



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

Programa de Doctorado “Síntesis y Reactividad Química”

SÍNTESIS, REACTIVIDAD GENERAL Y PROCESOS DE ESCISIÓN N–O DE COMPLEJOS BINUCLEARES DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO

TESIS DOCTORAL

Adrián Toyos Martín

2016

Memoria presentada en la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo por D. Adrián Toyos Martín para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Oviedo.

Oviedo, Octubre de 2016



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Síntesis, reactividad general y procesos de escisión N–O de complejos binucleares de molibdeno y wolframio.	Inglés: Synthesis, general reactivity and N–O cleavage processes of molybdenum and tungsten binuclear complexes.
2.- Autor	
Nombre: ADRIÁN TOYOS MARTÍN	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: SÍNTESIS Y REACTIVIDAD QUÍMICA	
Órgano responsable: QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA	

RESUMEN (en español)

La química de los complejos metálicos con ligandos nitrosilo presenta varios puntos de gran interés: primero su propia diversidad química, segundo su actividad en organismos vivos y tercero porque el monóxido de nitrógeno es un contaminante atmosférico. En los últimos años, nuestro grupo de investigación ha encontrado procesos interesantes en relación con la activación del enlace N–O en complejos metálicos con ligandos nitrosilo. A la vista de estos procesos, se plantearon como objetivos la síntesis y reactividad de nitrosilos binucleares insaturados y la búsqueda de procesos de activación en nitrosilos puente en compuestos binucleares. Para ello, se han puesto a punto varios procedimientos sintéticos para formar compuestos real o potencialmente insaturados, tales como los complejos neutros $[W_2Cp_2(\mu-PR_2)(\mu-\kappa^1: \eta^2-CO)(CO)(NO)]$ ($R = Cy, Ph$) (**1**), el catión $[W_2Cp_2(\mu-PCy_2)(\mu-NO)(CO)(NO)]^+$ (**2**), el hidruro $[W_2Cp_2(\mu-H)(\mu-PPh_2)(NO)_2]$ (**4**) o el anión $[W_2Cp_2(\mu-PPh_2)(NO)_2]^-$ (**3**). También, se han estudiado los procesos de escisión N–O en el nitrosilo puente de los complejos trinitrosilo $[M_2Cp_2(\mu-PCy_2)(\mu-NO)(NO)_2]$ ($M = Mo, W$) (**5**).

La descarbonilación de las especies $[M_2Cp_2(\mu-PCy_2)(CO)_2(NO)_2][BX_4]$ ($M = Mo, W; X = F, Ar'$), tanto por vía térmica como fotoquímica, no da lugar a los correspondientes compuestos catiónicos insaturados. Sin embargo, la descarbonilación del compuesto $[W_2Cp_2(\mu-PCy_2)(CO)_2(NO)_2][BX_4]$ a reflujo de diglme genera el complejo ciclopentadienilideno $[W_2Cp(\mu-\kappa^1: \eta^5-C_5H_4)(\mu-PCy_2)(CO)(NO)_2]$, cuya protonación da lugar al complejo catiónico insaturado **2**. Desafortunadamente, el comportamiento químico de esta última especie no pudo ser explorado, dado el bajo rendimiento con que se obtiene su precursor neutro.

Los procesos de reducción de las especies $[Mo_2Cp_2(\mu-Cl)(\mu-PCy_2)(NO)_2]$ y $[W_2Cp_2(\mu-I)(\mu-PPh_2)(NO)_2]$ con Na/Hg en THF no conducen a la formación de las especies insaturadas monoaniónicas, sino presumiblemente a las correspondientes trianiónicas $Na_3[M_2Cp_2(\mu-PR_2)(NO)_2]$, pues su protonación genera los complejos trihidruro $[M_2Cp_2(\mu-H)H_2(\mu-PR_2)(NO)_2]$. En cambio, la reducción del complejo de wolframio en acetonitrilo da lugar a la formación del anión insaturado **3**, cuya protonación con NH_4PF_6 conduce a la formación del hidruro insaturado **4**.

El anión **3** posee un centro nucleofílico localizado en la región intermetálica, que permite obtener el clúster heterometálico $[AuW_2Cp_2(\mu-PPh_2)(NO)_2\{P(p-tol)_3\}]$ o los aniones $[W_2Cp_2(\mu-X)(\mu-PPh_2)(NO)_2]^-$ ($X = S, O$).

Los resultados obtenidos en el estudio de la reactividad de **4** ponen de manifiesto la capacidad de este hidruro insaturado para comportarse como potencial base de Lewis, gracias a la densidad electrónica que acumula en la región intermetálica, y como especie aceptora, hecho favorecido por su insaturación electrónica y coordinativa. Así, el hidruro **4** actúa como un sustrato dador frente a fragmentos metálicos de $16 e^-$ y $17 e^-$, dando lugar a la formación clústeres trimetálicos $[FeW_2Cp_2(\mu-H)(\mu-PPh_2)(CO)_4(NO)_2]$, $[MW_2Cp_2(\mu^3-H)(\mu-PPh_2)(CO)_5(NO)_2]$ ($M = Mo, W$) y $[CoW_2Cp_2(\mu-PPh_2)(CO)_4(NO)_2]$. Sin embargo, el hidruro **4** actúa como aceptor y reacciona con bases de Lewis sencillas, para dar los productos de adición esperados $[W_2Cp_2H(\mu-PPh_2)L(NO)_2]$. Con compuestos orgánicos que presentan insaturaciones se producen reacciones de inserción del sustrato orgánico en el enlace W–H para formar grupos formimidóilo, aminocarbino, alcóxido o diazenuro, entre otros. En otros casos se produce la



deshidrogenación o desnitrógenación, como es el caso de las reacciones con HSPH y N₂CH₂.

Los compuestos **5** poseen un ligando nitrosilo puente con una sustancial piramidización en el átomo de nitrógeno, probablemente para deslocalizar densidad electrónica del centro dimetálico. Este hecho incrementa la basicidad de este ligando en el átomo de nitrógeno y su capacidad para transferir su oxígeno incluso con agentes reductores suaves, mediante lo cual se producen inusuales reacciones en el nitrosilo puente bajo condiciones de reacción suaves que suponen su transformación en ligandos nitroxilo, amiduro o fosforaniminato.

RESUMEN (en Inglés)

The chemistry of metal nitrosyl complexes continues to attract attention from diverse points of view: first by its own chemical diversity, second by its activity in living organisms, and third because nitrogen monoxide is a relevant atmospheric pollutant. In the last years, our research group has found interesting processes related to the N–O bond cleavage in nitrosyl metal complexes. In view of these processes, we raised as targets the synthesis and reactivity of unsaturated binuclear nitrosyl complexes and the quest for N–O bond cleavage processes of nitrosyl-bridged binuclear complexes. To this purpose, we have developed several synthetic procedures to form actual or potentially unsaturated compounds such as the neutral complexes [W₂Cp₂(μ-PR₂)(μ-κ¹:η²-CO)(CO)(NO)] (R = Cy, Ph) (**1**), the cation [W₂Cp₂(μ-PCy₂)(μ-NO)(CO)(NO)]⁺ (**2**), the hydride [W₂Cp₂(μ-H)(μ-PPh₂)(NO)₂] (**4**) or the anion [W₂Cp₂(μ-PPh₂)(NO)₂]⁻ (**3**). We have also studied the N–O bond cleavage processes in the nitrosyl bridge of the trinitrosyl complexes [M₂Cp₂(μ-PCy₂)(μ-NO)(NO)₂] (M = Mo, W) (**5**).

Thermal and photochemical decarbonylation of complexes [M₂Cp₂(μ-PCy₂)(CO)₂(NO)₂][BX₄] (M = Mo, W; X = F, Ar⁺) don't generate unsaturated compounds. However, decarbonylation of [W₂Cp₂(μ-PCy₂)(CO)₂(NO)₂][BX₄] in refluxing diglyme yields the complex [W₂Cp(μ-κ¹:η⁵-C₅H₄)(μ-PCy₂)(CO)(NO)₂]. Protonation of the latter yields the unsaturated complex **2**, but its chemical behaviour could not be explored because of the low yield with which the precursor is obtained.

Reduction of the species [Mo₂Cp₂(μ-Cl)(μ-PCy₂)(NO)₂] and [W₂Cp₂(μ-I)(μ-PPh₂)(NO)₂] with Na/Hg in THF does not lead to the monoanionic derivatives, but presumably to the trianionic complexes Na₃[M₂Cp₂(μ-PR₂)(NO)₂], because their protonation generates the trihydride compounds [M₂Cp₂(μ-H)H₂(μ-PR₂)(NO)₂]. However, reduction of the tungsten complex in acetonitrile yields the unsaturated anion **3**. Protonation of the latter with NH₄PF₆ leads in turn to the unsaturated hydride **4**.

The anion **3** displays a single nucleophilic site, located at the metal site, and this allows the formation of the heterometallic cluster [AuW₂Cp₂(μ-PPh₂)(NO)₂{P(*p*-tol)₃}] and anions [W₂Cp₂(μ-X)(μ-PPh₂)(NO)₂]⁻ (X = S, O).

The results obtained in the study of the reactivity of **4** prove the ability of this hydride to behave as a Lewis base by using the electron density accumulated in the intermetallic region, but also as an acceptor species, this being favoured by its electronic and coordinative unsaturation. Thus, the hydride **4** can act as an electron donor towards 16 e⁻ and 17 e⁻ metal fragments, resulting in the formation of the trimetallic clusters [FeW₂Cp₂(μ-H)(μ-PPh₂)(CO)₄(NO)₂], [MW₂Cp₂(μ₃-H)(μ-PPh₂)(CO)₅(NO)₂] (M = Mo, W) and [CoW₂Cp₂(μ-PPh₂)(CO)₄(NO)₂]. However, the hydride **4** acts preferentially as an acceptor and reacts with simple Lewis bases to give expected addition products [W₂Cp₂H(μ-PPh₂)L(NO)₂]. Compound **4** also reacts with different unsaturated organic molecules to give insertion products having new formimidoyl, aminocarbyne, alkoxide and diazenido groups, among others. In other cases, dehydrogenation or denitrogenation takes place, as observed in the reactions with HSPH and N₂CH₂.

Compounds **5** display a bridging nitrosyl ligand with substantial pyramidalization at the nitrogen atom, likely to drain some electron density away from the dimetal center, and this increases the basicity of this ligand at the nitrogen site and its ability to transfer its oxygen atom to even mild reducing reagents, whereby unusual transformations of the bridging nitrosyl take place under mild conditions, to yield nitroxide-, amido- or phosphoraniminato-bridged derivatives.

ÍNDICE

ÍNDICE

Lista de abreviaturas empleadas	XI
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO	3
1.2. MODOS DE COORDINACIÓN Y MÉTODOS DE INTRODUCCIÓN DEL LIGANDO NITROSILO EN COMPLEJOS METÁLICOS	9
1.3. LA QUÍMICA DE CARBONILOS BINUCLEARES INSATURADOS	16
1.3.1. Síntesis de Carbonilos Binucleares	16
1.3.2. Reactividad de Aniones Carbonílicos Binucleares Insaturados	18
1.3.2.1. Reacciones de protonación	19
1.3.2.2. Reacciones de adición de electrófilos orgánicos catiónicos	19
1.3.2.3. Reacciones de adición de electrófilos metálicos catiónicos	20
1.3.2.4. Reacciones de adición de electrófilos neutros	21
1.3.3. Reactividad de Hidruros Binucleares Insaturados	21
1.3.3.1. Reactividad frente a ácidos	22
1.3.3.2. Reactividad frente a bases de Lewis sencillas	23
1.3.3.3. Reactividad frente a bases con uniones E-H	23
1.3.3.4. Reactividad frente a moléculas orgánicas insaturadas	25
1.3.3.5. Reactividad frente a complejos metálicos	28
1.4. QUÍMICA DE COMPLEJOS BINUCLEARES INSATURADOS CON LIGANDOS NITROSILO	31
1.4.1. Síntesis de Nitrosilos Binucleares Insaturados	31
1.4.1.1. Síntesis de complejos insaturados con ligandos nitrosilo puente	33
1.4.1.2. Síntesis de complejos binucleares insaturados con ligandos nitrosilo e hidruro	36

1.4.1.3.	<i>Síntesis del resto de nitrosilos binucleares insaturados</i>	37
1.4.2.	Reactividad de Nitrosilos Binucleares Insaturados	38
1.4.2.1.	<i>Reactividad de $[W_2Cp_2(\mu-H)_2H_2(NO)_2]$</i>	38
1.4.2.2.	<i>Reactividad de $[Mo_2Cp_2(\mu-CPh)(\mu-PCy_2)(\mu-NO)][BF_4]$</i>	39
1.4.2.3.	<i>Reactividad de los complejos $[Ru_2L_2(\mu-NO)_2]$ ($L = Cp, Cp^*$)</i>	39
1.4.2.4.	<i>Reactividad de los complejos $[Fe_2L_2(\mu-NO)_2]$ ($L = Cp, Cp', Cp^*$)</i>	41
1.4.2.5.	<i>Reactividad de los aniones $Na[Fe_2L_2(\mu-NO)_2]$ ($L = Cp, Cp', Cp^*$)</i>	44
1.5.	REACTIVIDAD DE COMPLEJOS CON LIGANDOS NITROSILO PUENTE ENTRE DOS METALES	46
1.5.1.	Reactividad frente a Electrófilos	46
1.5.2.	Reactividad frente a Nucleófilos y Agentes Reductores	48
1.5.3.	Escisión del Enlace N–O en Nitrosilos Puente	50
1.5.3.1.	<i>Complejos polinucleares</i>	50
1.5.3.2.	<i>Complejos binucleares</i>	52
1.5.3.3.	<i>Reacciones de captura de oxígeno</i>	53
2.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	55
2.1.	SÍNTESIS DE PRECURSORES BINUCLEARES	57
2.1.1.	Síntesis de $[W_2Cp_2(\mu-PPh_2)(CO)_4][BF_4]$ (I)	57
2.1.2.	Síntesis de $[W_2Cp_2(\mu-I)(\mu-PPh_2)(CO)_2]$ (II)	57
2.1.3.	Síntesis de $[Mo_2Cp_2Cl(\mu-PCy_2)(CO)(NO)_2]$ (III)	58
2.1.4.	Síntesis de $[W_2Cp_2I(\mu-PPh_2)(CO)(NO)_2]$ (IV)	59
2.1.5.	Síntesis de los Isómeros <i>cis</i> y <i>trans</i> de $[Mo_2Cp_2(\mu-Cl)(\mu-PCy_2)(NO)_2]$ (V)	61
2.1.6.	Síntesis de $[W_2Cp_2(\mu-I)(\mu-PPh_2)(NO)_2]$ (VI)	62
2.1.7.	Síntesis de $[W_2Cp_2(\mu-PCy_2)(CO)_3(NO)]$ (VII.1)	64
2.1.8.	Síntesis de $[M_2Cp_2(\mu-PCy_2)(CO)_2(NO)_2][BF_4]$ (VIII)	65
2.1.9.	Síntesis de $[M_2Cp_2(\mu-PCy_2)(CO)_2(NO)_2][BAr'_4]$ (VIII')	68

2.2.	ESTUDIOS DE DESCARBONILACIÓN DE ESPECIES $[W_2Cp_2(\mu-PR_2)(CO)_3(NO)]$ y $[M_2Cp_2(\mu-PCy_2)(CO)_2(NO)_2][BX_4]$	69
2.2.1.	Estudios de Descarbonilación de las Especies VII	69
2.2.1.1.	<i>Caracterización estructural de los compuestos 1.1 y 1.2</i>	70
2.2.1.2.	<i>Estudios teóricos del compuesto 1.1 y sus posibles isómeros</i>	72
2.2.1.3.	<i>Estudio de la reactividad de las especies 1.1 y 1.2 frente a $P(OMe)_3$</i>	75
2.2.1.4.	<i>Estudio de la reactividad de las especies 1.1 y 1.2 frente al propiolato de metilo</i>	79
2.2.1.5.	<i>Otras reacciones de los compuestos 1.1 y 1.2</i>	82
2.2.2.	Estudios de Descarbonilación de las Especies VIII	83
2.2.2.1.	<i>Caracterización estructural del compuesto 4</i>	83
2.2.2.2.	<i>Protonación del compuesto 4</i>	87
2.3.	REDUCCIÓN DE HALUROCOMPLEJOS $[M_2Cp_2(\mu-X)(\mu-PR_2)(NO)_2]$ Y REACTIVIDAD DE LAS ESPECIES RESULTANTES	89
2.3.1.	Reacciones de Reducción de las Especies V y VI	89
2.3.1.1.	<i>Reducción de los complejos de molibdeno V</i>	89
2.3.1.1.1.	<i>Caracterización estructural del compuesto 8</i>	90
2.3.1.2.	<i>Reducción del complejo VI</i>	92
2.3.1.2.1.	<i>Caracterización estructural de los compuestos cis,trans-9 y trans,trans-9</i>	94
2.3.1.2.2.	<i>Caracterización estructural del anión insaturado 10</i>	96
2.3.1.2.3.	<i>Caracterización estructural del hidruro insaturado 11</i>	101
2.3.2.	Reactividad del Anión Insaturado 10	108
2.3.2.1.	<i>Reacciones de alquilación</i>	108
2.3.2.2.	<i>Reacciones de adición de electrófilos metálicos catiónicos</i>	108
2.3.2.2.1.	<i>Reacción con $[AuClP(p-tol)_3]$</i>	108
2.3.2.2.2.	<i>Reacción con $[MoCpCl(CO)_3]$ y $[MnBr(CO)_5]$</i>	114
2.3.2.3.	<i>Reacciones con electrófilos neutros</i>	115
2.3.2.3.1.	<i>Reacción con N_2O</i>	115

2.3.2.3.2.	<i>Reacción con S₈</i>	117
2.4.	REACTIVIDAD DEL HIDRURO [W ₂ Cp ₂ (μ-H)(μ-PPh) ₂ (NO) ₂] (11)	122
2.4.1.	Reactividad frente a Ácidos	122
2.4.2.	Reactividad frente a Bases de Lewis Sencillas	123
2.4.2.1.	<i>Reacción de carbonilación</i>	123
2.4.2.2.	<i>Reacción con NO</i>	125
2.4.3.	Reactividad frente a Bases con Uniones E–H	125
2.4.3.1.	<i>Reacción con tiofenol</i>	125
2.4.3.2.	<i>Reacción con hidruro de trifenilestaño</i>	127
2.4.4.	Reactividad frente a Moléculas Orgánicas Insaturadas	129
2.4.4.1.	<i>Reacciones con isocianuros</i>	129
2.4.4.2.	<i>Reacción con (p-tolil)aldehído</i>	137
2.4.4.3.	<i>Reacciones con diazoalcanos</i>	139
2.4.5.	Reactividad frente a Complejos Metálicos	149
2.4.5.1.	<i>Reacciones con precursores de fragmentos de 16 electrones</i>	150
2.4.5.1.1.	<i>Adición del fragmento “[Fe(CO)₄]”</i>	150
2.4.5.1.2.	<i>Adición de fragmentos “[M(CO)₅]” (M = Mo, W)</i>	155
2.4.5.1.3.	<i>Adición del fragmento “[MnCp'(CO)₂]”</i>	159
2.4.5.2.	<i>Reacciones con precursores de fragmentos de 17 electrones</i>	160
2.5.	SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS TRINITROSILO [M ₂ Cp ₂ (μ-PCy ₂)(μ-NO)(NO) ₂] (M = Mo, W)	170
2.5.1.	Síntesis y Caracterización Estructural	170
2.5.1.1.	<i>Caracterización estructural del compuesto trans-32a</i>	171
2.5.1.2.	<i>Caracterización estructural del compuesto cis-32a</i>	177
2.5.1.3.	<i>Caracterización estructural del compuesto 32b</i>	179
2.5.2.	Reactividad	184
2.5.2.1.	<i>Reacciones de oxidación</i>	184
2.5.2.1.1.	<i>Caracterización estructural del compuesto 33a</i>	185
2.5.2.1.2.	<i>Caracterización estructural del compuesto 33b</i>	188

2.5.2.1.3.	<i>Estudio electroquímico del compuesto trans-32a</i>	189
2.5.2.2.	<i>Reacciones con electrófilos</i>	191
2.5.2.2.1.	<i>Caracterización estructural de los compuestos 34a y 34a'</i>	192
2.5.2.2.2.	<i>Caracterización estructural de los compuestos 34b' y 33b'</i>	194
2.5.2.3.	<i>Reacciones de reducción</i>	195
2.5.2.3.1.	<i>Caracterización estructural de los compuestos trans-35a y 35b</i>	195
2.5.2.3.2.	<i>Caracterización estructural del compuesto cis-35a</i>	198
2.5.2.4.	<i>Reacciones con fosfitos</i>	199
2.5.2.4.1.	<i>Caracterización estructural de los compuestos 36 y trans-37</i>	199
2.5.2.4.2.	<i>Mecanismo de las reacciones con fosfitos</i>	203
2.5.2.4.3.	<i>Caracterización estructural del compuesto cis-37</i>	203
2.5.2.4.6.	<i>Caracterización estructural del compuesto 38</i>	204
3.	PARTE EXPERIMENTAL	207
3.1.	TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	209
3.1.1.	Espectroscopia de Infrarrojo	209
3.1.2.	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	209
3.1.3.	Análisis Elemental	210
3.1.4.	Difracción de Rayos X	210
3.1.5.	Voltametría Cíclica	210
3.1.6.	Cálculos Teóricos	211
3.2.	CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN	212
3.3.	MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS	214
3.3.1.	Síntesis de $[W_2Cp_2(\mu\text{-PPh}_2)(CO)_4][BF_4]$ (I)	214

3.3.2.	Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-I})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2]$ (II)	214
3.3.3.	Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\text{Cl}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})(\text{NO})_2]$ (III)	214
3.3.4.	Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2\text{I}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})(\text{NO})_2]$ (IV)	215
3.3.5.	Síntesis de <i>trans</i> - $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$ (<i>trans</i> - V)	216
3.3.6.	Síntesis de <i>cis</i> - $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$ (<i>cis</i> - V)	216
3.3.7.	Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-I})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (VI)	217
3.3.8.	Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_3(\text{NO})]$ (VII.1)	218
3.3.9.	Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$ (VIIIa)	218
3.3.10.	Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$ (VIIIb)	219
3.3.11.	Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BAr}'_4]$ (VIIIa')	220
3.3.12.	Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BAr}'_4]$ (VIIIb')	220
3.3.13.	Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-CO})(\text{CO})(\text{NO})]$ (1.1)	221
3.3.14.	Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-CO})(\text{CO})(\text{NO})]$ (1.2)	222
3.3.15.	Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (2.1)	222
3.3.16.	Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ (2.2)	223
3.3.17.	Reacción de 1.1 con Propiolato de Metilo	224
3.3.18.	Reacción de 1.2 con Propiolato de Metilo	225
3.3.19.	Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^5\text{-Cp})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})(\text{NO})_2]$ (4)	225
3.3.20.	Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{CO})(\text{NO})][\text{BF}_4]$ (5)	226
3.3.21.	Preparación de Disoluciones de $\text{Na}_3[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$ (6)	226
3.3.22.	Preparación de Disoluciones de $\text{Na}_3[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (7)	227
3.3.23.	Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\text{H}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$ (8)	227
3.3.24.	Síntesis de <i>cis,trans</i> - $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\text{H}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (9)	228
3.3.25.	Preparación de Disoluciones de $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (10)	228
3.3.26.	Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (11)	229
3.3.27.	Síntesis de $[\text{AuW}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$ (12)	229
3.3.28.	Reacción de 10 con $[\text{MoCpCl}(\text{CO})_3]$	230
3.3.29.	Reacción de 10 con $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$	231

3.3.30.	Preparación de Disoluciones de Na[W ₂ Cp ₂ (μ-O)(μ-PPh ₂)(NO) ₂] (13)	231
3.3.31.	Preparación de Disoluciones de Na[W ₂ Cp ₂ (μ-PPh ₂)(μ-S)(NO) ₂] (14)	232
3.3.32.	Síntesis de [W ₂ Cp ₂ (μ-OMe)(μ-PPh ₂)(NO) ₂] (15)	232
3.3.33.	Síntesis de [W ₂ Cp ₂ (μ-PPh ₂)(μ-SMe)(NO) ₂] (16)	233
3.3.34.	Síntesis de [W ₂ Cp ₂ (μ-PPh ₂)(μ-SMe)(μ-NO)(μ-NOH)][BAr' ₄] (17)	233
3.3.35.	Reacción de 11 con BH ₃ ·THF	234
3.3.36.	Síntesis de [W ₂ Cp ₂ H(μ-PPh ₂)(CO)(NO) ₂] (18)	234
3.3.37.	Síntesis de [W ₂ Cp ₂ (μ-PPh ₂)(μ-SPh)(NO) ₂] (19)	235
3.3.38.	Síntesis de [W ₂ Cp ₂ (μ-H)H(μ-PPh ₂)(NO) ₂ (SnPh ₃)] (20)	236
3.3.39.	Reacción de 11 con CN ^t Bu	236
3.3.40.	Síntesis de [W ₂ Cp ₂ {μ-OCH ₂ (<i>p</i> -tol)}(μ-PPh ₂)(NO) ₂] (23)	238
3.3.41.	Reacción de 11 con N ₂ CHSiMe ₃	238
3.3.42.	Síntesis de [W ₂ Cp ₂ (μ-κ ¹ :η ² -CH ₃)(μ-PPh ₂)(NO) ₂] (26)	240
3.3.43.	Síntesis de [FeW ₂ Cp ₂ (μ-H)(μ-PPh ₂)(CO) ₄ (NO) ₂] (27)	240
3.3.44.	Síntesis de [W ₃ Cp ₂ (μ ₃ -H)(μ-PPh ₂)(CO) ₅ (NO) ₂] (28)	242
3.3.45.	Reacción de 11 con [Mo(CO) ₆]	243
3.3.46.	Síntesis de [MnW ₂ Cp ₂ Cp'(μ ₃ -H)(μ-PPh ₂)(CO) ₂ (NO) ₂] (29)	243
3.3.47.	Reacción de 11 con [Co ₂ (CO) ₈]	244
3.3.48.	Síntesis de <i>trans</i> -[Mo ₂ Cp ₂ (μ-PCy ₂)(μ-NO)(NO) ₂] (<i>trans</i> - 32a)	245
3.3.49.	Síntesis de <i>cis</i> -[Mo ₂ Cp ₂ (μ-PCy ₂)(μ-NO)(NO) ₂] (<i>cis</i> - 32a)	246
3.3.50.	Síntesis de [W ₂ Cp ₂ (μ-PCy ₂)(μ-NO)(NO) ₂] (32b)	247
3.3.51.	Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-PCy ₂)(μ-κ ¹ :η ² -HNO)(NO) ₂][BF ₄] (33a)	248
3.3.52.	Síntesis de [W ₂ Cp ₂ (μ-PCy ₂)(μ-κ ¹ :η ² -HNO)(NO) ₂][BF ₄] (33b)	249
3.3.53.	Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-PCy ₂)(μ-κ ¹ :η ² -MeNO)(NO) ₂][BAr' ₄] (34a)	249
3.3.54.	Síntesis de [W ₂ Cp ₂ (μ-PCy ₂)(μ-κ ¹ :η ² -MeNO)(NO) ₂][OTf] (34b)	251
3.3.55.	Síntesis de <i>trans</i> -[Mo ₂ Cp ₂ (μ-NH ₂)(μ-PCy ₂)(NO) ₂] (<i>trans</i> - 35a)	252

