UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

ESCISIÓN DEL ENLACE N–O EN NITROSILOS ORGANOMETÁLICOS

MÁSTER UNIVERSITARIO

“QUÍMICA Y DESARROLLO SOSTENIBLE”

TRABAJO FIN DE MÁSTER

ADRIÁN TOYOS MARTÍN

2012

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2011-2012

D. **Adrián Toyos Martín**, Licenciado en Química, ha realizado la Memoria titulada **"ESCISIÓN DEL ENLACE N–O EN NITROSILOS ORGANOMÉTALICOS"** bajo la dirección del profesor D. Miguel Ángel Ruiz Álvarez, Catedrático de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

El director certifica que la citada Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del ***Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible*** correspondiente al Curso 2011-2012.

Oviedo, Junio 2012

Fdo.: Adrián Toyos Martín

Fdo.: Dr. Miguel Ángel Ruiz Álvarez

ÍNDICE

ÍNDICE

Lista de abreviaturas empleadas V

1. INTRODUCCIÓN 1

1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO 2

1.2. ACTIVACIÓN DEL ENLACE NO EN NITROSILOS ORGANOMETÁLICOS 5

1.2.1. Activación del enlace NO en complejos polinucleares 5

1.2.2. Activación del enlace NO en complejos binucleares 8

1.2.3. Activación del enlace NO en complejos mononucleares 17

1.2.3.1. *Isomerizaciones* 17

1.2.3.2. *Reacciones con captura de oxígeno* 19

1.2.3.3. *Otras reacciones* 21

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS 25

2.1. REACCIONES DEL ANIÓN $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ 26

2.1.1. Reacción con $[ReCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ 26

2.1.1.1. Caracterización estructural del compuesto **3** 27

2.1.1.2. Caracterización estructural del compuesto **1** 31

2.1.1.3. Caracterización estructural del compuesto **2** 33

2.1.1.4. Mecanismo de reacción 34

2.1.2. Reacción con $[MnCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ 35

2.2. REACCIONES DEL ANIÓN $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ 37

2.2.1. Reacción con $[ReCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ 37

2.2.1.1. Caracterización estructural del compuesto **4** 38

2.2.1.2. Caracterización estructural del isómero **B** del compuesto **4** 45

2.2.1.3. Caracterización estructural del compuesto **5** 46

2.2.2. Reacción con $[MnCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ 50

2.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS NITROSILO INSATURADOS 51

2.3.1. Reacción de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con Diazald 52

2.3.2. Reacción de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con $NOBF_4$ 54

3. PARTE EXPERIMENTAL 57

3.1. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS 58

3.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo 58

3.1.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear 58

3.1.3. Análisis Elemental 59

3.1.4. Difracción de Rayos X 59

3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN 60

3.3. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS 62

3.3.1. Preparación de $[Mo_2ReCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$ (**1**) 62

3.3.2. Preparación de $[Mo_2ReCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_3]$ (**2**) 63

3.3.3. Preparación de $[Mo_2ReCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PCy_2)(O)(CO)_2]$ (**3**) 64

3.3.4. Reacción del complejo **II** con $[ReCp'\ (CO)_2(NO)][BF_4]$ 65

3.3.5. Preparación de $[W_4ReCp_4Cp'(\mu\text{-}PCy_2)_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}N)_2(CO)_3]$ (**5**) 67

3.3.6. Preparación de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_2(PHCy_2)(NO)]$ (**6**) 67

3.3.7. Preparación de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-}CO)(CO)(NO)]$ (**7**) 68

4. CONCLUSIONES 70

5. BIBLIOGRAFÍA 73

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS.

^{t}Bu:	*tert*-butil, $C(CH_3)_3$.
ca.:	Circa (aproximadamente).
Cp:	Ciclopentadienil, η^5-C_5H_5.
Cp':	Metilciclopentadienil, η^5-C_5H_4Me.
Cp*:	Pentametilciclopentadienil, η^5-C_5Me_5.
Cy:	Ciclohexil, C_6H_{11}.
DFT:	Density Functional Theory.
Diazald:	N-metil-N-nitroso-*p*-toluensulfonamida, $CH_3C_6H_4SO_2N(CH_3)NO$.
dttd:	Dianión 2,3,8,9-dibenzo-1,4,7,10-tetratiadecano.
e^-:	Electrón.
Ec.:	Ecuación.
^{i}Pr:	*iso*-propil, $CH(CH_3)_2$.
$h\nu$:	Irradiación con luz visible-ultravioleta.
IR:	Infrarrojo.
L:	Ligando.
Me:	Metil, CH_3.
M:	Metal.
mes:	Mesitil: 2,4,6-(trimetil)fenil, $(CH_3)_3C_6H_2$.
OEP:	2,3,7,8,12,13,17,18-octaetilporfirina $(C_2H_5)_8(CH)_4(C_4H_5N)_4$.
o-tol:	*orto*-tolil, *o*-$C_6H_4CH_3$.
Por:	Porfirina, $(CH)_4(C_4H_5N)_4$.
Ph:	Fenil, C_6H_5.
p-tol:	*para*-tolil, *p*-$C_6H_4CH_3$.
pz:	Pirazolil, $(C_3H_3N_2)$.
R:	Radical alquilo o arilo.

RMN:	Resonancia Magnética Nuclear.
t.a.:	Temperatura Ambiente.
TmTP:	Tetra-*m*-tolilporfirina *m*-$(C_6H_4CH_3)_4(CH)_4(C_4H_5N)_4$.
THF:	Tetrahidrofurano, C_4H_8O.
Tp:	Tris(pirazolil)hidroborato, $HB(C_3H_3N_2)_3$.
trimpsi:	Tris(dimetilfosfinometil)tertbutilsilano, $Si(CH_2PMe_2)_3(C(CH_3)_3)$.

Espectros de Infrarrojo

d:	débil.
f:	fuerte.
h:	hombro.
m:	media.
mf:	muy fuerte.

Espectro de Resonancia Magnética Nuclear

δ:	desplazamiento químico.
a:	señal ancha.
d:	doblete.
dd:	doble doblete.
J:	constante de acoplamiento.
m:	multiplete.
s:	singlete.
ppm:	partes por millón.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

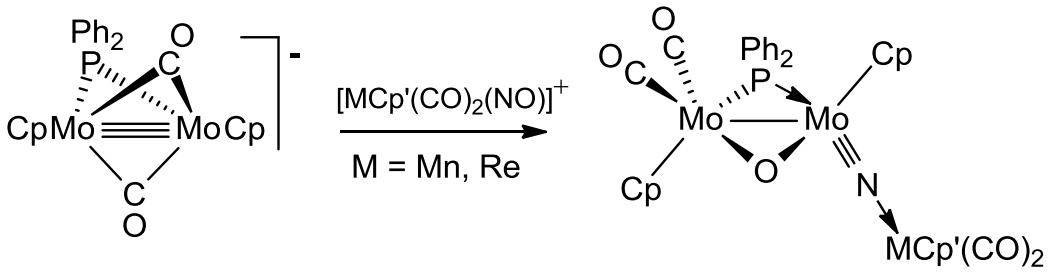
El presente trabajo se encuentra enmarcado dentro de la química de los carbonilos binucleares de elementos de transición que contienen enlaces múltiples metal-metal, circunstancia que confiere a estos sistemas una alta reactividad en condiciones suaves. Debido a su elevada capacidad reactiva, estos compuestos son de interés para inducir todo tipo de transformaciones químicas, por lo que pueden poseer un uso potencial para subsanar alguno de los problemas que presenta la industria química en la actualidad. En particular, la presente investigación pretende acercarse a un problema actual de gran impacto desde el punto de vista medioambiental, como es la eliminación de óxidos de nitrógeno.

Los óxidos de nitrógeno son uno de los contaminantes más importantes en la atmósfera.[1] Estos gases (fundamentalmente NO, NO_2 y en menor medida N_2O), proporcionan una contribución destacada a una diversidad de fenómenos indeseables, como el efecto invernadero, el aumento de la concentración de ozono a niveles de superficie (troposfera), o su disminución en la estratosfera, y son los principales causantes de la "lluvia ácida", junto con los óxidos de azufre.[2] Estos problemas son originados en una gran variedad de sectores económicos como son la automoción, la generación de energía y la industria química, principalmente.[3] Pero, a pesar de la intensa investigación realizada al respecto durante décadas, la búsqueda de catalizadores más eficientes para su descomposición (en nitrógeno y oxígeno) o su reducción selectiva (con hidrocarburos, CO, H_2, NH_3, etc.) sigue siendo un tema de investigación de gran interés.[3,4] Cualquier proceso de este tipo requiere la escisión (activación) de los fuertes enlaces N–O. El presente trabajo se centrará fundamentalmente en el estudio de la activación del monóxido de nitrógeno, puesto que éste es el que se produce en mayores cantidades de modo primario.

El monóxido de nitrógeno es una molécula paramagnética que se coordina con gran facilidad a átomos metálicos formando una amplia gama de complejos metálicos

(nitrosilos metálicos) con estructuras y propiedades muy diversas.[5,6] A pesar de que el ligando nitrosilo suele ser una unidad muy estable, se conocen algunos ejemplos de ruptura del enlace N–O mediante complejos metálicos bien definidos, y la inmensa mayoría requiere de la presencia de dos o más centros metálicos, que con frecuencia son de distinta naturaleza.[7] Este proceso es de una importancia crítica a la hora de diseñar compuestos con potencial actividad en la escisión catalítica de esta molécula.

Nuestro grupo de investigación ha demostrado con anterioridad que una especie binuclear con enlace múltiple intermetálico, como es el anión $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PPh_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ (con enlace triple Mo–Mo), es capaz de descomponer un ligando NO a temperaturas por debajo de -50 ºC, para formar oxinitruros del tipo $[Mo_2MCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PPh_2)(O)(CO)_2]$ (esquema 1).[8]



Esquema 1

La reacción anterior es el primer ejemplo de ruptura del ligando nitrosilo con complejos que contienen enlaces múltiples intermetálicos. Dada la gran experiencia de nuestro grupo de investigación en la química de compuestos binucleares insaturados, parece razonable pensar que se podría extender este tipo de estudios a otros compuestos con enlaces múltiples intermetálicos, ya disponibles como consecuencia de investigaciones previas de nuestro grupo de investigación, como son los aniones con puente diciclohexilfosfuro $[M_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$, (figura 1 M = Mo,W).[9] Ello permitiría analizar la influencia del metal y del ligando fosfuro puente en el comportamiento químico de estos aniones insaturados, en relación con los procesos de escisión N–O del ligando nitrosilo.

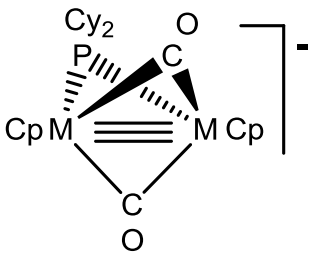


Figura 1

En definitiva, en la presente investigación se han planteado los siguientes objetivos:

1. Establecer la influencia del ligando fosfuro puente en los procesos de escisión N–O mediante aniones insaturados. Para ello se estudiaran las reacciones del anión de molibdeno $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ frente a los cationes $[MCp'(CO)_2(NO)]^+$ (M = Mn, Re).

2. Establecer la influencia del metal en los procesos de escisión del enlace N–O mediante aniones insaturados. Para ello se estudiaran las reacciones del anión de wolframio $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ frente a los cationes $[MCp'(CO)_2(NO)]^+$ (M = Mn, Re).

Una vez establecidos los objetivos de esta investigación y el contexto en el que se plantea, parece razonable hacer una introducción sobre la activación del enlace NO en complejos organometálicos. En el segundo capítulo se procederá a discutir los resultados obtenidos en la investigación realizada, analizando con detalle tanto las transformaciones químicas observadas como la estructura de los nuevos compuestos sintetizados. En el tercer capítulo se describen los métodos preparativos de los compuestos discutidos con anterioridad, así como los datos espectroscópicos y analíticos que garantizan su pureza e identificación estructural. En el cuarto capítulo se recogen las principales conclusiones que se obtienen de este trabajo, y finalmente, en el último capítulo se enumeran las referencias bibliográficas usadas en la elaboración del presente trabajo.

1.2. ACTIVACIÓN DEL ENLACE N–O EN NITROSILOS ORGANOMETÁLICOS.

La capacidad de los compuestos organometálicos para escindir el enlace N–O en ligandos nitrosilo es bien conocida. Estos compuestos se pueden dividir en tres grandes grupos, puesto que pueden ser mononucleares, binucleares y polinucleares, y cada uno de ellos tiene una forma diferente de activar el enlace N–O.

1.2.1. Activación del enlace NO en complejos polinucleares.

La formación de un ligando nitruro en compuestos polinucleares está relativamente favorecida en algunos casos, de modo que determinados tratamientos de clúster carbonílicos con ligandos nitrosilo conducen al correspondiente nitruro derivado. Por ejemplo, el ligando nitruro se puede generar por reacción de un clúster con el ligando nitrosilo y CO, con liberación de CO_2 como se puede ver en la siguiente ecuación.[10]

$$[FeRu_3(NO)(CO)_{12}]^- + CO \rightarrow [FeRu_3(N)(CO)_{12}]^- + CO_2 \qquad \text{(Ec. 1).}$$

En esta reacción se propusieron los siguientes mecanismos en la escisión del enlace N–O que se pueden ver en la siguiente figura:

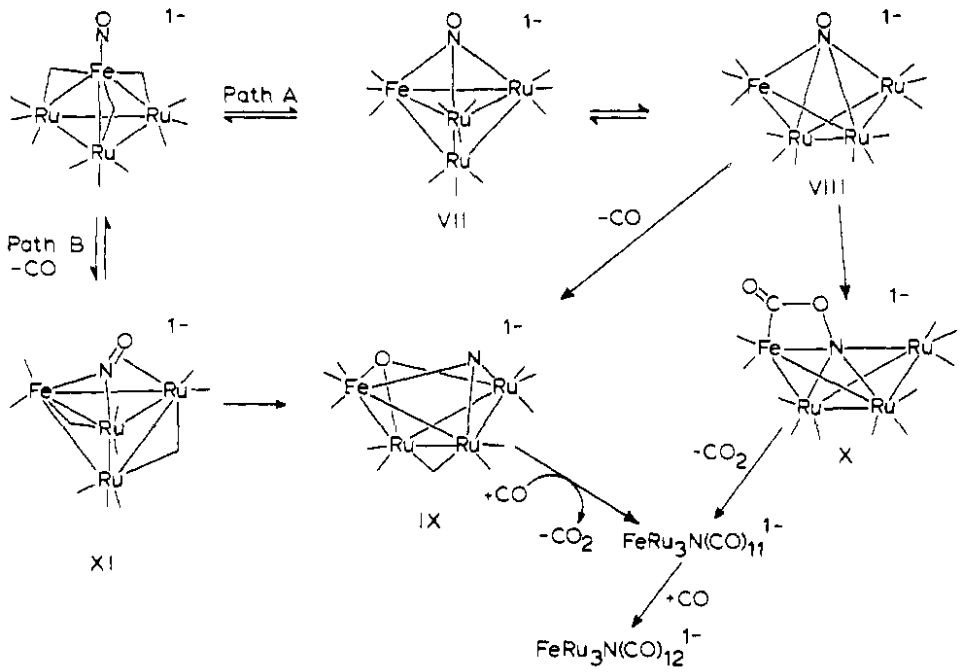


Figura 2

Otras reacciones similares a la anterior, pero en las que el nitrosilo se encuentra en un compuesto mononuclear y reacciona con un compuesto polinuclear para dar un nitruro polinuclear son las que se recogen en las siguientes ecuaciones.[6d]

$$2[Fe(CO)_3(NO)]^- + 3[Fe_3(CO)_{12}] \rightarrow 2[Fe_4N(CO)_{12}]^- + 3[Fe(CO)_5] + 2CO_2 + CO \quad \text{(Ec. 2).}$$

$$[Ru(CO)_3(NO)]^- + [Ru_3(CO)_{12}] \rightarrow [Ru_4N(CO)_{12}]^- + CO_2 + 2CO \quad \text{(Ec. 3).}$$

Otro tipo de procesos de activación del enlace NO se encuentran en las reacciones de aniones carbonílicos polinucleares con NO^+ o especies relacionadas. Así, la reacción de $K_2[Co_6(CO)_{15}]$ con $NOBF_4$ conduce a una mezcla de Co(II), $[Co(CO)_3(NO)]$ y el anión $[Co_6N(CO)_{15}]^-$ con un rendimiento del 40-50 %. Una reacción similar de $[Rh_6(CO)_{15}]^{2-}$ con $NOBF_4$ da rendimientos muy bajos del nitruro análogo de rodio (< 10 %). Sin embargo, se obtienen mejores rendimientos (40-60 %) de $K[Rh_6N(CO)_{15}]$ haciendo la reacción en una disolución de metanol de $K_3[Rh_7(CO)_{16}]$ con una mezcla (1:1) de CO y NO.[11]

El cluster nitruro anterior también se puede obtener a través de la reducción de sales de nitrosilo con ligandos hidruro de un clúster, como se recoge en la siguiente ecuación.[6c]

$[Ru_4H_3(CO)_{12}]^- + [NO][BF_4] \rightarrow [Ru_4H(\mu_4\text{-}N)(CO)_{12}] + H_2O + [BF_4]^-$ (Ec. 4).

Un reacción similar a la anterior, pero en la que el nitrosilo se encuentra previamente coordinado, es la reacción del cluster tetranuclear $[H_3Os_4(CO)_{12}(NO)]$, que contiene un ligando nitrosilo puente y reacciona a temperatura ambiente durante varios días en CH_2Cl_2 o THF para formar $[HOs_4N(CO)_{12}]$. Formalmente los átomos que se pierden son los de la molécula de H_2O, pero no hay detalles acerca de la observación directa de agua.[6d]

Otra forma de obtener ligandos nitruro a partir de nitrosilos es a través de fotolisis;[12] un ejemplo de esta reacción es la fotolisis de mezclas de $[Co(CO)_3(NO)]$ y $[MoCp^*(CO)_2]_2$ que conduce como producto minoritario al imido-nitruro $[Mo_3Co_2Cp^*(\mu_3\text{-}NH)(\mu_4\text{-}N)(CO)_8]$. También se han descrito escisiones completas del ligando N–O a través de termólisis;[13] por ejemplo, el calentamiento a 200 ºC de una mezcla de $[MCp(NO)(CO)_2]$ y $[MCp(CO)_3]$ (M = W, Mo) conduce a los clúster $[M_3Cp_3(CO)_4(\mu_3\text{-}N)(O)]$ (M_3 = Mo_3, Mo_2W, MoW_2, W_3). En este último caso, se hizo un estudio isotópico que reveló que el ligando oxo en este clúster trimetálico no derivaba del grupo nitrosilo,[13] si no que provenía de otras posibles fuentes (O_2, H_2O) y se comprobó que el oxígeno del nitrosilo se eliminaba en forma de CO_2.

La fotolisis con escisión de enlace NO en complejos polinucleares puede no conducir a un nitruro si no a un ligando isocianato por acoplamiento de un CO con el ligando nitruro, como se recoge en la siguiente ecuación.[6d]

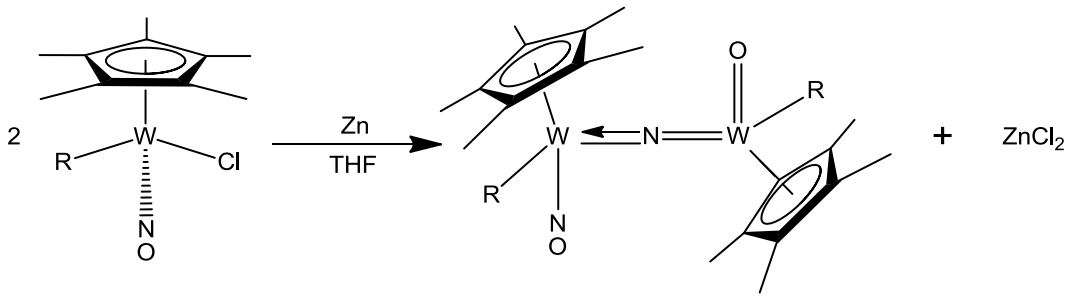
$[Ru_3(CO)_{10}(NO)]^- + 3CO + h\nu \rightarrow [Ru_3(NCO)(CO)_{11}]^- + CO_2$ (Ec. 5).

Como se desprende de los ejemplos anteriores y también se verá más adelante, la formación de CO_2 representa una fuerza directora importante para la escisión del ligando nitrosilo en los complejos carbonílicos y responde a un proceso de transferencia de oxígeno en si mismo espontáneo.

$CO(g) + NO(g) \rightarrow CO_2(g) + ½N_2(g)$ ΔG = -82.2 kcal/mol (Ec. 6).

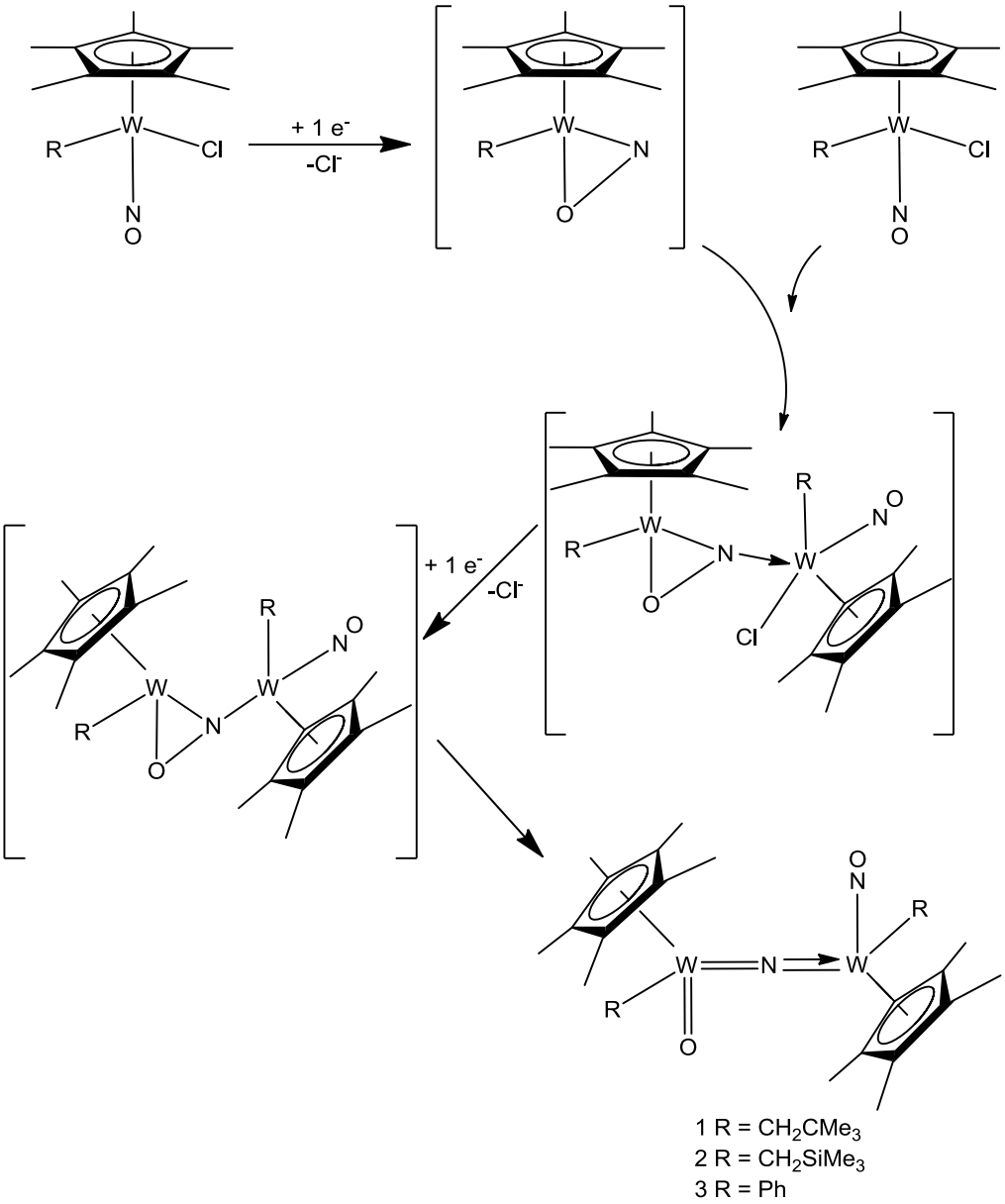
1.2.2. Activación del enlace NO en complejos binucleares.

