |
| <i>a</i> (Å) | 9.50590(4) |
| <i>b</i> (Å) | 14.2386(4) |
| <i>c</i> (Å) | 18.5203(6) |
| α (°) | 99.920(3) |
| β (°) | 96.675(4) |
| γ (°) | 99.665(3) |
| <i>V</i> (Å ³) | 2573.26(5) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>F</i> (000) | 1140.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.625 |
| Dimensiones del cristal | 0.13 × 0.14 × 0.18 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 5.934 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.21 - 74.09 |
| Relación datos/parámetros | 9044/610 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0735 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.2453 |

F.I.44 Datos cristalográficos del compuesto 35

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₂₂ H ₂₀ ClMoN ₃ O ₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 489.80 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 9.47600 |
| <i>b</i> (Å) | 13.2033 |
| <i>c</i> (Å) | 18.4396(1) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 116.6300 |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 5293.52(14) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>F</i> (000) | 992.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.578 |
| Dimensiones del cristal | 0.03 × 0.05 × 0.08 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 6.587 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 4.29 - 73.99 |
| Relación datos/parámetros | 4174/266 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , I > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0217 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.0592 |

F.1.45 Datos cristalográficos del compuesto 36

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₂₂ H ₂₀ BrMoN ₃ O ₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 534.25 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 19.3963(11) |
| <i>b</i> (Å) | 16.4011(10) |
| <i>c</i> (Å) | 13.2390(7) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 100.345(5) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 4143.1(4) |
| <i>Z</i> | 8 |
| <i>F</i> (000) | 2128.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.713 |
| Dimensiones del cristal | 0.01 × 0.02 × 0.03 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 7.631 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | $\lambda = 1.54180$ Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.55 - 74.10 |
| Relación datos/parámetros | 8066/513 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0.0946 |
| <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.3378 |

F.I.46 Datos cristalográficos del compuesto 37

| | |
|--|--|
| Fórmula | C ₂₂ H ₂₀ IMoN ₃ O ₂ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 581.25 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 19.9356(4) |
| <i>b</i> (Å) | 16.5037(5) |
| <i>c</i> (Å) | 13.3274(3) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 100.083(2) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 4317.14(18) |
| <i>Z</i> | 8 |
| <i>F</i> (000) | 2272.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.789 |
| Dimensiones del cristal | 0.03 × 0.10 × 0.15 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 16.385 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | λ = 1.54180 Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.50 - 75.20 |
| Relación datos/parámetros | 8659/523 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0574 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1907 |

F.1.47 Datos cristalográficos del compuesto 39

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₂₂ H ₂₀ MoN ₄ O ₅ |
| Peso molecular (g·mol ⁻¹) | 516.36 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 19.5695(3) |
| <i>b</i> (Å) | 16.5757(2) |
| <i>c</i> (Å) | 13.2932(2) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 100.7770(10) |
| γ (°) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 4235.97(10) |
| <i>Z</i> | 8 |
| <i>F</i> (000) | 2096.0 |
| <i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³) | 1.619 |
| Dimensiones del cristal | 0.02 × 0.05 × 0.17 mm ³ |
| μ (mm ⁻¹) | 5.440 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | $\lambda = 1.54180$ Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.35 - 73.95 |
| Relación datos/parámetros | 8184/585 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0.0392 |
| <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos | 0.1111 |

F.I.48 Datos cristalográficos del compuesto 40

| | |
|---------------------------------------|--|
| Fórmula | $C_{22}H_{20}MoN_3O_6Re \cdot CH_2Cl_2$ |
| Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$) | 789.49 |
| Sistema cristalino | monoclínico |
| Grupo espacial | P 21/c |
| a (Å) | 11.2080(2) |
| b (Å) | 17.2669(3) |
| c (Å) | 13.3852(2) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 101.834(2) |
| γ (°) | 90 |
| V (Å ³) | 2535.35(7) |
| Z | 4 |
| $F(000)$ | 1520.0 |
| D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$) | 2.068 |
| Dimensiones del cristal | $0.02 \times 0.04 \times 0.09$ mm ³ |
| μ (mm^{-1}) | 15.573 |
| Temperatura (K) | 100 |
| Radiación | $\lambda = 1.54180$ Å |
| Rango de toma de datos, θ (°) | 3.35 - 73.72 |
| Relación datos/parámetros | 4904/328 |
| R_1 ($F, I > 2\sigma(I)$) | 0.0461 |
| $wR_2(F^2)$, todos los datos | 0.1387 |