3.3.56.	Síntesis de <i>cis</i> -[Mo ₂ Cp ₂ (μ-NH ₂)(μ-PCy ₂)(NO) ₂] (<i>cis</i>-35a)	253
3.3.57.	Síntesis de [W ₂ Cp ₂ (μ-NH ₂)(μ-PCy ₂)(NO) ₂] (35b)	253
3.3.58.	Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ {μ-NP(OEt) ₃ }(μ-PCy ₂)(NO) ₂] (36)	254
3.3.59.	Síntesis de <i>trans</i> -[Mo ₂ Cp ₂ {μ-NP(OPh) ₃ }(μ-PCy ₂)(NO) ₂] (<i>trans</i>-37)	254
3.3.60.	Síntesis de <i>cis</i> -[Mo ₂ Cp ₂ {μ-NP(OPh) ₃ }(μ-PCy ₂)(NO) ₂] (<i>cis</i>-37)	255
4.	CONCLUSIONES	257
5.	BIBLIOGRAFÍA	263
6.	ÍNDICE DE ESQUEMAS, FIGURAS Y TABLAS	281
	ÍNDICE DE ESQUEMAS	283
	ÍNDICE DE FIGURAS	285
	ÍNDICE DE TABLAS	287

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

Ar' :	3,5-bis(trifluorometil)fenilo, 3,5-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂
B3LYP :	Becke, three parameter, Lee-Yang-Parr
Bu :	Butilo, C ₄ H ₉
^sBu :	<i>sec</i> -Butilo, CH ₃ CHCH ₂ CH ₃
^tBu :	<i>tert</i> -Butilo, C(CH ₃) ₃
ca. :	Circa (aproximadamente)
Cp :	ciclopentadienilo, η^5 -C ₅ H ₅
Cp' :	metilciclopentadienilo, η^5 -C ₅ H ₄ CH ₃
Cp* :	pentametilciclopentadienilo, η^5 -C ₅ (CH ₃) ₅
Cy :	Ciclohexilo, C ₆ H ₁₁
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, C ₉ H ₁₆ N ₂
DFT :	Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory)
Diazald :	N-metil-N-nitroso-paratoluensulfonamida, CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N(CH ₃)NO
Diglime :	bis(2-metoxietil)éter, (CH ₃ OCH ₂ CH ₂) ₂ O.
DME :	1,2-dimetoxietano, C ₄ H ₁₀ O ₂
dmpm :	bis(dimetilfosfino)metano, (CH ₃) ₂ PCH ₂ P(CH ₃) ₂
dpb :	bis(difenil)benzamidinato, (C ₆ H ₅) ₂ NCH(C ₆ H ₅)N(C ₆ H ₅) ₂
dppe :	bis(difenilfosfino)etano, (C ₆ H ₅) ₂ PCH ₂ CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂
dppm :	bis(difenilfosfino)metano, (C ₆ H ₅) ₂ PCH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂
dttd :	Dianión 2,3,8,9-dibenzo-1,4,7,10-tetratiadecano
e⁻ :	electrón
e.g.	exempli gratia (dado como ejemplo)
Et :	etilo, CH ₂ CH ₃
g :	gas
hv :	Irradiación con luz visible-ultravioleta
HOMO :	Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía (Highest Occupied Molecular Orbital)

<i>i</i>Pr:	<i>iso</i> -propil, CH(CH ₃) ₂
IR:	Infrarrojo
K-Selectride	Tri(<i>sec</i> -butil)hidroborato de potasio, K[B ^{<i>s</i>} Bu ₃ H]
L:	Ligando
LUMO:	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
M:	metal
Me:	metilo, CH ₃
mes*:	supermesitilo, 2,4,6,-C ₆ H ₂ 'Bu ₃
NBO:	Orbital de Enlace Natural (Natural Bond Orbital)
v:	frecuencia de tensión de vibración
<i>p</i>-:	para
Ph:	fenilo, C ₆ H ₅
PNP^{<i>i</i>Pr}	bis[2-(diisopropilfosfino)-4-metilfenil]amida, [P{CH(CH ₃) ₂ } ₂ (C ₆ H ₃ CH ₃)] ₂ N
[PPN]⁺:	cación bis(trifenilfosfina)iminio, [N(PPh ₃) ₂] ⁺
ppm:	partes por millón
<i>p</i>-tol:	<i>para</i> -tolil, 4-C ₆ H ₄ CH ₃
OTf:	trifluorometilsulfonato (triflato), CF ₃ SO ₃ ⁻
OM:	Orbital Molecular
ORTEP:	Representación de Elipsoides Térmicos "Oak Ridge" (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot)
R:	alquilo
RMN:	Resonancia Magnética Nuclear.
tedip:	tetraetilpirofosfito, (C ₂ H ₅ O) ₂ POP(OC ₂ H ₅) ₂
THF:	tetrahidrofurano, C ₄ H ₈ O
Tol:	tolilo, C ₆ H ₄ CH ₃
UV:	ultravioleta
vs.:	versus (frente a)
X:	halógeno o pseudohalógeno

Xyl: Xililo, 2,6-C₆H₃(CH₃)₂

ESPECTROS DE INFRARROJO

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

ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

δ: desplazamiento químico
d: doblete
dd: doble de dobletes
dt: doble de tripletes
J: constante de acoplamiento
m: multiplete
c: cuadruplete
cc: cuadruplete de cuadrupletes
s: singulete
sa: singulete ancho
sp septuplete
TMS: tetrametilsilano, Si(CH₃)₄

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

La química de los complejos metálicos con ligandos nitrosilo presenta varios puntos de gran interés para la ciencia. El primero es su propia diversidad química, que ha sido ampliamente estudiada durante muchos años.^{1, 2} La razón de ello es que el monóxido de nitrógeno es un fuerte ligando π -aceptor que estabiliza metales en estados de oxidación tanto altos como bajos, lo que se traduce en que los complejos metálicos con ligandos nitrosilo posean propiedades químicas que a menudo marcan las diferencias frente a complejos metálicos análogos con ligandos carbonilo, que también son excelentes ligandos π -aceptores. Por otra parte, el monóxido de nitrógeno tiene una importante actividad en organismos vivos asociada con su interacción con diferentes centros metálicos.^{2, 3, 4} Por último, el NO que se libera en los procesos de combustión representa un contaminante atmosférico, cuya reducción catalítica requiere procesos que se basan en la interacción del monóxido de nitrógeno con átomos metálicos.^{2, 5, 6} En las últimas décadas se ha estudiado mucho este tipo de procesos, que en su mayoría consiste en sistemas heterogéneos que catalizan la

¹ a) Hayton, T. W.; Legzdins, P.; Sharp, W. B., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 935. b) Baillie, R. A.; Legzdins, P., *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *309*, 1.

² Richter-Addo, G. B.; Legzdins, P. *Metal Nitrosyls*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1992.

³ Mingos, D.M.P., Ed., *Nitrosyl Complexes in Inorganic Chemistry, Biochemistry and Medicine. Struct. Bonding*; 2014; Vols. *153* y *154*.

⁴ a) Hunt, A.P.; Lehnert, N., *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2117. b) Tsai, M. L.; Tsou, C. C.; Liaw, W. F., *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1184. c) Tran, C. T.; Skodje, K.M.; Kim, E., *Prog. Inorg. Chem.* **2014**, *59*, 339. d) Doctorovich, F.; Bikiel, D. E.; Pellegrino, J.; Suarez, S. A.; Marti, M. A., *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2907. e) Franke, A.; van Eldik, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 460. f) Berto, T. C.; Speelman, A. M.; Zheng, S.; Lehnert, N., *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 244.

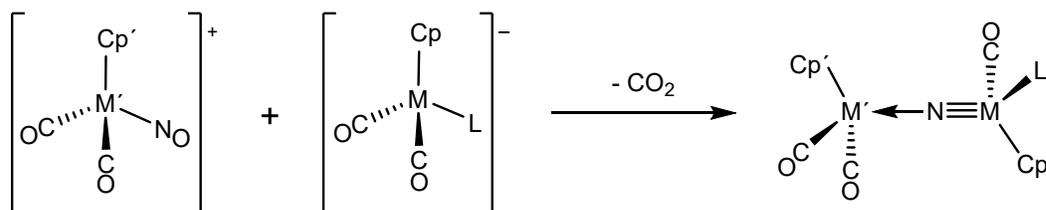
⁵ a) *Reduction of Nitrogen Oxide Emissions*; Ozkan, U. S., Agarwal, S. K., Marcelin, G., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1995. b) *Environmental Catalysis*; Armor, J. M., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1994. c) *Catalytic Control of Air Pollution*; Silver, R. G., Sawyer, J. E., Summers, J. C., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1992.

⁶ a) Liu, F.; Yu, Y.; He, H., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8445. b) Granger, P.; Parvulescu, V. I., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3155. c) Basu, S., *Chem. Eng. Commun.* **2007**, *194*, 1374. d) Tayyeb, J. M.; Naseem, I.; Gibbs, B. M., *J. Environ. Manage.* **2007**, *83*, 251. e) Wallington, T. J.; Kaiser, E. W.; Farrell, J. T., *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 335.

reducción (con CO, NH₃, hidrocarburos, etc.) o la descomposición de NO. Aun así, la búsqueda de catalizadores más eficientes, duraderos y baratos sigue constituyendo un objetivo importante en la actualidad.⁵

Hace algunos años, nuestro grupo de investigación inició una línea de estudio centrada en la búsqueda de nuevos complejos nitrosílicos binucleares que pudieran presentar una actividad química de interés en relación con algunos de los procesos mencionados anteriormente, particularmente los procesos de escisión del fuerte enlace N–O de estos ligandos. En estos estudios previos se encontró que el uso de sistemas heterometálicos o de sustratos con enlaces múltiples metal-metal podían desencadenar procesos de escisión de este tipo de enlaces.

En efecto, por un lado se encontró que las reacciones de varios complejos aniónicos de metales del grupo 6 del tipo [MCp(CO)₂L]⁻ (sales de Na⁺ o K⁺; M = Mo, W; L = CO, P(OMe)₃, PPh₃) con complejos catiónicos con un ligando nitrosilo del tipo [M'Cp'(CO)₂(NO)]⁺ (sales de [BF₄]⁻; M' = Mn, Re) tenían lugar rápidamente a baja temperatura dando compuestos heterometálicos del tipo [MM'CpCp'(μ-N)(CO)₃L] con un ligando nitruro puente (esquema 1), con eliminación de CO₂.⁷



M = Mo, W

M' = Mn, Re

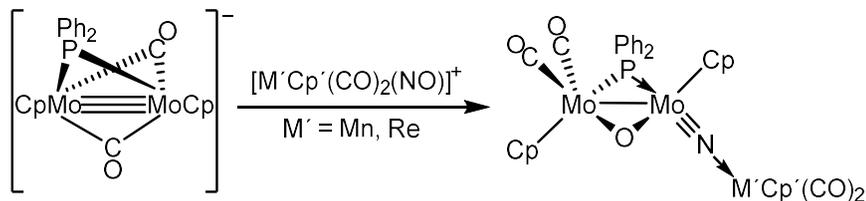
L = CO, P(OMe)₃, PPh₃

Esquema 1

Por otra parte, en estas investigaciones previas se encontró el primer ejemplo de ruptura del ligando nitrosilo con complejos que contienen enlaces múltiples intermetálicos. En efecto, el anión [Mo₂Cp₂(μ-PPh₂)(μ-CO)₂]⁻ (con enlace triple Mo–Mo) es capaz de descomponer un ligando NO a temperaturas por debajo de -50 °C, en el transcurso de su reacción con los complejos nitrosilo

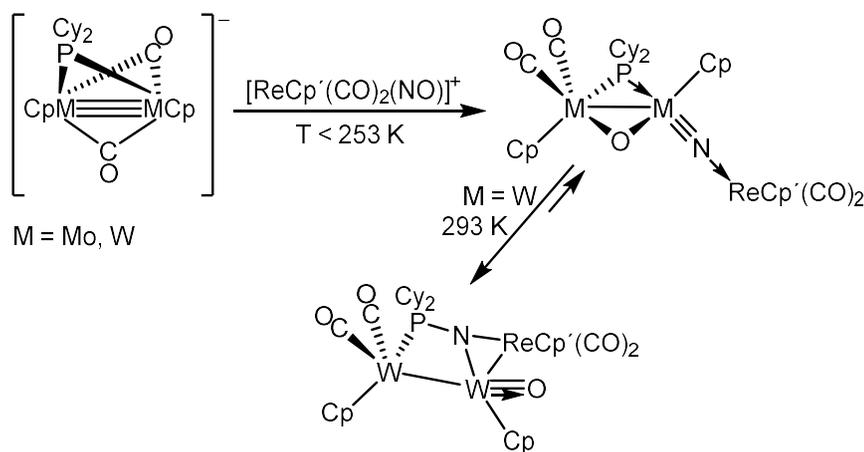
⁷ García, M. E.; Melón, S.; Ruiz, M. A.; López, R.; Sordo, T.; Marchiò, L.; Tiripicchio, A., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10644.

catiónicos del tipo $[M'Cp'(CO)_2(NO)]^+$ (sales $[BF_4]^-$; $M' = Mn, Re$), para formar oxinitruros del tipo $[Mo_2M'Cp_2Cp'(\mu-N)(\mu-O)(\mu-PPh_2)(O)(CO)_4]$ (esquema 2).⁸



Esquema 2

Finalmente, en un estudio previo realizado por el autor de esta Memoria, se encontró que la identidad del metal presente en el centro insaturado ejerce una influencia notable en las reacciones anteriores. En efecto, por un lado las reacciones de los aniones con puente diciclohexilfosfuro $[M_2Cp_2(\mu-PCy_2)(\mu-CO)_2]^-$ (sal de Na^+) con el complejo nitrosilo catiónico $[ReCp'(CO)_2(NO)]^+$ (sal $[BF_4]^-$) conducen al esperado oxinitruro $[Mo_2ReCp_2Cp'(\mu-N)(\mu-O)(\mu-PCy_2)(O)(CO)_4]$ cuando $M = Mo$. En cambio, el anión de wolframio conduce al oxinitruro $[W_2ReCp_2Cp'(\mu-N)(\mu-O)(\mu-PCy_2)(O)(CO)_4]$ y su isómero oxofosfinoimido $[W_2ReCp_2Cp'(\mu_3-N:N:P-NPCy_2)(O)(CO)_4]$ (esquema 3).⁹ Lo interesante de esta última reacción, aparte de la ruptura del enlace N–O implicada, es que estos dos isómeros se encuentran en equilibrio lento a temperatura ambiente. Ello requiere la formación y ruptura de un enlace P–N de manera reversible, circunstancia que carece de precedentes en la bibliografía.



Esquema 3

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

⁹ Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Toyos, A.; Vega, M. F., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3942.

Teniendo en cuenta estos precedentes, se consideró de interés continuar con la búsqueda de nuevos complejos nitrosílicos binucleares que pudieran presentar actividad en relación con transformaciones químicas del ligando nitrosilo, lo que constituye el objetivo genérico de la presente investigación. En particular, se han considerado dos tipos de sustratos que podrían satisfacer tales expectativas: de un lado, complejos nitrosílicos con enlaces múltiples metal-metal y, por otro, complejos binucleares con ligandos nitrosilo puente.

Respecto al primer tipo de complejos, debe decirse que la química de nitrosilos binucleares insaturados es un campo de estudio relativamente poco explorado hasta la fecha, como se detallará en la sección 1.4. Esto contrasta con la situación de un grupo de compuestos organometálicos relacionados con los anteriores, como son los complejos carbonílicos insaturados, área de estudio principal de nuestro grupo de investigación, que ha permitido desarrollar una amplia química alrededor de sistemas binucleares con órdenes de enlace intermetálico entre 1.5 y 3 y cargas netas comprendidas entre -2 y $+2$ (figura 1).^{10, 11, 12, 13, 14}

En particular, basándonos en la amplia experiencia acumulada en relación con los compuestos carbonílicos insaturados, en esta investigación se ha abordado la posible síntesis de nitrosilos insaturados estabilizados por ligandos diorganofosfuro (PR_2) puente, tanto neutros como catiónicos y aniónicos, a través de procedimientos análogos a los empleados en la química de compuestos carbonílicos insaturados. Ello nos ha llevado al estudio de procesos de descarbonilación de complejos de tipo $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_3(\text{NO})]$ y $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2]^+$, y de reducción de complejos del tipo $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-PR}_2)(\text{NO})_2]$ para obtener los correspondientes derivados aniónicos e hidruro.

¹⁰ Álvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Vaissermann, J., *Organometallics* **2003**, *22*, 456.

¹¹ a) Liu, X. Y.; Riera, V.; Ruiz, M. A., *Organometallics* **1994**, *13*, 2925. b) Liu, X. Y.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C., *Organometallics* **2001**, *20*, 3007.

¹² a) Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F., *Organometallics* **2010**, *29*, 512. b) Vega, M. F., *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo. **2011**. c) García, M. E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Dalton Trans.* **2009**, 8171. d) Álvarez, C. M.; Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A., *Organometallics* **2005**, *24*, 7. e) Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Martínez, M. E.; Ruiz, M. A., *Organometallics* **2011**, *30*, 2189.

¹³ García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Rueda, M. T.; Sáez, D., *Organometallics* **2002**, *21*, 5515.

¹⁴ García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2143.

Respecto a los complejos binucleares con ligandos nitrosilo puente, su interés radica en que parte de las rupturas del enlace N–O descritas en compuestos binucleares y polinucleares se producen en sustratos que poseen un ligando NO en posición puente, o a través de intermedios de tales características. Como quiera que nuestro grupo de investigación identificó hace algún tiempo el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2]$ como un subproducto minoritario en la reacción del complejo insaturado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Ph})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ con $\text{NO}_{(\text{g})}$,¹⁵ y que la reactividad de este subproducto podría ser interesante en el contexto de los procesos de escisión de enlaces N–O, se decidió implementar rutas preparativas eficientes para este tipo de moléculas que permitiera explorar con detalle su comportamiento químico.

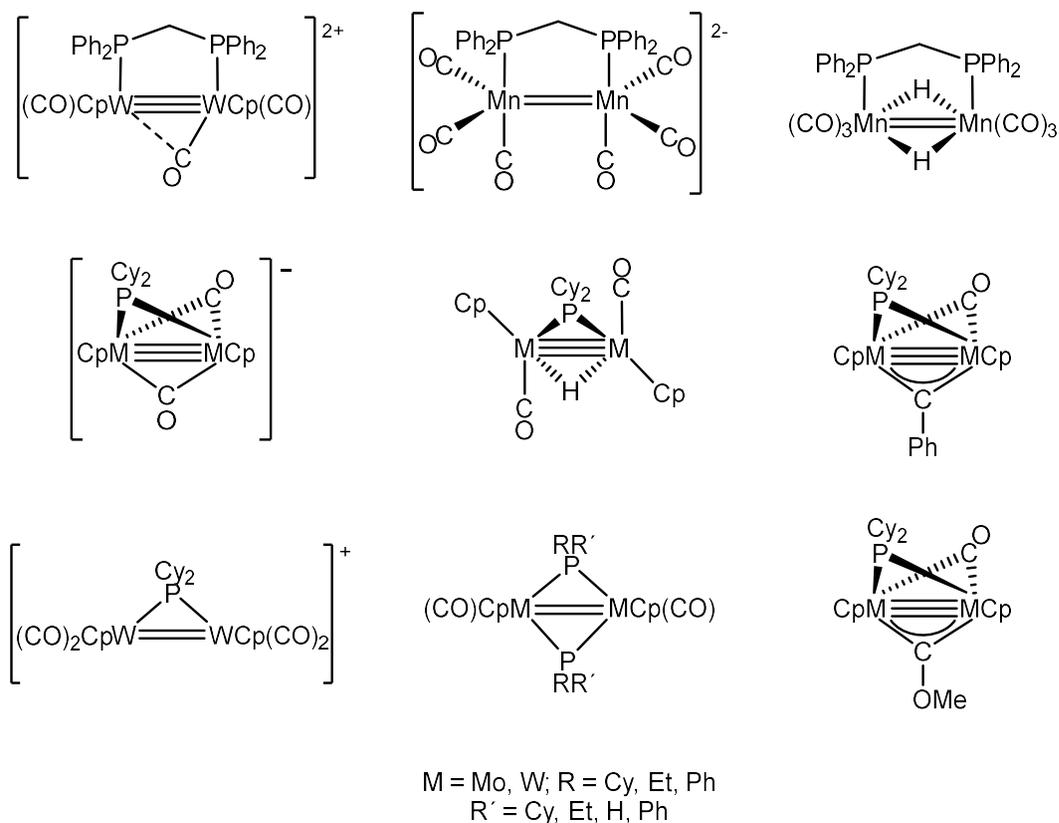


Figura 1

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

¹⁵ Álvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Organometallics* **2009**, *28*, 6293.

1. Estudios de descarbonilación de especies neutras del tipo $[M_2Cp_2(\mu-PR_2)(CO)_3(NO)]$ y catiónicas del tipo $[M_2Cp_2(\mu-PCy_2)(CO)_2(NO)_2]^+$ (M = Mo, W; R = Cy, Ph)
2. Síntesis y reactividad de aniones e hidruros derivados de complejos de tipo $[M_2Cp_2(\mu-X)(\mu-PR_2)(NO)_2]$ (M = Mo, W; X = Cl, I; R = Ph, Cy).
3. Síntesis y reactividad de los complejos trinitrosilo $[M_2Cp_2(\mu-PCy_2)(\mu-NO)(NO)_2]$ (M = Mo, W).

Una vez establecidos los objetivos de esta investigación y el contexto en el que se plantea, parece razonable hacer una introducción sobre la síntesis y reactividad de compuestos binucleares insaturados con ligandos nitrosilo y sobre la reactividad y procesos de activación de enlaces N-O en complejos binucleares con ligandos nitrosilo puente. 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 de esta Memoria.

1.2. MODOS DE COORDINACIÓN Y MÉTODOS DE INTRODUCCIÓN DEL LIGANDO NITROSILO EN COMPLEJOS METÁLICOS

El ligando nitrosilo puede adoptar numerosos modos de coordinación en los complejos metálicos.² En la figura 2 se muestran los doce tipos de los que se tiene conocimiento hasta el momento.

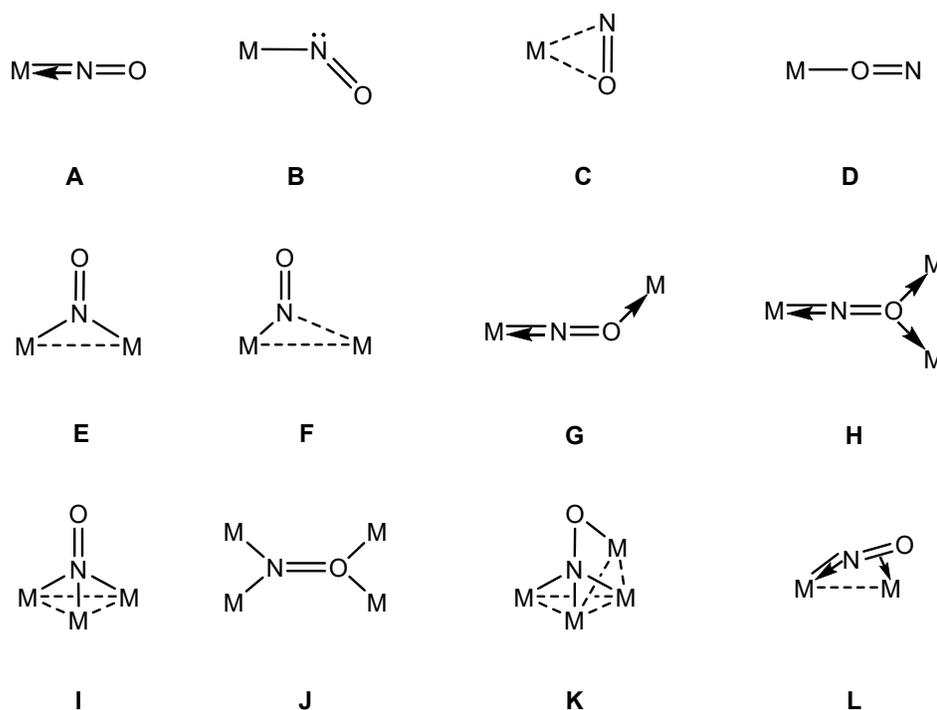


Figura 2. Modos de coordinación de los ligandos nitrosilo en complejos metálicos

Quando se trata de nitrosilos terminales, son posibles cuatro tipos de coordinación: lineal (**A**), en la que el nitrosilo se coordina por el nitrógeno al metal y se comporta como un ligando de 3 electrones, presentando una hibridación sp tanto para el átomo de oxígeno como para el de nitrógeno, angular (**B**), que supone una hibridación sp^2 para ambos átomos, de manera que el NO actúa formalmente como un ligando de un electrón, quedándole un par de

electrones libres en el nitrógeno que le proporcionan un notable carácter nucleofílico, lateral (“side-on”) (**C**), en la que el metal se une al nitrosilo por el enlace N–O en una disposición η^2 -NO, e isonitrosilo (**D**), en la que el metal se une al nitrosilo por el átomo de oxígeno. Dentro de los compuestos organometálicos, son muy frecuentes los nitrosilos terminales lineales **A**, observándose solamente los angulares **B** en especies electrónicamente “ricas” (generalmente metales de los grupos 9 y 10). Sin embargo, las diferencias energéticas entre ambos modos no son excesivamente altas, puesto que se han observado procesos fluxionales intramoleculares que suponen interconversiones entre ambos modos de coordinación.^{16, 17} Dichas interconversiones pueden también ser inducidas por vía térmica y fotoquímica, o en el transcurso de una reacción química.² Las disposiciones **C** y **D** son mucho menos frecuentes que las **A** y **B**, y solo se han observado cuando la molécula está en un estado electrónico excitado,^{18, 19} aunque se han podido constatar mediante difracción de rayos X en unos pocos casos.¹⁹

En los otros modos de coordinación, el ligando actúa como puente entre 2, 3 ó 4 metales. Los puentes entre dos metales son generalmente simétricos (**E**), aun tratándose de complejos heteronucleares, si bien se conoce un reducido número de casos en que el puente es asimétrico (**F**).²⁰ Por otro lado, en los complejos isonitrosilo (**G**), el grupo NO se coordina a través del nitrógeno a un metal de transición y a través del oxígeno a otro metal de transición o elementos representativos. De este tipo de complejos solo se han constatado cristalográficamente tres ejemplos con metales de transición²¹ y otros tres con

¹⁶ a) Schoonover, M. W.; Baker, E. C.; Eisenberg, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1880. b) Bottomley, F.; Darkwa, J.; White, S. P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1435. c) Bottomley, F.; Darkwa, J.; White, S. P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1039.