Los procesos conocidos de activación del enlace N–O mediante complejos binucleares en general suponen la participación de complejos nitrosilos mononucleares. Un ejemplo, es la reducción de los complejos [WCp*Cl(R)(NO)] (R = Ph, CH_2SiMe_3, CH_2CMe_3) con un exceso de zinc en THF, en la se produce la formación de un complejo oxonitruro binuclear con altos rendimientos (esquema 2).[14]



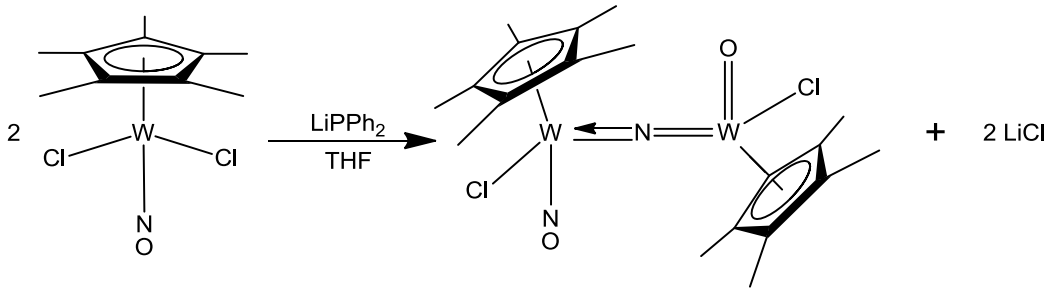
Esquema 2

El mecanismo propuesto para la formación de estos complejos nitruro se recoge en el esquema 3.



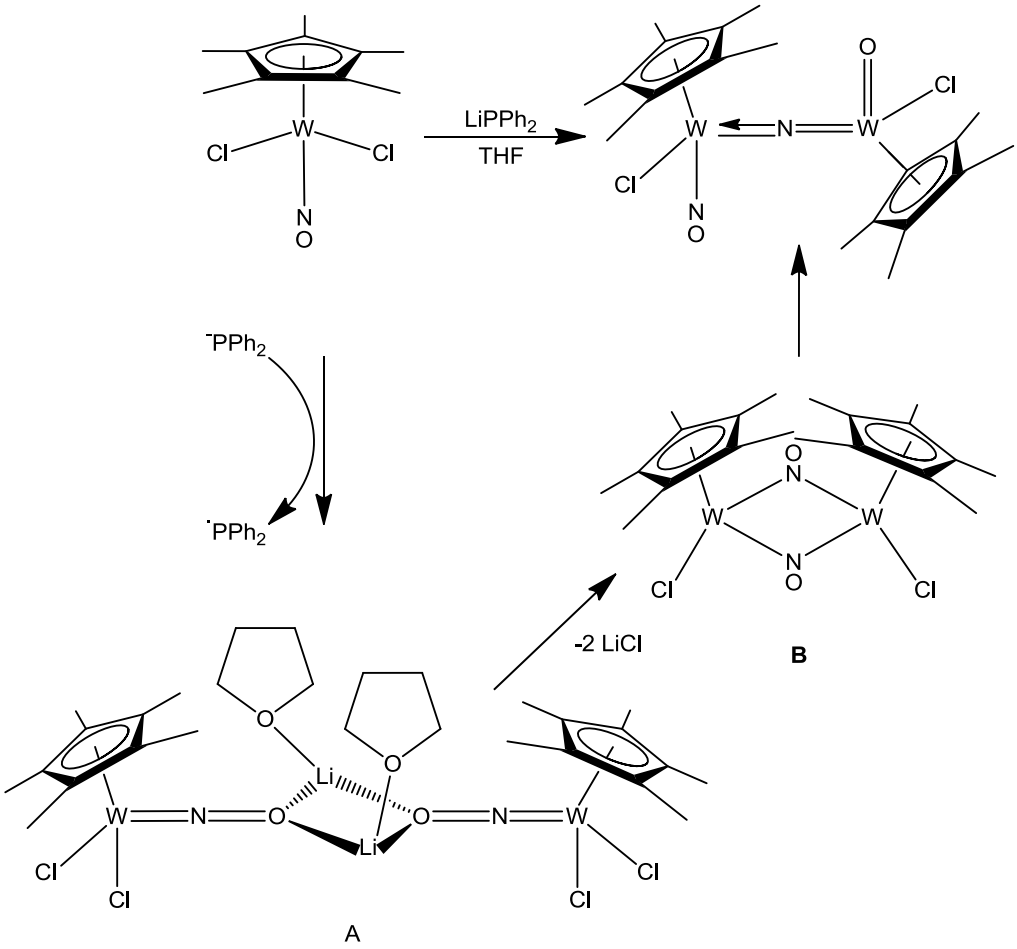
Esquema 3

La reducción de un compuesto parecido al anterior, como es el [WCp*Cl_2(NO)], con $LiPPh_2$ conduce a un producto similar, como se recoge en el siguiente esquema.[15]



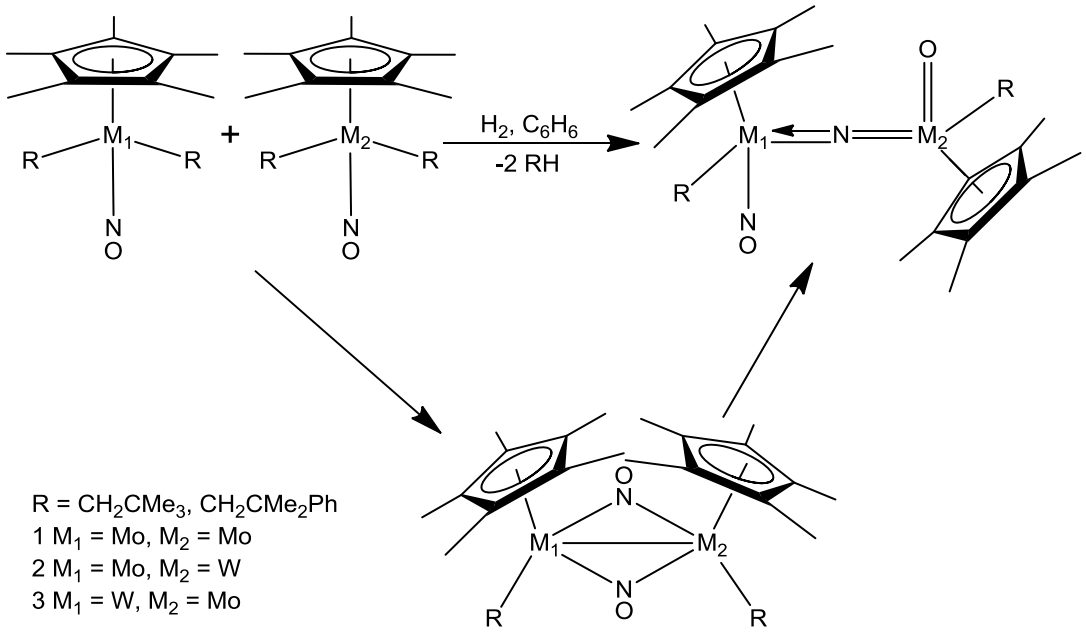
Esquema 4

El mecanismo que se propuso para esta reacción no es exactamente igual al de la anterior reacción, puesto que ahora se propone la formación de un intermedio con dos nitrosilos puente (**B** en esquema 5), uno de los cuales genera los ligandos oxo y nitruro. Es de señalar que en el intermedio **B** cada metal posee únicamente 16 electrones, por lo que la molécula es formalmente insaturada. El proceso de escisión N–O para formar ligandos oxo y nitruro conduce a la saturación electrónica del sistema, lo que sin duda constituye una fuerza directora importante en esta reacción.



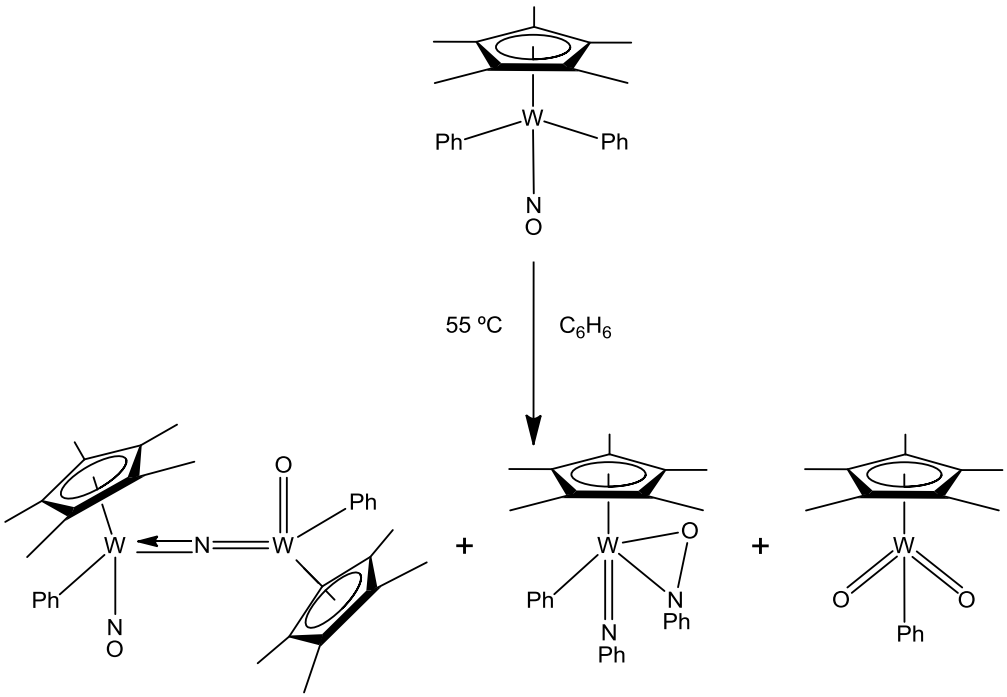
Esquema 5

Un ejemplo análogo al anterior es la reacción de reducción de los alquilos [MCp*R_2(NO)] con H_2, que transcurre con la eliminación de los correspondientes alcanos (esquema 6).[16]



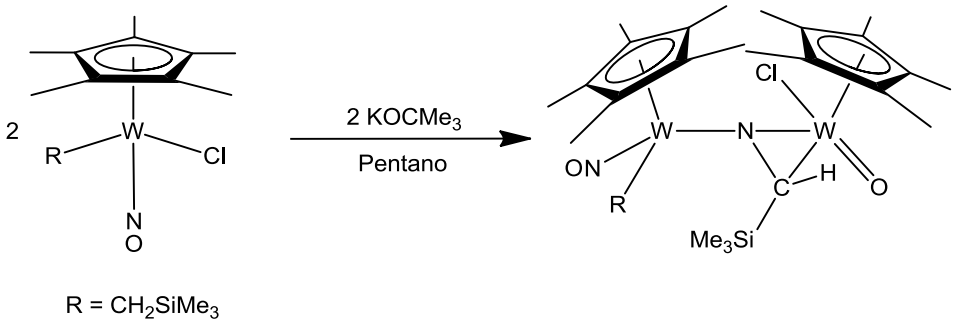
Esquema 6

El oxinitruro [$W_2Cp^*_2(\mu\text{-}N)Ph_2(O)(NO)$], análogo a los que se recogen en el esquema 6, también puede obtenerse en la termólisis de [$WCp^*Ph_2(NO)$],[17] aunque en este caso no está establecida la participación de complejos nitrosilo binucleares (esquema 7).



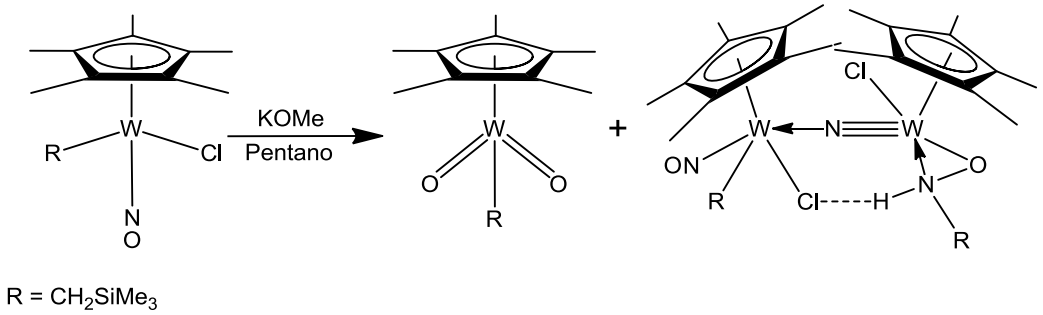
Esquema 7

En un proceso relacionado con los anteriores, cabe mencionar el compuesto bimetálico [WCp*(CH_2SiMe_3)(NO)][WCp*(Cl)(O)]-(μ-η^1:η^2-NC{H}$SiMe_3$), que se produce con rendimientos bajos en la reacción heterogénea entre [WCp*Cl(CH_2SiMe_3)(NO)] y $KOCMe_3$ en pentano, (esquema 8).[18]



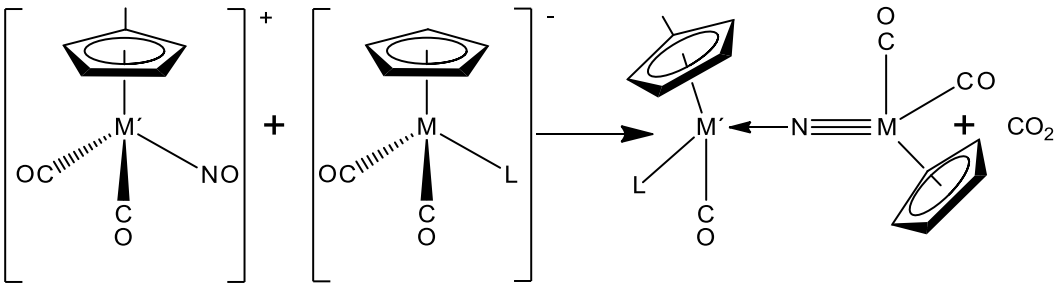
Esquema 8

Cuando el complejo mononuclear anterior se trata con KOMe en pentano se produce otro complejo bimetálico diferente, así como un dioxocomplejo como se recoge en el siguiente esquema.[18]



Esquema 9

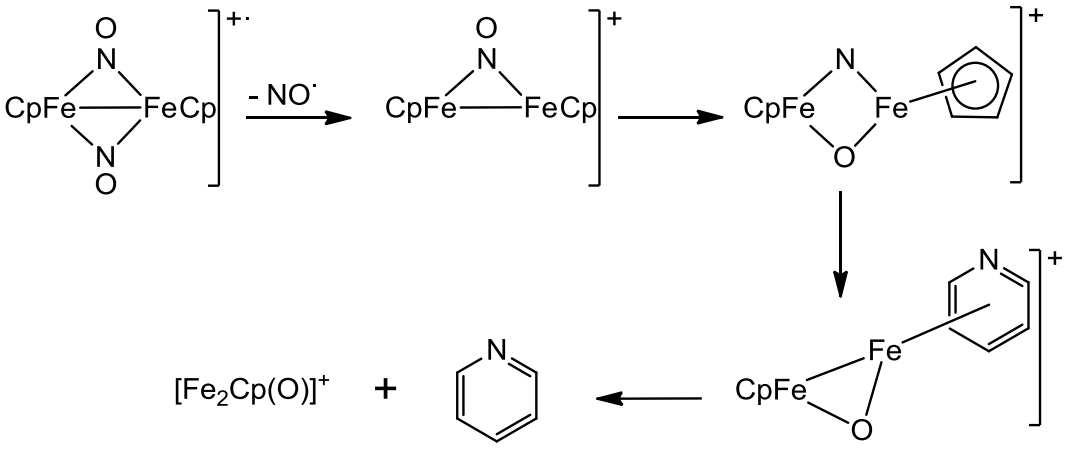
Recientemente, nuestro grupo de investigación dio a conocer otro proceso de activación del enlace NO a través de la reacción de varios complejos aniónicos de metales del grupo 6 $[MCp(CO)_2L]^-$ (sales de Na^+ o K^+; M = Mo, W; L = CO, $P(OMe)_3$,PPh_3) con complejos catiónicos con un ligando nitrosilo del tipo $[M'Cp'(CO)_2(NO)]^+$ (sales de $[BF_4]^-$; M` = Mn, Re). Estas reacciones tienen lugar rápidamente a baja temperatura dando un compuesto heterometálico con un nitruro puente del tipo $[MM'CpCp'(\mu\text{-}N)(CO)_3L]$ (esquema 10).[7]



Esquema 10

Un estudio DFT de esta reacción permitió establecer un camino para el proceso de ruptura del enlace N–O en este tipo de reacciones. Tal camino se inicia mediante un ataque nucleofílico del anión al nitrógeno del ligando nitrosilo del catión con la posterior liberación de CO_2. Estos cálculos indican que la eliminación de CO_2 (la fuerza impulsora de esta reacción) está cinéticamente favorecida por la estrecha proximidad entre los ligandos CO y NO en un estado transitorio, lo que a su vez se deriva de la presencia de tres ligandos CO en el complejo aniónico.[7] De hecho, las reacciones análogas con los aniones $[MCp(CO)_2]^-$ (M = Fe, Ru) no conducen a procesos de escisión N–O sino de simple transferencia electrónica (M = Fe) o de formación de enlaces metal-metal (M = Ru).[7]

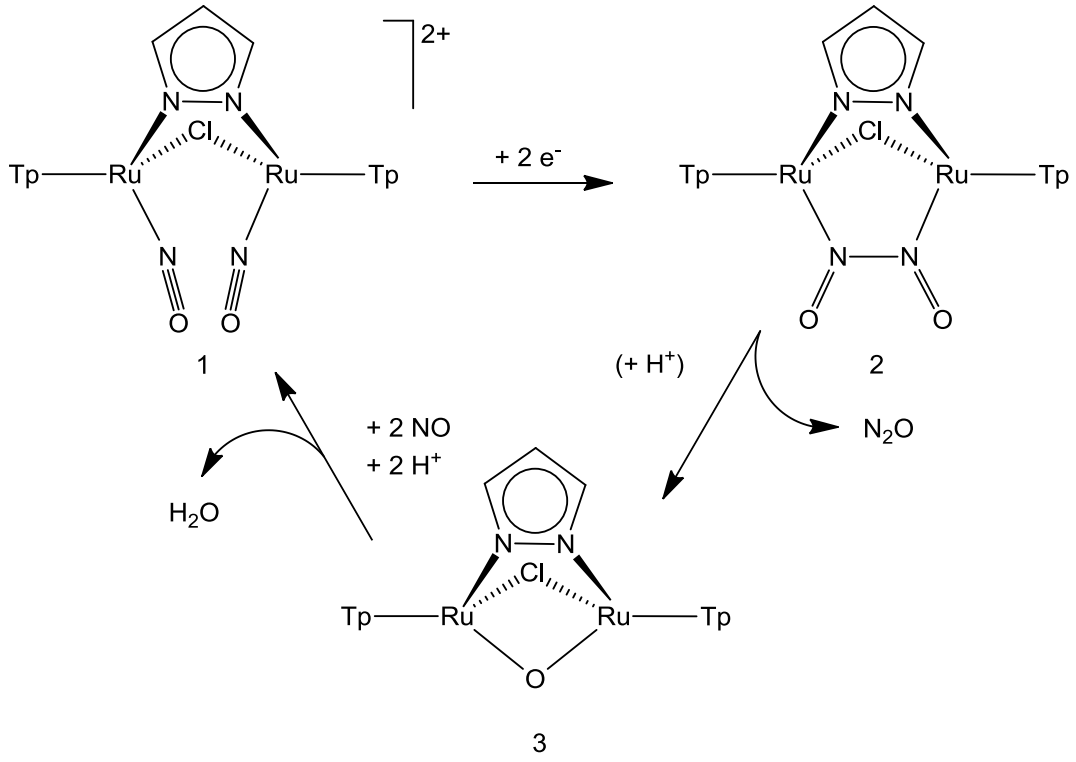
No sólo se conocen activaciones del enlace N–O en compuesto binucleares cuyos precursores son mononucleares sino que también existe algún caso en el que los precursores son igualmente binucleares. Este es el caso de $[Fe_2Cp_2(NO)_2]$, cuya ionización en un espectrómetro de masas condujo a la formación de piridina, cuyo origen parece encontrarse en una escisión del ligando nitrosilo seguida de un acoplamiento nitruro/ciclopentadienilo, como se ilustra en el esquema 11.[19]



Esquema 11

El último ejemplo de activación del enlace N–O en compuestos binucleares implica el uso de precursores igualmente binucleares pero precisa de varias etapas elementales. Este el es caso de la reacción de reducción del complejo de rutenio

$[Ru_2Tp_2(NO)_2(\mu\text{-}Cl)(\mu\text{-}N_2C_3H_3)]^{2+}$, que permite completar un ciclo estequiométrico de reducción de NO (esquema 12).[20,21]



Esquema 12

La reacción global de esta reacción es:

$$2NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O + H_2O \qquad \text{(Ec. 7).}$$

En este esquema se observa el ciclo completo de reducción de NO en el que dos moléculas de NO junto con 2 H^+ y 2 e^- se transforman en una molécula de N_2O y otra molécula de H_2O.[20] Entre el compuesto **2** y el **3** tiene que haber un tratamiento con ácido prótico para dar N_2O y el compuesto **3**. El paso de la transformación del compuesto **3** al compuesto **1** no sucede en solo paso y además puede ocurrir de dos formas diferentes.[21] En una primera opción, se protona el compuesto **3** para formar el complejo hidroxo $[(TpRu)_2(\mu\text{-}Cl)(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}pz)]^+$ el cual, tras una segunda protonación, se transforma en el acuocomplejo $[(TpRu)_2(\mu\text{-}Cl)(\mu\text{-}OH_2)(\mu\text{-}pz)]^{2+}$; este último es un

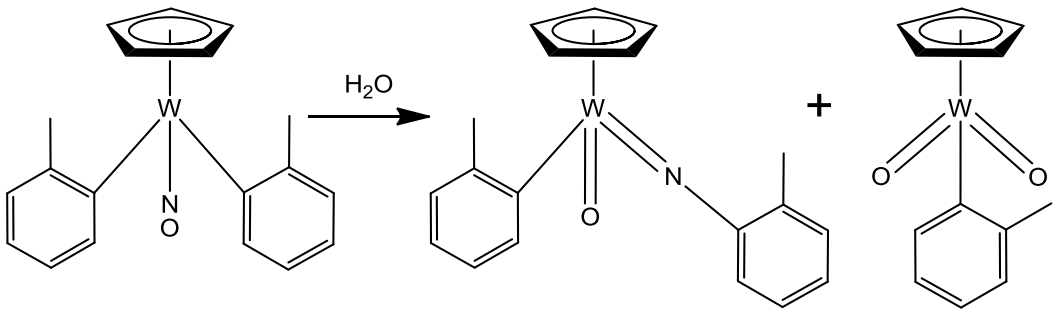
compuesto que se desprotona con gran facilidad, pero su presencia en la mezcla de reacción se verificó mediante la espectrometría de masas. Finalmente, el acuocomplejo reaccionaría con NO para dar el compuesto **1** con un rendimiento del 53 %. En la segunda opción no hay una segunda protonación, sino que se añade $NaBF_4$ y NO, dando el compuesto **1** con un rendimiento del 26 %. Este estudio se realizó debido a que en la naturaleza hay una metaloenzima que tiene ciertas similitudes con estos compuestos puesto que se cree que tiene un centro activo binuclear de hierro. Tal enzima denominada oxido nítrico reductasa bacteriana (NOR), cataliza la reducción de NO a N_2O con el aporte de 2 electrones y 2 protones en el proceso de desnitrificación de bacterias anaeróbicas.[22]

1.2.3. Activación del enlace NO en complejos mononucleares.

Los procesos de activación del enlace NO en complejos mononucleares se pueden producir mediante isomerizaciones, reacciones de captura de oxígeno o procesos más complejos.

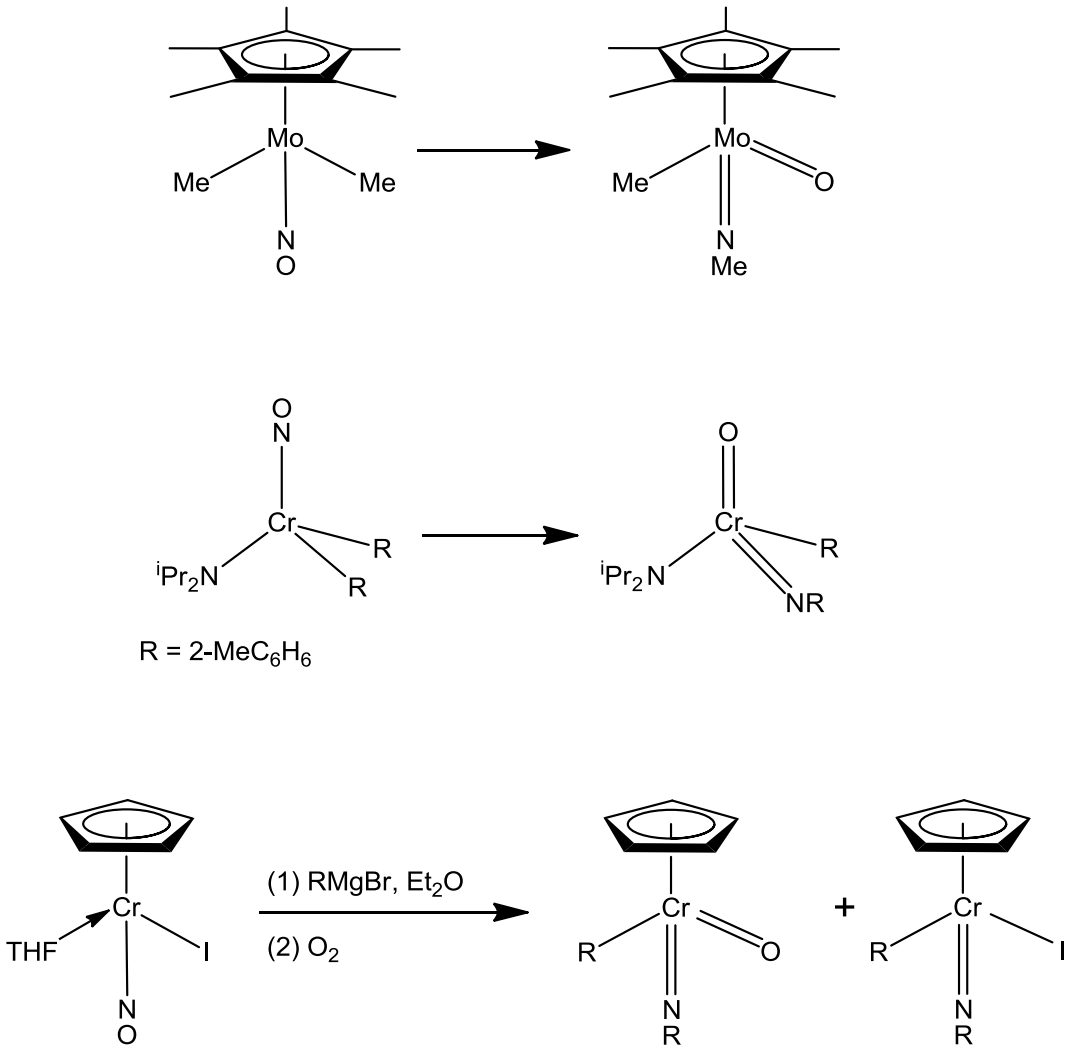
1.2.3.1. Isomerizaciones

La ruptura del enlace NO en complejos mononucleares mediante isomerizaciones en algún caso puede ser promovida por la presencia de H_2O aunque el agua no se incorpore necesariamente al producto resultante. Este es el caso del nitrosilo [WCp(*o*-tol)$_2$(NO)] cuya reacción con $H_2{}^{18}O$ sólo conduce a un producto marcado isotópicamente (el dioxocomplejo) de donde se deduce que la escisión N−O ocurre a través de un proceso intramolecular (esquema 13).[23]



Esquema 13

Se han observado isomerizaciones análogas en alquilos de molibdeno y cromo, siendo el resultado de nuevo la formación de complejos oxoimido, lo que requiere la escisión del ligando nitrosilo y acoplamiento nitruro/alquilo (esquema 14).[18,24]



Esquema 14

1.2.3.2. Reacciones de captura de oxígeno.

Este tipo de reacciones se debe a la gran afinidad que tienen algunas especies por el oxígeno, lo que proporciona viabilidad termodinámica a la ruptura del enlace NO. La especie captadora de oxígeno puede ser una fosfina u otro complejo metálico.

En las reacciones con fosfinas, además, se pueden dar diversas situaciones. Así, en los ejemplos que se representan en las ecuaciones 8 y 9, se forma el óxido de fosfina

correspondiente, que se puede coordinar al metal o no, y también se forma un ligando fosfinoiminato por acoplamiento de la fosfina con el ligando nitruro.[25-27]

$[ReCl_3(NO)_2] + 2PPh_3 \rightarrow [ReCl_3(NPPh_3)(OPPh_3)(NO)]$ (Ec. 8).

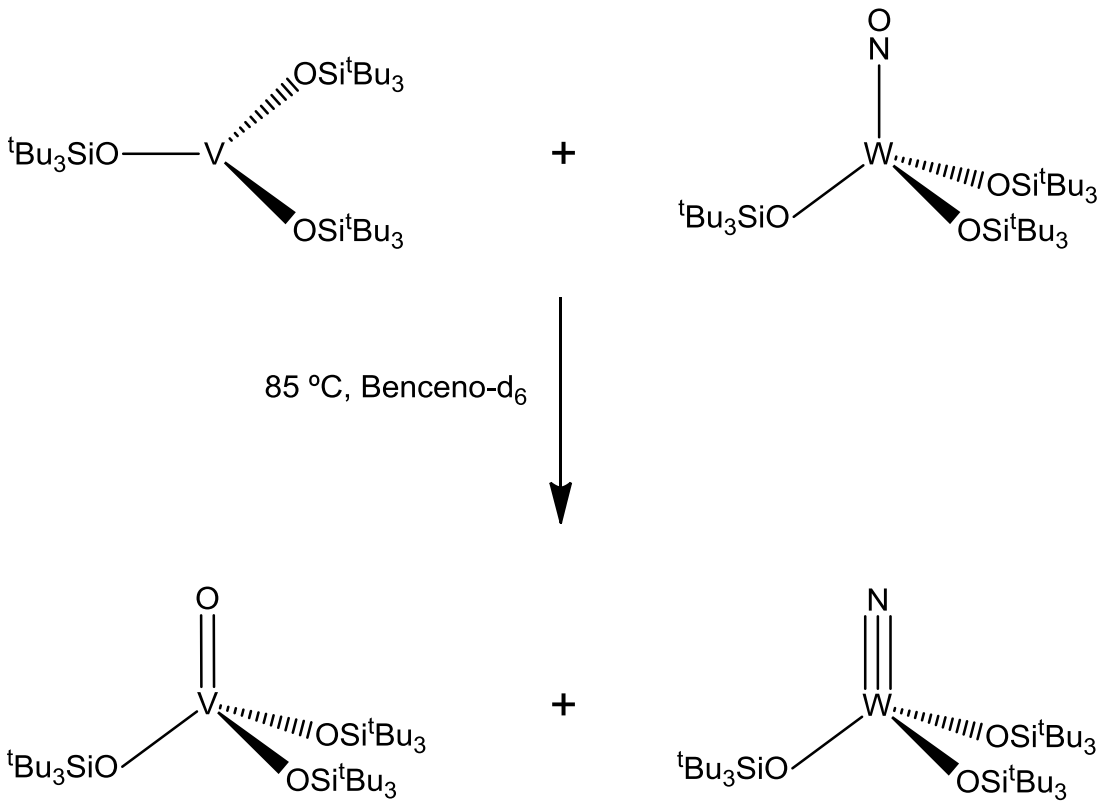
$[Mo(dttd)(NO)_2] + 2PPh_3 \rightarrow [Mo(NPPh_3)(dttd)(NO)] + OPPh_3$ (Ec.9).

Las ecuaciones 10 y 11 recogen otro tipo de reacciones similares a las anteriores en las que se irradia un complejo mononuclear con ligandos nitrosilo en presencia de una fosfina, generándose el oxido de fosfina correspondiente. En estos casos, sin embargo, en vez de formarse un ligando fosfinoiminato se produce un acoplamiento nitruro/carbonilo que genera un ligando isocianato.[28]

$[Ir(CO)(PPh_3)_2(NO)] + 2PPh_3 + h\nu \rightarrow [Ir(NCO)(PPh_3)_3] + OPPh_3$ (Ec. 10).

$[MoCp(CO)_2(NO)] + 2PPh_3 + h\nu \rightarrow [MoCp(CO)(NCO)(PPh_3)] + OPPh_3$ (Ec.11).

Como se ha indicado anteriormente, la captación de oxígeno del ligando nitrosilo puede ser inducida por otro complejo metálico. Hay varios ejemplos de este tipo de reacciones,[29,30] por ejemplo, la reacción de $[V(OSi^tBu_3)_3]$ con $[W(OSi^tBu_3)_3(NO)]$ en benceno deuterado a 85 ºC para dar $[W(N)(OSi^tBu_3)_3]$ y $[V(O)(OSi^tBu_3)_3]$ que se recoge en el esquema 15.[29] De un modo análogo $[Ta(OSi^tBu_3)_3]$ reacciona con $[W(OSi^tBu_3)_3(NO)]$ en benceno deuterado a 23 ºC para dar una mezcla de $[W(N)(OSi^tBu_3)_3]$, $[Ta(O)(OSi^tBu_3)_3]$ y $[Ta(H)(OSi^tBu_2CMe_2)(OSi^tBu_3)_2]$,[29] y algo parecido ocurre en la reacción de $[Nb(OSi^tBu_3)_3(L)]$ (L = 4-metilpiridina, PMe_3) con $[W(N)(OSi^tBu_3)_3]$ en benceno deuterado a 85 ºC (L = 4-metilpiridina), o a 23 ºC (L = PMe_3) para dar $[W(N)(OSi^tBu_3)_3]$, L y $[Nb(OSi^tBu_3)_3(O)]$.[29] En último lugar cabe mencionar otra reacción similar a las anteriores, entre los complejos nitrosilo de cromo $[Cr(NRR')_3(NO)]$ (1 R = ^{i}Pr, R' = ^{i}Pr, 2 R = $C(CD_3)_2CH_3$, R' = 2,5-C_6H_3FMe, 3 R = $C(CD_3)_2CH_3$, R' = 3,5-$C_6H_3Me_2$) con 2 moléculas de $[V(mes)_3(THF)]$ en tolueno a 65 ºC para dar 2 moléculas de THF, $[O\{V(mes)_3\}_2]$ y $[Cr(NRR')_3(N)]$. En este último caso, el oxocomplejo de vanadio obtenido no es mononuclear, sino que contiene dos centros metálicos conectados por un ligando oxo puente.[30]

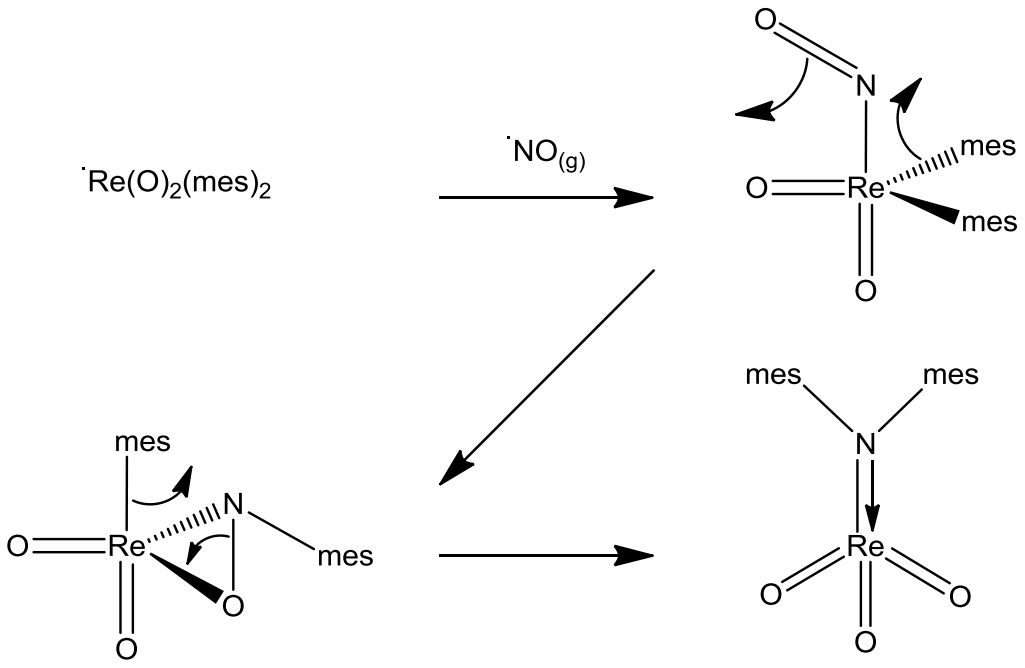


Esquema 15

1.2.3.3. Otras reacciones.

En este apartado se recogen algunas reacciones con NO gas que conducen directamente a productos derivados de escisiones N–O.[31]

El oxocomplejo $[Re(O)_2(mes)_2]$ proporciona un primer proceso adicional de escisión del enlace N–O. En efecto, su reacción con NO conduce directamente a un complejo amiduro (esquema 16). Presumiblemente el ligando nitrosilo, tras su coordinación al metal, primero se acopla con un ligando mesitilo, proponiéndose en definitiva que la escisión N–O se produce en el ligando aril-nitrosilo resultante .

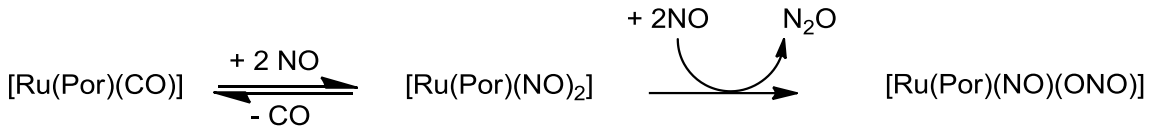


Esquema 16

Un ejemplo de reacción con NO gas diferente al anterior es el caso del complejo de rutenio [Ru(Por)(CO)] (Por = TmTP y OET), que supone una desproporción del ligando nitrosilo para dar NO_2 y N_2O, conforme a la ecuación 12.[6b]

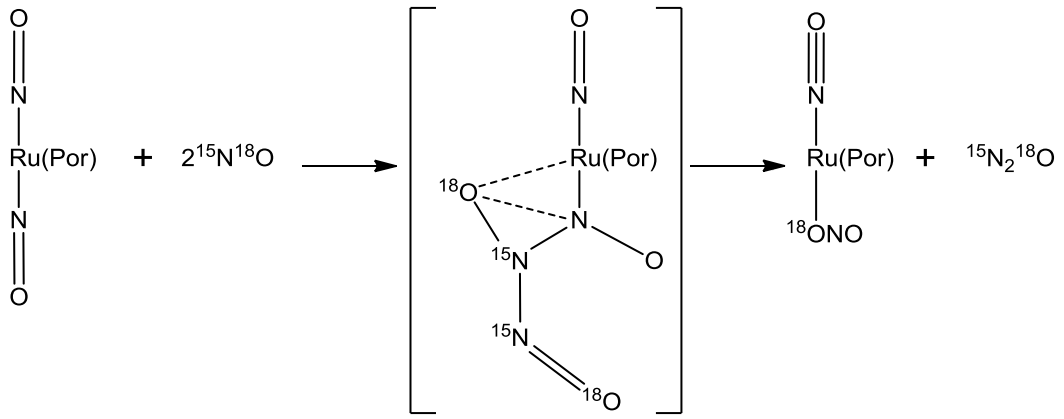
$$[Ru(Por)(CO)] + 4NO \rightarrow [Ru(Por)(NO)(ONO)] + N_2O + CO \qquad \text{(Ec. 12).}$$

Un estudio cinético de la reacción anterior demostró que el mecanismo ocurría en dos etapas diferentes. Una primera etapa muy rápida cuya velocidad disminuye con la presencia de exceso de CO, y que implica la formación del dinitrosilo $[Ru(Por)(NO)_2]$. En la segunda etapa, la velocidad de reacción con respecto al [NO] es de segundo orden y conduce a la formación de [Ru(Por)(NO)(ONO)] como se ilustra en el esquema 17.



Esquema 17

Cuando la segunda etapa se lleva a cabo con $^{15}N^{18}O$ se observa que el N_2O está marcado isotópicamente y que uno de los oxígenos del nitrito también está marcado isotópicamente, lo que permitió proponer el mecanismo que se ilustra en el esquema 18.



Esquema 18

Otras reacciones análogas a la anterior, se han observado en complejos de otros metales, como se recoge en las ecuaciones 13 y 14:[6b]

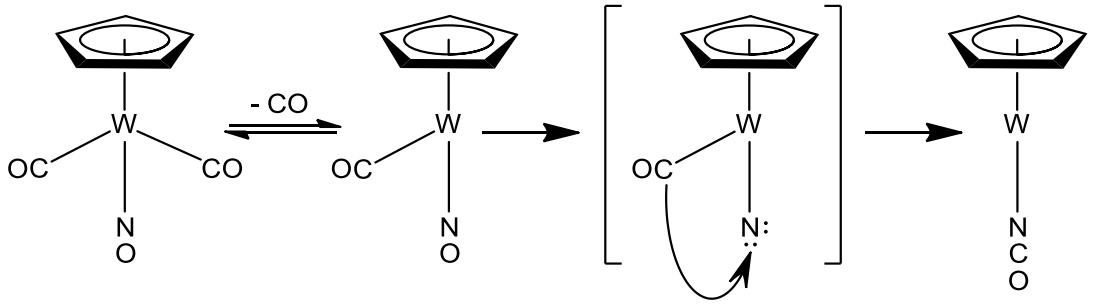
$[CuTp] + 3NO \rightarrow [CuTp(NO_2)] + N_2O$ (Ec. 13).

$[Ni(CO)_4] + 4NO \rightarrow [Ni(NO)(NO_2)]_n + 4CO + N_2O$ (Ec. 14).

Todas las reacciones anteriores ocurren debido a que la desproporción del NO en N_2O y NO_2 es un proceso termodinámicamente favorable.

$3NO \rightarrow N_2O + NO_2$ $\Delta G = -104.2$ kJ/mol (Ec. 15).

Otra reacción de activación del enlace N—O con compuestos mononucleares es la fotolisis de $[WCp(NO)(CO)_2]$ en una matriz de argón que dio lugar a la formación de un isocianato como se ilustra en el esquema 19.[32] Aunque el mecanismo de formación del ligando isocianato no está claro, se determinó mediante un estudio isotópico (usando ^{13}CO, $C^{18}O$, $N^{18}O$) que el oxígeno del ligando isocianato no deriva del ligando nitrosilo, sino más bien de un grupo carbonilo coordinado. Sin embargo, el destino del oxígeno del nitrosilo es incierto, ya que no reacciona con el CO generado en la fotolisis para formar CO_2.



Esquema 19

Por último, cabe mencionar la escisión N–O en complejos dinitrosilo inducidos mediante tratamiento con agentes oxidantes tales como NO_2 o O_3. En efecto, el tratamiento con NO_2 o O_3 gas de una disolución de $[MoCpL(NO)_2]$ (L = Cl, CH_2Cl) genera inmediatamente el oxocomplejo $[MoCp(O)_2Cl]$ con buenos rendimientos (ecuaciones 15 y 16).[33] En estas reacciones se detecta el N_2O producido por espectroscopía infrarroja y en el caso L = CH_2Cl también se detecta la aparición de CH_2O mediante ^1H RMN.

$$[MoCp(NO)_2Cl] + [Ox] \rightarrow [MoCpO_2Cl] + N_2O \qquad \text{(Ec. 16).}$$

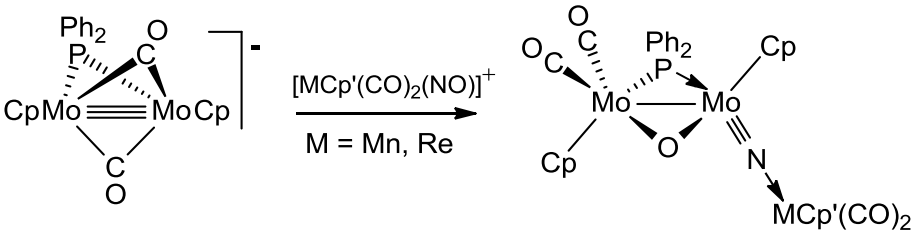
$$[MoCp(NO)_2(CH_2Cl)] + [Ox] \rightarrow [MoCpO_2Cl] + N_2O + CH_2O \qquad \text{(Ec. 17).}$$

$$[Ox] = NO_2 \text{ o } O_3$$

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1. REACCIONES DEL ANIÓN $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$.

En los estudios realizados con anterioridad[8] se ha visto que el anión $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PPh_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ es capaz de inducir a baja temperatura la escisión del enlace N–O del ligando nitrosilo en las reacciones con los cationes $[MCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ (M = Mn, Re) (esquema 20). Se trataba ahora de comprobar si, cambiando el ligando fosfuro puente, de difenilfosfuro a diciclohexilfosfuro, cambiaría el tipo de activación del enlace NO. Para ello, se estudiaron las reacciónes de $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con $[ReCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ y $[MnCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$.