¹⁷ Mingos, D. M. P., *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 2.

¹⁸ Coppens, P.; Novozhilova, I.; Kovalevsky, A., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 861.

¹⁹ a) Fomitchev, D. V.; Furlani, T. R.; Coppens, P., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1519. b) Cormary, B.; Malfant, I.; Bouron-Le Cointe, M.; Toupet, L.; Delley, B.; Schaniel, D.; Mockus, D.; Woike, T.; Fejfarova, K.; Petricek, V.; Dusek, M., *Acta Crystallogr., Sect. B* **2009**, *65*, 612. c) Khadeeva, L.; Kaszub, W.; Lorenc, M.; Malfant, I.; Buron-LeCointe, M., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4117. d) Kostin, G. A.; Borodin, A. O.; Mikhailov, A. A.; Kuratieva, N. V.; Kolesov, B. A.; Pishchur, D. P.; Woike, T.; Schaniel, D., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4905.

²⁰ a) Delgado, E.; Jeffery, J. C.; Simmons, N. D.; Stone, F. G. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 869.

b) Ghedini, M.; Neve, F.; Mealli, C.; Tiripiccio, A.; Ugozzoli, F., *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *178*, 5.

²¹ a) Jacobsen, H.; Heinze, K.; Llamazares, A.; Schmalle, H. W.; Artus, G.; Berke, H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1717. b) Zhou, H. B.; Zhang, W.; Yoshimura, K.; Ouyang, Y.; Liao, D. Z.; Jiang, Z.

elementos representativos.²² En el modo **H**, el nitrosilo se coordina a tres metales de transición, dos de ellos a través del oxígeno y uno a través del nitrógeno, y solo se ha identificado en dos complejos.²³ Los modos **I**, **J** y **K** corresponden a clústeres, relativamente comunes en el caso **I**,²⁴ pero con un único ejemplo para el modo isonitrosilo **J**²⁵ y dos para el **K**.²⁶ Finalmente, Legzdins y colaboradores prepararon la primera especie de tipo **L** donde el nitrosilo actúa formalmente como un ligando de cinco electrones, del que solo se conocen dos ejemplos.^{27, 28}

Por lo que se refiere a los métodos de introducción de ligandos nitrosilo en complejos metálicos, existen dos estrategias generales para tal propósito: la primera es la reacción de un complejo metálico con agentes químicos capaces de liberar monóxido de nitrógeno (fuentes externas), y es la estrategia más utilizada. La segunda comprendería aquellas reacciones en las que un complejo metálico contiene un ligando nitrogenado que es capaz de convertirse en un ligando nitrosilo mediante una transformación química (reacción en los ligandos coordinados).

En cuanto a las fuentes externas, se conocen diversos reactivos que inducen a la generación de complejos nitrosilo. El más directo evidentemente es el monóxido de nitrógeno, puesto que su reacción con un precursor metálico apropiado puede formar complejos nitrosilo, bien por sustitución de ligandos lábiles, bien por simple adición. En el siguiente esquema se muestra uno de los múltiples ejemplos que se pueden exponer acerca de este tipo de reacciones.²⁹

H.; Yan, S. P.; Cheng, P., *Chem. Commun.*, **2005**, 4979. c) Kirik, S. D.; Mulagaleev, R. F.; Blokhin, A. I., *Acta Crystallogr., Sect. C*: **2005**, *61*, m445.

²² a) Legzdins, P.; Sayers, S. F., *Organometallics* **1996**, *15*, 3907. b) Legzdins, P.; Sayers, S. F., *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1579. c) Klee, K. E.; Arif, M. A.; Gladysz, J. A., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2885.

²³ Takenaka, Y.; Shima, T.; Baldamus, J.; Hou, Z., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7888.

²⁴ Gladfelter, W. L., *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 41.

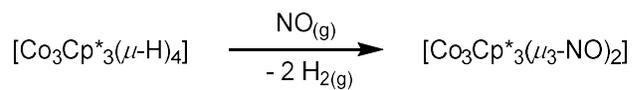
²⁵ Beringhelli, T.; Ciani, G.; D'Alfonso, G.; Molinari, H.; Sironi, A.; Freni, M. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1327.

²⁶ a) Ellis, D.; Farrugia, L. J., *J. Cluster Sci.* **2001**, *12*, 243 b) Kyba, E. P.; Kerby, M. C.; Kashyap, R. P.; Mountzouris, J. A.; Davis, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 905.

²⁷ a) Legzdins, P.; Rettig, S. J.; Veltheer, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6922. b) Legzdins, P.; Rettig, S. J.; Veltheer, J. E.; Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B., *Organometallics* **1993**, *12*, 3575.

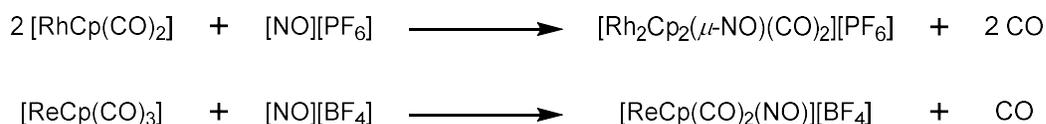
²⁸ Ipaktschi, J.; Mohseni-Ala, J.; Dülmer, A.; Steffens, S.; Wittenburg, C.; Heck, J., *Organometallics* **2004**, *23*, 4902.

²⁹ Casey, C. P.; Widenhofer, R. A.; Hayashi, R. K., *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 81.



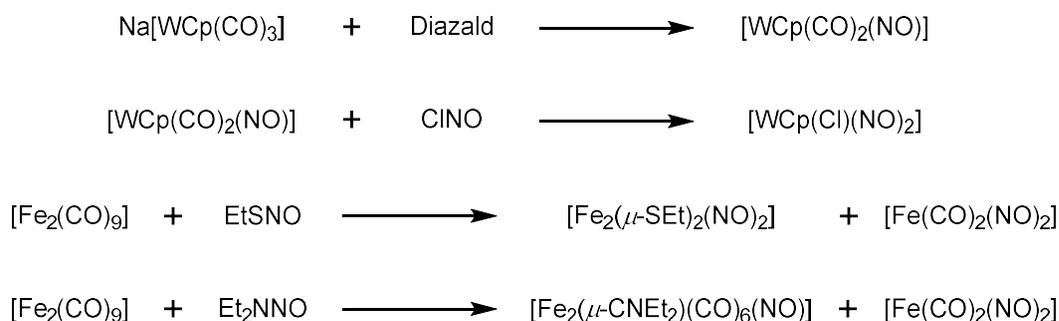
Esquema 4

Otros reactivos son las sales del catión nitrosonio, $[\text{NO}]^+$, siendo las más empleadas las de $[\text{BF}_4]^-$ y $[\text{PF}_6]^-$. El catión nitrosonio es isoelectrónico con el monóxido de carbono y puede adicionarse a especies coordinativamente insaturadas o desplazar ligandos lábiles de dos electrones.^{30, 31}



Esquema 5

Además de estos reactivos, que son los más usados generalmente, existen otros de la tipología R-NO, X-NO, R₂N-NO y RS-NO que son capaces de transferir NO o NO⁺ a complejos metálicos, aunque en algunos casos también se transfiere el otro fragmento (R, SR, etc). Uno de los más empleados es el nitrosocompuesto orgánico diazald (*N*-metil-*N*-nitroso-*p*-toluensulfonamida), lo que posiblemente se deba a la combinación de su bajo poder oxidante y de su elevada reactividad en condiciones suaves. En el siguiente esquema se muestra un ejemplo con cada uno de estos reactivos.^{32, 33}



Esquema 6

³⁰ Clamp, S.; Connelly, N. G.; Howard, J. A. K.; Manners, I.; Payne, D.; Geiger, W. E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1659.

³¹ Tam, W.; Lin, G. Y.; Wong, W. K.; Kiel, W. A.; Wong, V. K.; Gladysz, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 141.

³² Hoyano, J. K.; Legzdins, P.; Malito, J. T., *Inorg. Synth.* **1978**, *18*, 126.

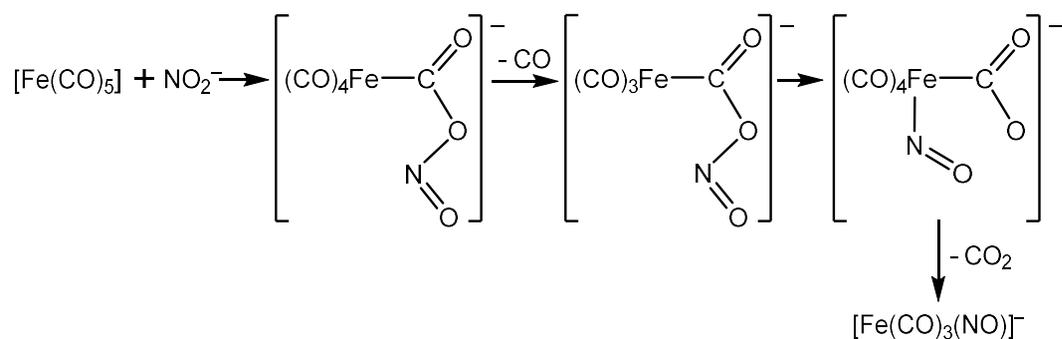
³³ Bladon, P. Dekker, M.; Knox, G. R.; Willison, D.; Jaffari, G. A., *Organometallics*, **1993**, *12*, 1725.

El ion nitrito también constituye una fuente posible de ligandos nitrosilo, resultando de especial eficacia sus reacciones con complejos carbonilo, que a menudo pueden tener lugar en condiciones suaves y sin subproductos indeseables, gracias a la eliminación de CO en forma de CO₂.³⁴



Esquema 7

En el caso de la reacción del esquema 7 se ha propuesto un mecanismo que se inicia con el ataque nucleofílico del nitrito a un carbonilo. En una segunda etapa se produce la salida de uno de los carbonilos del complejo, generándose un hueco de coordinación que es ocupado por el ligando nitrosilo tras su desinserción del ligando acil-nitrito formado inicialmente, con una simultánea liberación de una molécula de CO₂.³⁴

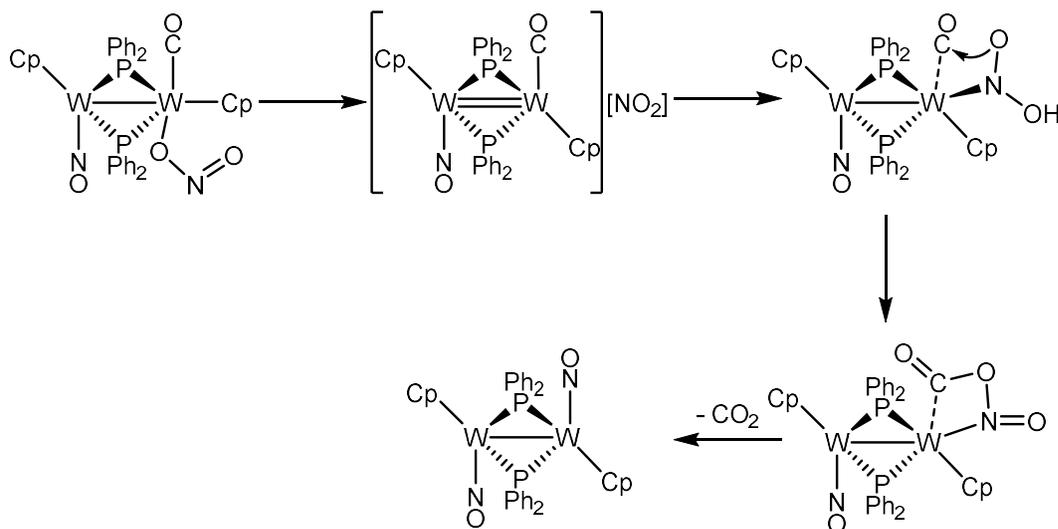


Esquema 8

Sin embargo, en otros casos el ion nitrito podría coordinarse primero al centro metálico y posteriormente inducir la pérdida de CO₂ de un ligando carbonilo próximo, como nosotros hemos demostrado recientemente en la descomposición térmica del complejo nitrito [W₂Cp₂(μ-PPh₂)₂(NO)(CO)(ONO)].³⁵

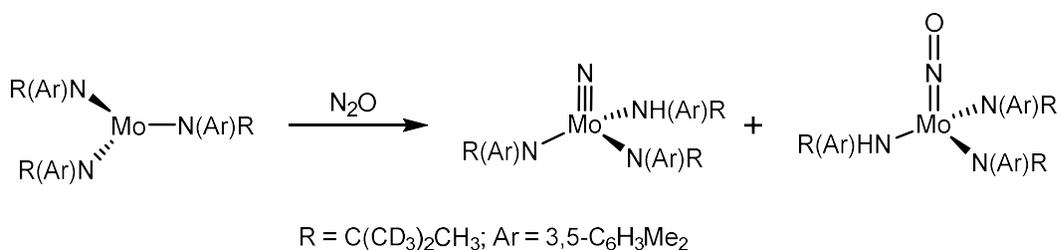
³⁴ Stevens, R. E.; Gladfelter, W. L., *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2034.

³⁵ Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Melón, S.; Ruiz, M. A.; Toyos, A., *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4739.



Esquema 9

Por último, el protóxido de nitrógeno también puede generar en algunos casos ligandos nitrosilo. Esta molécula puede sufrir dos procesos de activación en su reacción con complejos metálicos: El más frecuente es aquel en el que se produce la escisión del enlace O–N, generándose normalmente un oxocomplejo y desprendiéndose nitrógeno. En el otro se rompe el enlace N–N, formándose un ligando nitruro y un ligando nitrosilo.³⁶ En el siguiente esquema se contempla un ejemplo de formación de ligandos nitrosilo a través de procesos de ruptura en el protóxido de nitrógeno.³⁷



Esquema 10

La reacción de ligandos coordinados está estrechamente relacionada con los procesos que se acaban de discutir y también involucra la conversión

³⁶ Tolman, W. B., Ed., *Activation of small molecules*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006.

³⁷ Laplaza, C. E.; Odom, A. L.; Davis, W. M.; Cummins, C. C.; Protasiewicz, J. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4999.

nitrito/nitrosilo, ahora inducidos por la reacción con agentes desoxigenantes externos tales como el monóxido de carbono o una fosfina.^{38, 39}



Esquema 11

³⁸ Feltham, R. D.; Kriege, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5064.

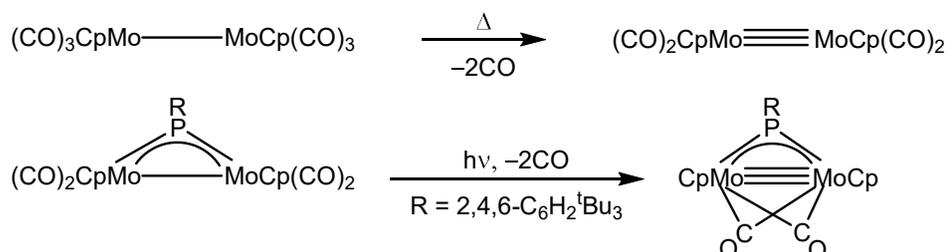
³⁹ Doughty, D. T.; Stewart, R. P. J.; Gordon, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3388.

1.3. LA QUÍMICA DE CARBONILOS BINUCLEARES INSATURADOS

Como se verá en la sección 1.4, el número de complejos binucleares insaturados con ligandos nitrosilo es muy reducido, y su reactividad ha sido poco explorada. Por ello, resulta interesante hacer una consideración general sobre la química de una familia de compuestos estrechamente relacionada, cual es la de los complejos carbonílicos insaturados, con particular atención a los aniones e hidruros binucleares insaturados, puesto que estas especies están estrechamente relacionadas con complejos nitrosílicos estudiados en la presente investigación.

1.3.1. Síntesis de Carbonilos Binucleares Insaturados

Existen varios métodos para la formación de especies insaturadas, y uno de los más utilizados es la eliminación de ligandos de la esfera de coordinación. De esta manera se genera una insaturación coordinativa y electrónica que se compensa aumentando el orden de enlace intermetálico. Esta reacción puede inducirse tanto térmica⁴⁰ como fotoquímicamente.⁴¹



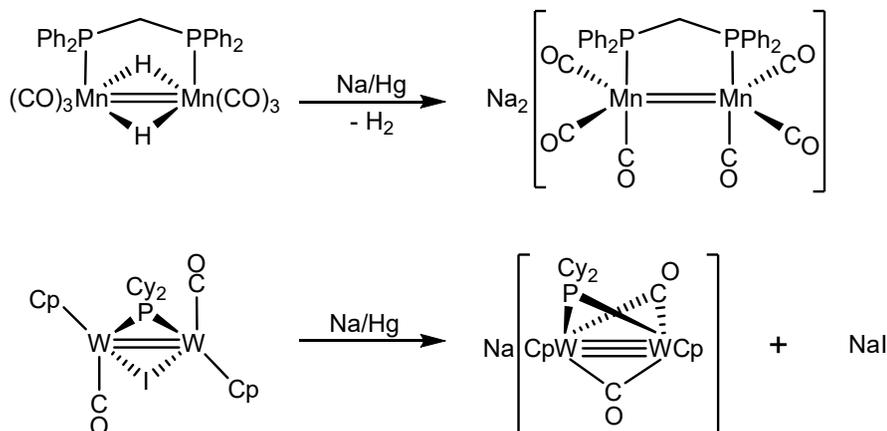
Esquema 12

Tanto la reducción de especies mononucleares con ligandos haluro o hidruro como de especies binucleares con ligandos haluro o hidruro puente, empleando diferentes agentes reductores, pueden dar lugar a la formación de especies binucleares insaturadas. La mayoría de los aniones insaturados con

⁴⁰ Curtis, M. D.; Fortinos, N. A.; Messerle, L.; Sattelberger, A. P., *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1559.

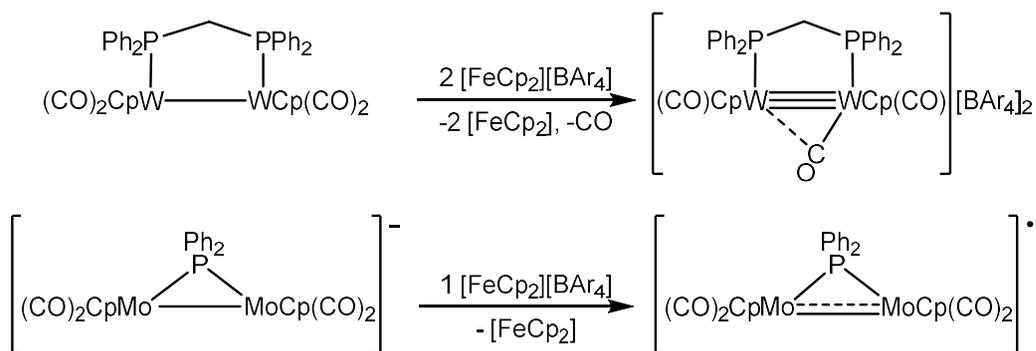
⁴¹ García M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14304.

ligandos carbonilo descritos hasta la fecha han sido obtenidos a través de esta vía de síntesis.^{11a, 12a}



Esquema 13

Otra vía de síntesis se basa en la eliminación de electrones en un precursor con enlace sencillo metal-metal, lo que incrementa el orden de enlace intermetálico en proporción al número de electrones eliminados. Estos procesos pueden conducir tanto a especies diamagnéticas¹⁰ como paramagnéticas.⁴²



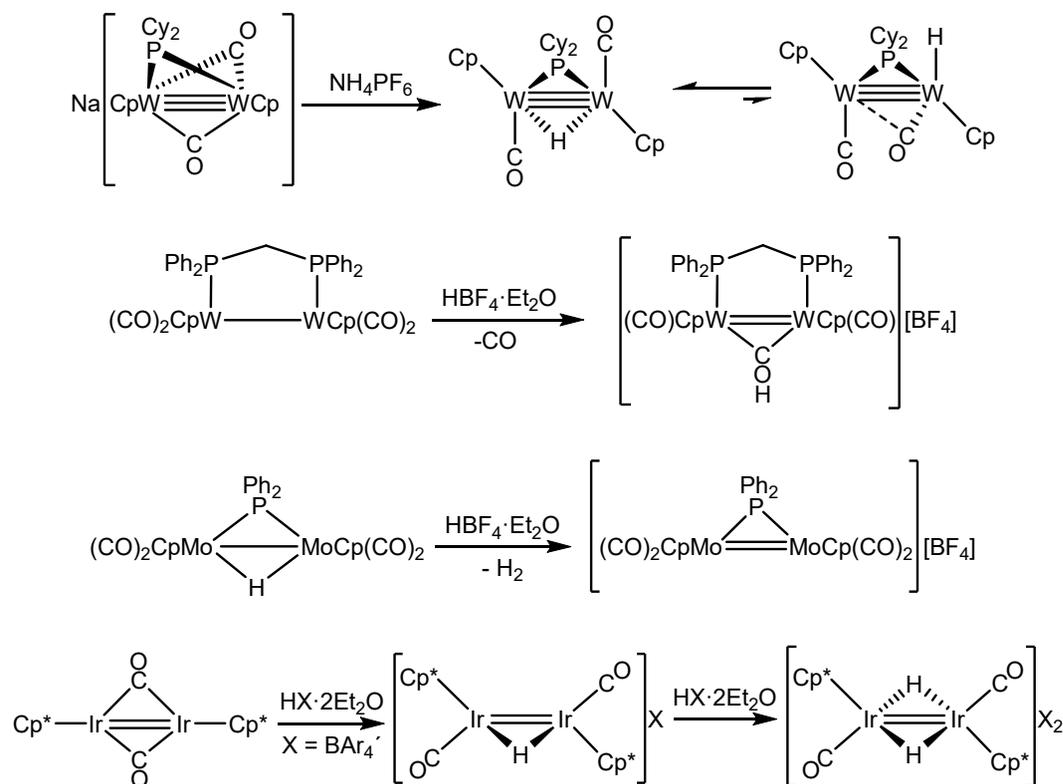
Esquema 14

Por último, otros procesos que pueden desencadenar la salida de ligandos en sistemas binucleares y formar, por tanto, enlaces múltiples intermetálicos, son las reacciones de protonación, las cuales pueden inducir procesos de descarbonilación⁴³ o deshidrogenación.⁴⁴ Además, las reacciones de protonación

⁴² García, M. E.; Riera, V.; Rueda, M. T.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4060.

⁴³ Álvarez, M. A.; Bois, C.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 102.

de sustratos insaturados son uno de los métodos más usados para la síntesis de hidruros insaturados, y pueden tener lugar no solo sobre especies aniónicas, sino también sobre neutras e incluso catiónicas.^{45, 12a}



Esquema 15

1.3.2. Reactividad de Aniones Carbonílicos Binucleares Insaturados

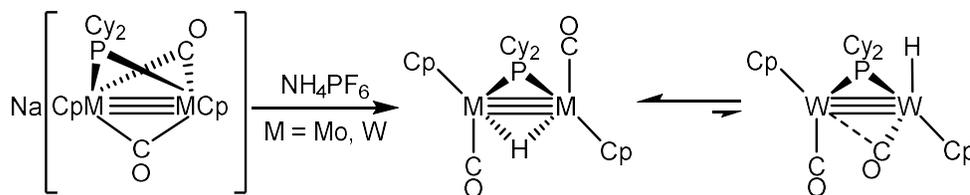
En este epígrafe se discutirán brevemente las reacciones más comunes de los aniones carbonílicos insaturados, cuya característica dominante, naturalmente, es una marcada basicidad, aun cuando la presencia del enlace múltiple intermetálico puede desencadenar procesos inesperados. Para mayor claridad analizaremos separadamente cuatro grandes grupos de reacciones, cuales son las de protonación, de adición de electrófilos orgánicos catiónicos, de electrófilos metálicos catiónicos y reacciones con electrófilos neutros.

⁴⁴ Álvarez, C. M.; Álvarez, M. A.; García-Vivó, D.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Saéz, D.; Falvello, L. R.; Soler, T.; Herson, P. *Dalton Trans.* **2004**, 4168.

⁴⁵ Heinekey, D. M.; Fine, D. A.; Barnhart, D., *Organometallics* **1997**, *16*, 2530.