Esquema 20

2.1.1. Reacción con $[ReCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$.

El anión $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ reacciona con $[ReCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ en CH_2Cl_2 a –20 ºC, obteniéndose mayoritariamente el complejo oxinitruro $[Mo_2ReCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$ (**1**). El resultado es el mismo empleando $Li[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]$ o $Na[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]$, de donde se concluye que el contraión en esta reacción no tiene una influencia significativa. Si el complejo **1** se deja agitar a temperatura ambiente durante 1 hora, éste se descarbonila espontáneamente, transformándose en el complejo tricarbonilo $[Mo_2ReCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}$

O)(μ-PCy$_2$)(CO)$_3$] (**2**). El complejo **2** es bastante sensible al aire, y la manipulación de sus disoluciones produce su transformación progresiva en el dioxocomplejo [Mo$_2$ReCp$_2$Cp'(μ-N)(μ-O)(μ-PCy$_2$)(O)(CO)$_2$] (**3**). Debe señalarse que los compuestos **1** a **3** se obtienen en todos los casos como mezclas de dos compuestos con desplazamientos químicos de ^{31}P muy similares en cada caso, los cuales corresponden presumiblemente a los respectivos isómeros cis y trans que difieren en la conformación relativa de los grupos Cp unidos a los átomos de molibdeno. Todo parece indicar que las transformaciones **1→2→3** ocurren con retención estereoquímica, de suerte que en todos los casos el isómero mayoritario sería el cis, lo que contrasta con los productos derivados del anión [Mo$_2$Cp$_2$(μ-PPh$_2$)(μ-CO)$_2$]$^-$, que presentan exclusivamente el isómero de una geometría trans.[8] Cuando las disoluciones del complejo **1** se mantienen en atmosfera de CO en un tubo Young de RMN cerrado durante 2 días, se obtiene un compuesto mayoritario identificable por su resonancia de ^{31}P{^{1}H} en CD$_2$Cl$_2$ a 185.6 ppm. Este compuesto no se pudo aislar ni identificar debido a que se descompone al intentar purificarlo mediante cromatografía en Alúmina (actividad IV), transformándose en una mezcla de productos no identificados.

2.1.1.1. Caracterización estructural del compuesto 3.

La estructura molecular de la especie **3** en estado sólido fue determinada mediante difracción de rayos X en monocristal y se recoge en la figura 3, con las principales distancias y ángulos en la tabla 1.

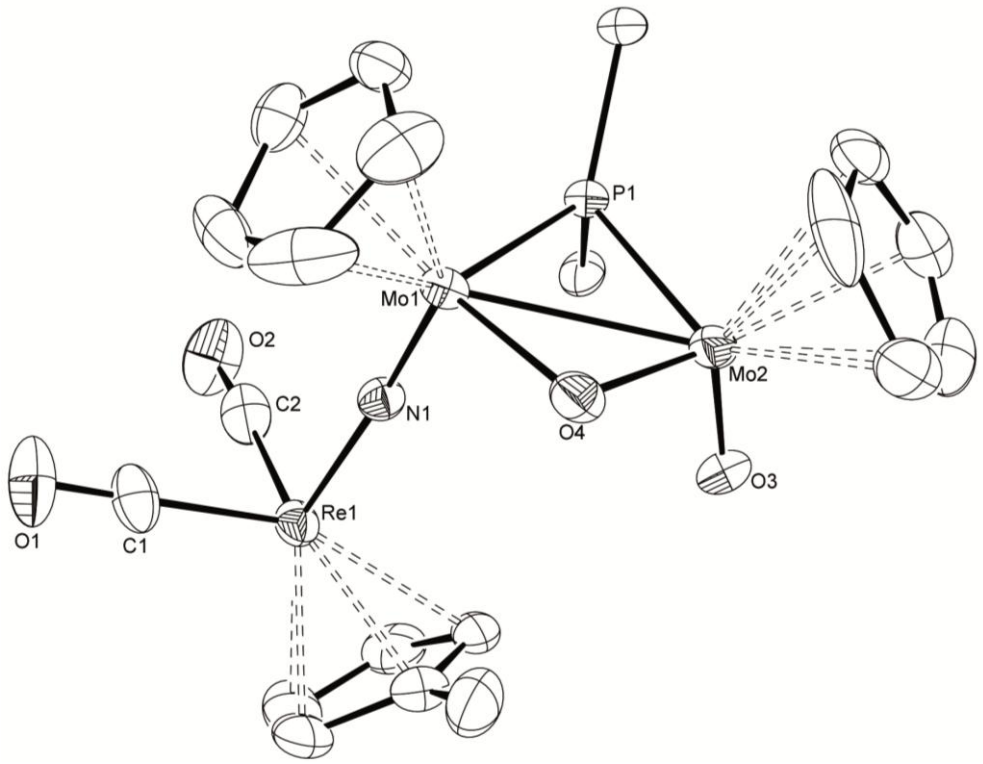


Figura 3. Diagrama ORTEP del complejo **3**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C^1) y los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad.

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

Distancias (Å)		Ángulos (º)	
Mo(1)-N(1)	1.735 (5)	N(1)-Mo(1)-O(4)	103.9 (2)
Mo(1)-O(4)	1.980 (4)	N(1)-Mo(1)-P(1)	93.7 (2)
Mo(1)-P(1)	2.386 (1)	O(3)-Mo(2)-O(4)	106.5 (2)
Mo(1)-Mo(2)	2.7775(7)	O(3)-Mo(2)-P(1)	100.5 (2)
Mo(2)-O(3)	1.691 (5)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	70.13 (4)
Mo(2)-O(4)	1.916 (4)	Mo(1)-N(1)-Re(1)	172.1 (3)
Mo(2)-P(1)	2.448 (1)	Mo(2)-O(4)-Mo(1)	90.9 (2)
Re(1)-C(2)	1.878 (9)		
Re(1)-C(1)	1.901 (7)		
Re(1)-N(1)	1.980 (5)		

La molécula está compuesta por dos fragmentos ciclopentadienilmolibdeno con una conformación cisoide unidos por dos ligandos puente, diciclohexilfosfuro y oxo. Los átomos de molibdeno completan su esfera de coordinación respectivamente con un ligando oxo terminal y un ligando nitruro, que a su vez está unido a un fragmento [ReCp'$(CO)_2$]. La distancia Mo–Mo es de 2.7775 (7) Å, un valor inferior al de un enlace sencillo Mo-Mo (ca. 3.2 Å para complejos del tipo [$Mo_2Cp_2(\mu$-$PR_2)(\mu$-H$)(CO)_4$]),[34] pero algo mayor que los valores habituales en enlaces doble Mo=Mo, como los presentes en [$Mo_2Cp_2(\mu$-N=CHPh$)(\mu$-$PCy_2)(CO)_2$][35a] (2.632(1) Å), [$Mo_2Cp_2(\mu$-$PCy_2)(\mu$-$CCO_2Me)(CO)_2$][35b] (2.656(1) Å) o [$Mo_2Cp_2(\mu$-$PPh_2)_2(CO)_2$],[36] con una distancia Mo–Mo de 2.716(1) Å. El ligando fosfuro puente se encuentra asimétricamente coordinado a los átomos de molibdeno, siendo más corta la distancia Mo(1)–P (2.386(1) Å) que la distancia Mo(2)–P (2.448(1) Å). Esta situación es debida a efecto labilizador del ligando oxo, como también se observó en el complejo [$Mo_2ReCp_2Cp'(\mu$-N$)(\mu$-O$)(\mu$-$PPh_2)(O)(CO)_2$].[8] El oxígeno puente también presenta una coordinación asimétrica Mo(2)–O(4) = 1.916(4) Å, Mo(1)–O(4) = 1.980(4) Å, opuesta a la del grupo fosfuro. La mayor fortaleza del enlace Mo(2)–O(4) puede ser debida a un efecto compensatorio, tanto de la asimetría del puente fosfuro como del mayor carácter π-dador del grupo nitruro en comparación con el ligando oxo terminal. Por otro lado, el valor promedio de las distancias Mo–O (1.948 Å), así como del ángulo Mo–O–Mo 90.93(17)º hallados para el complejo **3** son semejantes a los descritos para otros complejos de molibdeno que contienen un oxígeno puente angular como, por ejemplo, [$Mo_2ReCp_2Cp'(\mu$-N$)(\mu$-O$)(\mu$-$PPh_2)(O)(CO)_2$][8] y [$Mo_2Cp'_2(\mu$-O$)(\mu$-NPh$)(O)_2$].[37] En cuanto al ligando oxo terminal, la distancia Mo=O 1.691(5) Å se encuentra también dentro del intervalo característico para esta unión terminal.[38]

Por último, por lo que se refiere a la unidad Mo≡N–Re, cabe destacar que no es totalmente lineal (Mo-N-Re = 172.1(3)º); este ángulo se puede comparar con al del complejo [ReWCpCp'$(\mu$-N$)(CO)_3(P(OMe)_3)$],[39] cuyo fragmento W≡N–Re posee una disposición prácticamente lineal. Esta distorsión podría derivarse de la mayor congestión estérica existente en el complejo **3** alrededor de esta unidad. Por lo que respecta a las distancia M–N, se da una situación análoga a la encontrada en [ReWCpCp'$(\mu$-N$)(CO)_3(P(OMe)_3)$],[39] puesto que la distancia Re–N 1.980(5) Å es muy

parecida a la de este compuesto y sensiblemente inferior a la encontrada en otras especies relacionadas en las cuales se presume un enlace sencillo entre un átomo de renio y un átomo de nitrógeno con hibridación sp, como es $[MoReCp_2(\mu\text{-}NNC_6H_4CH_3)(CO)_4]$[40] con una distancia Re–N de 2.151(4) Å, y es igualmente inferior a la suma de los radios covalentes de Re y N (2.34 Å).[41] Sin embargo, esa distancia es sensiblemente superior a los valores encontrados en especies con enlaces dobles Re–N como son los complejos diazenuro $[Re\{NNC(O)Ph\}(S_4C_7H_{14})PPh_3]$,[42a] con una distancia Re–N de 1.770(11) Å, ó $[ReCl_2(N_2Ph)(PMe_2Ph)_3]$[42b] (1.80 Å). En consecuencia, aunque la situación de enlace es más próxima a la descripción extrema representada en la figura 4 A, no puede excluirse cierta multiplicidad en el enlace Re–N, en detrimento del enlace Mo–N (figura 4 B).

Figura 4

La distancia Mo≡N (1.735(5) Å) es un poco más larga que la hallada en especies polinucleares que contienen unidades Mo≡N–Mo, que oscilan entre 1.63-1.66 Å,[43] aunque es sustancialmente más corta a la de un doble enlace Mo=N, por ejemplo, (1.867(12) Å) en $[MoN\{S_2P(OMe)_2\}_2]_4$.[44] La descripción más ajustada para estos parámetros estructurales en esta unidad trinuclear de nuevo sugiere cierto grado de deslocalización electrónica (figura 4B).

El espectro IR del compuesto **3** en CH_2Cl_2 consta de dos bandas en la zona de tensión C–O a 1902 (mf) y 1838 (f) cm^{-1} (figura 5) con posiciones e intensidad relativa apropiadas para un fragmento cis-$Re(CO)_2$. Estos valores son un poco más bajos que los del complejo $[Mo_2ReCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PPh_2)(O)(CO)_2]$;[8] esto es debido a las mejores propiedades dadoras del diciclohexilfosfuro (en comparación con difenilfosfuro), lo que rebaja unos cm^{-1} la posición de las bandas, mientras que la intensidad relativa de las mismas se mantiene constante.

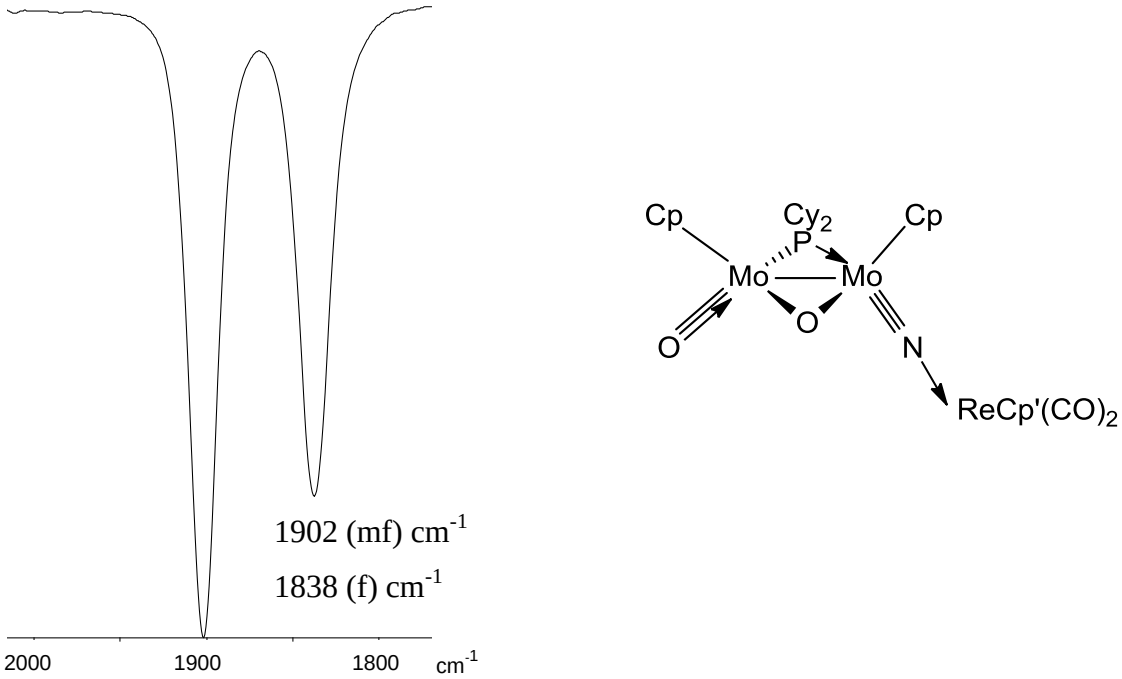


Figura 5. Espectro IR del compuesto **3** en CH_2Cl_2 y estructura del isómero mayoritario del compuesto **3**.

El espectro $^{31}P\{^1H\}$ RMN en C_6D_6 a temperatura ambiente de **3** exhibe una señal intensa a 197.1 ppm acompañada de otra más débil a 197.3 ppm, presuntamente debida a la presencia de pequeñas cantidades del correspondiente isómero trans. Estos desplazamientos son mayores que el observado para [$Mo_2ReCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PPh_2)(O)(CO)_2$].[8] Tal diferencia entre los desplazamientos de ligandos PCy_2 y PPh_2 es habitual en complejos ciclopentadienílicos de molibdeno y wolframio, y responde a una combinación de efectos estéricos y electrónicos.[45]

2.1.1.2. Caracterización estructural del compuesto 1.

El espectro IR del compuesto **1** en CH_2Cl_2 consta de tres bandas en la zona de tensión C–O, a 1963 (f), a 1897 (mf) y a 1831 (f) cm^{-1} (figura 6), con posiciones unos cm^{-1} por debajo de las observadas para el complejo análogo con puente difenilfosfuro [$Mo_2ReCp_2Cp`(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PPh_2)(CO)_4$],[8] como era de esperar.

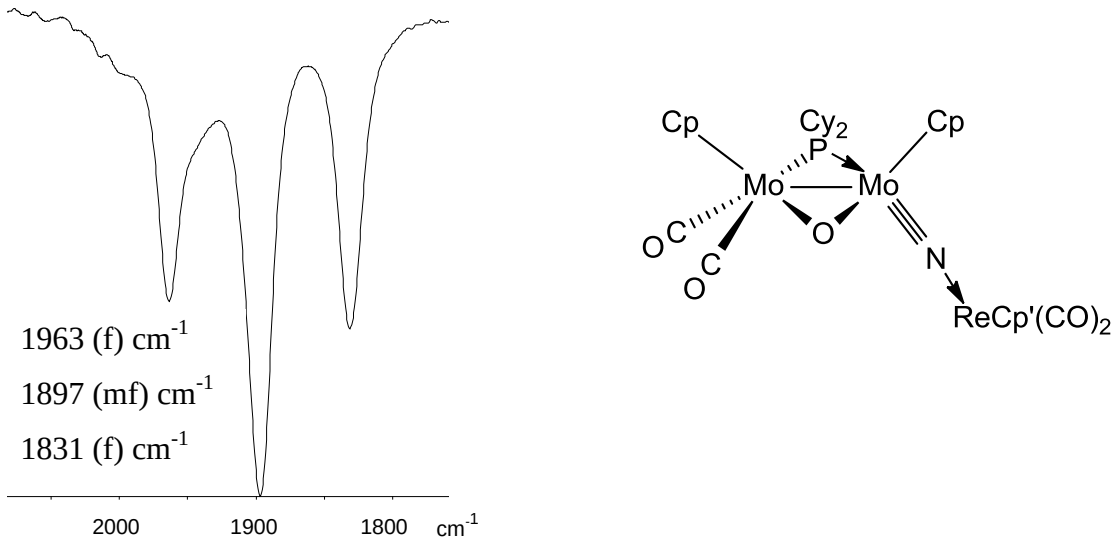


Figura 6. Espectro IR del compuesto **1** en CH_2Cl_2, y estructura propuesta para el isómero mayoritario del compuesto **1**.

El espectro $^{31}P\{^1H\}$ RMN en CD_2Cl_2 a 233 K del compuesto **1** presenta una señal intensa a 237.1 ppm acompañada de una señal débil a 237.7 ppm presuntamente debida al correspondiente isómero trans. Estos desplazamientos son comparables al medido en el complejo análogo $[Mo_2ReCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$[8] (204.4 ppm) pero unas 30 ppm por encima, como era de esperar debido al cambio de ligando fosfuro puente.

El número de ligandos carbonilo presente en el compuesto **1**, así como la naturaleza del átomo al que se coordinan, queda perfectamente definido tras el análisis de la región de desplazamientos químicos superiores a 200 ppm en sus espectros de ^{13}C. En efecto, el espectro $^{13}C\{^1H\}$ RMN a 233 K en CD_2Cl_2 muestra 4 señales en esa región, un doblete a 241.3 ppm ($^2J_{CP}$ = 27 Hz), y tres singletes a 236.5 ppm, 206.9 ppm y 205.9 ppm. Las dos señales con desplazamientos más altos son debidas a grupos carbonilo coordinados al molibdeno. Los diferentes acoplamientos P–C en estas dos señales (27 y 0) son un indicador indirecto de que ambos carbonilos deben estar enlazados al mismo metal, puesto que esto daría lugar a diferentes ángulos C–Mo–P en estos dos ligandos, un factor estructural crítico que rige la magnitud de los

acoplamientos P–C a través de dos enlaces.[46] Las dos señales que salen a desplazamientos más bajos son debidas al fragmento ReCp'$(CO)_2$, y su inequivalencia es esperable dada la ausencia de elementos de simetría que pasen por el átomo de renio.

2.1.1.3. Caracterización estructural del compuesto 2.

El espectro IR del compuesto **2** en CH_2Cl_2 consta de tres bandas en la zona de tensión C–O, a 1941 (d), 1896 (mf) y 1832 (f) cm^{-1}, (figura 7) que de nuevo resultan bastante parecidas en intensidad y unos cm^{-1} por debajo del complejo análogo con puente difenilfosfuro [$Mo_2ReCp_2Cp`(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PPh_2)(CO)_3$],[8] como era de esperar.

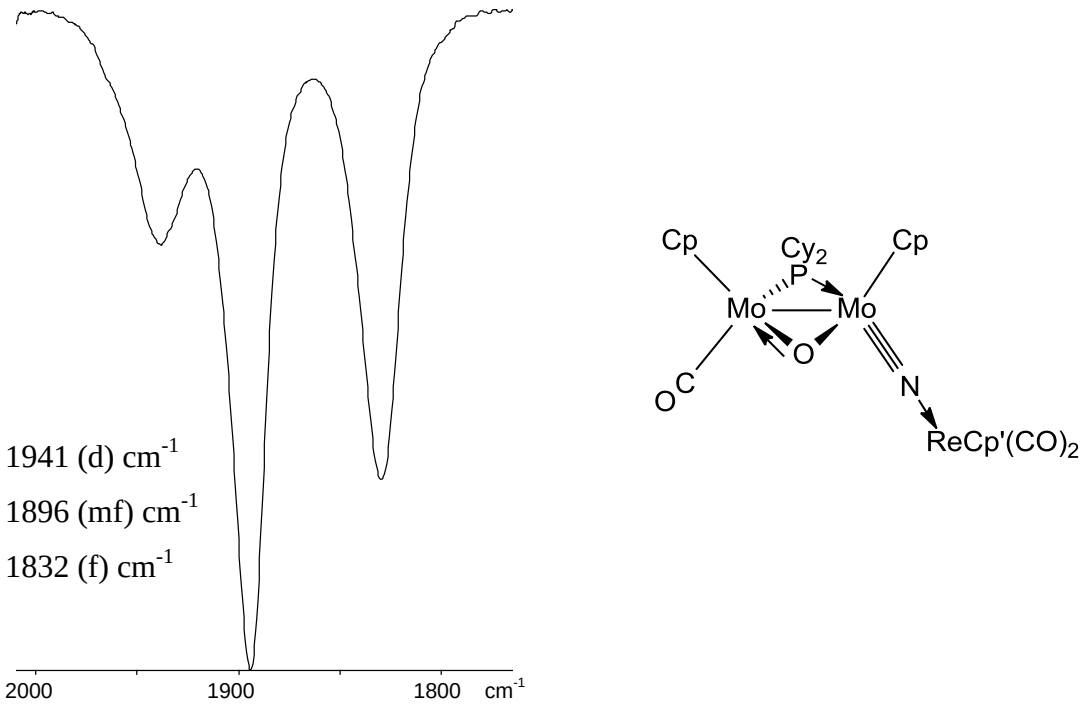


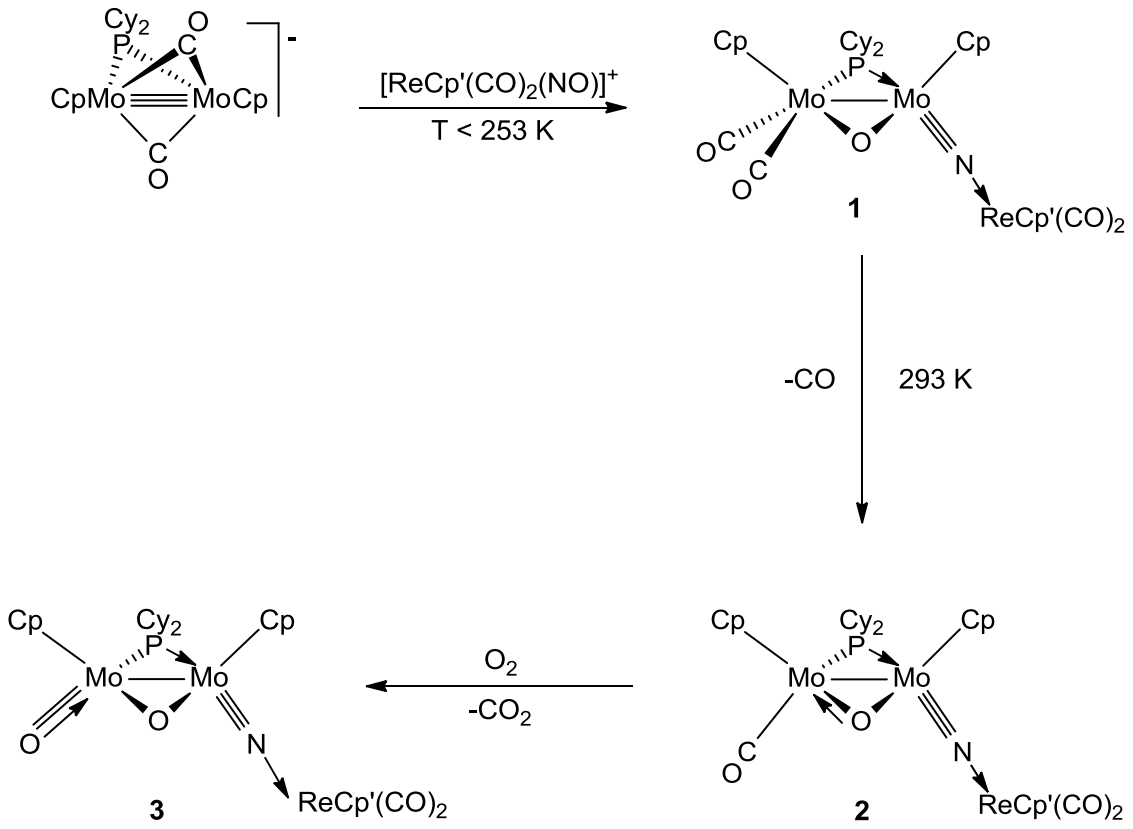
Figura 7. Espectro IR del compuesto **2** en CH_2Cl_2, y estructura propuesta para el isómero mayoritario del compuesto **2**.

El espectro $^{31}P\{^1H\}$ RMN en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente muestra una señal a 198.3 ppm acompañada de otra de intensidad débil a 199.5 ppm. De nuevo estas señales se asignan respectivamente a los correspondientes isómeros cis (mayoritario) y trans (minoritario) y sus desplazamientos químicos resultan unas 30 ppm superiores al

registrado para el complejo con puente difenilfosfuro trans-[$Mo_2ReCp_2Cp`(\mu$-N)(μ-O)(μ-PPh_2)$(CO)_3$],[8] como era de esperar. Los cálculos DFT realizados para este último complejo sugieren una importante contribución π (O→Mo) para el ligando oxo puente, lo que supone un aporte formal de cuatro electrones al centro metálico que, en consecuencia, debe poseer un enlace Mo−Mo de orden 1. Es de suponer que esta situación se mantiene en el compuesto **2**, dadas las similitudes espectroscópicas entre ambas especies.

2.1.1.4. Mecanismo de reacción

En el siguiente esquema se ilustran los pasos que se proponen para la reacción del anión [$Mo_2Cp_2(\mu$-$PCy_2)(\mu$-$CO)_2]^-$ con [$ReCp'(CO)_2(NO)$][BF_4] hasta llegar al complejo [$Mo_2ReCp_2Cp'(\mu$-N)(μ-O)(μ-PCy_2)(O)$(CO)_2$], y reproduce las etapas propuestas para la reacción del anión análogo con puente PPh_2.[8] Al parecer, la reacción transcurre de un modo análogo, salvo por la estereoquímica. En efecto, en estas últimas reacciones sólo se detectó la formación de un isómero en cada etapa, presuntamente el trans, mientras que los isómeros mayoritarios en los compuestos **1**, **2** y **3** parecen ser los correspondientes isómeros cis. Las clave de esta diferencia radicaría en el primer paso, esto es, la formación del tetracarbonilo **1**, que conduciría mayoritariamente al isómero cis, manteniéndose a partir de ahí la estereoquímica en la secuencia **1→2→3**. Como se ha puesto de manifiesto con anterioridad, la formación de los nitruros del tipo **1** es en sí mismo un proceso complejo que implica posiblemente tres o cuatro etapas elementales,[8] y en cualquiera de ellas podría residir la causa de la estereoselectividad observada, aunque con los datos disponibles sería por el momento excesivamente aventurado adelantar una hipótesis al respecto.



Esquema 21

2.1.2. Reacción con [MnCp'(CO)$_2$(NO)][BF$_4$].

El anión [Mo$_2$Cp$_2$(μ-PCy$_2$)(μ-CO)$_2$]$^-$ reacciona con [MnCp'(CO)$_2$(NO)][BF$_4$] en CH$_2$Cl$_2$ a -20 ºC. Tras agitar la mezcla de reacción a esa temperatura durante 70 minutos y a temperatura ambiente durante 1 hora más, se obtiene una mezcla de varios compuestos. Tras el estudio espectroscópico de las mezclas de reacción y la separación cromatográfica de algunos de ellos, se pudo constatar la presencia del dímero [Mn$_2$Cp'$_2$(μ-CO)(μ-NO)(CO)(NO)],[47] identificado a través de sus características bandas IR de tensión C–O y N–O. Otra especie que se observa en esta reacción es el complejo [Mo$_2$Cp$_2$(μ-PCy$_2$)(CO)$_3$(NO)],[48] identificado mediante espectroscopia IR y ^{31}P RMN. También se pudo constatar la formación de cantidades pequeñas del presunto complejo trinuclear [Mo$_2$MnCp$_2$Cp'(μ-N)(μ-O)(μ-PCy$_2$)(O)(CO)$_2$] análogo al compuesto **3**. En

efecto, tal especie exhibe en su espectro IR dos bandas de tensión C–O a 1920 (mf) y a 1858 (f) cm^{-1} y su espectro $^{31}P\{^{1}H\}$ RMN en C_6D_6 a temperatura ambiente muestra una señal a 197.7 ppm. Estos datos resultan comparables a los de [$Mo_2MnCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PPh_2)(O)(CO)_2$][8] una vez tenidos en cuenta los efectos de la sustitución PPh_2/PCy_2.

La reacción anterior también se llevó a cabo en THF con las mismas condiciones que en la reacción en CH_2Cl_2. El resultado es la formación de mayores cantidades de [$Mn_2Cp'_2(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}NO)(CO)(NO)$],[47] más o menos la misma cantidad de [$Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_3(NO)$][48] y menor cantidad del complejo trinuclear [$Mo_2MnCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PPh_2)(O)(CO)_2$]. De nuevo, también se constata la formación de otros compuestos no identificados.

2.2. REACCIONES DEL ANIÓN $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$.

Una vez establecido que la naturaleza exacta del ligando fosfuro no ejerce una influencia determinante en la activación del enlace N–O, se examinó la influencia del metal en esta activación, reemplazando el molibdeno por wolframio. Para ello, se investigaron las reacciones de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con los cationes de Mn y Re de tipo $[MCp'(CO)_2(NO)]^+$.

2.2.1. Reacción con $[ReCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$.

El anión $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ reacciona con $[ReCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ en CH_2Cl_2 a –20º C. Tras agitar la mezcla de reacción a esa temperatura durante 50 minutos se obtiene una mezcla de especies de la que se aísla como producto mayoritario el compuesto $[W_2Cp_2Cp'(\mu_3\text{-}\kappa^1{}_P{:}\kappa^1{}_N{:}\kappa^1{}_N\text{-}NPCy_2)(O)(CO)_4]$ (**4**), que en disolución se presenta como una mezcla de isómeros en equilibrio, como se discute más adelante. Además del compuesto **4**, en la mezcla de reacción se detectan otras especies conocidas, tales como $[W_2Cp_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$[45] y $[W_2Cp_2(\mu\text{-}I)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_2]$,[49] identificada espectroscópicamente. Además, la mezcla de reacción contiene otras especies sin identificar: una de ellas exhibe una resonancia de $^{31}P\{^1H\}$ RMN en C_6D_6 a temperatura ambiente de 163.1 ppm ($^1J_{PW}$ de 343 y 213 Hz), lo que es indicativo de una estructura con dos wolframios no equivalentes. Por último, aparece una señal a 34.5 ppm con un acoplamiento P–W $^1J_{PW}$ = 280 Hz, indicativo de que se trata de una especie con wolframios equivalentes, dada la intensidad relativa de los satélites de wolframio. Desafortunadamente, estos productos minoritarios no han podido ser aislados como sólidos puros y, en consecuencia, no se han podido identificar hasta el momento.

Como se puede deducir, la reacción anterior es bastante poco selectiva. En un intento de mejorar la selectividad se ensayaron otras condiciones experimentales, pero los resultados no fueron mejores. Así, la reacción del anión $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con $[ReCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente produce mayores cantidades de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}I)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_2]$,[49] algo más de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$,[45] menor cantidad del producto con resonancia de ^{31}P a 163.1 ppm, y otros productos no observados con anterioridad que tampoco pudieron ser identificados.

Aunque el compuesto **4** es una especie tetracarbonílica como el complejo **1**, no experimenta descarbonilación espontánea a temperatura ambiente. Ello no es en sí mismo sorprendente, pues es bien conocida la mayor resistencia a la descarbonilación de los complejos de wolframio, en comparación con sus análogos de molibdeno, lo que se debe a la mayor fortaleza de los enlaces W–CO. A pesar de ello, sí puede inducirse la salida de CO del complejo **4** mediante activación térmica, si bien se producen procesos adicionales. En efecto, el calentamiento del compuesto **4** a reflujo de tolueno durante 45 minutos conduce como producto mayoritario al compuesto pentanuclear $[W_4ReCp_4Cp'(\mu\text{-}PCy_2)_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}N)_2(CO)_3]$ (**5**), muy inestable al aire, y al mononuclear $[ReCp'(CO)_3]$,[50] identificado a través de sus características bandas de tensión C–O. Además de estos productos, tanto los espectros de ^{31}P de la mezcla de reacción como el posterior tratamiento cromatográfico de la misma, revelan la formación de otros productos minoritarios que no han podido ser identificados. En un intento de mejorar la selectividad de esta reacción, también se llevo a cabo la descarbonilación de **4** a temperaturas inferiores (70 ºC y 90 ºC), pero los resultados fueron análogos, aunque los tiempos de reacción fueron, lógicamente, superiores.

2.2.1.1. Caracterización estructural del compuesto 4.

La estructura molecular del isómero mayoritario (**A**) del compuesto **4** en estado sólido fue determinada mediante difracción de rayos X en monocristal y se recoge en la figura 8, con las principales distancias y ángulos en la tabla 2.

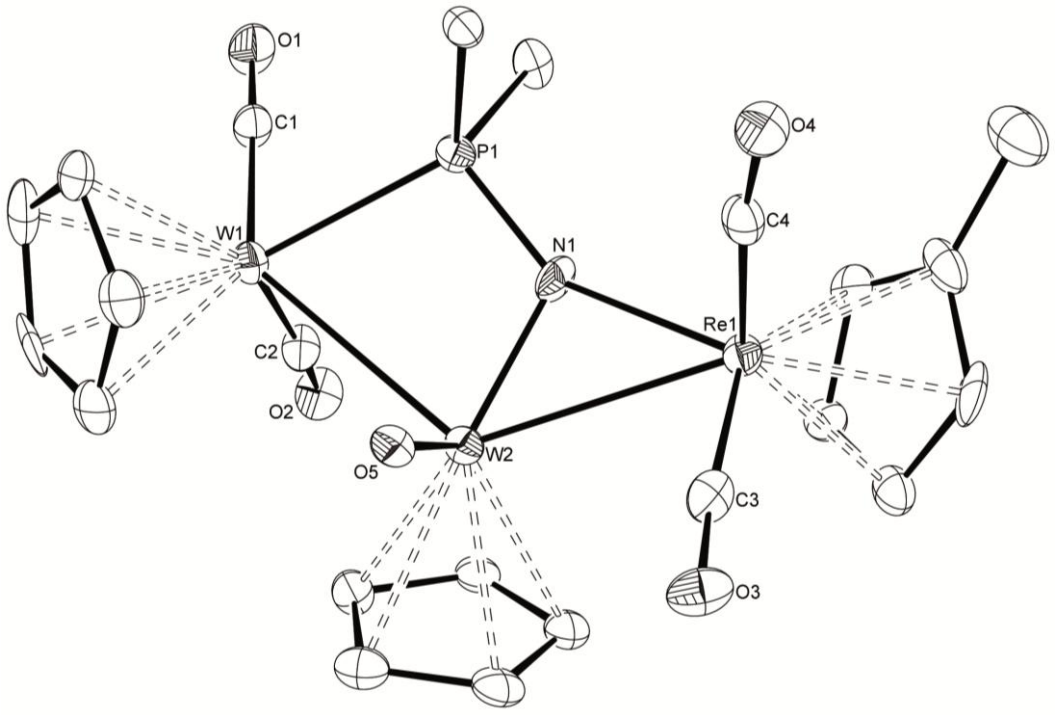


Figura 8. Diagrama ORTEP del isómero **A** del compuesto **4**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C^1) y los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 2. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **4A**.

Distancias (Å)		Ángulos (º)	
W(1)-C(1)	1.944 (10)	P(1)-N(1)-Re(1)	148.1 (6)
W(1)-C(2)	1.931 (13)	P(1)-W(1)-W(2)	64.52 (2)
W(1)-W(2)	3.0564 (7)	N(1)-W(2)-W(1)	76.4 (2)
W(1)-P(1)	2.424 (3)	N(1)-P(1)-W(1)	102.5 (4)
P(1)-N(1)	1.633 (8)	W(1)-W(2)-O(5)	91.8 (2)
W(2)-O(5)	1.711 (7)	W(2)-Re(1)-N(1)	41.2 (3)
W(2)-Re(1)	2.9021 (6)	W(2)-N(1)-Re(1)	91.5 (3)
W(2)-N(1)	1.911 (10)	P(1)-N(1)-W(2)	113.9 (5)
Re(1)-N(1)	2.134 (8)	P(1)-N(1)-Re(1)	148.1 (6)
Re(1)-C(3)	1.898 (12)	Re(1)-W(2)-W(1)	123.48 (2)
Re(1)-C(4)	1.874 (12)		

La molécula está compuesta por dos fragmentos ciclopentadienilwolframio con una conformación transoide, dos carbonilos terminales en un átomo de wolframio, un oxo terminal sobre el otro, que a su vez se une a un fragmento [ReCp'$(CO)_2$] y un ligando μ_3-κ^1_P:κ^1_N:κ^1_N-$NPCy_2$ que conecta los tres átomos metálicos. La distancia intermetálica W(1)–W(2) de 3.0564(7) Å es consistente ahora con la formulación de un enlace sencillo, y resulta similar a los valores encontrados para otros compuestos con enlace sencillo como [$Fe_2W_2Cp_2$(μ-H)(μ-PCy_2)(μ-CO)$(CO)_8$][49] con una distancia W(1)–W(2) de 3.058(5) Å, o [$OsW_2Cp_2(CO)_7$(μ-$C_2(C_6H_4Me)_2$)][51] con una distancia W(1)–W(2) de 3.016(1). La distancia intermetálica W(2)–Re(1) de 2.9021(6) Å, es también similar a la de otros compuestos con enlace sencillo W–Re como [Re_2WCp*(μ-H)$(CO)_7$(CHCH(C_6H_8))][52] con una distancia W–Re de 2.9085(6) Å o [ReWCp*(μ-I)(CCPh)$(CO)_5$][53] con una distancia W–Re de 2.906(1) Å. La distancia Re(1)–N(1) de 2.134(8) Å, resulta comparable a la medida en otros compuestos que tienen un enlace sencillo Re–N como [$MoReCp_2$(μ-$NNC_6H_4CH_3$)$(CO)_4$][40] con una distancia Re–N de 2.151(4) Å, mientras que la distancia W(2)–O(5) de 1.711(7) Å es lo suficientemente corta como para asignar al ligando oxo un aporte formal de cuatro electrones al centro metálico, y un orden de enlace W–O próximo a tres, y resulta comparable a la medida en compuestos a las que se asigna tal configuración, como [W_2Cp_2{CH_2(*p*-tol)}(O)(μ-PCy_2)$(CO)_2$],[49] con una distancia W–O de 1.723(7) Å.

El nitrógeno exhibe una disposición poco piramidal, puesto que la suma de los ángulos W–N–P, W–N–Re y Re–N–P es de aproximadamente 354º, valor que debe compararse con el de unos 327º para una disposición piramidal y 360 para una disposición plana. A la luz de estos datos debe concluirse que el entorno del nitrógeno se puede describir como aproximadamente plano, lo que indica que su par de electrones libre puede deslocalizarse con facilidad entre los átomos de Re, W y P. En el caso del renio ya se ha visto que la distancia N–Re corresponde a un enlace sencillo y que no debe esperarse ninguna contribución π a este enlace. En el caso del wolframio, la distancia W(2)–N(1) de 1.911(10) Å, es comparable a las medidas para uniones W-amida, un enlace con cierta participación π, como es el caso del complejo [W(^{t}Bu_3SiNH)(^{t}Bu_3SiN)Cl(η^2-PhCCPh)],[54] con una distancia W–N de 1.906(4) Å. Por su parte, la distancia P(1)–N(1) de 1.633(8), resulta de magnitud intermedia entre una

distancia de enlace doble P=N, como ocurre para el compuesto [Fe_2Cp_2(μ-$CyPN_2CH_2$)(μ-CO)$(CO)_2$][55] (1.612(1) Å), y una distancia de enlace sencillo P–N, como ocurre para el compuesto [Fe_2Cp_2{μ-CyPN($SiMe_3$)NCH}(μ-CO)(CO)][55] (1.711(4) Å). Todas las anteriores observaciones sugieren que la estructura electrónica de este compuesto no puede describirse mediante una forma canónica única, y puede considerarse un hibrido entre las tres formas recogidas en la figura 9, lo que conduce a ordenes de enlace de carácter intermedio para las uniones N–W, N–P e incluso W–O, de acuerdo con las distancias interatómicas medidas para este compuesto.

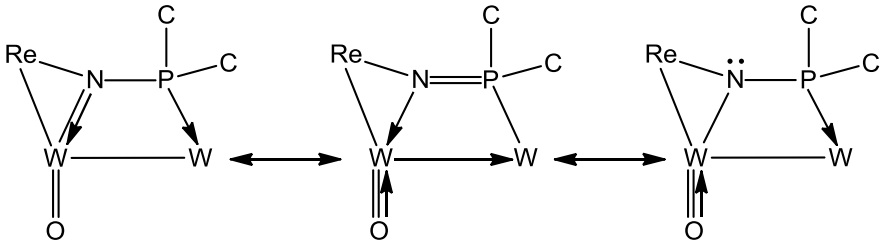


Figura 9

En esta estructura, por último, es interesante señalar que la distancia W–P de 2.424(3) Å, posee un valor habitual para ligandos fosfuro unidos a wolframio, resultando casi idéntica a una de las distancias W–P en el complejo cis-[W_2Cp_2{μ-κ:η^2-C(*p*-tol)CH_2}(μ-PCy_2)$(CO)_2$][49] (W–P 2.424(3) Å), y también es comparable a las distancias W–P en complejos con ligandos fosfina (por ejemplo, 2.463(1) Å para [$W(CO)_3(PCy_3)$(κ^1,η^2-PCy_3)]).[56] Todo ello, por tanto, resulta compatible con la formulación de un enlace sencillo dador para esta unión.

El espectro IR del compuesto **4A** en CH_2Cl_2 consta de cuatro bandas de tensión C–O, de intensidad media y alta como se puede ver en la figura 10, lo que resulta compatible con la estructura encontrada en el cristal. Sin embargo, las disoluciones de **4A** se transforman progresivamente, hasta alcanzar un equilibrio con un segundo isómero (**B**). En efecto, tras 24 horas a temperatura ambiente las disoluciones en CH_2Cl_2 muestran una banda adicional a 1818 cm^{-1}, mientras que desaparece prácticamente el hombro a 1881 cm^{-1} (figura 11).

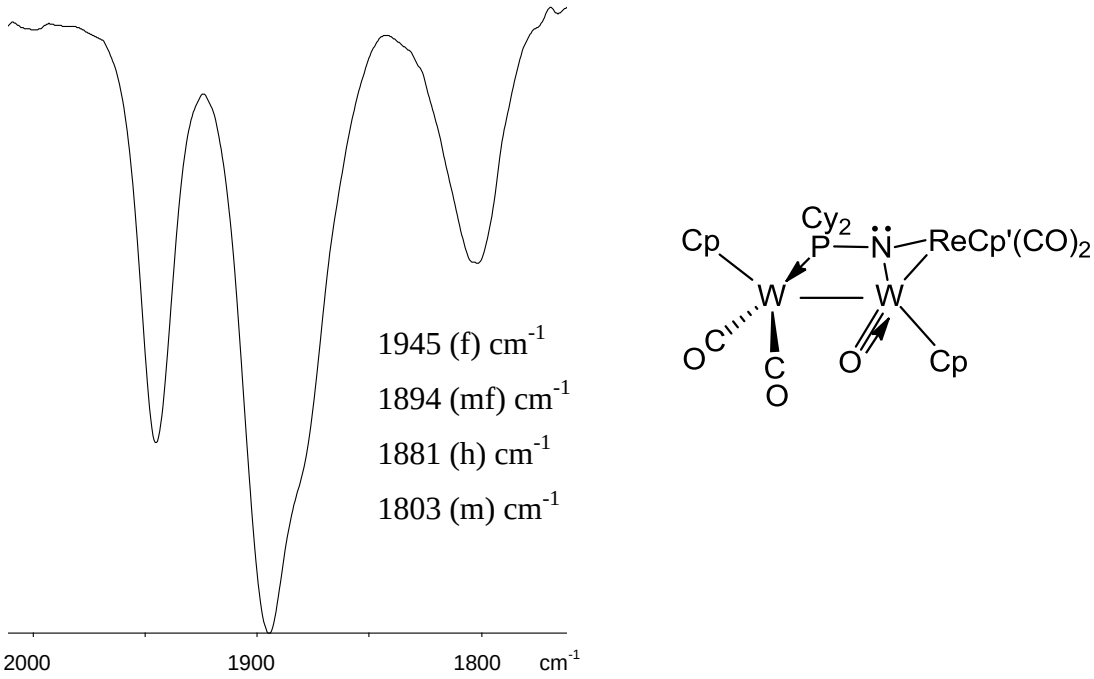


Figura 10. Espectro de IR del compuesto **4A** en CH_2Cl_2 y estructura del compuesto **4A**.

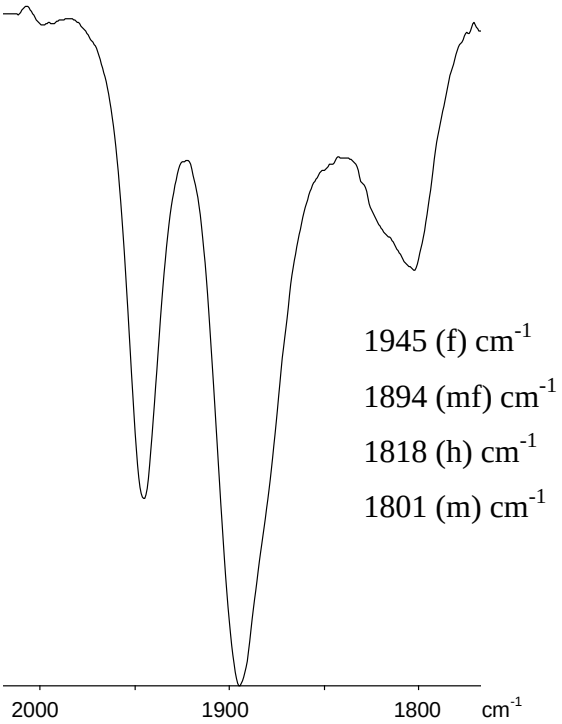


Figura 11. Espectro de IR del compuesto **4A** en CH_2Cl_2 tras 24 horas a temperatura ambiente.