1.3.2.1. Reacciones de protonación

La protonación es el proceso más sencillo que puede experimentar un complejo aniónico binuclear, y es de esperar que ocurra en el enlace metal-metal, por lo que debe conducir al correspondiente hidruro neutro insaturado. Para la protonación de estos aniones se usan ácidos débiles de anión no coordinante, tales como NH_4PF_6 , puesto que es un ácido débil, lo que evita procesos de doble protonación que podrían suponer la descomposición del sistema o la posible coordinación del anión al centro metálico, lo que eliminaría su insaturación electrónica.^{12a, 46, 12c}



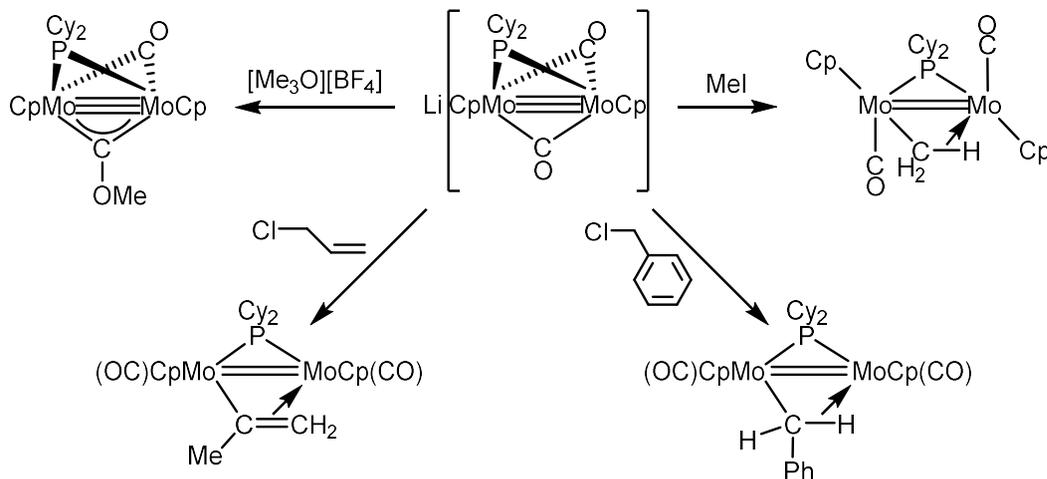
Esquema 16

1.3.2.2. Reacciones de adición de electrófilos orgánicos catiónicos

Los aniones carbonílicos reaccionan con facilidad frente a distintos electrófilos orgánicos tales como haluros de alquilo, sales de oxonio y productos análogos. La presencia del enlace intermetálico múltiple, sin embargo, induce modos de coordinación o reorganización que no ocurrirían en un anión saturado. Por ejemplo las reacciones con IMe o ClCH_2Ph del anión de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ conducen al correspondiente complejo alquílico, pero la coordinación de este grupo es de tipo agóstico, lo que supone una reducción parcial de la insaturación del centro metálico. Por otro lado, la reacción con cloruro de alilo transcurre con una migración 1,2 de un átomo de hidrógeno, lo que permite generar un ligando alquenilo cuya coordinación $\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2$ reduce igualmente la deficiencia electrónica del centro metálico. Por último, la presencia de dos ligandos carbonilo puente en este anión posibilita la activación de un segundo centro nucleofílico en esta molécula, localizado precisamente en estos átomos de oxígeno. Esta posición soporta una mayor carga

⁴⁶ a) García, M. E.; Melón, S.; Ramos, A.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Belletti, D.; Graiff, C.; Tiripicchio, A., *Organometallics* **2003**, 22, 1983. b) Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3864.

negativa, resultando ser la posición nucleofílica preferida del anión frente a electrófilos más duros, tales como sales de oxonio o haluros de silicio (IV).^{46, 47}



Esquema 17

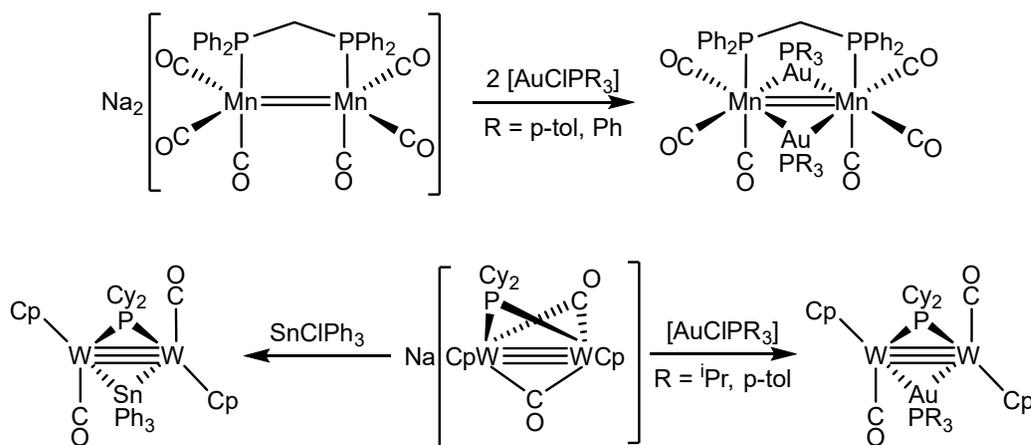
1.3.2.3. Reacciones de adición de electrófilos metálicos catiónicos

Los aniones insaturados reaccionan con precursores de electrófilos metálicos del tipo $[\text{MXL}_n]$ para dar generalmente complejos que contienen una o varias unidades $[\text{ML}_n]^+$. De este tipo de reacciones, una de las más comunes es la adición de cationes $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$, que son isolobulares con el protón y conducen a especies análogas a los correspondientes hidruros.⁴⁸

⁴⁷ García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Marchiò, L., *Organometallics* **2007**, *26*, 6197.

⁴⁸ a) Liu, X. Y.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A., *Organometallics* **2003**, *22*, 4500.

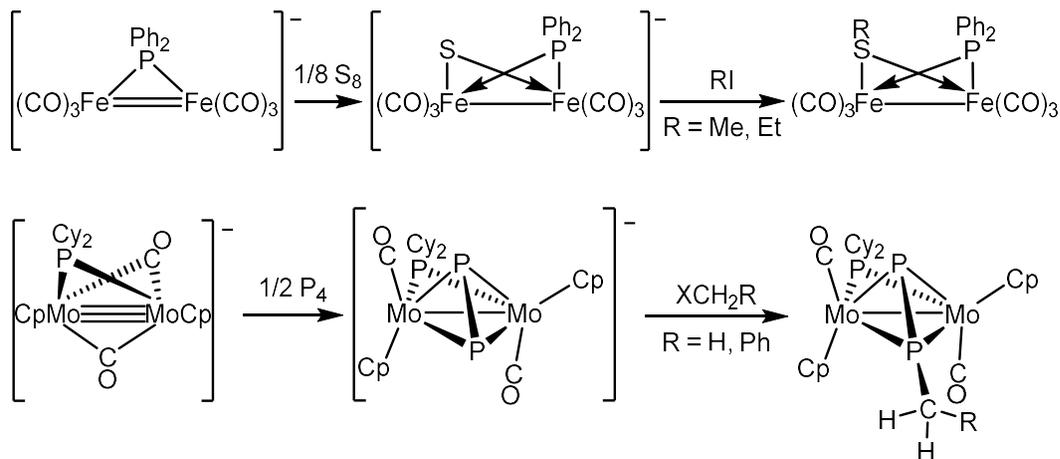
b) Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F., *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 16044.



Esquema 18

1.3.2.4. Reacciones de adición de electrófilos neutros

Las reacciones de un complejo aniónico insaturado con electrófilos carentes de un anión fácilmente desplazable, tales como S_8 , CS_2 , P_4 y RNCS generan productos aniónicos, los cuales, tras la adición de un segundo electrófilo RX , pueden originar complejos neutros, logrando así la formación de nuevos ligandos en la esfera de coordinación de los metales.^{49, 50}



Esquema 19

1.3.3. Reactividad de Hidruros Binucleares Insaturados

En esta sección solo se discutirá la reactividad general de hidruros binucleares insaturados del tipo $[\text{Mn}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-L}_2)]$ y $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-L}_2)]$

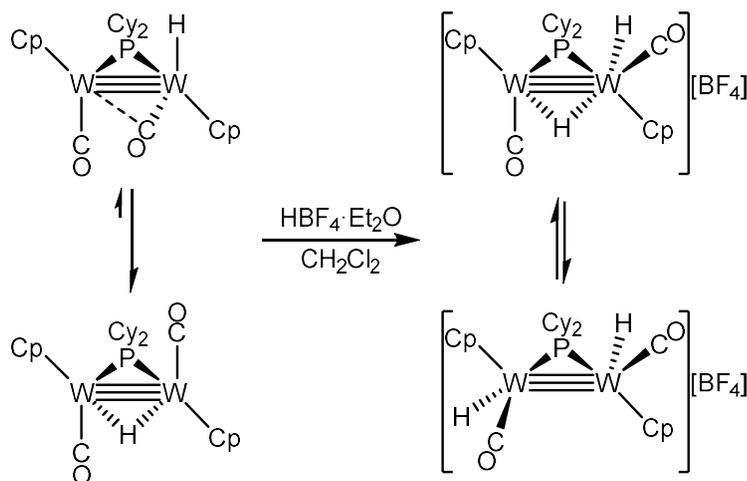
⁴⁹ Seyferth, D.; Brewer, K. S.; Wood, T. G.; Cowie, M.; Hiltz, R. W., *Organometallics*, **1992**, *11*, 2570.

⁵⁰ Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11061.

$\text{PCy}_2(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{tedip}, \text{dppm}$), por su mayor similitud con los hidruros nitrosílicos que serán objeto de análisis en esta Memoria. En el primer caso la similitud procede de la igualdad en el orden de enlace intermetálico (dos), mientras en el segundo caso la similitud se extiende a los metales (Mo, W) y ligandos ($\text{Cp}, \mu\text{-PR}_2$) de estas moléculas insaturadas. Para mayor claridad, trataremos la reactividad de estas especies en cinco grandes bloques, en función del tipo de reactivos a los que se enfrentan.

1.3.3.1. Reactividad frente a ácidos

La reactividad frente a ácidos abarca las reacciones de protonación y reacciones con ácidos de Lewis como el BH_3 . Estas reacciones permiten evaluar la densidad electrónica de los hidruros insaturados, pero existe la posibilidad de la deshidrogenación, lo cual implica que aumentaría el orden de enlace en una unidad como anteriormente se ha mencionado. Las reacciones de protonación de los hidruros $[\text{Mn}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dppm})]$ y $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) conducen a mezclas de productos que no pudieron ser caracterizados, excepto en el caso del hidruro de wolframio, que genera una mezcla de dos isómeros en equilibrio: $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]^+$ y $[\text{W}_2\text{Cp}_2\text{H}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]^+$ (esquema 20).^{48b}

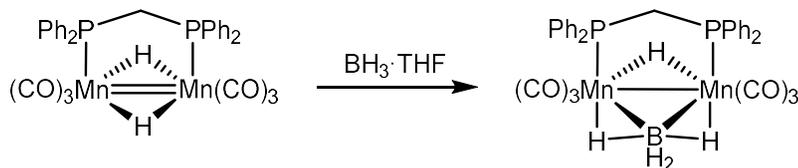


Esquema 20

El dihidruro $[\text{Mn}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dppm})]$ reacciona con $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ para dar el complejo tetrahidroborato $[\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-BH}_4)(\text{CO})_6(\mu\text{-dppm})]$,⁵¹ donde se

⁵¹ a) Carreño, R.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C.; Jeannin, Y., *Organometallics* **1993**, *12*, 1946. b) Carreño, R.; Riera, V.; Riuz, M. A.; Jeannin, Y.; Philoche-Levisalles, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 15.

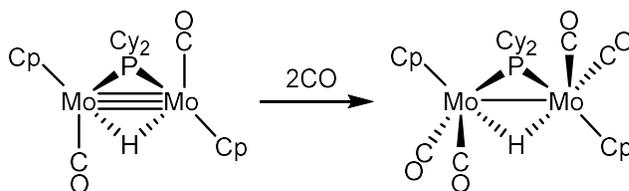
puede apreciar la presencia de dos interacciones tricéntricas B–H–Mn que conducen a la saturación electrónica de la molécula (esquema 21).



Esquema 21

1.3.3.2. Reactividad frente a bases de Lewis sencillas

Este apartado engloba las reacciones con ligandos sencillos como CO, NO, difosfinas y PR₃, las cuales permiten evaluar la insaturación electrónica de la molécula. Por ejemplo, las reacciones de los hidruros [M₂Cp₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₂] (M = Mo, W) con CO conducen rápidamente a los correspondientes complejos hidruro tetracarbonilo [M₂Cp₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₄] tras la adición de dos moléculas de CO (esquema 22). Naturalmente, estos productos se sintetizan con mayor facilidad mediante la reacción directa de los complejos [Mo₂Cp₂(CO)₆] y [W₂Cp₂(CO)₄] con PHCy₂.¹³



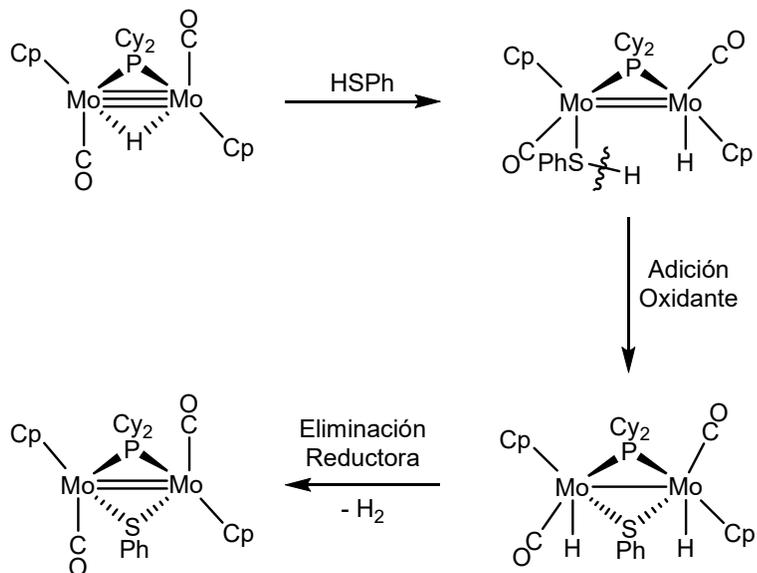
Esquema 22

1.3.3.3. Reactividad frente a bases con uniones E–H

Esta sección comprende las reacciones con ligandos que poseen uniones E–H, tales como HSR, HSnR₃, HPR₂, etc. En estas reacciones generalmente hay una adición oxidante de la unidad E–H y luego puede eliminarse hidrógeno. Este es el caso de las reacciones de los hidruros [M₂Cp₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₂] (M = Mo, W) con tiofenol, que dan lugar a la formación de los complejos con ligandos puente μ-SPh tras eliminación de H₂.^{12b, 52} El mecanismo propuesto para estas reacciones se inicia primero por la coordinación del átomo de azufre al centro metálico a través de un par de electrones libre, seguido de la adición oxidante intramolecular del enlace S–H inducida por la insaturación del centro metálico,

⁵² Ramos, A., *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo, 2005.

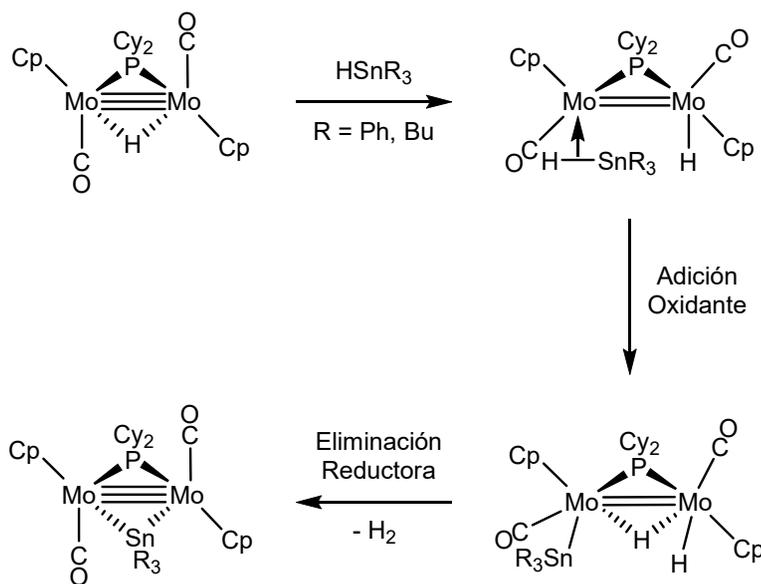
con lo que el fragmento PhS ocuparía una posición puente. En el último paso se perdería una molécula de H₂ mediante una eliminación reductora, que conduce al producto final. Este mecanismo también es viable para las fosfinas secundarias y primarias.



Esquema 23

Las reacciones con HSnR₃ (R = Ph, Bu) solo se estudiaron para el hidruro de molibdeno, generando compuestos de estructura análoga (pero distinto n° de electrones) a los formados con tiofenol.⁵² El mecanismo para esta reacción es diferente, puesto que el hidruro de estaño no se puede coordinar mediante un par de electrones al centro insaturado, ya que no los posee. Es por eso que se debe coordinar a través del enlace σ Sn-H a uno de los átomos de Mo, tipo de coordinación no desconocido en la química de hidruros de estaño.⁵³ El resto de pasos serían en parte análogos a los propuestos para la formación de los complejos mencionados del tiofenol, es decir, adición oxidante del enlace Sn-H seguido de eliminación reductora de H₂, aunque existe una vía de reacción alternativa que supone la eliminación reductora de ligandos H y PCy₂.

⁵³ Kubas, G. J. *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes*, Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, **2001**, cap. 11.



Esquema 24

1.3.3.4. Reactividad frente a moléculas orgánicas insaturadas

En este epígrafe se consideran las reacciones con moléculas orgánicas insaturadas como los isocianuros, aldehídos, alquinos y diazoalcanos. Por lo que se refiere a los ligandos isocianuros, sus reacciones con los hidruros $[\text{Mn}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-L}_2)]$ y $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$; $\text{L} = \text{tedip, dppm}$) dan lugar a la formación de diferentes especies en condiciones suaves.⁵⁴ Esto es debido a que los isocianuros son moléculas insaturadas susceptibles de insertarse en el enlace M-H que presentan estos complejos, lo que puede conducir a la formación de ligandos aminocarbino y formimidoilo en distintos modos de coordinación, dependiendo del isocianuro utilizado. (A a C en figura 3)

⁵⁴ a) Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F., *Organometallics* **2013**, 32, 4543. b) Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Organometallics* **2007**, 26, 1461. c) García-Alonso, F. J.; García-Sanz, M.; Riera, V.; Anillo-Abril, A.; Tiripicchio, A.; Ugozzoli, F., *Organometallics* **1992**, 11, 801.

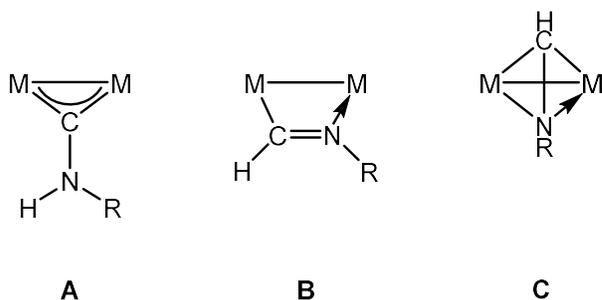
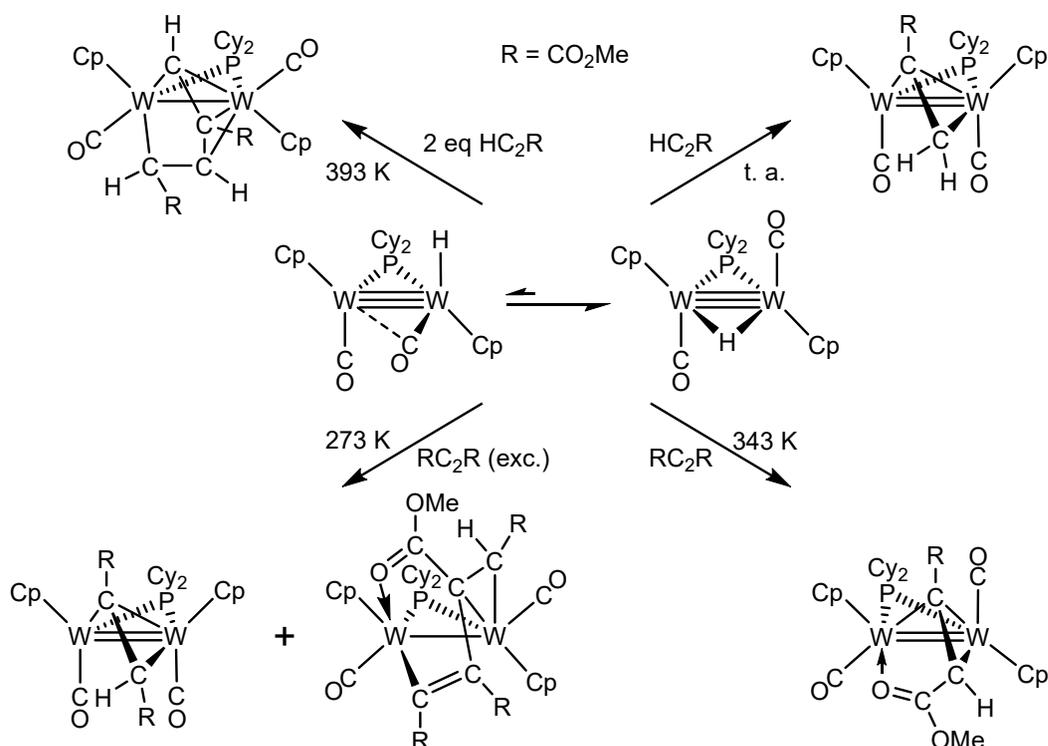


Figura 3

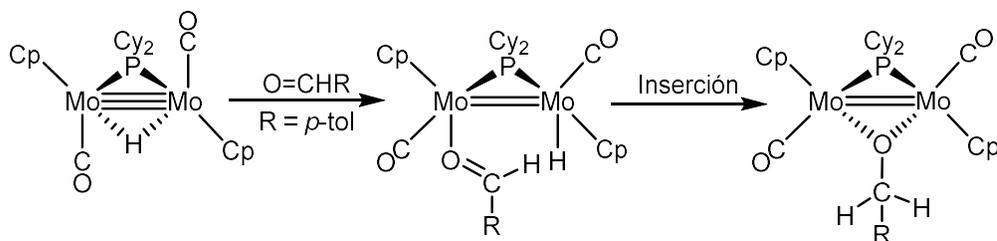
Los hidruros $[\text{Mn}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dppm})]$ y $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) reaccionan en condiciones suaves con alquinos, pero las reacciones resultan complejas pues, dependiendo del tipo de alquino, del disolvente utilizado, de la estequiometría y de la temperatura, se obtienen diferentes productos de inserción, como se ilustra en el esquema 25 para el hidruro de wolframio.⁵⁵



Esquema 25

⁵⁵ a) García-Alonso, F. J.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M., *Organometallics* **1992**, *11*, 370. b) Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F., *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 5274. c) Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A., *Organometallics* **2007**, *26*, 5454.

Los aldehídos son moléculas susceptibles de experimentar reacciones de adición e inserción en enlaces metal-hidruro, para dar alcoxiderivados. En efecto, el resultado observado en la reacción del hidruro de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ con *p*-tolilaldehído fue la formación del alcoxocomplejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-OCH}_2(p\text{-tol})\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, aunque la reproducibilidad de esta reacción no fue demasiado buena.⁵² El mecanismo de esta reacción se inicia con la adición del ligando aldehído, que se coordina por el átomo de oxígeno, pasando entonces el ligando hidruro a posición terminal, seguido de una inserción del grupo aldehído en el enlace M–H (proceso inverso a una β -eliminación) que conduce finalmente al derivado alcoxo (esquema 26).

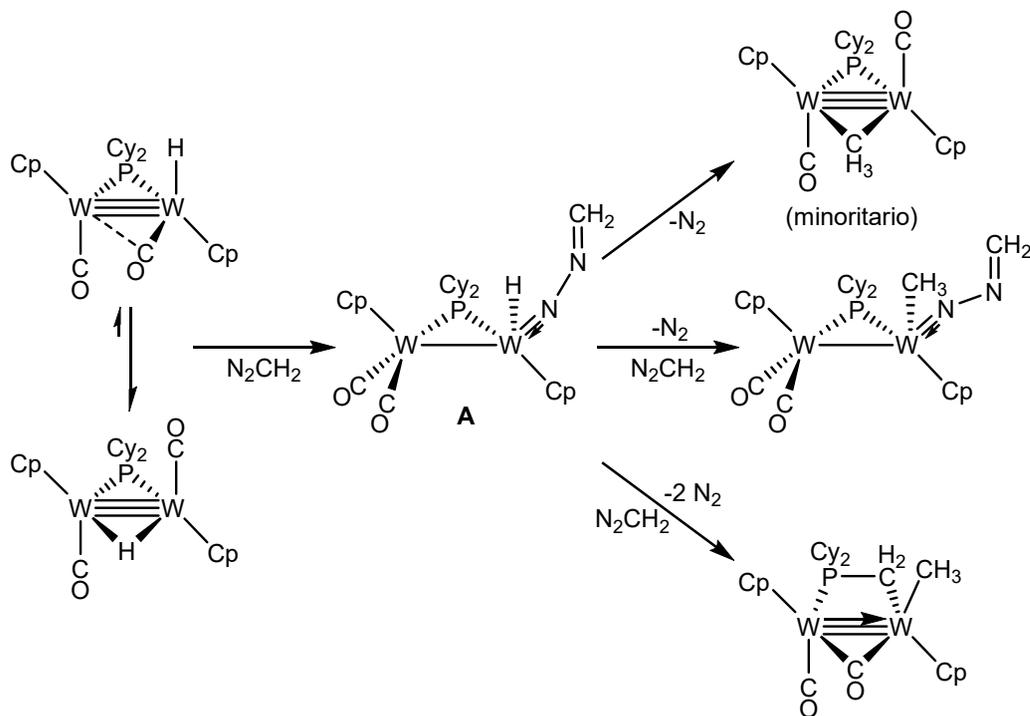


Esquema 26

Los diazoalcanos son reactivos orgánicos comúnmente usados en la química organometálica. Cuando reaccionan con hidruros insaturados, estas moléculas pueden generar diferentes productos dependiendo de la manera en que se unen al centro metálico, de si experimentan desnitrogenación y de si se producen procesos de inserción en enlaces metal-hidruro. El hidruro de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ no forma ningún derivado estable con los diazoalcanos. En cambio, el hidruro de wolframio $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ genera productos estables de diferentes tipos dependiendo del diazoalcano empleado.⁵⁶ Por ejemplo, su reacción con diazometano en exceso da lugar a la formación de tres productos: los dos complejos mayoritarios son el metilo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CH}_3)(\kappa\text{-N}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_2]$ y el fosfinometilo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa\text{:}\kappa\text{-CH}_2\text{PCy}_2)(\text{CH}_3)(\mu\text{-CO})(\text{CO})]$, mientras que el producto minoritario es el complejo metilo agóstico $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-CH}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$. El mecanismo propuesto para esta reacción se inicia con la coordinación del diazometano a través del nitrógeno terminal, generándose un intermedio **A** que, dependiendo de las condiciones de reacción, evoluciona de diferentes maneras: en ausencia de exceso de reactivo, **A** pierde N_2 para formar el producto minoritario. Sin

⁵⁶ Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F., *Organometallics* **2015**, *34*, 3833.

embargo, la presencia de grandes cantidades de reactivo favorece la coordinación de una segunda molécula de diazometano que, mediante dos caminos de reacción independientes, conduce a los productos mayoritarios (esquema 27).⁵⁶

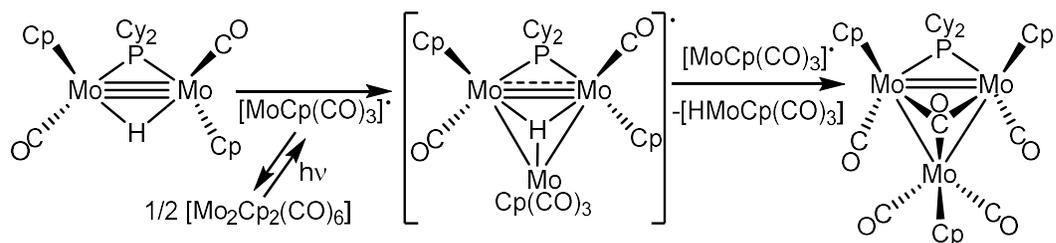


Esquema 27

1.3.3.5. Reactividad frente a complejos metálicos

En este tipo de reacciones se engloban las reacciones con complejos organometálicos precursores de fragmentos metálicos de $16e^-$ del tipo $[M(CO)_n]$ ($n = 5, 4$; $M = Cr, Mo, W, Ru, Fe$) o $[ML(CO)_3]$ ($M = Mn, Re$; $L = Cp, \text{ o } Cp'$) y de $17e^-$ del tipo $[M_2Cp_2(CO)_n]$ ($n = 6, 4$; $M = Mo, W, Fe, Ru$) o $[M_2(CO)_n]$ ($M = Mn, Re, Co$). En las reacciones con precursores de los fragmentos de $17e^-$, primero se adiciona el fragmento metálico generando una especie radicalaria que evoluciona generalmente perdiendo el ligando hidruro, para formar complejos diamagnéticos. Este es el caso de la reacción fotoquímica del hidruro de molibdeno $[Mo_2Cp_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ con el complejo $[Mo_2Cp_2(CO)_6]$, que da lugar a la formación del clúster $[Mo_3Cp_3(\mu-PCy_2)(\mu_3-CO)(CO)_4]$ (esquema 28).⁵⁷

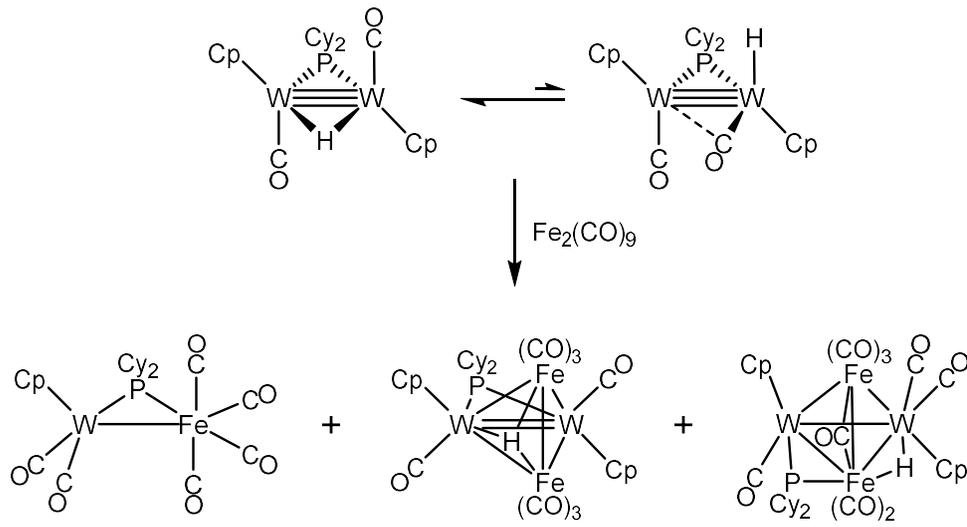
⁵⁷ Álvarez, C. M.; Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Graiff, C.; Tiripicchio, A., *Organometallics* **2007**, *26*, 321.