El espectro $^{31}P\ \{^{1}H\}$ RMN en C_6D_6 a temperatura ambiente muestra una señal ancha a 52.7 ppm, y lo mismo ocurre en las disoluciones en CD_2Cl_2 (Figura 12a). Si se reduce la temperatura de estas últimas se observa cómo las señales se hacen más finas, y el espectro $^{31}P\{^{1}H\}$ RMN a 213 K muestra una resonancia fina a 51.9 ppm con dos constantes de acoplamiento P–W muy diferentes, 277 Hz y 57 Hz. Esto es razonable, puesto que una de ellas corresponde a una unión directa P–W y la otra a conexiones a través de dos enlaces (P–N–W y P–W–W). Debe señalarse que, aunque este espectro es claramente consistente con la estructura del isómero mayoritario, a las temperaturas a las que las resonancias están lo suficientemente resueltas la proporción del isómero minoritario parece muy baja y su resonancia no puede ser distinguible con claridad.

El espectro ^{1}H RMN en C_6D_6 a temperatura ambiente sí permite identificar señales de los isómeros **A** y **B** y establecer su proporción de equilibrio a partir de las integrales de las resonancias de los grupos ciclopentadienilo, que resultan ser de 6 a 1.

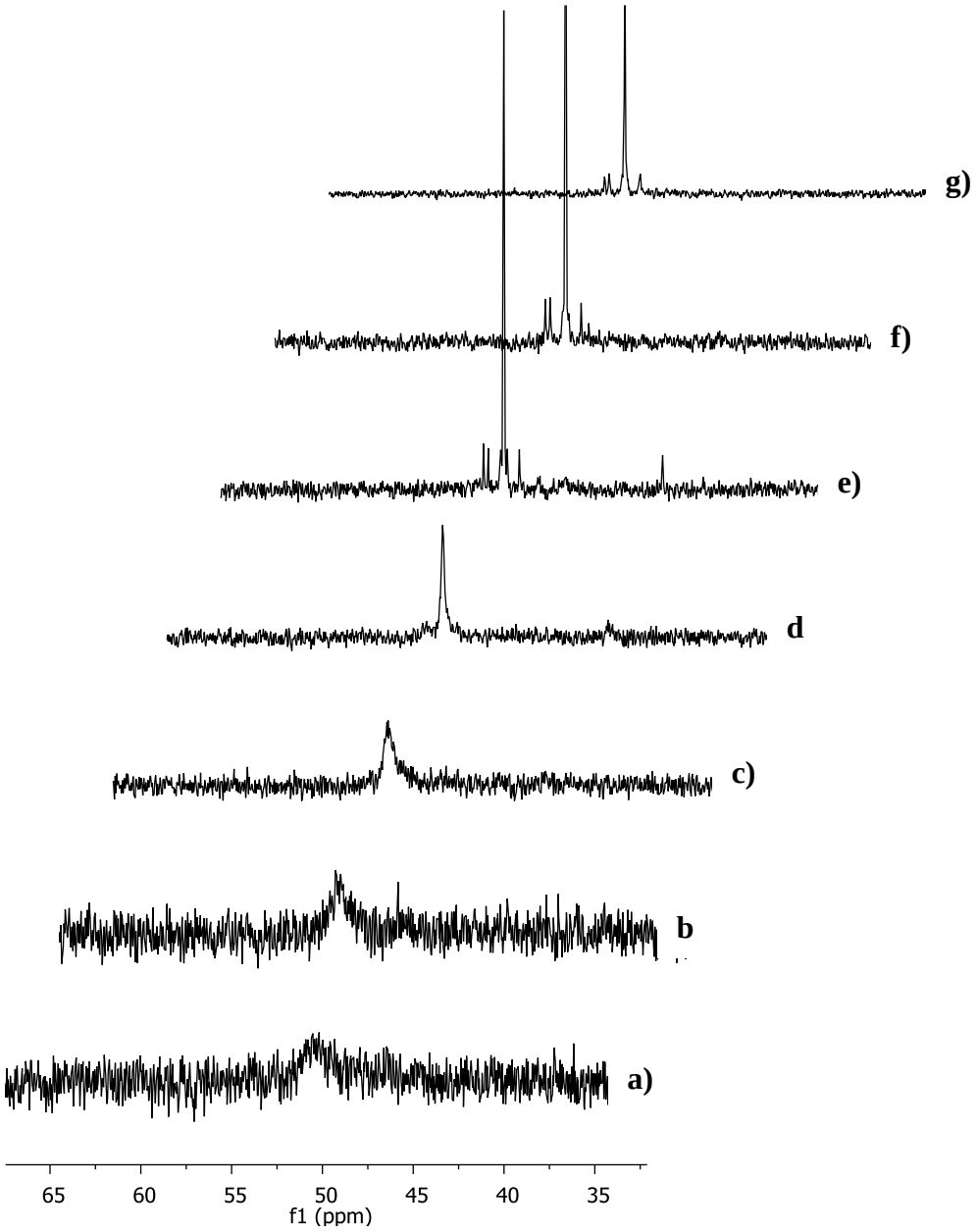


Figura 12. Espectro $^{31}P\{^{1}H\}$ RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **4A**: **a)** a 298 K, **b)** a 273 K, **c)** a 253 K, **d)** a 233 K, **e)** a 213 K, **f)** a 193 K, **g)** a 178 K.

2.2.1.2. Caracterización estructural del isómero B del compuesto 4.

Aunque en disolución se alcanza una proporción de equilibrio 6:1 entre los isómeros **A** y **B**, la cromatografía de la mezcla a baja temperatura permite separarlos de modo casi completo, por lo que hemos podido obtener un espectro de IR de los dos isómeros por separado. En efecto, el espectro IR del isómero **B** (figura 13) no es exactamente igual al del isómero mayoritario (figura 10). Aunque presenta también cuatro bandas, las posiciones son ligeramente diferentes, especialmente la banda de menor frecuencia, que pasa de 1801 en **A** a 1820 cm^{-1} en **B**.

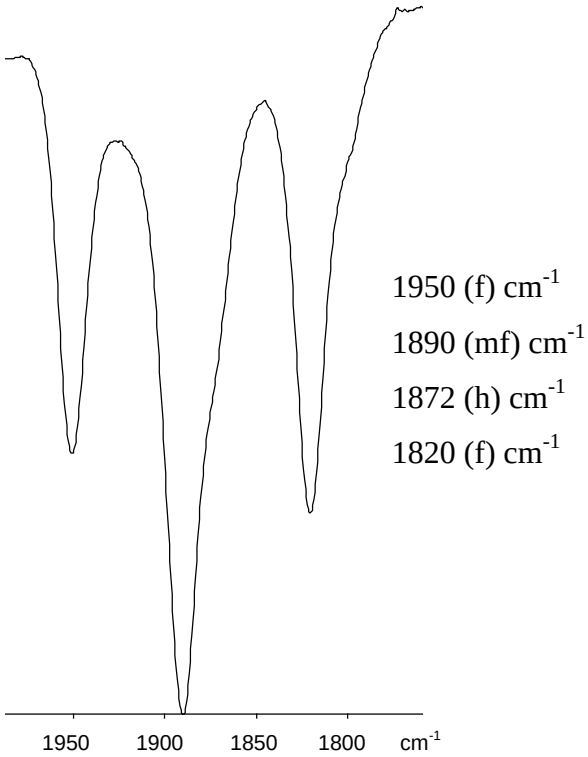


Figura 13. Espectro de IR del compuesto **4B** en CH_2Cl_2.

Como era de esperar, al dejar estas disoluciones a temperatura ambiente el espectro se va alterando, aproximándose al que se observa tras ese tiempo a partir de las disoluciones de **A**. Tras 24 horas la mezcla no se ha equilibrado totalmente, (la figura 14

y 11 no son exactamente iguales), puesto que al ser las proporciones de equilibrio **A**/**B** = 6, se alcanza antes el equilibrio desde **A** que desde **B**.

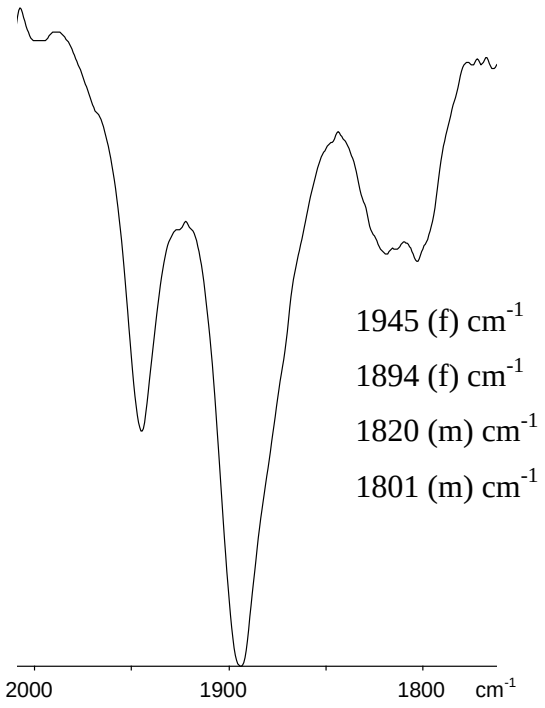


Figura 14. Espectro de IR del compuesto **4B** en CH_2Cl_2 tras 24 horas a temperatura ambiente.

En cuanto al espectro ^{1}H RMN en C_6D_6 a temperatura ambiente de este isómero, sólo se ha podido identificar las señales de los Cp, debido a la baja proporción en el equilibrio, estando pendiente el registro de los correspondientes espectros a baja temperatura.

2.2.1.3. Caracterización estructural del compuesto 5.

El espectro de IR en CH_2Cl_2 del compuesto **5** muestra dos bandas de tensión del enlace C–O, a 1882 (f), a 1814 (mf) cm^{-1} como se puede observar en la figura 15. La desaparición de bandas en la región de 1950 cm^{-1} indica la perdida de CO en los

fragmentos $W(CO)_2$, y resulta coherente con la presencia de unidades de tipo $Re(CO)_2$ y W(CO).

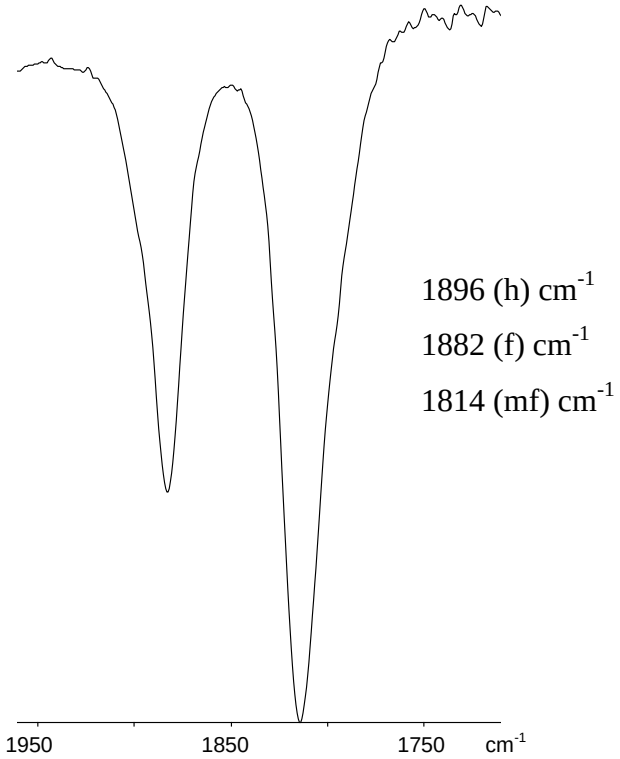


Figura 15. Espectro de IR del compuesto **5** en CH_2Cl_2.

El espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN en tolueno a temperatura ambiente muestra dos resonancias de igual intensidad debidas a ligandos fosfuros, una 129.6 ppm y otra 112.9 ppm. Ambas señales presentan dos acoplamientos P–W elevados y diferentes, (411 y 379; 393 y 366 Hz respectivamente). Ello indica que en ambos casos los entornos químicos de los átomos de wolframio que conectan estos ligandos fosfuro son no equivalentes y poseen un bajo índice de coordinación. De acuerdo con lo anterior, el espectro ^1H RMN en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente del compuesto muestra 4 señales de ciclopentadienilo y también los cuatro ^1H no equivalentes de un sólo anillo metilciclopentadienilo. Esto confirma que la formación del compuesto **5** se ha producido con la participación de dos moléculas de **4** y pérdida de una unidad "ReCp'$(CO)_x$", lo que resulta coherente con la observación de cantidades elevadas de [ReCp'$(CO)_3$][50] en la mezcla de reacción.

Con todos estos datos la estructura que se propone para este compuesto es la que se recoge en la figura 16. Aunque en la figura hemos formulado enlaces dobles W=W, como parece sugerir el relativamente bajo desplazamiento químico de los ligandos fosfuro, a su vez presupone un aporte de sólo dos electrones para los oxígenos puente, extremos que deberían ser verificados a través de un estudio cristalográfico. Desafortunadamente, los intentos de obtener cristales de este complejo apropiados para un estudio difractométrico han resultado infructuosos hasta la fecha. Además, este compuesto es tremendamente sensible al aire, transformándose rápidamente en un sólido amarillo poco soluble, lo que dificulta aún más la cristalización. Aunque los detalles exactos de la estructura de **5** no son conocidos, su formación puede entenderse considerando la estructura de los compuestos de molibdeno **1** a **3**. La descarbonilación de **4** podría inducir la ruptura del enlace P–N para generar un producto análogo a **2** (**M** en esquema 22) el cual, dadas las elevadas temperaturas a las que ocurre la reacción, podría descarbonilarse o perder un fragmento ReCp'$(CO)_2$, lo que generaría fragmentos coordinativamente insaturados (**P** y **Q** en esquema 22) cuyo acoplamiento conduce directamente al compuesto **5** (esquema 22).

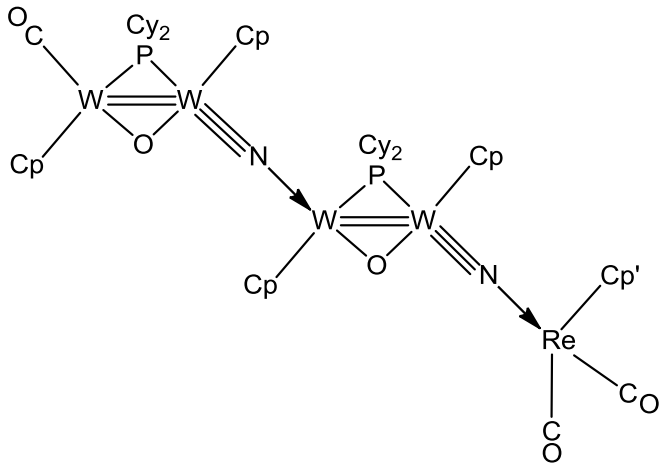
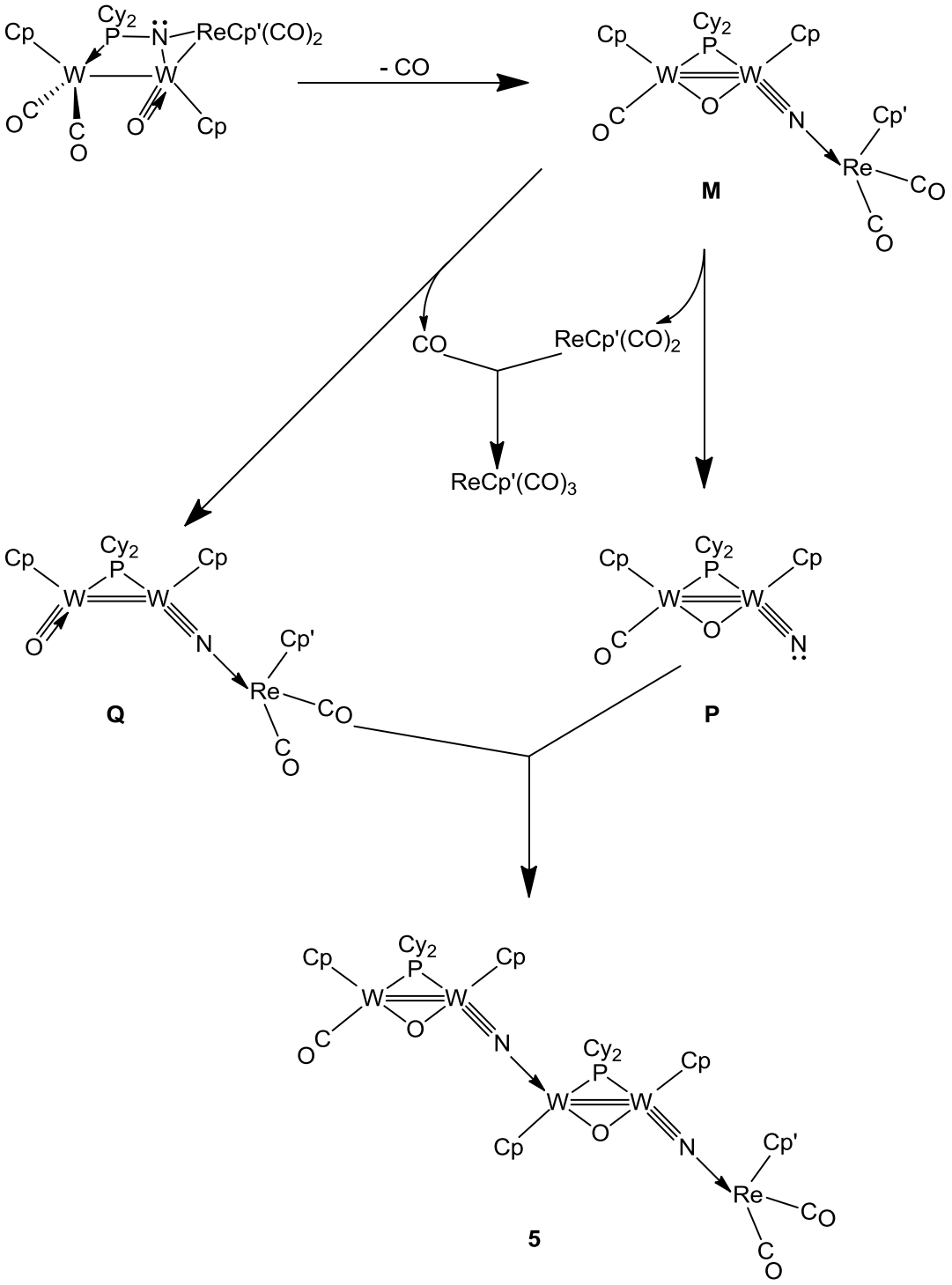


Figura 16. Estructura propuesta para el compuesto **5**.


Cp
Cy2
P
N
ReCp'(CO)2
W
W
OC
C
O
O
Cp
- CO
Cp
Cy2
P
Cp
W
W
O
OC
N
Cp'
Re
CO
C
O
M
CO
ReCp'(CO)2
ReCp'(CO)3
Cp
Cy2
P
Cp
W
W
O
N
Cp'
Re
CO
C
O
Q
Cp
Cy2
P
Cp
W
W
O
OC
N
P
Cp
Cy2
P
Cp
W
W
O
OC
N
Cy2
P
Cp
W
W
O
Cp
N
Cp'
Re
CO
C
O
5

Esquema 22

2.2.2. Reacción con $[MnCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$.

El anión $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ reacciona con $[MnCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ en THF a temperatura ambiente para dar como productos mayoritarios dos compuestos ya descritos anteriormente y que se identifican espectroscópicamente: $[Mn_2Cp'_2(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}NO)(CO)(NO)]$,[47] que es el resultado de transferencia electrónica entre el anión y el catión, y $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_3(NO)]$,[49] que resulta de la transferencia del nitrosilo del catión $[MnCp'(CO)_2(NO)]^+$ al anión de wolframio. También se detecta espectroscópicamente la presencia de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}I)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_2]$[49] y pequeñas cantidades de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$.[45] En el espectro $^{31}P\{^1H\}$ RMN de la mezcla de reacción en CD_2Cl_2 se observa una señal a 31.7 ppm con satélites debidos al acoplamiento con dos wolframios equivalentes ($^1J_{PW}$ = 280 Hz). Este producto podría ser el mismo que el detectado en la reacción con $[ReCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ a 34.5 ppm en C_6D_6, $^1J_{PW}$ = 280 Hz, del cual se hablará en la siguiente sección. También se detecta la presencia de pequeñas cantidades de otras sustancias no identificadas. Cuando esta reacción se lleva a cabo en THF a –20 ºC aumenta algo la selectividad, pero siguen obteniéndose como productos mayoritarios binucleares $[Mn_2Cp'_2(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}NO)(CO)(NO)]$[47] y $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_3(NO)]$.[49] También se llevó a cabo esta reacción en CH_2Cl_2 a –20 ºC, observándose de nuevo los compuestos binucleares $[Mn_2Cp'_2(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}NO)(CO)(NO)]$[47] y $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_3(NO)]$,[49] ahora prácticamente como únicas especies presentes en la mezcla de reacción.

2.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS NITROSILO INSATURADOS.

Como se ha comentado en la reacción anterior, en las reacciones de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con $[MnCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ y con $[ReCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ se observa la formación de un producto cuyos datos de ^{31}P RMN (δ_p 31.7 ppm en CD_2Cl_2, 34.5 ppm en C_6D_6, $^1J_{PW}$ = 280 Hz con dos núcleos equivalentes) sugieren que podría responder a la formulación $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}NO)(CO)_2]$ (figura 17).

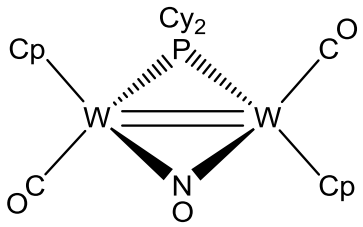


Figura 17

En efecto, tal molécula sería un complejo insaturado de 32 electrones y es conocido que este tipo de especies posee desplazamientos químicos de ^{31}P bajos (por ejemplo δ_p 43.3 ppm en $[W_2Cp_2\{\mu\text{-}CNH(2,6\text{-}C_6H_3Me_2)\}(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_2]$).[49] Este compuesto y su análogo de molibdeno se han intentado obtener previamente por nuestro grupo de investigación sin éxito.[48,49] Dado el interés de estas especies, derivado de su previsiblemente alta reactividad asociada con el enlace doble intermetálico presente en las mismas, hemos llevado a cabo algunos intentos adicionales de síntesis a partir del anión $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$.

Una de las vías ensayadas ha sido la reacción del anión $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con la sal de nitrosonio $NOBF_4$. Este tipo de reacción constituye una de las vías

más eficientes para la síntesis de nitrosilos. El NO^+ es formalmente un ligando dador de dos electrones, pudiendo adicionarse a especies coordinativamente insaturadas o desplazar otros ligandos lábiles de dos electrones. En las ecuaciones 18 a 21[57-59] se recogen algunos ejemplos de ambas situaciones. Por otro lado el NO^+ posee un elevado poder oxidante, habiéndose utilizado como tal en diversas ocasiones, sin que tenga lugar la formación de nitrosilocomplejos.[60]

$[RhCp(CO)_2] + NOPF_6 \rightarrow [Rh_2Cp_2\ (CO)_2(\mu\text{-}NO)]^+$ (Ec. 18).

$[RhCp^*(CO)_2] + NOPF_6 \rightarrow [Rh_2Cp^*_2(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}NO)]^+$ (Ec. 19).

$[ReCp(CO)_3] + NOBF_4 \rightarrow [ReCp(CO)_2(NO)]^+$ (Ec. 20).

$[MnCp(CO)_3] + NOPF_6 \rightarrow [MnCp(CO)_2(NO)]^+$ (Ec. 21).

También hemos estudiado la reacción del anión $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con un nitrosocompuesto orgánico, como es el Diazald (N-metil-N-nitroso-p-toluensulfonamida) que es el de uso más extendido, lo que sin duda se debe a su elevada reactividad en condiciones suaves, en combinación con su bajo poder oxidante (ec. 22-23).[61,62]

$[MCp(CO)_3]^- + \text{Diazal} \rightarrow [MCp(CO)_2(NO)]$ (Ec. 22).

(M = Mo, W).

$[M(CO)_3(\text{trimpsi})]^- + \text{Diazal} \rightarrow [M(CO)_2(NO)(\text{trimpsi})]$ (Ec. 23).

(M = Nb, Ta).

2.3.1. Reacción de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con Diazald.

El anión $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ reacciona con Diazald a 0 ºC en THF. Tras agitar la mezcla de reacción durante 70 minutos a esa temperatura y luego a temperatura ambiente durante 30 minutos se obtiene una mezcla cuyo producto mayoritario es el nitrosilo saturado $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_2(PHCy_2)(NO)]$ (**6**), además de otros productos minoritarios no identificados. El espectro ^{31}P RMN de la mezcla de reacción revela la presencia de pequeñas cantidades del producto perseguido $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}$

NO)(CO)$_2$] (δ_p = 34.6 en THF, J_{PW} = 280 Hz), que no se pudo purificar. No se han encontrado condiciones de reacción que permitan incrementar la cantidad formada de este producto.

El espectro de IR en CH_2Cl_2 del compuesto **6** exhibe dos bandas de tensión de C–O, a 1879 (mf) y 1780 (f), y una de tensión N–O a 1571 (m) cm^{-1}. La gran separación entre las bandas de tensión C–O sugieren que estos ligando se encuentran muy probablemente en distintos centros metálicos y su intensidad relativa indica que definen ángulos OC–M–M–CO algo inferiores a los 90º.

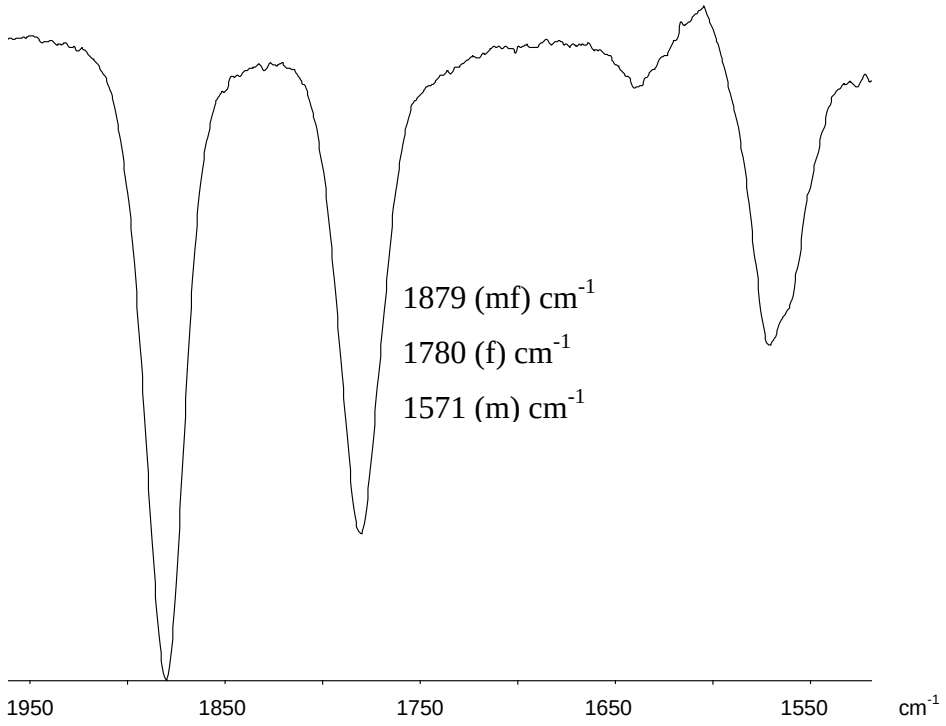


Figura 18. Espectro de IR del compuesto **6** en CH_2Cl_2.

El espectro $^{31}P\{^1H\}$ RMN en C_6D_6 a temperatura ambiente muestra dos dobletes a 163.1 ppm y a –1.4 ppm ($^2J_{PP}$ = 33 Hz). La primera se asigna por su posición al ligando fosfuro, y aunque debería presentar dos grupos de satélites, dada la inequivalencia de los centros metálicos, sólo presenta una ($^1J_{PW}$ = 282 Hz), lo que debe corresponder a una degeneración accidental. La señal más apantallada posee un hidrógeno directamente unido al fósforo, como revela el espectro ^{1}H RMN ($^1J_{PH}$ = 355

Hz), y sólo presenta acoplamiento con un núcleo de wolframio ($^1J_{PW}$ = 303 Hz), de acuerdo con la naturaleza terminal de este ligando. Aunque pueden plantearse distintas disposiciones relativas de los ligandos terminales para el compuesto **6** el hecho es que sólo una de ellas se forma en esta reacción. La estructura propuesta para este único isómero de **6** (figura 19) se deriva de la determinada cristalográficamente para el tricarbonilo $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PPh_2)(CO)_3(NO)]$ sin más que sustituir un carbonilo del fragmento $Mo(CO)_2$ por el ligando PCy_2H, presuntamente en posición trans respecto al puente PCy_2, pues ello debe conducir a menores repulsiones estéricas. Esta conformación, además, presupone una disposición transoide de los ligandos Cp, también más favorecida desde el punto de vista estérico.

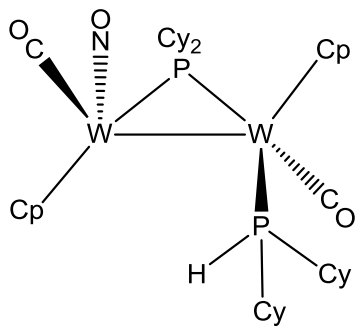


Figura 19. Estructura propuesta para el compuesto **6**.

2.3.2. Reacción de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con $NOBF_4$.

El anión $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ reacciona con $NOBF_4$ en CH_2Cl_2 a 0 ºC. Tras 1.5 horas de agitación a esta temperatura se obtienen dos compuestos mayoritarios. Uno es el hidruro $[W_2Cp_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$ previamente descrito por nuestro grupo de investigación.[45] Su aparición podría deberse a la hidrólisis parcial del $NOBF_4$ durante su manipulación, lo que formaría HBF_4 que protonaría el anión dando el dicarbonilo $[W_2Cp_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_2]$,[49] cuya descomposición lo transformaría en el mencionado complejo tetracarbonilo. El otro compuesto se formula como el dicarbonilo $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-}CO)(CO)(NO)]$, (**7**) y aparece impurificado con pequeñas cantidades del compuesto **6**. El espectro $^{31}P\{^1H\}$ RMN de la mezcla de reacción

muestra la presencia de pequeñas cantidades de otras sustancias que no han sido identificadas, incluyendo posiblemente el dicarbonilo $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}NO)(CO)_2]$ (δ_P 27.7 ppm, J_{PW} = 276 Hz en CH_2Cl_2).

Aunque el compuesto **7** aun no ha podido ser purificado completamente, podemos constatar que su espectro IR en CH_2Cl_2 exhibe 3 bandas de tensión C–O y N–O, a 1849 (mf), a 1575 (mf) y a 1551 (f) cm^{-1}. La banda que se observa a números de onda más altos se puede asignar sin duda a la tensión C–O de un carbonilo terminal. Sin embargo, la frecuencia de las otras dos permitiría asignarlas indistintamente a tensiones N–O de ligandos nitrosilo terminales o a la tensión C–O de ligandos carbonilo en disposición $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ (1660–1710 cm^{-1} en $[Mn_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-}CO)(CO)_4(\mu\text{-}Ph_2PCH_2PPh_2)L_2]$[63] ($L_2$ = $(CO)_2$, $(CO)(P(OMe)_3)$, $(CO)(PPh_3)$) y 1635 cm^{-1} en $[W_2Cp_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-}CO)(CO)_4]$).[64]

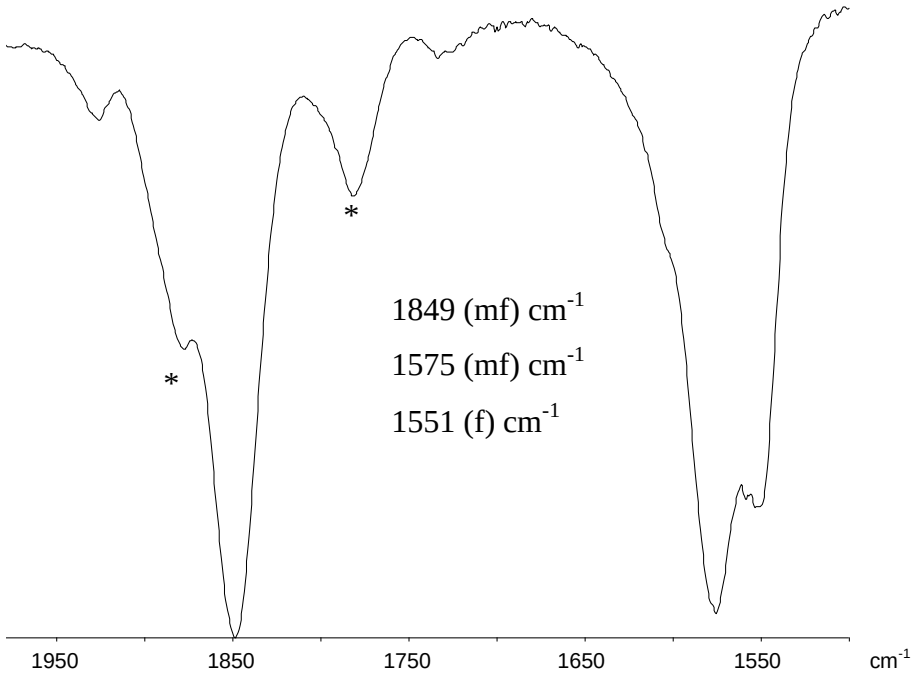


Figura 20. Espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **7** impurificado con el compuesto **6** (*).

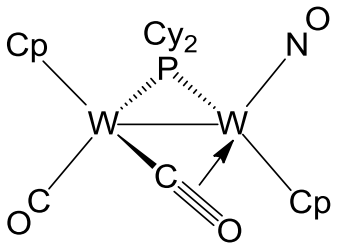


Figura 21. Estructura propuesta para el compuesto **7**.

Nuestra propuesta para **7** es que la molécula contiene precisamente un ligando de cada tipo, esto es, ligandos CO y NO terminales y un ligando puente μ-η^1:η^2-CO (figura 21). Ello implica que la molécula está saturada desde el punto de vista electrónico, lo que no es incompatible con el desplazamiento químico del núcleo de fósforo (160.9 ppm), a la vez que el reducido grupo de ligandos terminales resulta consistente con los relativamente altos acoplamientos P–W observados (329 y 265 Hz). En cualquier caso, resulta claro que aún deben realizarse experimentos adicionales no sólo para lograr una más completa y definitiva caracterización estructural de **7**, sino para mejorar el procedimiento sintético. Del conocimiento previo que se posee del comportamiento químico de especies con puente μ-η^1:η^2-CO se deduce que estas especies son de una elevada reactividad, adicionando con facilidad todo tipo de moléculas dadoras (ec. 24) por lo que se comportan efectivamente como especies coordinativamente insaturadas. Esto podría inducir, en el caso de **7**, reactividad de interés en el ligando nitrosilo, algo que deberá ser estudiado en el futuro.

$M_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CO}) + L \rightarrow M_2(CO)L$ (Ec. 24).

---

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.

3.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en el espectrofotómetro PERKIN ELMER SPECTRUM 100, del departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo. La unidad utilizada para expresar la posición de las bandas de absorción presentes en los mismos es el cm^{-1}.

Los espectros de infrarrojo en disolución se registraron en la zona del espectro comprendida entre 2200 cm^{-1} y 1500 cm^{-1}, donde aparecen las absorciones debidas a la tensión C-O de los ligandos carbonilo. Para ello se utilizaron ventanas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm. Los espectros de compuestos en estado sólido se registraron en la zona comprendida entre 4000 y 1000 cm^{-1}, y fueron efectuados en dispersión de Nujol utilizando como soporte dos monocristales de fluoruro de calcio.

3.1.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros de RMN fueron realizados en los espectrómetros BRUKER AV-400, NAV-400, AV-300 y DPX-300 de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm y la señal del deuterio del disolvente para el mantenimiento y ajuste de la homogeneidad del campo magnético. Los valores del desplazamiento químico (δ) en los espectros de ^{1}H y ^{13}C se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) como referencia interna; los valores positivos indican desplazamientos a frecuencias más altas o a campos más bajos. Las constantes de acoplamiento (J) se

expresan en Hz. Para los registros de ^{31}P se ha tomado como referencia externa la señal del H_3PO_4 acuoso al 85% contenido en un capilar inmerso a su vez en el disolvente pertinente. El criterio de signos es el mismo que el empleado para los espectros de ^{1}H y ^{13}C. Todos los espectros de ^{31}P y ^{13}C se efectuaron con desacoplamiento total de protón, en CD_2Cl_2, en D_2O y en C_6D_6 y a temperatura ambiente salvo que se especifique lo contrario, y se expresan como $^{31}P\{^{1}H\}$ y $^{13}C\{^{1}H\}$ respectivamente.

3.1.3. Análisis Elemental.

Los análisis elementales de C, H y N se determinaron con un analizador FISONS EA-1108 del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico de la Universidad de Vigo. El criterio de concordancia ha sido la admisión de un error relativo máximo de un 1% en el tanto por ciento en carbono, respecto al teórico. En los casos en los que no se aportan datos de análisis elemental, éste no se ha intentado realizar por la baja estabilidad térmica de los productos, por su rápida descomposición al aire o por la imposibilidad de purificación satisfactoria de los mismos.

3.1.4. Difracción de Rayos X.

El análisis difractométrico de los compuestos **3** y **4 A** fue realizado a partir de los datos tomados en los difractómetros de la Unidad de Difracción de Rayos X Monocristal de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo y su resolución estructural fue llevada a cabo por la Dra. Mª de los Ángeles Álvarez Fidalgo, del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.

Todas las reacciones se han llevado a cabo en matraces tipo Schlenk, bajo atmósfera de N_2 (99.995%). Se ha evitado en todo momento el contacto con el aire y la humedad atmosférica, salvo que se especifique lo contrario. Los reactivos sólidos se desoxigenaron a vacio antes de ser empleados. Los disolventes se purificaron previamente, de acuerdo con la bibliografía,[65] y se destilaron en atmósfera de nitrógeno inmediatamente antes de ser utilizados. El término éter se refiere a éter dietílico y el término hexano hace referencia a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en el intervalo 60-65 ºC.

Las reacciones que necesitan tratamiento término se llevaron a cabo en baños termostatados, para garantizar una mayor homogeneidad térmica en la mezcla de reacción. Cuando ha sido necesario enfriar por debajo de 0 ºC se han utilizado baños criogénicos con regulación de temperatura.

La mayoría de los compuestos obtenidos son inestables en contacto con la atmósfera; por ello, las operaciones de purificación habituales (filtración, cromatografía, cristalización, etc.) se han efectuado en atmósfera de nitrógeno.

Las cromatografías se llevaron a cabo con alúmina de actividad IV empaquetada con éter de petróleo. La desactivación de la alúmina se consigue por adición de agua destilada y desoxigenada sobre la alúmina comercial previamente desoxigenada (Aldrich, actividad I, 150 mesh). Típicamente, las cromatografías se llevaron a cabo en columnas provistas de camisa de refrigeración externa por la que se hace circular agua (15 ºC) o una corriente de isopropanol mantenida a la temperatura deseada mediante un criogenerador.

La preparación de disoluciones para RMN fue realizada bajo atmósfera de nitrógeno y los disolventes deuterados empleados fueron desoxigenados antes de su uso.

Todos los compuestos de partida empleados fueron adquiridos de fuentes comerciales convencionales y utilizados sin ulterior purificación. Los complejos $[ReCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$,[59] $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_2]$[48] y $[W_2Cp_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$[45] fueron preparados de acuerdo con los procedimientos descritos en la bibliografía. Los complejos $Na[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]$ (**I**) y $Na[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]$ (**II)** fueron preparados in situ igualmente mediante los procedimientos descritos, esto es a partir de $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_2]$ en el caso de **I**[48] y a partir de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$ vía $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4][BF_4]$[66] y $[W_2Cp_2(\mu\text{-}I)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_2]$[49] en el caso de **II**.[49]

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

3.3.1. Preparación de $[Mo_2ReCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$ (1)

Sobre una suspensión que contiene aproximadamente 0.052 mmol del complejo **I** en 15 ml de CH_2Cl_2, preparado "in situ" a partir de 30 mg (0.052 mmol) de $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_2]$, se añaden 23 mg (0.052 mmol) de $[ReCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ a -20 ºC. La mezcla se agita durante 45 minutos a esta temperatura, obteniéndose una disolución marrón que se lleva a sequedad. El residuo resultante se redisuelve en la mínima cantidad de una mezcla CH_2Cl_2:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina a -20 ºC. Se observan varias fracciones por delante y por detrás de la fracción de interés de muy baja intensidad que se desechan. Con CH_2Cl_2 se recoge una fracción de color marrón; la evaporación del disolvente a -20 ºC permite obtener el compuesto **1** como un sólido marrón térmicamente inestable; sus disoluciones se descomponen a temperatura ambiente dando origen al compuesto **2**.

Datos Espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1963 (f), 1897 (mf), 1831 (f) cm^{-1}

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (161.98 MHz, CD_2Cl_2, 233 K): δ 237.1 (s, μ-PCy_2) ppm.

^1H RMN (400.13 MHz, CD_2Cl_2, 233 K): δ 5.90, 5.54 (2×s, 2×5H, Cp), 5.11, 4.96, 4.89, 4.80 (4×m, 4×1H, C_5H_4), 2.05 (s, 3H, CH_3) 2.92-1.00 (m, 22H, Cy) ppm.

^{13}C {^{1}H} RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2, 233 K): δ 241.3 (d, J_{CP} = 27, MoCO), 236.5 (s, MoCO), 206.9, 205.9 (2×s, ReCO), 111.8 [s, $C^1(C_5H_4)$] 104.0, 96.9 (2×s, Cp), 85.4, 82.3, 81.8, 81.6 [4×s, $CH(C_5H_4)$], 50.8 [d, J_{PC} = 18, C^1(Cy)], 40.3 [d, J_{PC} = 13, C^1(Cy)], 35.0, 32.0, 31.3, 29.6 [4×s, C^2(Cy)], 28.3 [d, J_{PC} = 10, C^3(Cy)], 27.4 [d, J_{PC} = 12, C^3(Cy)], 27.1 [d, J_{PC} = 9, C^3(Cy)], 27.0 [d, J_{PC} = 11, C^3(Cy)], 26.1, 25.8 [2×s, C^4(Cy)], 13.5 (s, CH_3) ppm.

3.3.2. Preparación de [Mo_2ReCp_2Cp'(μ-N)(μ-O)(μ-PCy_2)$(CO)_3$] (2)

Sobre una suspensión que contiene aproximadamente 0.052 mmol del complejo **I** en 5 ml de CH_2Cl_2, preparado "in situ" a partir de 30 mg (0.052 mmol) de [Mo_2Cp_2(μ-H)(μ-PCy_2)$(CO)_2$], se añaden 23 mg (0.052 mmol) de [ReCp' $(CO)_2$(NO)][BF_4] a -20 ºC. La mezcla se agita durante 45 minutos a esta temperatura y luego se deja agitando durante 1 hora a temperatura ambiente. Trascurrido este periodo, la disolución verde esmeralda se filtra a través tierra de diatomeas y el filtrado se evapora a sequedad. El residuo se redisuelve en una mezcla CH_2Cl_2:Hexano (1:4) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina a refrigerada con agua. Con una mezcla CH_2Cl_2:Hexano (1:1) se eluye una fracción marrón minoritaria que se desecha y una fracción verde de la que se obtiene, tras eliminar disolventes a vacio, el compuesto **2** como un sólido verde esmeralda. Este compuesto es muy inestable al aire y sus disoluciones al aire se descomponen dando origen al compuesto **3**. Con CH_2Cl_2 se eluye una fracción azul que contiene pequeñas cantidades del compuesto **3**.

<u>Datos Espectroscópicos:</u>

IR (CH2Cl2): 1941 (d), 1896 (mf), 1832 (f) cm^{-1}.

^{31}P{^{1}H} RMN (121.48 MHz, CH_2Cl_2/D_2O, t.a.): δ 197.7 (s, μ-PCy_2) ppm.

^{31}P{^{1}H} RMN (121.48 MHz, C_6D_6, t.a.): δ 195.5 (s, μ-PCy_2) ppm.

^{31}P{^{1}H} RMN (121.49 MHz, CD_2Cl_2, t.a.): δ 198.3 (s, μ-PCy_2) ppm.

^{1}H RMN (300.09 MHz, C_6D_6, t.a.): δ 5.99, 5.35 (2×s, 2×5H, Cp), 4.78, 4.61 (2×m, 2×1H, C_5H_4), 4.75 (m, 2H, C_5H_4), 2.60-1.00 (m, 22H, Cy), 1.62 (s, 3H, CH_3) ppm.

^{1}H RMN (300.13 MHz, CD_2Cl_2, t.a.): δ 5.99, 5.90 (2×s, 2×5H, Cp), 4.93, 4.82 (2×m, 2×1H, C_5H_4), 4.69 (m, 2H, C_5H_4), 2.60-1.00 (m, 22H, Cy), 1.62 (s, 3H, CH_3) ppm.

3.3.3. Preparación de [$Mo_2ReCp_2Cp'(\mu$-N)(μ-O)(μ-PCy_2)(O)$(CO)_2$] (3)

Sobre una suspensión que contiene aproximadamente 0.104 mmol del complejo **I** en 10 ml de CH_2Cl_2, preparado "in situ" a partir de 60 mg (0.104 mmol) de [$Mo_2Cp_2(\mu$-H)(μ-PCy_2)$(CO)_2$], se añaden 46 mg (0.104 mmol) de [ReCp' $(CO)_2$(NO)][BF_4] a -20 ºC. La mezcla se agita durante 45 minutos a esta temperatura luego durante 1 hora a temperatura ambiente y por último se deja agitando al aire durante 1 hora. Al dejarlo al aire, se observa progresivamente como la disolución verde esmeralda va cambiando a azul marino. La mezcla resultante se filtra a través de tierra de diatomeas y el filtrado se evapora a sequedad. El residuo se redisuelve en una mezcla CH_2Cl_2:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina a refrigerada con agua. Eluyendo con una mezcla CH_2Cl_2:Hexano (1:1) se obtiene una fracción marrón minoritaria que se desecha. Con CH_2Cl_2 se eluye una fracción azul marino de la que se obtiene, tras eliminar disolventes a vacio, el compuesto **3** como un sólido azul marino (22 mg, 24%).