Esquema 28

En el caso de los fragmentos de $16e^-$ no es necesaria la pérdida del ligando hidruro, aunque en algunos casos se genera una especie heterobinuclear que carece de tal ligando. El hidruro $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ reacciona con $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (clásico precursor del fragmento de $16e^-$ $\text{Fe}(\text{CO})_4$) para dar una mezcla de tres complejos: el compuesto heterobinuclear $[\text{FeWCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$ y los clústeres tetranucleares $[\text{Fe}_2\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ y $[\text{Fe}_2\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_8]$, en proporciones 2.5:1:1 respectivamente. Es obvio que la formación del compuesto heterobinuclear requiere la ruptura del enlace W–W del compuesto de partida en algún punto, constituyendo una vía de descomposición que compite con la formación de los clústeres tetranucleares. Por otro lado, es probable que la reacción que conduce a los complejos tetranucleares se produzca a través de la adición gradual de fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_4$ al hidruro de wolframio, para dar primero una especie inestable trinuclear que parcialmente se degrada (por escisión del enlace W–W) para dar el producto heterobinuclear, o adiciona un segundo fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$ para generar los clústeres tetranucleares. Estos últimos complejos además se generan a través de caminos de reacción diferentes (esquema 29).⁵⁸

⁵⁸ Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Toyos, A.; Vega, M. F., *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 7068.

**Esquema 29**

1.4. QUÍMICA DE COMPLEJOS BINUCLEARES INSATURADOS CON LIGANDOS NITROSILO

En la literatura se han encontrado muy pocos ejemplos de complejos binucleares insaturados con ligandos nitrosilo, y solo en 7 de estos complejos la estructura ha podido ser confirmada mediante difracción de rayos X en monocristal. En esta sección, en primer lugar se analizarán los procedimientos empleados en la síntesis de todos estos complejos binucleares, y luego se discutirán las escasas reacciones estudiadas de estas especies insaturadas.

1.4.1. Síntesis de Nitrosilos Binucleares Insaturados

Como se acaba de señalar, en la bibliografía solo se ha descrito un muy reducido número de complejos insaturados con ligandos nitrosilo, cuyas estructuras se recogen en la figura 4.^{30, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74}

⁵⁹ Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Menendez, S.; Ruiz, M. A., *Organometallics*, **2013**, 32, 218.

⁶⁰ a) Pearsal, M.; Gembicky, M.; Dominiak, P.; Larsen, A.; Coppens, P., *Acta Crystallogr., Sect. E*: **2007**, 63, m2596. b) Chang, J.; Bergman, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4298.

⁶¹ a) Brunner, H., *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, 173. b) Herrmann, W. A.; Flöel, M.; Weber, C.; Hubbard, J. L.; Schäfer, A., *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 369.

⁶² Herberhold, M.; Reinhard, K., *Angew. Chem.* **1978**, 90, 477.

⁶³ Ara, I.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A., *J. Cluster Sci.* **1992**, 3, 83.

⁶⁴ Manowong, M.; Han, B.; McAloon, T. R.; Shao, J.; Guzei, I. A.; Ngubane, S.; Van Caemelbecke, E.; Bear, J. L.; Kadish, K. M., *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7416.

⁶⁵ Ara, I.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A., *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1973.

⁶⁶ Legzdins, P.; Martin, J. T.; Einstein, F. W. B.; Willis, A. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7971.

⁶⁷ Jin, X.; Legzdins, P.; Buschhaus, M. S. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6928.

⁶⁸ Brumaghin, J. L.; Priepot, J. G.; Giromali, G. S., *Organometallics* **1999**, 18, 2139.

⁶⁹ a) Treichel, P. M.; Pitcher, E.; King, R. B.; Stone, F. G. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2593. b) Wang, H.; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer, H. F., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10849.

⁷⁰ Kubat-Martin, K. A.; Barr, M. E.; Spencer, B.; Dahl, L. F., *Organometallics* **1987**, 6, 2570.

⁷¹ Diel, B. N., *J. Organomet. Chem.* **1985**, 284, 257.

⁷² Seldler, M. D.; Bergman, R. G., *Organometallics* **1983**, 2, 1897.

⁷³ Müller, J.; Hirsch, C., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1478.

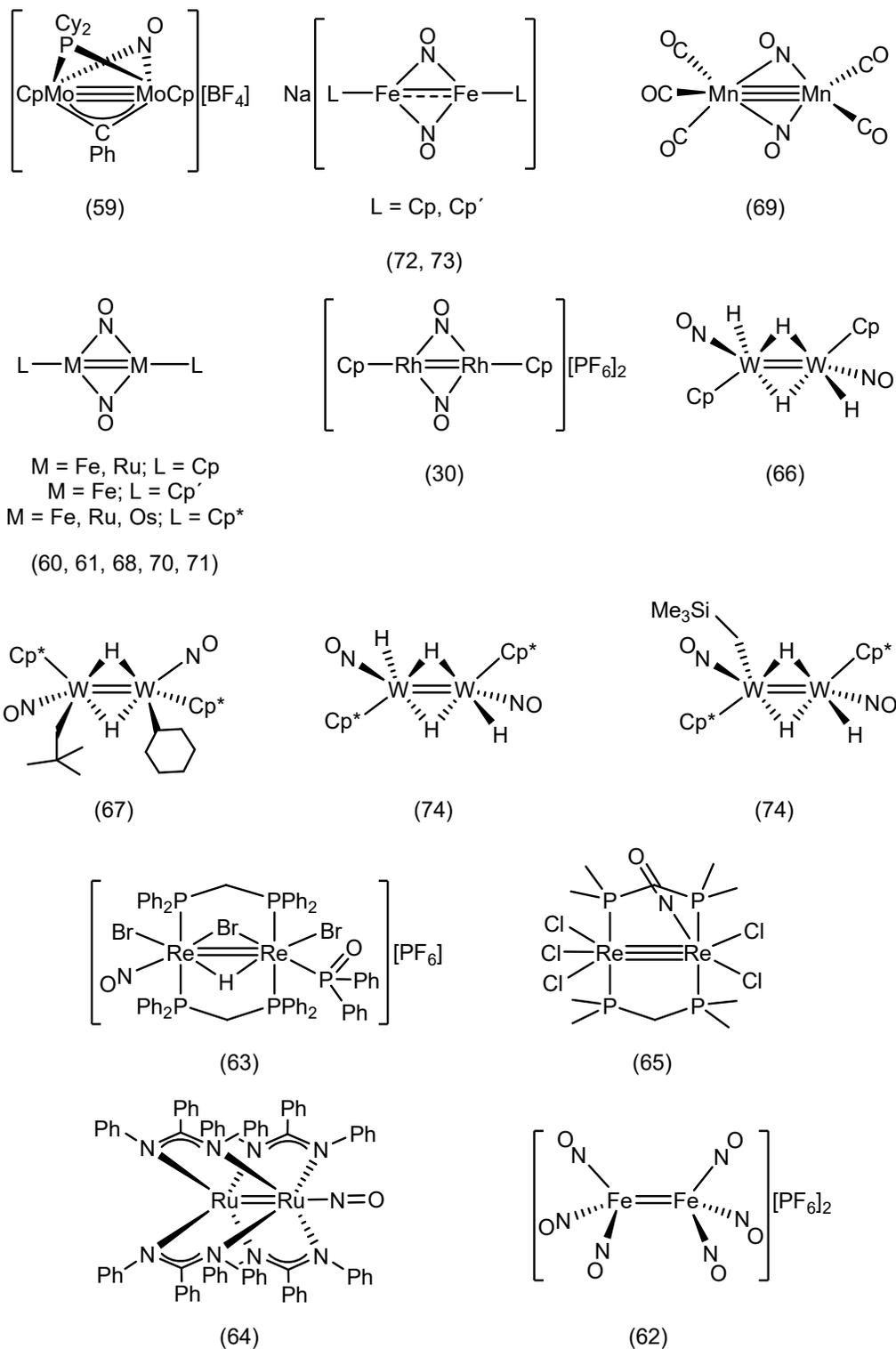


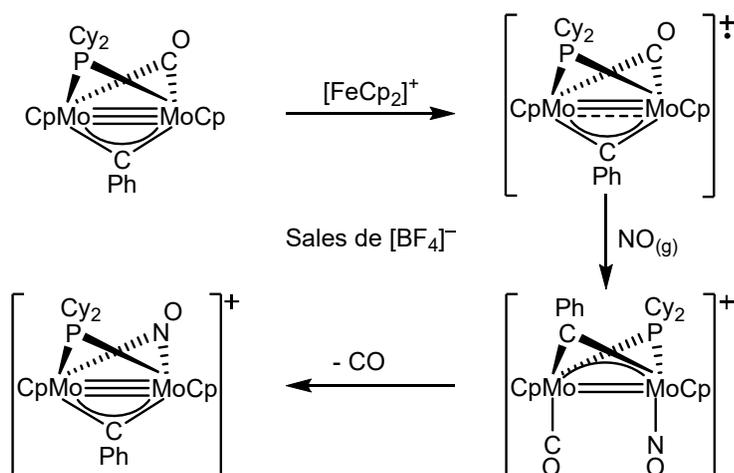
Figura 4

⁷⁴ Legzdins, P.; Martin, J. T.; Einstein, F. W. B.; Jones, R. H., *Organometallics* **1987**, *6*, 1826.

Para mayor claridad, trataremos en un primer apartado la síntesis de complejos con ligandos nitrosilo puente, a continuación los complejos con ligandos hidruro y, por último, el resto.

1.4.1.1. Síntesis de complejos insaturados con ligandos nitrosilo puente

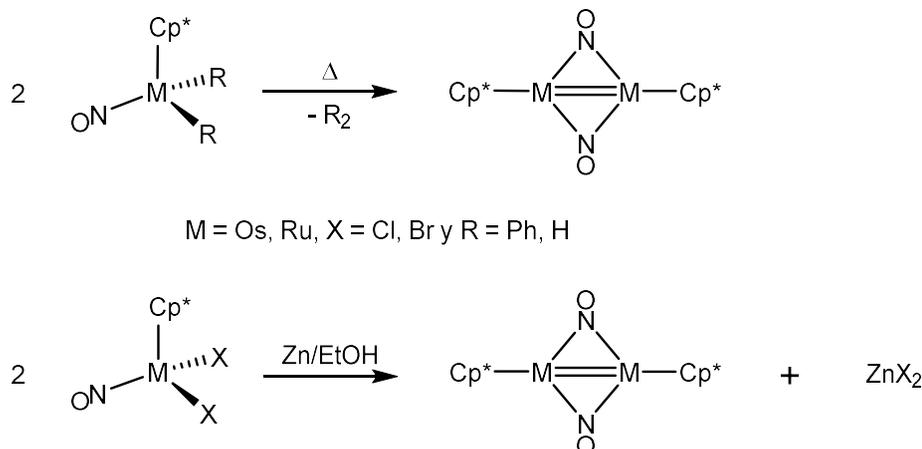
En este grupo se engloba la mayor parte (11 de 19) de los nitrosilos insaturados descritos en la literatura. El complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})][\text{BF}_4]$, que constituye el primer y único complejo binuclear con ligandos nitrosilo puente y un enlace triple intermetálico, fue preparado mediante la reacción del complejo carbino $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ con $[\text{FeCp}_2][\text{BF}_4]$ y NO. Presumiblemente, en esta reacción se genera inicialmente el catión radical $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})][\text{BF}_4]$, el cual reacciona rápidamente con NO para dar un intermedio indetectable $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})(\text{NO})][\text{BF}_4]$, el cual pierde espontáneamente un ligando carbonilo para generar el complejo de 30 electrones finalmente aislado (esquema 30).⁵⁹ Aunque el resultado final de esta reacción sugiere que se podría alcanzar el mismo producto mediante reacción directa del complejo neutro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ con $[\text{NO}][\text{BF}_4]$, tal reacción tiene lugar, pero resulta menos práctica debido a la formación de otros subproductos que dificultan la purificación del complejo nitrosílico insaturado deseado.



Esquema 30

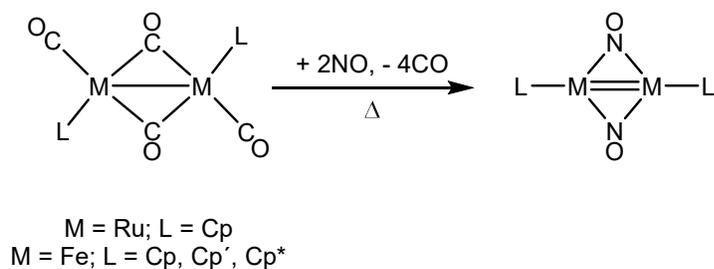
La síntesis de los complejos $[\text{M}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-NO})_2]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) es bastante parecida, puesto que se parte en ambos casos de una especie mononuclear. Estos complejos se pueden generar de dos formas diferentes, bien mediante reducción con Zn en etanol de los complejos $[\text{OsCp}^*\text{Br}_2(\text{NO})]$ y $[\text{RuCp}^*\text{Cl}_2(\text{NO})]$, bien

mediante termólisis de los complejos $[\text{OsCp}^*\text{H}_2(\text{NO})]$ y $[\text{RuCp}^*\text{Ph}_2(\text{NO})]$, con pérdida de hidrógeno y bifenilo respectivamente (esquema 31).^{60, 68}



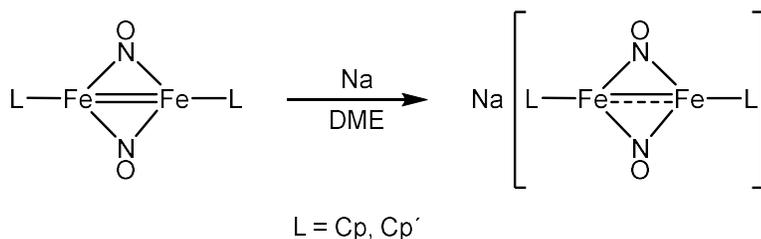
Esquema 31

En cambio, la preparación descrita en la bibliografía de los complejos de Fe y Ru de tipo $[\text{M}_2\text{L}_2(\mu\text{-NO})_2]$ es diferente a la de los complejos $[\text{M}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-NO})_2]$, a pesar de que la diferencia entre ellos solo radica en los ligandos ciclopentadienílicos y en los metales. Su síntesis se lleva a cabo mediante el calentamiento de los complejos binucleares tetracarbonilo $[\text{M}_2\text{L}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Fe, Ru, L} = \text{Cp}$; $\text{M} = \text{Fe, L} = \text{Cp}', \text{Cp}^*$) en presencia de $\text{NO}_{(\text{g})}$, con lo que se sustituyen cuatro carbonilos por dos nitrosilos (esquema 32),^{61, 70, 71} lo que provoca una deficiencia global de dos electrones en el sistema que se compensa con el incremento de orden de enlace intermetálico.

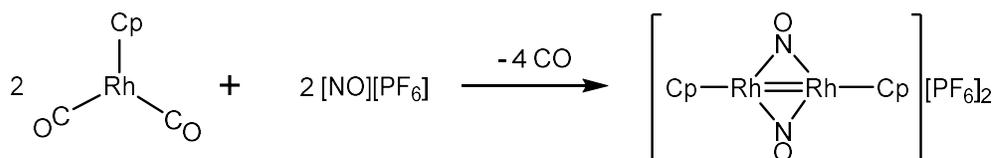


Esquema 32

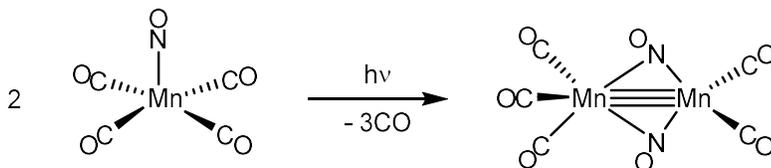
Los radicales aniónicos $\text{Na}[\text{Fe}_2\text{L}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ($\text{L} = \text{Cp, Cp}'$) se sintetizan por reducción de los complejos insaturados $[\text{Fe}_2\text{L}_2(\mu\text{-NO})_2]$ con Na en DME. En estos aniones el orden de enlace intermetálico se reduce a 1.5.^{72, 73}

**Esquema 33**

El complejo $[Rh_2Cp_2(\mu\text{-NO})_2][PF_6]_2$ se prepara mediante la reacción del complejo mononuclear $[RhCp(CO)_2]$ con $[NO][PF_6]$ lo que provoca, tras la descarbonilación espontánea del catión resultante, una dimerización con formación del doble enlace intermetálico. Este complejo se descompone lentamente en contacto con el aire.³⁰

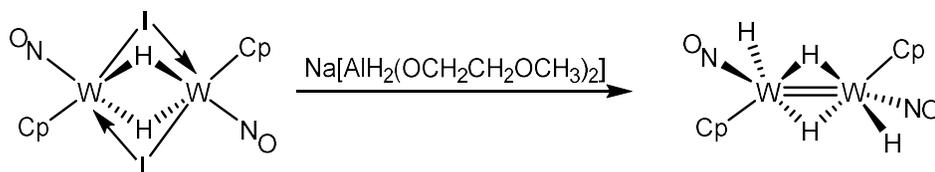
**Esquema 34**

La fotólisis del complejo $[Mn(CO)_4(NO)]$ genera un compuesto muy sensible al aire que solo se pudo caracterizar a través de su espectro de infrarrojo. Los autores de esta investigación propusieron que el compuesto formado era el complejo binuclear $[Mn_2(CO)_7(NO)_2]$ por analogía con los resultados de la fotólisis del compuesto $[Fe(CO)_5]$, que da lugar a la formación del compuesto $[Fe_2(CO)_9]$.^{69a} Cálculos teóricos posteriores sugieren que esa propuesta era incorrecta, puesto que el espectro experimental se asemeja más al calculado para el complejo $[Mn_2(CO)_5(NO)_2]$ con dos ligandos nitrosilo semipunte y un enlace triple intermetálico.^{69b} En este estudio se sugiere que la fotólisis del complejo $[Mn(CO)_4(NO)]$ es análoga a la del complejo $[VCp(CO)_4]$, que en su fotólisis genera el complejo binuclear $[V_2Cp_2(CO)_5]$, con un enlace triple intermetálico y carbonilos semipuentes.^{69b}

**Esquema 35**

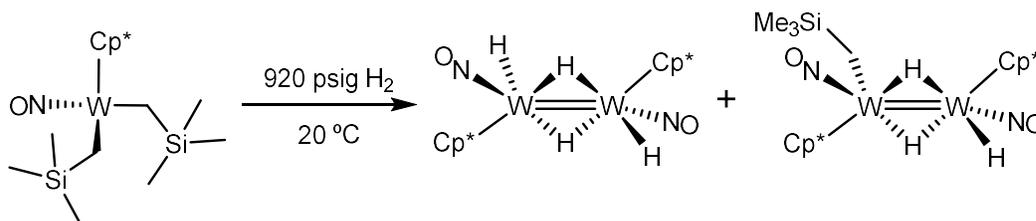
1.4.1.2. Síntesis de complejos binucleares insaturados con ligandos nitrosilo e hidruro

Este grupo solo se compone de 5 compuestos. El tetrahidruro $[W_2Cp_2(\mu-H)_2H_2(NO)_2]$ se genera mediante la reacción del diyodocomplejo $[W_2Cp_2(\mu-H)_2(\mu-I)_2(NO)_2]$ con $Na[AlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2]$ (esquema 36).⁷⁵ Esto provoca la sustitución de dos ligandos yoduro puente por dos hidruros, lo que supone una pérdida total de 4 electrones en el sistema y el incremento en dos unidades (de 0 a 2) del orden de enlace intermetálico.



Esquema 36

La hidrogenación a 20 °C y 920 psig del complejo mononuclear $[WCp^*(CH_2SiMe_3)_2(NO)]$ da lugar a la formación de dos complejos binucleares insaturados $[W_2Cp^*_2(\mu-H)_2H_2(NO)_2]$ y $[W_2Cp^*_2(\mu-H)_2H(CH_2SiMe_3)(NO)_2]$, isoelectrónicos con el complejo anterior.⁷⁴



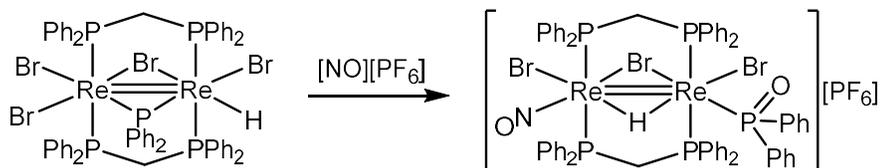
Esquema 37

El complejo análogo dialquildihidruro $[W_2Cp^*_2(\mu-H)_2Cy(CH_2CMe_3)(NO)_2]$ se obtiene también mediante la hidrogenación en ciclohexeno del complejo neopentilo mononuclear $[WCp^*(CH_2CMe_3)_2(NO)]$. Sin embargo, esta reacción da lugar a la formación de tres productos, siendo minoritario el mencionado complejo insaturado binuclear, por lo que esta reacción no puede considerarse como un método preparativo mínimamente eficiente.⁶⁷

Por último, la síntesis del complejo $[Re_2Br_2(\mu-Br)(\mu-H)(\mu-dppm)_2(NO)\{P(O)Ph_2\}][PF_6]$, se realiza mediante la reacción del compuesto

⁷⁵ Legzdins, P.; Martin, J. T.; Oxley, J. C., *Organometallics* **1985**, *4*, 1263.

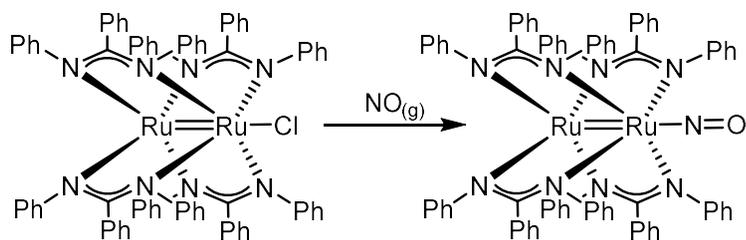
$[\text{Re}_2\text{Br}_3(\mu\text{-Br})\text{H}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-dppm})_2]$ con $[\text{NO}][\text{PF}_6]$. En esta reacción, aparte de producirse una adición de un ligando NO^+ , se produce una oxidación del ligando fosforo.⁶³



Esquema 38

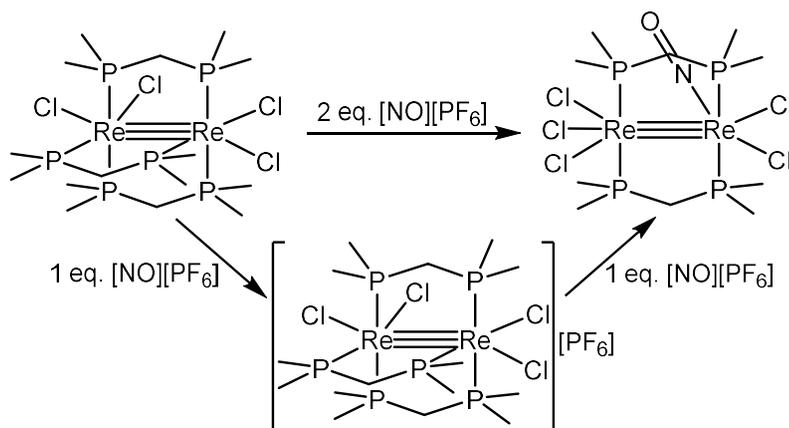
1.4.1.3. Síntesis del resto de nitrosilos binucleares insaturados

En este grupo solo quedan tres complejos, cuya mayor diferencia es el orden de enlace intermetálico, puesto que dos tienen un orden de enlace de 2 y el otro de 3. El complejo de rutenio $[\text{Ru}_2(\mu\text{-dpb})_4(\text{NO})]$ se sintetiza por reacción del clorocomplejo $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\text{dpb})_4]$ con $\text{NO}_{(\text{g})}$.⁶⁴



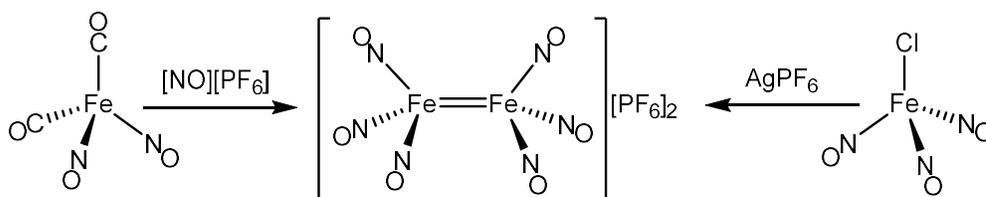
Esquema 39

La síntesis del complejo $[\text{Re}_2\text{Cl}_5(\text{NO})(\mu\text{-dmpm})_2]$, la primera especie binuclear con ligandos nitrosilo y un orden de enlace tres, se lleva a cabo por reacción del complejo $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-dmpm})_3]$ con dos equivalentes de $[\text{NO}][\text{PF}_6]$. También se puede sintetizar a través de la reacción del precursor catiónico $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-dmpm})_3][\text{PF}_6]$ con un equivalente de $[\text{NO}][\text{PF}_6]$.⁶⁵



Esquema 40

Por último, el tratamiento del complejo $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ con $[\text{NO}][\text{PF}_6]$ genera el complejo catiónico $[\text{Fe}_2(\text{NO})_6][\text{PF}_6]_2$, que también se puede obtener mediante la oxidación de $[\text{Fe}(\text{NO})_3\text{Cl}]$ con AgPF_6 . La estructura propuesta para este compuesto, basada en los espectros de infrarrojo, RMN y Mössbauer, consiste en dos fragmentos $\text{Fe}(\text{NO})_3^+$ unidos entre sí mediante un enlace doble $\text{Fe}-\text{Fe}$.⁶²



Esquema 41

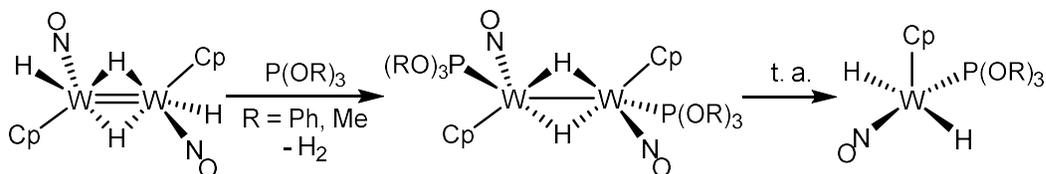
1.4.2. Reactividad de Nitrosilos Binucleares Insaturados

Como ya se ha señalado anteriormente, es muy poco lo que se ha estudiado de estos complejos, limitándose a algunas reacciones de los complejos $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})_2\text{H}_2(\text{NO})_2]$, $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})][\text{BF}_4]$, $[\text{M}_2\text{L}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}', \text{Cp}^*$) y $\text{Na}[\text{Fe}_2\text{L}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}'$), las cuales serán tratadas a continuación de modo separado.

1.4.2.1. Reactividad de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})_2\text{H}_2(\text{NO})_2]$

Se ha estudiado la reactividad de este complejo frente a dos fosfitos diferentes $\text{P}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), produciéndose en ambos casos la adición de dos ligandos fosfito y pérdida de hidrogeno.⁷⁵ Estos productos, sin embargo, son inestables y se descomponen a temperatura ambiente en disolución para dar los

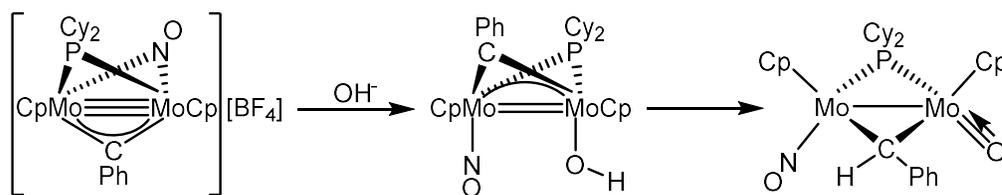
correspondientes hidruros mononucleares $[\text{WCpH}_2(\text{NO})\{\text{P}(\text{OR})_3\}]$ como únicos productos identificados. Sin duda, este proceso de disgregación se debe a la ausencia de ligandos puente que estabilicen la unidad dimetálica.



Esquema 42

1.4.2.2. Reactividad de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})][\text{BF}_4]$

Aunque aún no se ha realizado un estudio detallado del comportamiento químico del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})][\text{BF}_4]$, las operaciones destinadas a su purificación permiten atisbar unas notables propiedades electrofílicas. En efecto, los intentos de purificación mediante cromatografía en alúmina de esta especie provocaron su transformación en el oxocarbene neutro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CHPh})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})]$, lo que sugiere un ataque nucleofílico de los grupos hidróxido del soporte sólido. En efecto, mediante un experimento separado se verificó que el complejo reacciona con KOH en diclorometano para formar selectivamente el mencionado oxocarbene. La formación de este oxocomplejo resultaría del ataque inicial de un anión hidróxido para generar el intermedio $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{OH})(\text{NO})]$, el cual experimentaría una migración del hidrógeno desde el grupo hidróxido al carbino formando el oxocarbene neutro finalmente aislado, el cual alcanza la saturación electrónica gracias a las notables propiedades dadoras del ligando oxo terminal, con un aporte formal próximo a los 4 electrones (esquema 43).⁵⁹

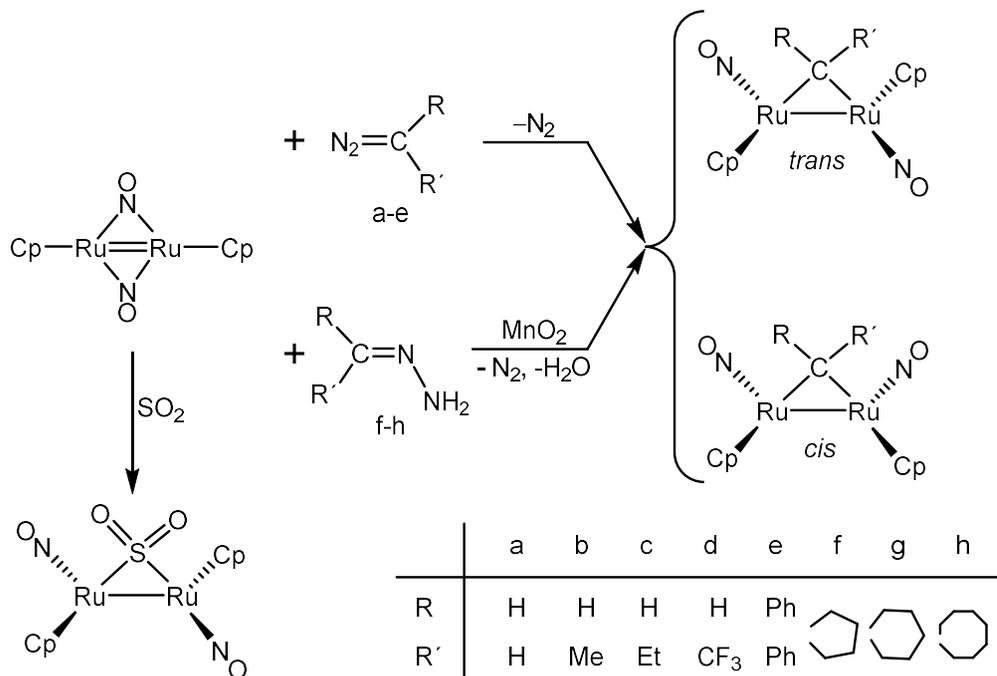


Esquema 43

1.4.2.3. Reactividad de los complejos $[\text{Ru}_2\text{L}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}^*$)

Se han estudiado las reacciones del complejo $[\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-NO})_2]$ con diferentes diazoalcanos e hidrazonas, obteniéndose en ambos casos los complejos *cis* y *trans*- $[\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CRR}')(\text{NO})_2]$ con un ligando alquilideno puente, tras

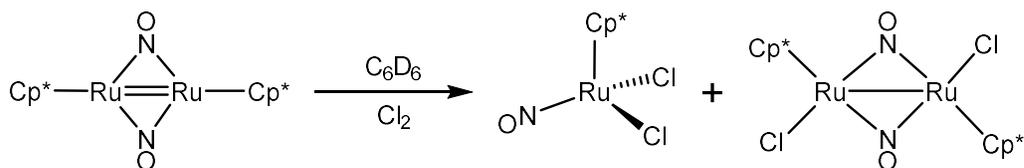
pérdida de N₂ para el caso de los diazoalcanos y con pérdida de N₂ y H₂O en el caso de las hidrazonas. También se estudiaron sus reacciones frente al SO₂, que conducen a la inserción formal del SO₂ en el enlace doble intermetálico a través de su átomo de azufre (esquema 44).⁶¹



Esquema 44

Por otra parte, el tratamiento del complejo [Ru₂Cp*₂(μ-NO)₂] con cantidades subestequiométricas de Cl₂ en C₆D₆ da lugar a la formación mayoritaria del complejo [RuCp*Cl₂(NO)] y pequeñas cantidades de [Ru₂Cp*₂Cl₂(μ-NO)₂] detectables espectroscópicamente. El complejo también reacciona completamente con CDCl₃ en 24 horas para dar una mezcla 1:1 de los anteriores complejos, aunque después de 48 horas solo se observa el complejo mononuclear. En CH₂Cl₂ a 50 °C, el complejo [Ru₂Cp*₂(μ-NO)₂] es relativamente más estable, mostrando solo un 30% de conversión en el complejo [Ru₂Cp*₂Cl₂(μ-NO)₂] y aproximadamente un 5% de conversión en el complejo [RuCp*Cl₂(NO)] después de 16 horas.⁷⁶

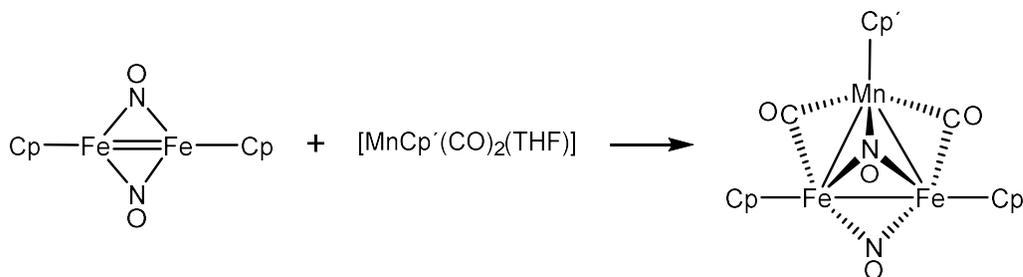
⁷⁶ Hubbard, J. L.; Morneau, A.; Burns, R. M.; Zoch, C. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9176.



Esquema 45

1.4.2.4. Reactividad de los complejos [Fe₂L₂(μ-NO)₂] (L = Cp, Cp', Cp*)

El complejo [Fe₂Cp₂(μ-NO)₂] reacciona con el aducto [MnCp'(CO)₂(THF)] formando el complejo trinuclear [Fe₂MnCp₂Cp'(μ-CO)₂(μ-NO)(μ₃-NO)] (esquema 46).⁷⁷ Los autores de este estudio no encontraron en su momento ningún precedente de un clúster metálico mixto con un ligando nitrosilo puente entre tres metales, aunque en la actualidad no es el único con estas características, pues también se han descrito posteriormente los clústeres metálicos mixtos [Co₂RhCp₂Cp*(μ₃-NO)₂] y [Co₂Fe₂Cp'₄(μ₃-NO)₂].^{78, 79}



Esquema 46

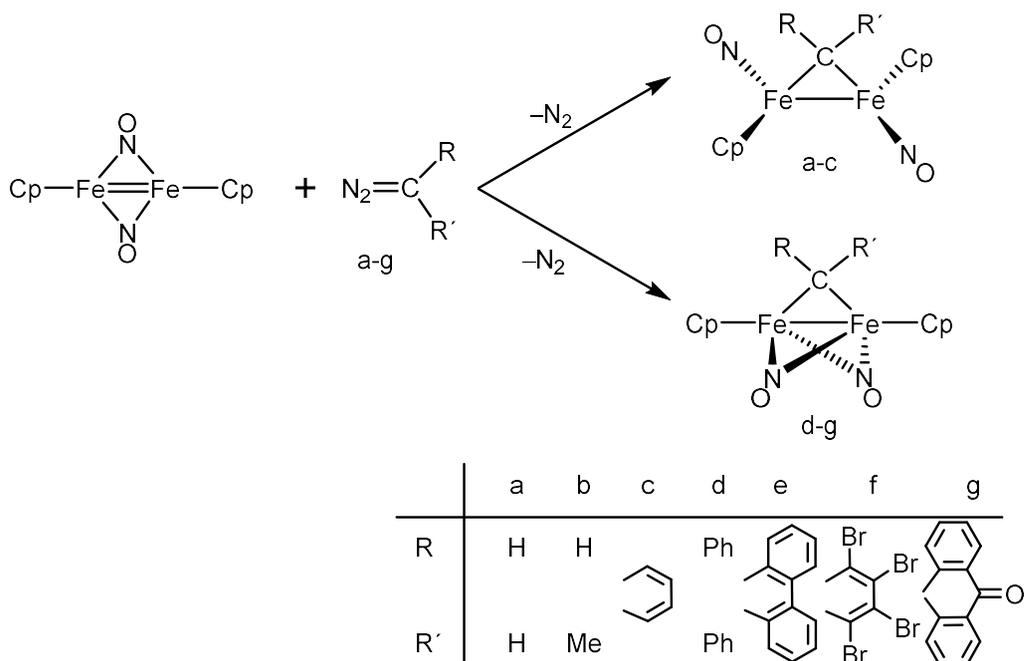
Por otra parte, se estudiaron las reacciones de este compuesto insaturado frente a los diazolcanos (a–g) en un intervalo de temperaturas de –80 a 25 °C, observándose una rápida eliminación de nitrógeno y adición de los carbenos correspondientes, que se sitúan en disposición puente entre los dos metales. Los productos resultantes exhiben además dos ligandos nitrosilo, en disposición terminal en el caso de sustituyentes R, R' poco voluminosos, y puente en el resto.⁸⁰

⁷⁷ Kubat-Martin, K. A.; Spencer, B.; Dahl, L. F., *Organometallics* **1987**, *6*, 2580.

⁷⁸ Nakajima, T.; Shimizu, I.; Kobayashi, K.; Wakatsuki, Y., *Organometallics* **1998**, *17*, 262.

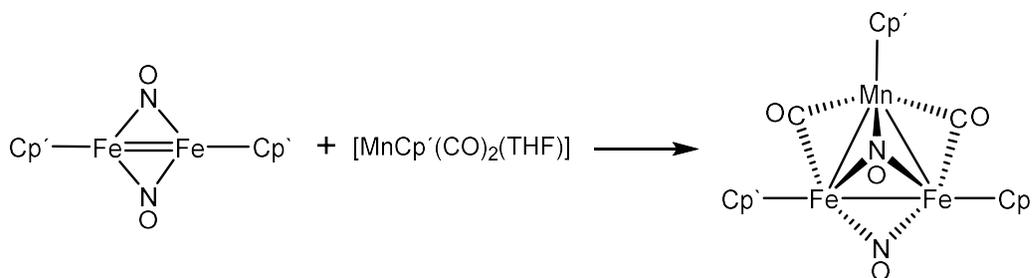
⁷⁹ Müller, J.; Sonn, I.; Akhnoukh, T., *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 381.

⁸⁰ Herrmann, W. A.; Bauer, C., *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 14.



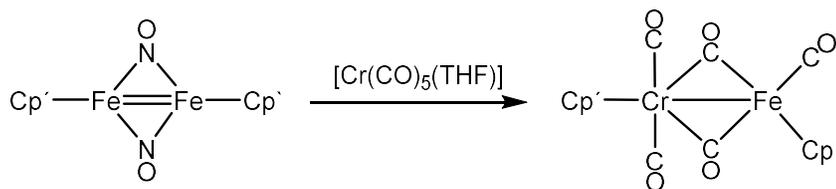
Esquema 47

También se estudiaron con algún detalle las reacciones del complejo $[\text{Fe}_2\text{Cp}'_2(\mu\text{-NO})_2]$ con distintos complejos carbonílicos. La reacción con el aducto $[\text{MnCp}'(\text{CO})_2(\text{THF})]$ transcurre de modo análogo a la comentada para el complejo $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-NO})_2]$, obteniéndose el clúster heterometálico $[\text{Fe}_2\text{MnCp}'_3(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-NO})(\mu_3\text{-NO})]$ en buen rendimiento (esquema48).⁷³

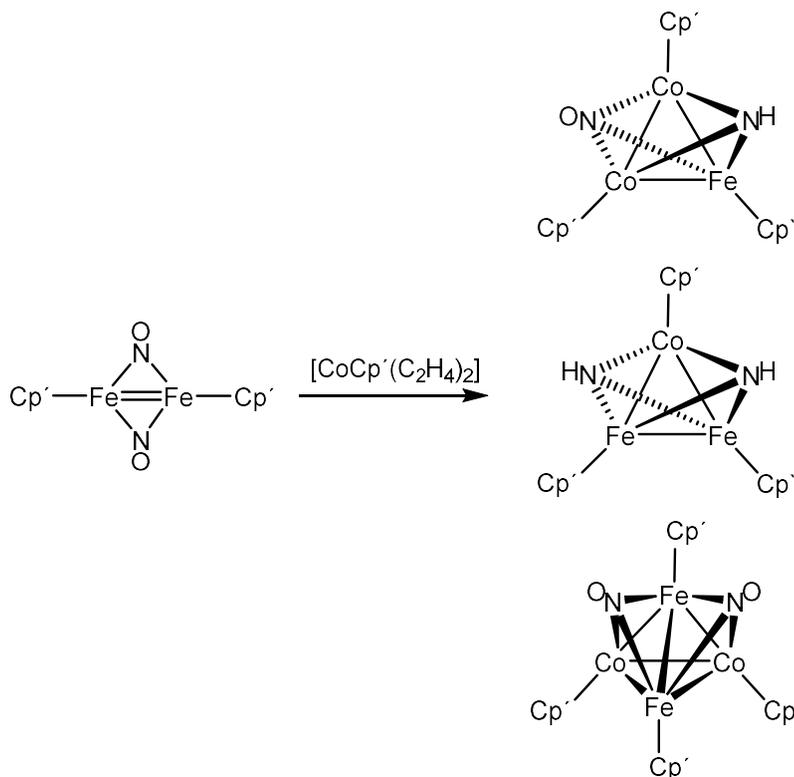


Esquema 48

En cambio, el intento de sintetizar el complejo $[\text{CrFe}_2\text{Cp}'_2(\text{NO})_2(\text{CO})_5]$ por adición del fragmento $\text{Cr}(\text{CO})_5$ al doble enlace $\text{Fe}\text{-Fe}$ resultó infructuoso, pues esta reacción únicamente conduce a la formación de pequeñas cantidades del complejo $[\text{CrFeCp}'_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_3]$.⁷³

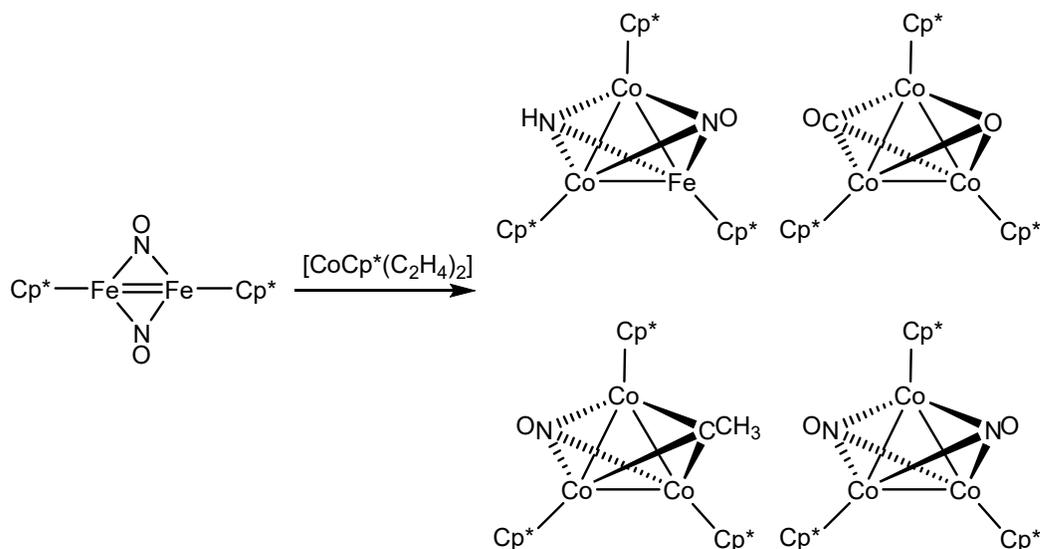
**Esquema 49**

También se estudió la reacción de este compuesto insaturado frente al complejo $[\text{CoCp}'(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, que en condiciones térmicas o fotoquímicas suaves conduce a una mezcla del producto tetranuclear $[\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Cp}'_4(\mu_3\text{-NO})_2]$ y de los trinucleares con ligandos imiduro $[\text{Co}_2\text{FeCp}'_3(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})]$ y $[\text{CoFe}_2\text{Cp}'_3(\mu_3\text{-NH})_2]$ (esquema 50).⁷⁸

**Esquema 50**

En cambio, la reacción térmica o fotoquímica entre los complejos $[\text{Fe}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-NO})_2]$ y $[\text{CoCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ es más bien lenta y produce la transferencia de los nitrosilos del complejo de hierro al de cobalto, formándose los clústers trinucleares de cobalto $[\text{Co}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-NO})_2]$ y $[\text{Co}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-NO})]$. Por otra parte, se obtiene el complejo $[\text{Co}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-O})]$ como producto inesperado, y el complejo $[\text{Co}_2\text{FeCp}^*_3(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NO})]$ fue aislado con muy bajo

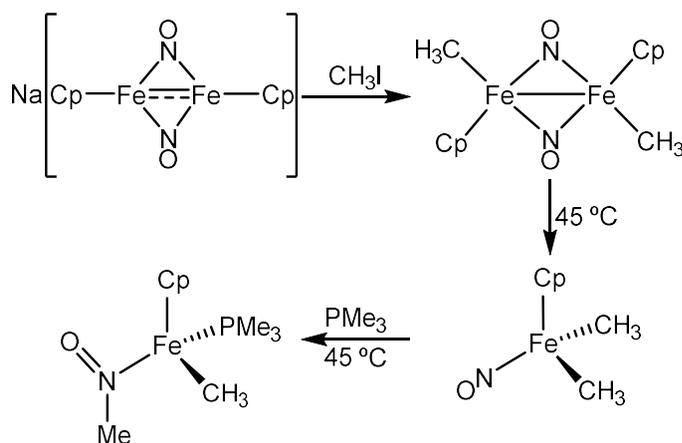
rendimiento como única especie que contiene hierro. No hay evidencia directa de que se haya producido la esperable cicloadición del fragmento CoCp^* al doble enlace Fe-Fe en el complejo $[\text{Fe}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-NO})_2]$, lo cual podría ser debido a efectos estéricos.⁸¹



Esquema 51

1.4.2.5 Reactividad de los aniones $\text{Na}[\text{Fe}_2\text{L}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}'$)

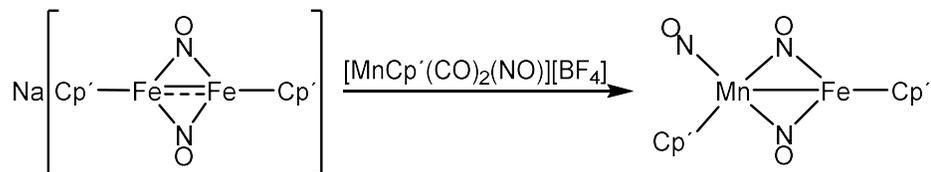
La reacción del anión radical $\text{Na}[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-NO})_2]$ con CH_3I genera el complejo dimetilo $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CH}_3)_2(\mu\text{-NO})_2]$, que es térmicamente inestable y se descompone para dar el compuesto mononuclear $[\text{FeCp}(\text{CH}_3)_2(\text{NO})]$, que en presencia de PMe_3 sufre una inserción migratoria de un metilo al NO .⁷²



Esquema 52

⁸¹ Müller, J.; Sonn, I.; Akhnouk, T., *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 113.

En un estudio independiente, se estudió la reacción del anión radical $\text{Na}[\text{Fe}_2\text{Cp}'_2(\mu\text{-NO})_2]$ con el complejo catiónico $[\text{MnCp}'(\text{CO})_2(\text{NO})][\text{BF}_4]$, la cual no genera un producto trinuclear, sino el binuclear $[\text{FeMnCp}'_2(\mu\text{-NO})_2(\text{NO})]$.⁷³



Esquema 53

1.5. REACTIVIDAD DE COMPLEJOS CON LIGANDOS NITROSILO PUENTE ENTRE DOS METALES

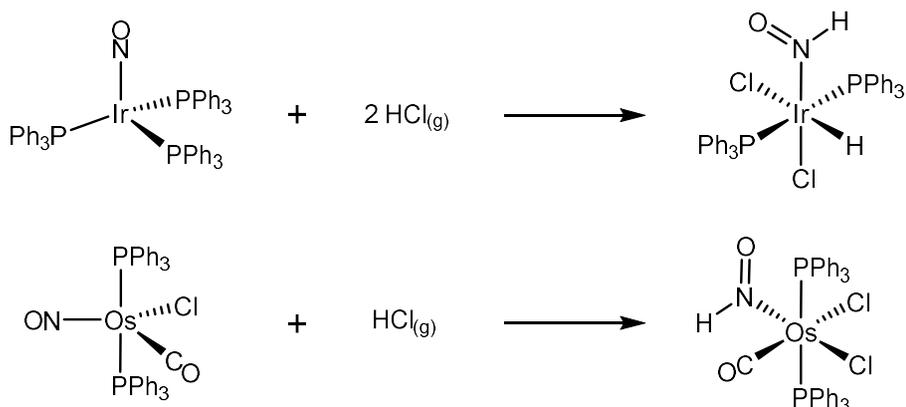
El número de complejos di y polinucleares que contienen ligandos puente entre dos metales no es excesivamente elevado, pero tampoco escaso, por lo que no resulta pertinente aquí relacionarlos de modo exhaustivo. Si es relevante para la presente investigación, en cambio, analizar el conocimiento actual acerca de su comportamiento químico, que difiere apreciablemente del encontrado en la coordinación terminal del ligando nitrosilo a centros metálicos. Resultan de particular interés los procesos de activación del enlace N–O, por el interés medioambiental de este tipo de procesos, ya señalado con anterioridad. Para mayor claridad, analizaremos por separado la reactividad de estos ligandos en tres bloques: reacciones frente a electrófilos, reacciones frente a nucleófilos y de reducción y, por último, procesos de activación del enlace N–O.

1.5.1. Reactividad frente a Electrófilos

En principio, la adición de reactivos electrofílicos sobre complejos con ligandos nitrosilo puede producirse tanto sobre el átomo de oxígeno como sobre el de nitrógeno. Normalmente, el átomo sobre el que tiene lugar la adición de electrófilos no metálicos, en concreto protones y carbocationes, depende del modo de coordinación del ligando nitrosilo, de tal manera que el ataque se produce selectivamente sobre el átomo de oxígeno cuando se lleva a cabo sobre nitrosilos puente, mientras que la posición preferente para nitrosilos terminales es el átomo de nitrógeno (esquema 54).^{82, 83}

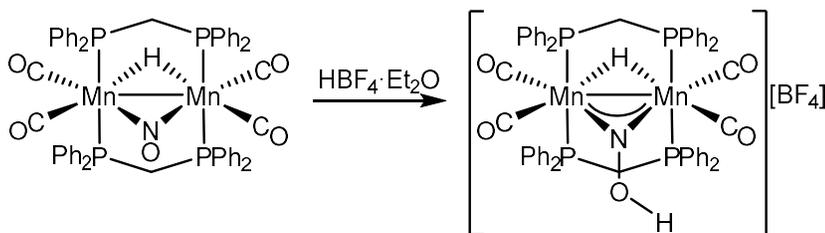
⁸² Melenkivitz, R.; Hillhouse, G. L., *Chem. Commun.* **2002**, 660.