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico se obtuvieron por difusión lenta de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto **3** en CH_2Cl_2, a -20 ºC.

<u>Datos Espectroscópicos:</u>

IR (CH_2Cl_2): 1902 (mf), 1838 (f) cm^{-1}.

IR (Nujol): 1920 (d), 1897 (mf), 1863 (d), 1831 (f) cm^{-1}.

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.48 MHz, CH_2Cl_2/D_2O, t.a.): δ 200.1 (s, μ-PCy_2) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.48 MHz, C_6D_6, t.a.): δ 197.1 (s, μ-PCy_2) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, C_6D_6, t.a.): δ 5.77, 5.73 (2×s, 2×5H, Cp), 4.66, 4.61, 4.55, 4.46 (4×m, 4×1H, C_5H_4), 3.10-1.00 (m, 22H, Cy), 1.91 (s, 3H, CH_3) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $C_{30}H_{39}Mo_2NPO_4Re$ (**3**·$2CH_2Cl_2$) %C 36.38, %H 4.10, %N 1.32

Encontrado %C 35.58, %H 4.55, %N 1.71

3.3.4. Reacción del complejo II con [ReCp' $(CO)_2(NO)$][BF_4]

Sobre una suspensión en 10 ml de CH_2Cl_2 que contiene aproximadamente 0.074 mmol del complejo **II**, preparado "in situ" a partir de 60 mg (0.074 mmol) de [W_2Cp_2(μ-H)(μ-PCy_2)$(CO)_4$], se añaden 33 mg (0.074 mmol) de [ReCp' $(CO)_2(NO)$][BF_4] a -20 ºC. La mezcla se agita 50 minutos a -20 ºC para dar una disolución de color marrón que se filtra a través de tierra de diatomeas a temperatura ambiente. Tras eliminar el disolvente a vacio, el residuo se redisuelve en la mínima cantidad de una mezcla CH_2Cl_2:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina a -20 ºC. Con una mezcla CH_2Cl_2:Hexano (2:1) se eluye una fracción marrón oscura de la que se obtiene, tras eliminar disolventes a vacio, el isómero **A** del compuesto **4** como un sólido marrón oscuro (14 mg, 20 %). Con CH_2Cl_2 se eluye una fracción marrón clara de la que se obtiene análogamente una pequeña cantidad (ca. 5 mg, 6%) del isómero **B** del compuesto **4**. En disolución los isómeros **A** y **B** se interconvierten, alcanzando una proporción de equilibrio a temperatura ambiente en C_6D_6 **A**/**B** = 6:1

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico se obtuvieron por difusión lenta de capas de hexano y tolueno sobre una disolución concentrada del compuesto **4 A** en CH_2Cl_2, a -20 ºC.

Datos Espectroscópicos del isómero **A**:

IR (CH_2Cl_2): 1945 (f), 1894 (mf), 1881 (h), 1803 (m) cm^{-1}.

IR (Nujol): 1940 (h), 1937 (f), 1906 (mf), 1900 (mf), 1884 (f), 1857 (m), 1818 (mf) 1810 (m) cm^{-1}.

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.48 MHz, CH_2Cl_2/D_2O, t.a.): δ 50.2 (a, μ-PCy_2) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (161.98 MHz, CD_2Cl_2, 213K): δ 51.9 (s, J_{PW} = 277, 57 μ-PCy_2) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.49 MHz, C_6D_6, t.a.): δ 52.7 (a, μ-PCy_2) ppm.

^1H RMN (300.13 MHz, C_6D_6, t.a.): δ 6.11, 5.17 (2×s, 2×5H, Cp), 5.24, 4.32 (2×m, 2×1H, C_5H_4), 4.58 (m, 2×1H, C_5H_4) 2.60-1.00 (m, 22H, Cy), 2.00 (s, 3H, CH_3) ppm.

^1H RMN (400.13 MHz, CD_2Cl_2, 213 K): δ 6.34, 5.44 (2×s, 2×5H, Cp), 5.73, 5.40, 5.33, 4.58 (4×m, 4×1H, C_5H_4), 1.97 (s, 3H, CH_3) 2.50-1.00 (m, 22H, Cy) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $C_{32}H_{39}NPO_5ReW_2$ (**4**·$3CH_2Cl_2$)	%C 30.97, %H 3.34, %N 1.03
Encontrado	%C 30.65, %H 3.53, %N 1.38

Datos Espectroscópicos del isómero **B**:

IR (CH_2Cl_2): 1950 (f), 1890 (mf), 1872 (h), 1820 (f) cm^{-1}.

$^{31}P\{^1H\}$ RMN No se puede identificar con claridad la señal ^{31}P del isómero **B** en el espectro de la mezcla de reacción.

^1H RMN (300.13 MHz, C_6D_6, t.a.): δ 5.71, 5.34 (2×s, 2×5H, Cp) el resto de las señales del isómero **B** no pudieron ser identificadas con claridad en el espectro de la mezcla de isómeros.

3.3.5. Preparación de $[W_4ReCp_4Cp'(\mu\text{-}PCy_2)_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}N)_2(CO)_3]$ (5)

En un matraz Schlenk provisto de media camisa se calienta a reflujo una disolución de 14 mg (0.013 mmol) del compuesto **4** en 8 ml de tolueno durante 45 minutos, obteniéndose una disolución negra. Tras eliminar el disolvente a vacio, el residuo se lava con 5 ml de hexano (donde mayoritariamente se disuelve el [ReCp'(CO)3]); se redisuelve en la en la mínima cantidad de una mezcla (1:1) CH_2Cl_2:Hexano (1:1) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina a -20 ºC. Con una mezcla CH_2Cl_2:Hexano (9:1) se eluye una fracción azul marino de la que se obtiene; tras eliminación de disolventes a vacio, el compuesto **5** como un sólido azul marino extremadamente sensible al aire. Con CH_2Cl_2:Hexano (9:1) se eluye una fracción verde que contiene una mezcla de compuestos no identificados.

Datos Espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1896 (h), 1882 (f), 1814 (mf) cm^{-1}.

IR (Nujol): 1898 (d), 1887 (m), 1879 (h), 1838 (d) 1818 (mf), 1790 (f) cm^{-1}.

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.48 MHz, Tolueno/D_2O, t.a.): δ 129.6 (s, J_{PW} = 411, 379 μ-PCy_2), 112.9 (s, J_{PW} = 393, 366 μ-PCy_2) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2, t.a.): δ 131.8 (s, μ-PCy_2), 114.2 (s, μ-PCy_2) ppm.

^1H RMN (300.13 MHz, CD_2Cl_2, t.a.): δ 6.13, 6.06, 5.87, 5.69 (4×s, 4×5H, Cp), 5.00 (m, 2H, C_5H_4), 4.96, 4.78 (2×m, 2×1H, C_5H_4), 2.80-1.00 (m, 22H, Cy), 2.10 (s, 3H, CH_3) ppm.

3.3.6. Preparación de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_2(PHCy_2)(NO)]$ (6)

Sobre una suspensión en 10 ml de THF que contiene aproximadamente 0.037 mmol del complejo **II**, preparado "in situ" a partir de 30 mg (0.037 mmol) de

$[W_2Cp_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$, se añaden 8 mg (0.037 mmol) de Diazald a 0 ºC. La mezcla se agita a esa temperatura durante 70 minutos y luego se deja alcanzar temperatura ambiente durante 30 minutos para dar una disolución marrón. Tras eliminar disolventes a vacio, el residuo se redisuelve en una mezcla CH_2Cl_2:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina refrigerada con agua. Con CH_2Cl_2 se eluye una fracción naranja de la que se obtiene, tras eliminación del disolvente, el compuesto **6** como un sólido amarillo anaranjado.

Datos Espectroscópicos:

IR (CH2Cl2): 1879 (mf), 1780 (f), 1571 (m) cm^{-1}.

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.48 MHz, THF/D_2O, t.a.): δ 163.3 (d, J_{PP} = 33, μ-PCy_2), -2.3 (d, J_{PP} = 33, $PHCy_2$) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.48 MHz, C_6D_6, t.a.): δ 163.1 (d, J_{PP} = 33, J_{PW} = 282, μ-PCy_2), -1.4 (d, J_{PP} = 33, J_{PW} = 303, $PHCy_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, C_6D_6, t.a.): δ 5.59 (dd, J_{PH} = 355, J_{PH} = 11, 1H, $PHCy_2$), 5.46, 5.40 (2×s, 2×5H, Cp), 3.00-1.00 (m, 44H, Cy) ppm.

3.3.7 Preparación de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-}CO)(CO)(NO)]$ (7)

Sobre una suspensión en 10 ml de CH_2Cl_2 que contiene aproximadamente 0.037 mmol del compuesto **II**, preparado "in situ" a partir de 30 mg (0.037 mmol) de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$, se añaden 5 mg (0.037 mmol) de $NOBF_4$ a 0 ºC. La mezcla se deja agitar durante 1.5 horas a esa temperatura para dar una disolución de color marrón. Tras eliminar el disolvente a vacio, el residuo se redisuelve en la mínima cantidad de una mezcla CH_2Cl_2:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina refrigerada con agua. Con una mezcla CH_2Cl_2:Hexano (2:1) se eluye una fracción naranja que contiene $[W_2Cp_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_4]$. Con una mezcla CH_2Cl_2:Hexano (2:1) se eluye una fracción amarilla de la se obtiene, tras eliminar disolventes a vacio, el compuesto **7** como un sólido amarillo.

Datos Espectroscópicos:

IR (CH2Cl2): 1849 (mf), 1575 (mf), 1551 (f) cm^{-1}.

$^{31}P\{^{1}H\}$ RMN (121.48 MHz, C_6D_6, t.a.): δ 160.9 (s, J_{PW} = 329, 265 μ-PCy_2), ppm.

^{1}H RMN (300.13 MHz, C_6D_6, t.a.): δ 5.37, 5.09 (2×s, 2×5H, Cp), 2.50-1.00 (m, 22H, Cy) ppm.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se ha estudiado una aproximación a la activación del enlace NO en nitrosilos organometálicos a través de las reacciones de los aniones $[M_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ (M = Mo, W) con los cationes $[MCp'(CO)_2(NO)]^+$ (M = Re, Mn) y se ha intentado obtener una síntesis de complejos nitrosilo insaturados a través de las reacciones de $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con $NOBF_4$ y con Diazald. El análisis de los resultados obtenidos permite extraer las siguientes conclusiones:

1. En la reacción de $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con $[ReCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ se han conseguido los mismos resultados en cuanto a la reactividad que los alcanzados anteriormente con el anión análogo con puente difenilfosfuro, pero no en cuanto a la estereoquímica, puesto que el producto final del proceso $[Mo_2ReCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PCy_2)(O)(CO)_2]$ posee una conformación cis, mientras que el complejo análogo $[Mo_2ReCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PPh_2)(O)(CO)_2]$ posee una conformación en trans. Por tanto, se puede afirmar que el ligando fosfuro puente no tiene influencia determinante en cuanto al curso de la reacción pero sí en cuanto a su estereoquímica.

2. En la reacción del $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con $[MnCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$, la activación del ligando NO ocurre solo de modo minoritario, puesto que se han obtenido únicamente pequeñas cantidades de $[Mo_2MnCp_2Cp'(\mu\text{-}N)(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}PCy_2)(O)(CO)_2]$, dominando los procesos de transferencia electrónica que conducen al dímero $[Mn_2Cp'_2(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}NO)(CO)(NO)]$[47] y las de transferencia de nitrosilo que conducen a $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_3(NO)]$.[48]

3. La reacción del $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con $[ReCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$ ha dado resultados totalmente diferentes a los obtenidos con el anión de del molibdeno. Si bien se produce igualmente la ruptura del enlace N–O, se da también un proceso de acoplamiento fósforo/nitruro que conduce al complejo $[W_2Cp_2Cp'(\mu_3\text{-}\kappa^1{}_P{:}\kappa^1{}_N{:}\kappa^1{}_N\text{-}NPCy_2)(O)(CO)_4]$ como producto mayoritario. Tal acoplamiento puede revertirse mediante descarbonilación térmica, lo que conduce al oxonitruro pentanuclear $[W_4ReCp_4Cp'(\mu\text{-}PCy_2)_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}N)_2(CO)_3]$, con eliminación de $[ReCp'(CO)_3]$.[50]

4. En la reacción del $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con $[MnCp'(CO)_2(NO)][BF_4]$, los productos obtenidos no se derivan de la activación del enlace NO, sino de la

transferencia electrónica o de nitrosilo, como ocurre en la reacción del correspondiente anión de molibdeno.

5. La reacción del anión $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}CO)_2]^-$ con Diazald o $NOBF_4$ no conducen al derivado nitrosilo insaturado $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}NO)(CO)_2]$, pero sí a productos estrechamente relacionados. En el primer caso se obtiene el complejo $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(CO)_2(PHCy_2)(NO)]$ lo que obviamente requiere una importante descomposición del sistema, mientras que en el segundo se obtiene $[W_2Cp_2(\mu\text{-}PCy_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-}CO)(CO)(NO)]$, un isómero saturado de la especie buscada, con un ligando CO puente en coordinación $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-}CO$, que aporta formalmente cuatro electrones al centro metálico.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. (a) Elsom, D., *La Contaminación Atmósferica*, Cátedra, Madrid, 1990. (b) Harrison, R. M., *Pollution: Causes, Effects and Control*, 2ª Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., 1990.

2. Howells, G., *Acid Rain and Acid Waters*, Ellis Horwood, New York, 1990.

3. (a) Ozkan, U. S., Agarwal, S. K., Marcelin, G., *Reduction of Nitrogen Oxide Emissions*, Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1995. (b) Armor, J. M., *Environmental Catalysis*; Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1994. (c) Silver, R. G., Sawyer, J. E., Summers, J. C., *Catalytic Control of Air Pollution*; Eds.; American Chemical Society: Washington, DC 1992. (d) Dunderdale, J., *Energy and the Environment*; Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, U. K., 1990.

4. (a) Basu, S., *Chem. Eng. Commun.* **2007**, *194*, 1374. (b) Tayyeb, J. M.; Naseem, I.; Gibbs, B. M., *J. Environm. Manag.* **2007**, *83*, 251. (c) Wallington, T. J.; Kaiser, E. W.; Farrell, J. T., *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 335. (d) McMillan, S. A.; Broadbelt, L. J.; Snurr, R. Q., *Environm. Catal.* **2005**, 287. (e) Curtin, T., *Environm. Catal.* **2005**, 197.

5. Ritcher-Addo, G. B.; Legzdins, P., *Metal Nitrosyls*. Oxford University Press: Oxford, U. K., 1992.

6. (a) Hayton, T. W.; Legzdins, P.; Sharp, W. B., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 935. (b) Ford, P. C.; Lorkovic, I. M., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 993. (c) Mingos, D. M. P.; Sherman, D. J., *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 293. (d) Gladfelter, W., L., *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 41.

7. García, M. E.; Melón, S.; Ruiz, M. A.; López, R.; Sordo, T.; Marchiò, L.; Tiripicchio, A., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10644.

8. García, M. E.; García-Vivó, D.; Melón, S.; Ruiz, M. A.; Graiff, C.; Tiripicchio, A., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9282

9. (a) Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, F., *Organometallics* **2010**, *29*, 512. (b) García, M. E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Dalton Trans.* **2009**, 8171.

10. Fjare, D. E.; Gladfelter, W. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4799.

11. Martinego, S.; Ciani, G.; Sironi, A.; Heaton, B. T.; Mason, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7095.

12. Gibson, C. P.; Dahl, L. F., *Organometallics* **1988**, *7*, 543.

13. Feasey, N. D.; Knox, S. A. R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1062.

14. Debad, J. D.; Legzdins, P.; Reina, R.; Young, M. A.; Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B., *Organometallics* **1994**, *13*, 4315.

15. Legzdins, P.; Ross, K. J.; Sayers, S. F.; Rettig, S. J., *Organometallics* **1997**, *16*, 190.

16. Legzdins, P.; Young, M. A.; Batchelor, R. J.; Eintein, F. W. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8798.

17. Brouwer, E. B.; Legzdins, P.; Rettig, S. J.; Ross, K. J., *Organometallics* **1994**, *13*, 2088.

18. Legzdins, P.; Young, M. A., *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 239.

19. (a) Schröder, D.; Müller, J.; Schwarz, H., *Organometallics* **1993**, *12*, 1972. (b) Müller, J., *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, C38.

20. Arikawa, Y.; Asayama, T.; Moriguchi, Y.; Agari, S.; Onishi, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14160.

21. Arikawa, Y.; Matsumoto, N.; Asayama, T.; Umakoshi, K.; Onishi, M., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2148.

22. (a) Averill, B. A., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2951. (b) Girsch, P.; de Vries, S., *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **1997**, *1318*, 202. (c) Hendriks, J.; Warne, A.; Gohlke, U.; Haltia, T.; Ludovici, C.; Lübben, M.; Saraste, M., *Biochemistry* **1998**, *37*, 13102. (d) Pinakoulaki, E.; Gemeinhardt, S.; Saraste, M.; Varotsis, C., *J. Biol. Chem.* **2002**, *277*, 23407. (e) Wasser, I. M.; de Vries, S.; Moënne-Loccoz, P.; Schröder, I.; Karlin, K. D., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1201. (f) Zumft, W. G., *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 194. (g) Lee, D.-H.; Mondal, B.; Karlin, K. D., *Activation of Small Molecules*, ed. W. B. Tolman, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, 43. (h) Tavares, P.; Pereira, A. S.; Moura, J. J. G.; Moura, I., *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 2087. (i) Zhao, X.; Yeung, N.; Russell, B. S.; Garner, D. K.; Lu, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6766.

23. Legzdins, P.; Rettig, S. J.; Ross, K. J.; Veltheer, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4361.

24. (a) Sharp, W. B.; Daff, J. P.; McNeil, W. S.; Legzdins, P., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6272. (b) Jandciu, E. W.; Legzdins, P.; McNeil, W. S.; Patrick, B. O.; Smith, K. M., *Chem. Commun.* **2000**, 1809.

25. Mronga, N.; Weller, F.; Dehnicke, K. Z., *Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 35.

26. Sellmann, D.; Keller, J.; Moll, M.; Beck, H. P.; Milius, W., *Z., Naturforsch., B:* **1986**, *41*, 1551.

27. Sellmann, D.; Keller, J.; Moll, M.; Campana, C. F.; Haase, M., *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 243.

28. McPhail, A. T.; Knox, G. R.; Robertson, C. G.; Sim, G. A., *J. Chem. Soc.* (A) **1971**, 205.

29. Veige, A. S.; Slaughter, L. M.; Lobkovsky, E. B.; Wolczanski, P. T.; Matsunaga, N.; Decker, S. A.; Cundari, T. R., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6204.

30. Odom, A. L.; Cummins, C. C.; Protasiewicz, J. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6613.

31. McGilligan, B. S.; Arnold, J.; Wilkinson, G.; Hussain-Bates, B.; Hursthouse, M. B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2465.

32. Hitam, R. B.; Rest, A. J.; Herberhold, M.; Kremnitz, W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 471.

33. Elcesser, W. L.; Sörlie, M.; Hubbard, J. L. *Organometallics* **1996**, *15*, 2534.

34. (a) Alvarez, C. M.; Alvarez, M. A.; Alonso, M.; Garcia, M. E.; Rueda, M. T.; Ruiz, M. A.; Herson, P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9593. (b) Alvarez, C. M.; Alvarez, M. A.; Garcia-Vivo, D.; Garcia, M. E.; Ruiz, M. A.; Saez, D.; Falvello, L. R.; Soler, T.; Herson, P. *Dalton Trans.* **2004**, 4168.

35. (a) Alvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2007**, *26*, 1461. (b) García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2008**, *27*, 543.

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

37. Fletcher, J.; Hogarth, G.; Tocher, D. A., *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *403*, 345.

38. Bottomley, F., *Adv. Organomet. Chem.*, **1988**, *28*, 339.

39. Melón, S., *Tesis Doctoral.* Universidad de Oviedo, **1999**.

40. Barrientos-Penna, C. F.; Einstein, F. W. B.; Jones, T.; Sutton, D., *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 2614.

41. Winter, M., *"The Periodic Table on the WWW: Web Elements"*, http://www.shef.ac.uk./chemistry/web-elements/.

42. (a) Nicholson, T.; Zubieta, J., *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2094. (b) Duckworth, V. F.; Douglas, P. G.; Mason, R.; Shaw, B. L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1083.

43. Nugent, W. A.; Mayer, J. M., *Metal-Ligand Multiple Bonds* Wiley Interscience, 1988.

44. Noble, M. E.; Folting, K.; Hoffman, J. C.; Wentworth, R. A. D., *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 3772.

45. Garcia, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Rueda, M. T.; Saez, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5515.

46. (a) Jameson, C. J. en *Phosphorous-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*; Verkade, J. G.; Quin, L. D., Eds.; VCH: New York, 1987; Capítulo 6. (b) Wrackmeyer, B.; Alt, H. G.; Maisel, H. E., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *399*, 125.

47. Kirchner, R. M.; Marks, T. J.; Kristoff, J. S.; Ibers, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 6602.

48. Ramos, A., *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo, **2005**.

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

50. Caulton, K. G.; Lewis, L. N., *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1139.

51. Shapley, J. R.; Park, J. T.; Churchill, M. R.; Bueno, C.; Wasserman, H. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 7385.

52. Peng, J. J.; Horng, K. M.; Cheng, P. S.; Chi, Y.; Peng, S. M.; Lee, G. H., *Organometallics*, **1994**, *13*, 2365.

53. Pin, C. W.; Peng, J. J.; Shiu, C. W.; Chi, Y.; Peng, S. M.; Lee, G. H., *Organometallics*, **1998**, *17*, 438.

54. Holmes, S. M.; Schafer II, D. F.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 10571.

55. Álvarez, M. A.; García, M. E.; González, R.; Ruiz, M. A., *Organometallics*, **2010**, *29*, 5140.

56. Wasserman, H. J.; Kubas, G. J.; Ryan, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2294.

57. Clamp, S.; Connelly, N. G.; Howard, J. A. K.; Manners, Y.; Paine, J. D.; Geiger, W. E., *J. Chem. Soc*., *Dalton Trans*., **1984**, 1659.

58. Connelly, N. G., *Inorg. Synth.*, **1974**, *15*, 91.

59. Tam, W.; Liu, G. Y.; Wang, W. K.; Kiel, W. A.; Wong, V. K.; Gladysz, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 141.

60. Connelly, N. G.; Geiger, W. E., *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 877.

61. Hoyano, J. K.; Legzdins, P.; Malito, J. T., *Inorg. Synth.*, **1978**, *18*, 126.

62. Daff, P. J.; Legzdins, P.; Rettig, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2688.

63. Liu, X. Y.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C., *Organometallics*, **2001**, *20*, 3007.

64. Hooker, R. H.; Rest, A. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1990**, 1221.

65. Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. "Purification of Laboratory Chemicals" 5ª Ed., Elservier, Oxford 2003.

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