⁸³ Wilson, R. D.; Ibers, J. A., *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 336.



Esquema 54

La adición de electrófilos se produce sobre el átomo de oxígeno en nitrosilos puente debido a que, en este modo de coordinación, el ligando nitrosilo se coordina a los dos metales empleando todos los electrones disponibles en el átomo de nitrógeno, quedando como única opción, en consecuencia, la interacción del electrófilo entrante con los pares de electrones no enlazantes del oxígeno.⁸⁴



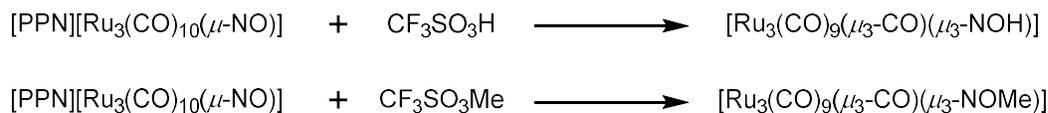
Esquema 55

En el caso de los compuestos polinucleares, la adición de H^+ o R^+ sobre el ligando μ -NO lo transforma en un grupo hidroximido o alcoximido, que con frecuencia se reorganiza pasando al modo de coordinación μ_3 -NOH ó μ_3 -NOR.^{20a, 85, 86}

⁸⁴ García, M. E.; Melón, S.; Ruiz, M. A.; Marchiò, L.; Tiripicchio, T., *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 559.

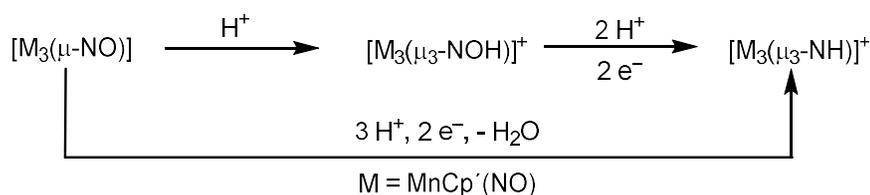
⁸⁵ Stevens, R. E.; Gladfelter, W. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6454.

⁸⁶ Barr, M. E.; Bjarnason, A.; Dahl, L. F., *Organometallics*, **1994**, 13, 1981.



Esquema 56

En algunos casos se ha observado en estas reacciones la reducción del ligando nitrosilo a imido, probablemente a expensas de la oxidación parcial del clúster de partida (esquema 57).⁸⁷



Esquema 57

1.5.2. Reactividad frente a Nucleófilos y Agentes Reductores

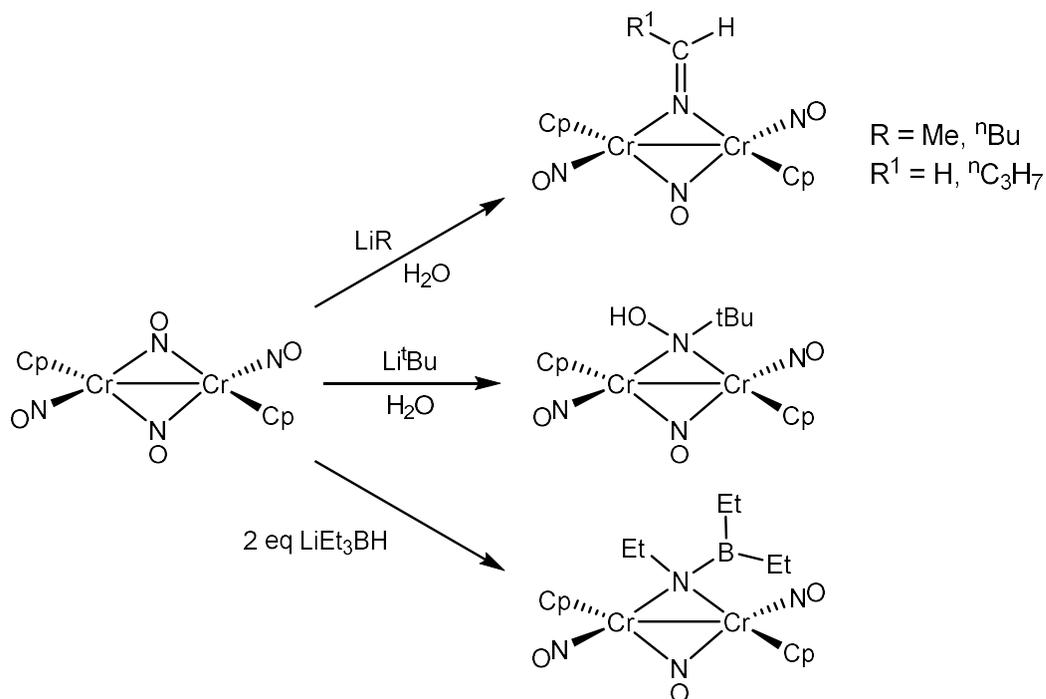
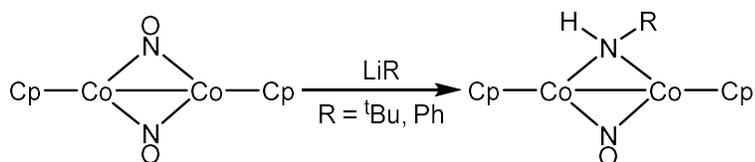
Invariablemente, la adición de un nucleófilo sobre un compuesto con ligandos nitrosilo puente ocurre sobre el átomo de nitrógeno, lo que permite formar nuevos enlaces C-N cuando se emplean como nucleófilos compuestos organometálicos de los metales alcalinos. Este es el caso de los complejos binucleares $[\text{Co}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-NO})_2]$ y $[\text{Cr}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-NO})_2(\text{NO})_2]$, que reaccionan con diferentes tipos de organolitados generando una gran variedad de complejos. La formación de diferentes productos finales en estas reacciones depende de la existencia o no de hidrógenos en posición α del carbanión, que hace posible o no la eliminación de una molécula de agua en el producto de la primera hidrólisis, aunque también puede ocurrir una reducción del nitrosoalcano generado inicialmente, para formar ligandos de tipo amiduro.^{88, 89, 90}

⁸⁷ Legzdins, P.; Nurse, C. R.; Rettig, S. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3727.

⁸⁸ Ball, R. G.; Hames, B. W.; Legzdins, P.; Trotter, J., *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3626.

⁸⁹ Müller, J.; De Oliveira, G. M.; Pickardt, J., *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 241.

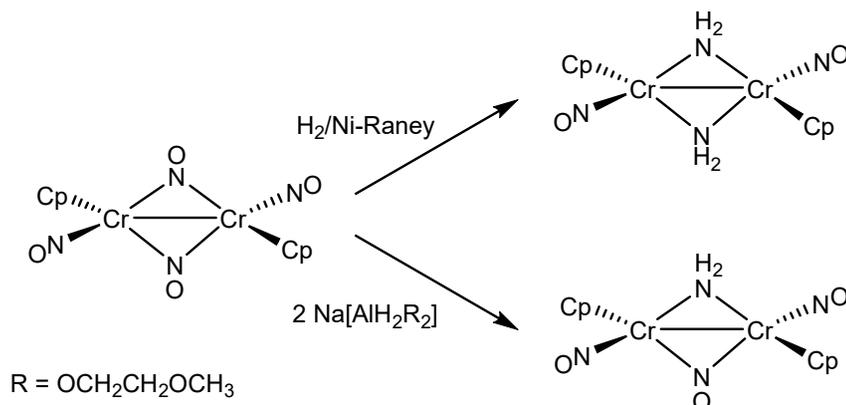
⁹⁰ Müller, J.; Schmitt, S., *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 109.

**Esquema 58****Esquema 59**

Por otra parte, tanto el complejo de cromo como el de cobalto reaccionan con diferentes fuentes de hidruro y otros agentes reductores. Por ejemplo las reacciones del complejo de cromo con $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]$ provoca la reducción de un ligando nitrosilo puente, formándose el complejo amiduro $[\text{Cr}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2]$.⁹¹ En cambio, la reacción con hidrógeno en presencia de Ni-Raney produce la reducción de dos ligandos nitrosilo puente, que se transforman en ligandos amiduro.⁹² De igual manera, cuando el complejo de cobalto se trata con H_2 en presencia de Ni-Raney, también se produce inicialmente la reducción de uno de sus nitrosilos puente a un grupo amido, pero el producto se descompone, liberándose amoníaco.⁸⁹

⁹¹ Hames, B. W.; Legzdins, P.; Oxley, J. C., *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1565.

⁹² Müller, J.; Sonn, I.; Strampfer, M., *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, C15.



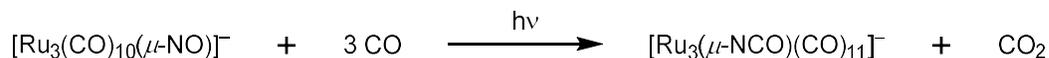
Esquema 60

1.5.3. Escisión del Enlace N–O en Nitrosilos Puente

En este epígrafe se discutirán brevemente procesos de ruptura N–O en compuestos tanto binucleares como polinucleares en los que esté implicado un nitrosilo puente. Además, se hará un breve análisis de los procesos de transferencia de oxígeno en compuestos mononucleares con ligandos nitrosilo terminales pues, aunque no se hayan localizado en la bibliografía para compuestos con nitrosilos puente, pueden ayudar a entender reacciones que se han llevado a cabo durante la realización de la presente investigación.

1.5.3.1. Complejos polinucleares

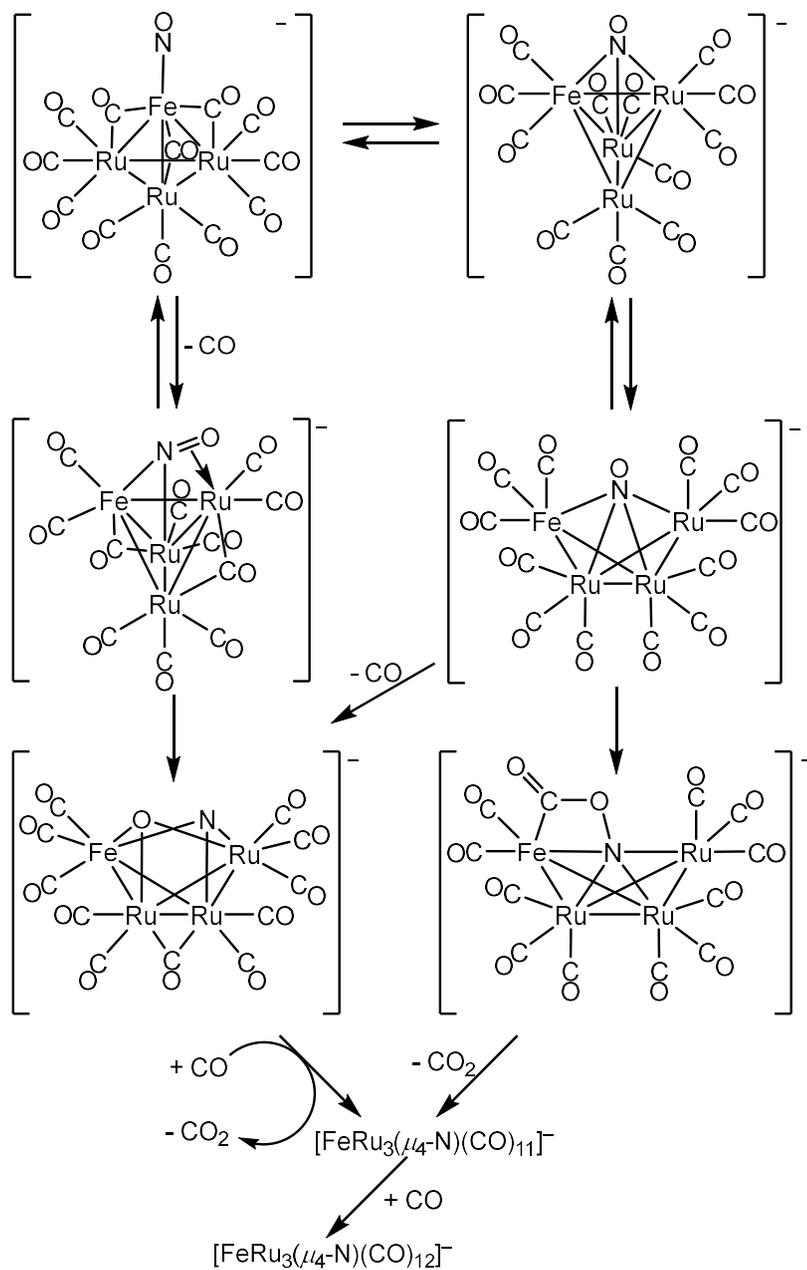
La generación de un ligando nitruro en compuestos polinucleares está relativamente favorecida en algunos casos, de modo que distintos tratamientos de clústeres carbonílicos con ligandos nitrosilo dan lugar a la formación del correspondiente derivado nitruro. En algunos casos, el ligando nitrosilo se encuentra en posición puente inicialmente, como ocurre en el clúster tetranuclear [Os₄H₃(CO)₁₂(μ-NO)], el cual reacciona a temperatura ambiente durante varios días para formar [Os₄H(μ-N)(CO)₁₂],²⁴ aunque también se puede generar un ligando isocianato por acoplamiento de un ligando CO con el ligando nitruro.²⁴



Esquema 61

En otros casos, el ligando nitrosilo se encuentra inicialmente en posición terminal, pero en el transcurso de la reacción se reorganiza para dar un intermedio que tiene un nitrosilo puente coordinado a todos los metales, lo que

favorece el proceso de escisión N–O. Es el caso de la reacción del anión $[\text{FeRu}_3(\text{NO})(\text{CO})_{12}]^-$ con CO, que da lugar a la formación del nitruro aniónico $[\text{FeRu}_3(\mu_4\text{-N})(\text{CO})_{12}]^-$ y CO_2 .⁹³

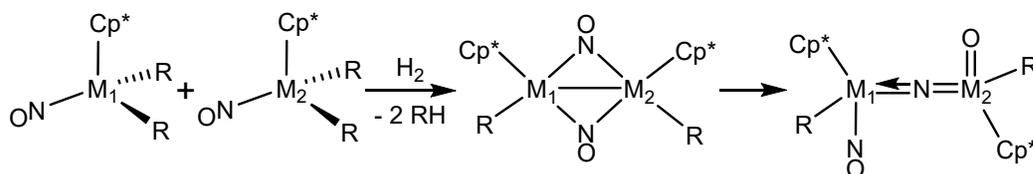


Esquema 62

⁹³ Fjare, D. E.; Gladfelter, W. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *104*, 4799.

1.5.3.2. Complejos binucleares

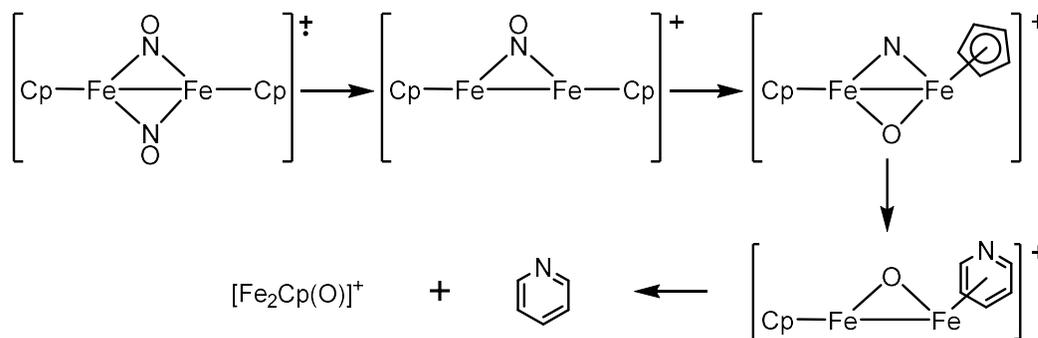
El único ejemplo de este tipo de procesos en complejos binucleares observables fue descrito por el grupo del profesor Legzdins en 1995. Este grupo observó que las reacciones de reducción de los alquilos $[MCp^*R_2(NO)]$ ($R = CH_2CMe_3, CH_2CMe_2Ph$ y $M = Mo, W$) con H_2 generan compuestos binucleares de $16 e^-$ con ligandos nitrosilo puente que resultan térmicamente inestables, isomerizando a temperatura ambiente para dar los correspondientes oxinitruros $[M_2Cp^*_2(\mu-N)R_2(O)(NO)]$.⁹⁴



$R = CH_2CMe_3, CH_2CMe_2Ph$
 1 $M_1 = Mo, M_2 = Mo$
 2 $M_1 = Mo, M_2 = W$
 3 $M_1 = W, M_2 = Mo$

Esquema 63

Otro proceso de activación N–O en complejos binucleares con ligandos nitrosilo puente se ha observado para $[Fe_2Cp_2(\mu-NO)_2]$, 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 siguiente esquema.⁹⁵

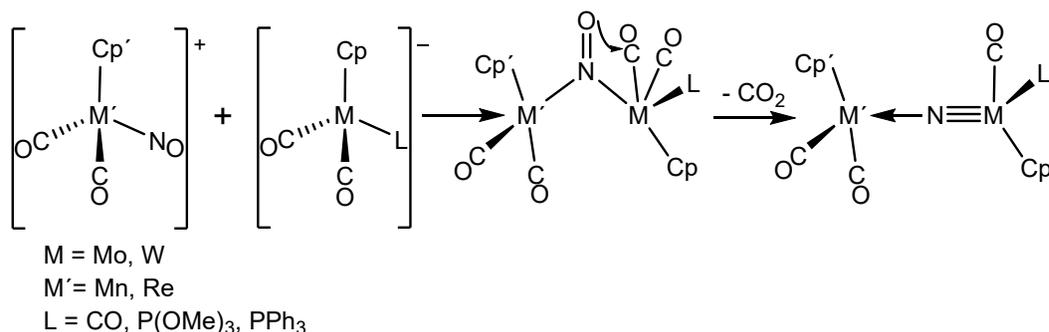


Esquema 64

⁹⁴ Legzdins, P.; Young, M. A.; Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8798.

⁹⁵ a) Schröder, D.; Müller, J.; Schwarz, H., *Organometallics* **1993**, *12*, 1792. b) Müller, J., *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, C38.

Por último, debe señalarse que la formación del complejo nitruro en las reacciones de los aniones $[\text{MCp}(\text{CO})_2\text{L}]^-$ con los nitrosilos catiónicos $[\text{M}'\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$ a la que se aludió al comienzo de esta Memoria (esquema 1) también se supone que transcurre a través de un intermedio con un ligando nitrosilo puente que facilita la transferencia de oxígeno del mismo a un ligando carbonilo próximo.⁷



Esquema 65

1.5.3.3. Reacciones de captura de oxígeno

Este tipo de reacciones aprovecha 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 o un complejo metálico, y aunque típicamente son procesos que han sido observados en complejos mononucleares, no puede descartarse su operatividad en especies con nitrosilos puente.

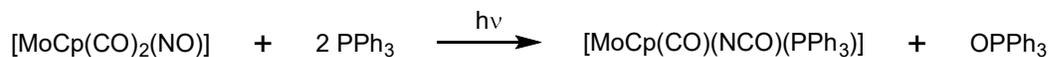
En las reacciones con fosfinas, además, se pueden dar diversas situaciones. Así, en los ejemplos del esquema 66 se forma el óxido de fosfina correspondiente, que se puede coordinar al metal o no, y también se origina un ligando fosforaniminato por acoplamiento de la fosfina con el ligando nitruro.⁹⁶



Esquema 66

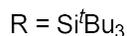
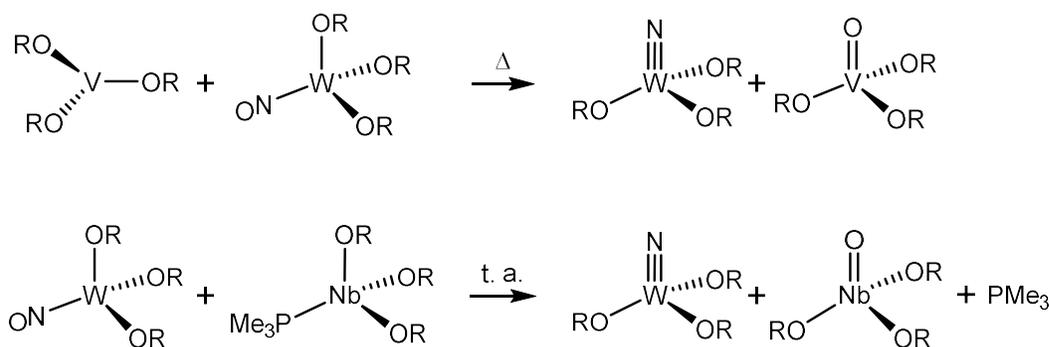
⁹⁶ a) Mronga, N.; Weller, F.; Dehnicke, K. Z., *Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 502, 35. b) Sellmann, D.; Keller, J.; Moll, M.; Beck, H. P.; Milius, W., *Z. Naturforsch., B:* **1986**, 41, 1551. c) Sellmann, D.; Keller, J.; Moll, M.; Campana, C. F.; Haase, M., *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 141, 243.

Otra reacción similar es la que se recoge en el esquema 67. Su diferencia con las otras radica en que, en vez de formarse un ligando fosforamiminato, se produce un acoplamiento nitruro/carbonilo que genera un ligando isocianato.⁹⁷



Esquema 67

Por último, deben mencionarse las reacciones de captación de oxígeno por otros complejos metálicos. Se trata naturalmente de reacciones entre complejos nitrosilo y otros complejos fuertemente oxofílicos, recogiendo en el esquema 68 dos ejemplos representativos de esta estrategia de escisión del enlace N–O.⁹⁸



Esquema 68

⁹⁷ McPhail, A. T.; Knox, G. R.; Robertson, C. G.; Sim, G. A., *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 205.

⁹⁸ 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.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1. SÍNTESIS DE PRECURSORES BINUCLEARES

La finalidad de este breve capítulo es discutir el desarrollo de nuevos métodos para obtener complejos ya descritos en la literatura, así como la síntesis de nuevos compuestos similares a otros también descritos previamente. Todos estos compuestos serán utilizados como compuestos de partida en la presente investigación y, por tanto, la optimización de su síntesis es realmente importante.

2.1.1. Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4][\text{BF}_4]$ (I)

La preparación original de este compuesto se realizó mediante la oxidación del complejo hidruro $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4]$ con $[\text{FeCp}_2][\text{BF}_4]$ con un rendimiento del 90%.⁹⁹ Posteriormente, se comprobó que el catión análogo con puente PCy_2 se podía obtener mediante la protonación del correspondiente complejo hidruro $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$.¹⁰⁰ Nosotros hemos comprobado que este segundo método es también más conveniente que el original para obtener el compuesto **I**, pues el rendimiento mejora (alrededor de un 5%) y además no se forman otros complejos que deban ser eliminados.

2.1.2. Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-I})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2]$ (II)

La preparación original de este complejo se realizó por calentamiento de $[\text{W}_2\text{Cp}_2\text{I}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4]$ a 100 °C en tolueno con un rendimiento del 67%,¹⁰¹ pero el yodocomplejo de partida era difícil de obtener. Posteriormente, se comprobó que el complejo análogo a **II** con puente PCy_2 se podía obtener mediante reacción del complejo catiónico $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4][\text{BF}_4]$ con NaI y posterior descarbonilación del producto inicialmente formado.^{12a} Nosotros hemos comprobado que este segundo método también resulta mucho más conveniente para obtener el complejo **II**. En efecto, en una primera etapa se hace reaccionar el complejo **I** con NaI en dicloroetano a temperatura ambiente durante 30 minutos, obteniéndose el complejo $[\text{W}_2\text{Cp}_2\text{I}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4]$, y a continuación este complejo

⁹⁹ Álvarez, C. M.; García, M. E.; Rueda, M. T.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Connelly, N. G., *Organometallics* **2005**, *24*, 650.

¹⁰⁰ Sáez, D., *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo, **2005**.

¹⁰¹ Rueda, M. T., *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo, **1999**.

se calienta a reflujo de dicloroetano durante 1h y 10 minutos, obteniéndose el complejo **II** con un rendimiento total del 90%, tras filtración y evaporación de disolventes.

2.1.3. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\text{Cl}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})(\text{NO})_2]$ (**III**)

El método empleado para sintetizar el complejo **III** es idéntico al descrito anteriormente para el complejo análogo con puente PPh_2 , $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\text{Cl}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})(\text{NO})_2]$,¹⁰² y consiste en hacer reaccionar el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ ⁴⁶ con $\text{NO}_{(\text{g})}$ (5% en N_2) a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ en THF, obteniéndose una disolución naranja del complejo **III** en 10 minutos. El complejo **III** se puede purificar mediante cromatografía.

El espectro IR de **III** en CH_2Cl_2 (figura 5) consta de tres bandas a 1994 (f), 1649 (f) y 1607 (mf) cm^{-1} . La de mayor frecuencia se asigna a la tensión C–O de un ligando carbonilo terminal y las otras dos a sendos ligandos nitrosilo terminales. La disposición propuesta para los ligandos nitrosilo, cada uno coordinado a un átomo metálico diferente, se basa en que la separación entre ambas absorciones no es muy grande y su frecuencia absoluta relativamente baja, todo lo cual permite descartar la presencia de un fragmento $\text{Mo}(\text{NO})_2$ en la molécula.

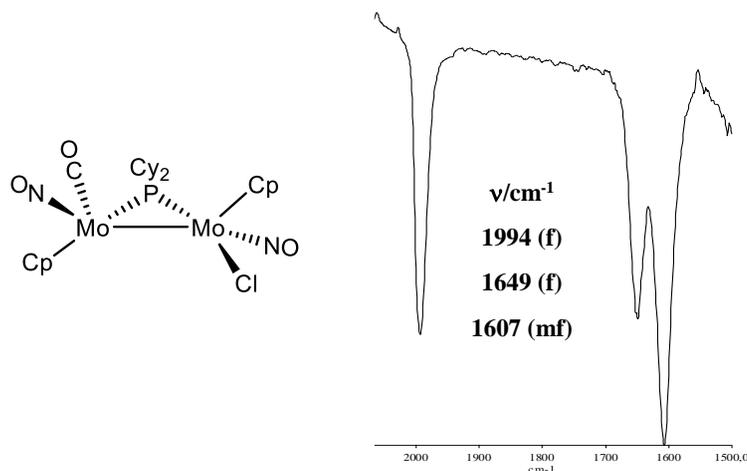


Figura 5. Estructura propuesta y espectro IR en diclorometano del compuesto **III**

La permanencia del ligando cloruro como puente entre los dos metales se puede descartar a la vista del espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **III**; en efecto, tal circunstancia implicaría un aporte formal de 3 electrones, lo que supondría la

¹⁰² Melón, S., *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo, 1999.

pérdida de enlace intermetálico, situación que debería reflejarse en un acusado apantallamiento de la resonancia del ligando fosforo respecto a la de especies con enlaces metal-metal.¹⁰³ Sin embargo, el desplazamiento químico de ³¹P es de 238.0 ppm, valor análogo al del hidruro [Mo₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₄] (218.8 ppm),¹³ lo que es indicativo de la existencia de enlace intermetálico y, por tanto, nos conduce a formular una coordinación terminal para el ligando cloruro en **III**. Con dos ligandos distintos en cada centro metálico (CO, Cl), sin embargo, son posibles distintos isómeros dependiendo de su disposición relativa (*cis* o *trans*) respecto al ligando PCy₂, aspecto en el que no hemos entrado en esta investigación, dada la naturaleza de intermedio sintético del compuesto **III**. Sin embargo, por analogía espectroscópica con el isómero minoritario del compuesto **IV** que se discutirá a continuación, la estructura más probable para el único isómero presente en la disolución de **III** es la que se recoge en la figura 5.

2.1.4. Síntesis de [W₂Cp₂I(μ-PPh₂)(CO)(NO)₂] (**IV**)

El método preparativo es idéntico al que se acaba de discutir para el complejo **III**. En efecto, la reacción del **II** con NO_(g) (5% en N₂) a -40 °C en THF genera el complejo **IV**, que ahora se obtiene como una mezcla de 2 isómeros en una proporción 4:1. La reacción es muy selectiva y no se necesita cromatografiar este producto, que puede ser empleado directamente en otras reacciones.

El espectro de IR de **IV** en diclorometano muestra 4 bandas a 1993 (d), 1935 (m), 1650 (h, f) y 1627 (mf) cm⁻¹. Las dos primeras corresponden a ligandos carbonilos terminales, uno de cada isómero, y las otras dos a ligandos nitrosilo, donde obviamente están superpuestas absorciones de ambos isómeros, que en cualquier caso se sitúan en una frecuencia análoga a la de **III**, lo que permite situarlos uno en cada metal. La frecuencia de tensión C–O (1993 cm⁻¹) en el isómero minoritario es muy similar a la del complejo **III**, pero la del isómero mayoritario es muy inferior (1935 cm⁻¹), lo que sugiere un cambio significativo en la disposición relativa del ligando carbonilo respecto al resto de los ligandos al pasar de un isómero a otro. Aunque, por tratarse de un intermedio de síntesis, no hemos profundizado en el estudio estructural del compuesto **IV**, la isomería podría simplemente consistir en el intercambio de posiciones entre ligandos nitrosilo y carbonilo en el fragmento WCp(CO)(NO), permaneciendo el segundo fragmento metálico inalterado (figura 6).

¹⁰³ Carty, A. J.; McLaughlin, S. A.; Nucciarone, D., *Phosphorous-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*; Verkade, J. G.; Quin, L. D. Eds., VCH: Deerfield Beach, FL., **1987**, cap 16.

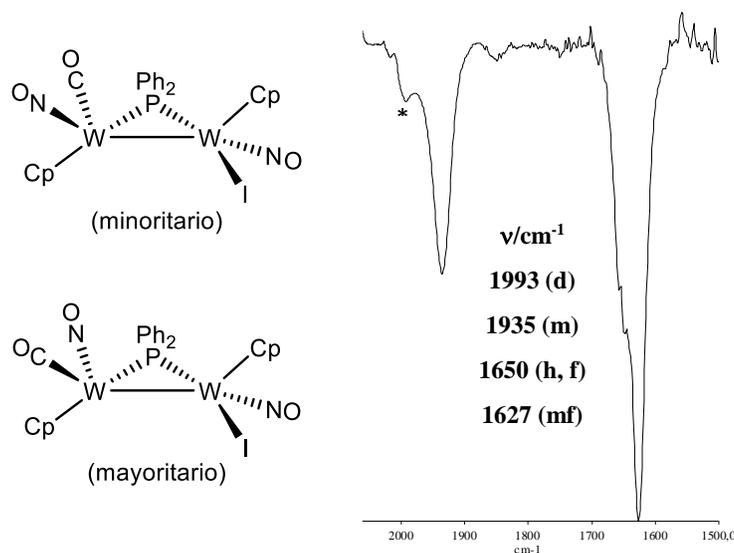


Figura 6. Espectro IR en CH_2Cl_2 y estructuras propuestas de los isómeros **A** y **B** del compuesto **IV**. La banda señalada con asterisco corresponde al carbonilo terminal del isómero minoritario

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente muestra dos señales en proporciones 4:1 (137.9 ppm y 141.1 ppm respectivamente) debidas a los ligandos fósforo de ambos isómeros. La posición de estas señales es comparable a las del complejo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4]$ (109.2 ppm),¹³ lo que es indicativo de la presencia de enlace intermetálico en ambos casos. Los acoplamientos P–W en el isómero mayoritario (308 y 273 Hz) se sitúan alrededor de 300 Hz, mientras que en el minoritario uno de ellos desciende considerablemente (300 y 142 Hz), lo que es coherente con la isomería propuesta, que implica un cambio en la naturaleza de los ligandos en *trans* con el puente $\mu\text{-PPh}_2$, que se espera afecten apreciablemente a los acoplamientos P–W.¹⁰⁴ Basándonos en el reducido valor de los acoplamientos P–W (200 Hz) en el isómero simétrico del complejo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$,¹⁰¹ cuyos ligandos nitrosilo se encuentran en disposición transoide respecto al puente PPh_2 , mientras que la disposición cisoides de estos ligandos parece asociarse con un incremento notable de tales acoplamientos (alrededor de 300 Hz) debe proponerse una disposición cisoides de los nitrosilos respecto al puente PPh_2 en el isómero mayoritario de **IV**.

¹⁰⁴ Jameson, C. J., *Phosphorous-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*; Verkade, J. G.; Quin, L. D., Eds., VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**, cap 6.

2.1.5. Síntesis de los Isómeros *cis* y *trans* de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$ (**V**)

El isómero *trans* del complejo **V** se prepara por calentamiento del compuesto **III** a reflujo de 1,2-dicloroetano durante 45 minutos. Este procedimiento es ligeramente diferente al descrito para el complejo análogo *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$, que consiste en agitar disoluciones del precursor $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\text{Cl}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})(\text{NO})_2]$ a temperatura ambiente durante 90 minutos.¹⁰² En cambio, el isómero *cis* se puede preparar por reacción de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ en THF con NO (2000 ppm en N₂) durante 5h y 30 minutos a temperatura ambiente y posterior calentamiento a reflujo de durante 3h. En estas condiciones en realidad se obtiene una mezcla de los complejos *cis* y *trans* del complejo **V** en una proporción *cis/trans* = 2, que se pueden separar cromatográficamente.

El espectro de IR de *trans*-**V** muestra una sola banda de tensión N–O a 1582 cm⁻¹. Para una disposición transoide de estos ligandos se esperaría una segunda banda de tensión N–O de intensidad débil y superior frecuencia, correspondiente a la tensión simétrica, como ocurre en los complejos dicarbonílicos.¹⁰⁵ Tal banda en este caso no se aprecia, bien por su débil intensidad o su proximidad a la banda de tensión asimétrica.

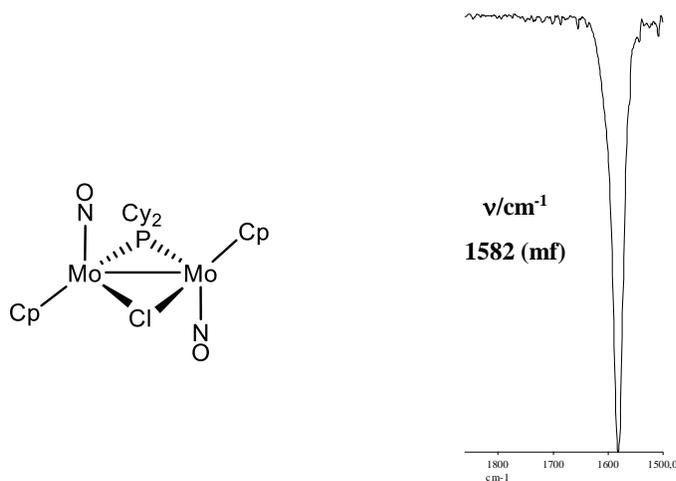


Figura 7. Estructura propuesta y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto *trans*-**V**

En cambio, el espectro de IR de *cis*-**V** en diclorometano muestra 2 bandas de tensión N–O a 1630 (mf) y 1583 (f) cm⁻¹ (figura 8), con intensidades relativas características de compuestos dinucleares *cis*-dinitrosilo en las que la banda de tensión asimétrica, de menor frecuencia, posee una intensidad relativa muy inferior

¹⁰⁵ Braterman, P. S., *Metal Carbonyl Spectra*; Academic Press: London, 1975.

a la tensión simétrica, siendo las posiciones e intensidades de estas muy similares a las descritas para el complejo *cis*-[W₂Cp₂(μ-PPh₂)₂(NO)₂].³⁵

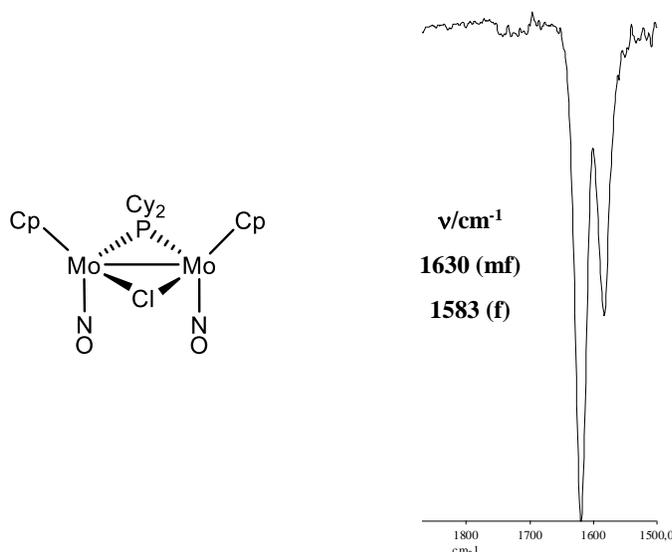
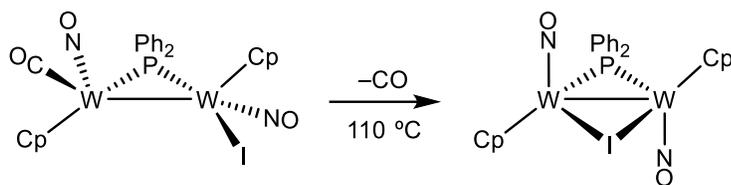


Figura 8. Estructura propuesta y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto *cis*-V

Los espectros ³¹P{¹H} RMN en CD₂Cl₂ a temperatura ambiente de *trans*-V y *cis*-V exhiben señales a 231.2 y 235.8 ppm respectivamente debidas al ligando fósforo. Estos desplazamientos son muy superiores al del correspondiente complejo dicarbónico [Mo₂Cp₂(μ-Cl)(μ-PCy₂)(CO)₂] (155.6 ppm en C₆D₆),⁴⁶ una especie de 32e⁻, y análogos al del precursor [Mo₂Cp₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₄] (218.8 ppm),¹³ una especie de 34e⁻ como *trans*-V y *cis*-V. El espectro ¹H RMN del complejo *trans*-V muestra una sola señal de ciclopentadienilos a 5.66 ppm debido a que hay un eje de simetría que los hace equivalentes. También en el espectro de ¹H RMN de *cis*-V se observa una señal para los dos ciclopentadienilos a 5.50 ppm, en este caso debido a la presencia de un plano de simetría que hace que los dos ligandos ciclopentadienilo también resulten equivalentes.

2.1.6. Síntesis de [W₂Cp₂(μ-I)(μ-PPh₂)(NO)₂] (VI)

El método de preparación del yodocomplejo VI es análogo al del complejo *trans*-V; en efecto, el calentamiento del complejo carbónico IV a reflujo de tolueno durante 30 minutos permite su descarbonilación completa con formación selectiva de VI (esquema 69). Como se verá más adelante, como consecuencia de distintas reacciones analizadas en esta investigación se han podido sintetizar complejos análogos a VI pero con puente bromuro (VI-Br) y cloruro (VI-Cl), por lo que discutiremos conjuntamente sus datos espectroscópicos.



Esquema 69. Secuencia sintética para la formación de **VI**

Los espectros IR de los compuestos **VI**, **VI-Br** y **VI-Cl** muestran una banda de tensión N–O muy fuerte con un hombro a frecuencia más alta (figura 9). Estas intensidades relativas son características de los espectros de compuestos dinucleares *trans* dinitrosilo cuando el ángulo definido por los ligandos nitrosilo es próximo a 180°, como se ha mencionado con anterioridad.

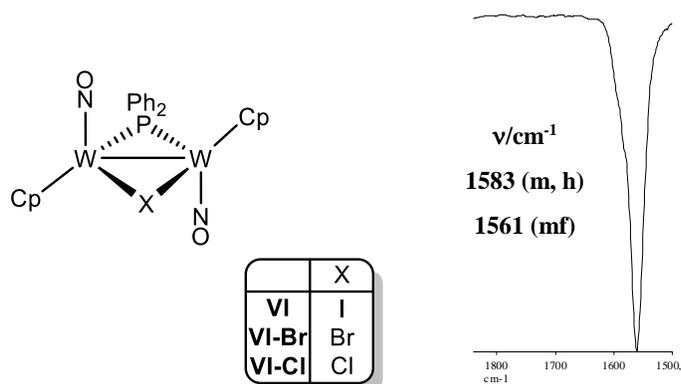


Figura 9. Estructura propuesta para los compuestos **VI**, **VI-Br** y **VI-Cl**, y espectro IR en diclorometano del compuesto **VI**

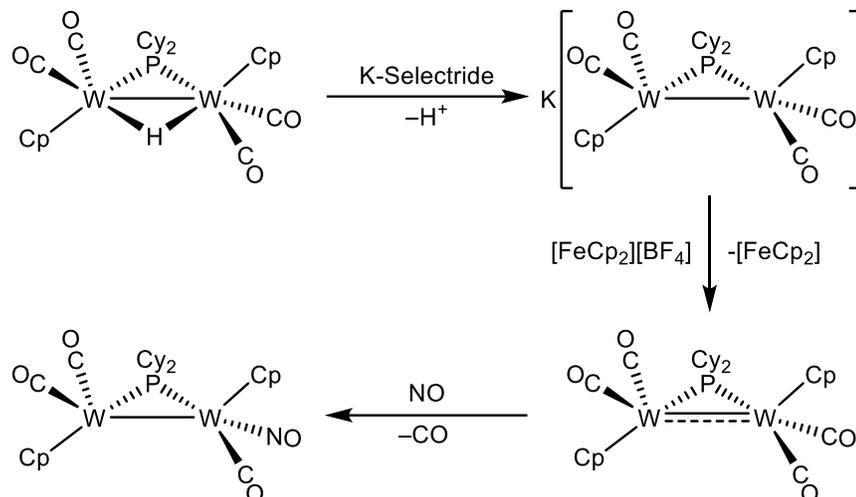
Nuestro grupo de investigación ha sintetizado previamente los halocomplejos análogos con ligandos carbonilo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ y I).^{12b} En los ligandos carbonilo, la frecuencia promedio de tensión C–O suele estar relacionada con la electronegatividad de los ligandos puente. El yodo es menos electronegativo que el bromo, y éste a su vez menos que el cloro, por lo que el yodo retira menos densidad de carga de los centros metálicos, lo que hace que la retrodonación de éstos a los orbitales π^* de los ligando carbonilo sea mayor, rebajando así la fortaleza del enlace y, por tanto, su frecuencia de tensión C–O. En estos complejos carbonilo se observa esta tendencia, aunque las diferencias de frecuencias son mínimas. En cambio, en los complejos **VI**, **VI-Br** y **VI-Cl** no se observa ninguna diferencia apreciable en las frecuencias de tensión N–O (ver parte experimental).

Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de los compuestos **VI**, **VI-Br** y **VI-Cl** exhiben una señal a 147.5 ppm ($X = \text{I}$), 140.7 ppm ($X = \text{Br}$) y 137.4 ppm ($X = \text{Cl}$), respectivamente. Estos desplazamientos son superiores a los de los complejos carbonílicos $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ [89.3 ppm ($X = \text{I}$), 80.8 ppm ($X = \text{Br}$) y 75.8 ($X = \text{Cl}$)],^{12b} lo que no se debe al cambio de ligando puente (PCy_2 vs. PPh_2), que tendría un efecto opuesto,¹⁰³ sino al cambio de los ligandos terminales (NO vs. CO) y orden de enlace intermetálico. Dicha señal muestra una única pareja de satélites [$J_{\text{PW}} = 364$ Hz ($X = \text{I}$), 375 Hz ($X = \text{Br}$) y 382 Hz ($X = \text{Cl}$)] como resultado del acoplamiento con el isótopo ^{183}W , lo que indica la equivalencia de los átomos de W. Estos acoplamientos son apreciablemente superiores a los que exhiben los complejos carbonílicos análogos $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ ($X = \text{I}, \text{Br}$ y Cl) (~ 300 Hz),^{12b} lo que puede interpretarse como resultado de la mayor electronegatividad de los átomos coordinados terminalmente en el caso de los compuestos nitrosílicos (N vs. C), lo cual también explica la variación al cambiar el halógeno puente. El hecho de que el desplazamiento químico del ligando fósforo descienda (en lugar de aumentar) al pasar del yodo al bromo y cloroderivado contrasta con lo esperado sobre la base de la contribución diamagnética al apantallamiento magnético del fósforo. Aunque no se conoce el origen exacto de esta tendencia, debe notarse que los desplazamientos químicos de los ligandos dialquil o diaril fósforo son muy sensibles a diversos factores como, por ejemplo, el ángulo M-P-M , la naturaleza de la interacción intermetálica, etc. Estos elementos pueden modificarse notablemente al cambiar la naturaleza y tamaño del halogenuro puente, provocando ligeras variaciones en el desplazamiento químico del ligando fósforo posiblemente contrapuestas con un resultado final, por tanto, difícil de predecir.¹⁰³

2.1.7. Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_3(\text{NO})]$ (**VII.1**)

Este compuesto fue preparado originalmente mediante la reacción del hidruro $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ con NO , que genera el compuesto inestable $[\text{W}_2\text{Cp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$, el cual evoluciona a temperatura ambiente, dando lugar al complejo **VII.1** con un rendimiento del 40%.^{12b} Nuestro grupo de investigación previamente había sintetizado un complejo similar con puente difenilfosfuro $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_3(\text{NO})]$ con un rendimiento del 71% a través de un método diferente.¹⁰¹ Al observar que había una mejora sustancial en el rendimiento, se decidió emplear este segundo método para preparar el complejo **VII.1**. Para ello, en una primera etapa se hace reaccionar el hidruro tetracarbonilo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ con K-Selectride para formar el anión $\text{K}[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$, que en una segunda etapa se oxida con $[\text{FeCp}_2][\text{BF}_4]$ para dar el

radical $[W_2Cp_2(\mu-PCy_2)(CO)_4]$, el cual se trata finalmente con NO (2000 ppm) para dar el compuesto **VII.1** con un rendimiento total del 87%.



Esquema 70. Secuencia sintética para la formación de **VII.1**

2.1.8. Síntesis de $[M_2Cp_2(\mu-PCy_2)(CO)_2(NO)_2][BF_4]$ (**VIII**)

Previamente nuestro grupo de investigación había descrito la preparación de los complejos con puente difenilfosfuro $[M_2Cp_2(\mu-PPh_2)(CO)_2(NO)_2][BF_4]$ ($M = Mo, W$). Su síntesis se lleva a cabo por reacción de los aniones $[DBU-H][M_2Cp_2(\mu-PPh_2)(CO)_4]$ con exceso de $[NO][BF_4]$ pasando por los intermedios $[M_2Cp_2(\mu-PPh_2)(CO)_3(NO)]$.¹⁰¹ Nosotros hemos comprobado ahora que la preparación de los complejos análogos $[M_2Cp_2(\mu-PCy_2)(CO)_2(NO)_2][BF_4]$ [$M = Mo$ (**VIIIa**), W (**VIIIb**)] se puede llevar a cabo mediante reacción directa de los hidruros $[M_2Cp_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_4]$ con un exceso de $[NO][BF_4]$ en presencia de Na_2CO_3 , generándose el complejo **VIIIa** en 2 horas y el **VIIIb** en 2 horas y media. Al igual que los complejos con puente PPh_2 , los complejos **VIIIa** y **VIIIb** existen en disolución como una mezcla de dos isómeros, **A** y **B** (figura 10), cuya proporción relativa depende de la polaridad del disolvente, como se deduce de los correspondientes datos espectroscópicos (tablas 1 y 2 y figura 11).

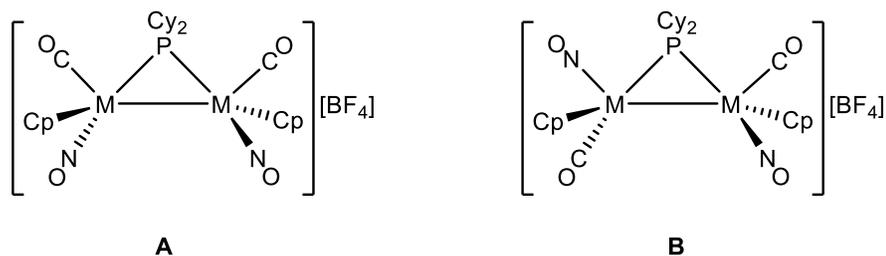


Figura 10. Isómeros de los compuestos **VIIIa** y **VIIIb**

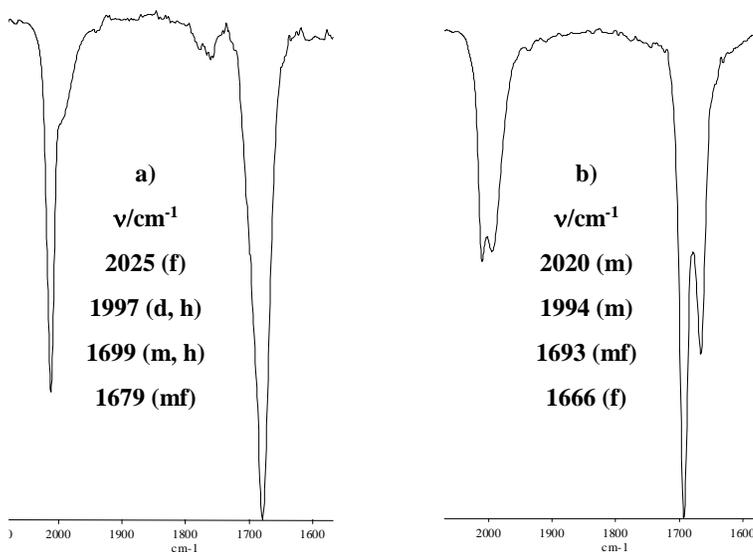


Figura 11. Espectros IR de la especie **VIIIa**: a) CH₂Cl₂; b) THF

Tabla 1: Datos de IR más significativos de los compuestos **VIII**

cm ⁻¹	VIIIa	VIIIb
IR (CH₂Cl₂)	2025 (f), 1997 (d, h), 1699 (m, h), 1679 (mf)	2017 (f), 1981 (d, h), 1665 (mf)
IR (THF)	2020 (m), 1994 (m), 1693 (mf), 1666 (f)	2012 (f), 1980 (m), 1681 (mf), 1657 (f)

Tabla 2: Datos de RMN en CD₂Cl₂ más significativos de los compuestos **VIII**

	VIIIa		VIIIb	
ppm	Isómero A	Isómero B	Isómero A	Isómero B
¹ H RMN C ₅ H ₅	5.96 (s)	6.01(s), 5.80(s)	6.06(s)	6.10(s), 5.88(s)
³¹ P{ ¹ H} RMN	279.7	276.6	204.0(s, J _{PW} = 183Hz)	190.7(s, J _{PW} = 293, 177 Hz)

Las diferencias que se registran en los espectros de ³¹P{¹H} RMN e IR entre los compuestos de molibdeno y wolframio de tipo **VIII** siguen la tendencia esperada: resonancia del ligando fosfuro a desplazamientos aproximadamente 70 ppm inferiores para los complejos de wolframio y, también para estos mismos, menor frecuencia de tensión CO y NO. Respecto al efecto del disolvente, se puede apreciar cómo en THF aumenta la intensidad de la banda de tensión C–O de menor frecuencia y la de mayor frecuencia de las bandas asignadas a la tensión N–O.

Los espectros ³¹P{¹H} RMN en CD₂Cl₂ de los compuestos **VIII** muestran una proporción de los isómeros **A** y **B** 4:1 y 5:1 para **VIIIa** y **VIIIb**, respectivamente. Como ocurriera con los complejos [M₂Cp₂(μ-PPh₂)(CO)₂(NO)₂][BF₄] (M = Mo, W),¹⁰¹ el isómero mayoritario debe poseer un elemento de simetría que relaciona los pares de ligandos análogos en ambos centros metálicos, pues exhibe ligandos Cp equivalentes y acoplamiento idéntico (183 Hz) del átomo de fósforo con ambos núcleos de wolframio (en **VIIIb**), por lo que se propone la estructura transoide de la figura 10, con un eje C₂ que relaciona ambos fragmentos metálicos y que se corresponde con el isómero determinado cristalográficamente en el compuesto [Mo₂Cp₂(μ-PPh₂)(CO)₂(NO)₂][BF₄].¹⁰¹ Por el contrario, el isómero **B** presenta dos centros metálicos no equivalentes, como se deduce del hecho de que presente dos resonancias de ciclopentadienilo en cada caso y dos constantes de acoplamiento P–W diferentes (293, 177 Hz) en el caso del compuesto de wolframio **VIIIb**. Nuestra propuesta para este isómero minoritario mantiene la disposición transoide de los ligandos ciclopentadienilo, como es habitual en este tipo de complejos, y se obtiene por el intercambio de posiciones entre ligandos CO y NO en uno de los centros metálicos. Nótese que ello implica un cambio sustancial en los ligandos *trans* al grupo PCy₂, lo que explica el dramático incremento de uno de los acoplamiento P–W, que sube hasta los 293 Hz, como también se observó en los isómeros del compuesto **IV**.

2.1.9. Síntesis de $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**VIII'**)

El tratamiento de los complejos **VIIIa** y **VIIIb** con NaBAr'_4 en diclorometano permite intercambiar el anión del complejo, formándose las sales $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BAr}_4]$ ($\text{Mo} = \text{VIIIa}'$, $\text{W} = \text{VIIIb}'$), que se pueden purificar mediante cromatografía. En la purificación del complejo de molibdeno se obtienen pequeñas cantidades del compuesto *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2]$, un compuesto del cual se discutirá su reactividad en el capítulo 2.5. A diferencia de los compuestos **VIIIa** y **VIIIb**, las sales **VIIIa'** y **VIIIb'** no experimentan grandes cambios en sus espectros de IR al cambiar de disolvente (figura 12), y los espectros de RMN indican que de hecho exhiben un único isómero en disolución con las características espectroscópicas del isómero **A** (ver parte experimental).

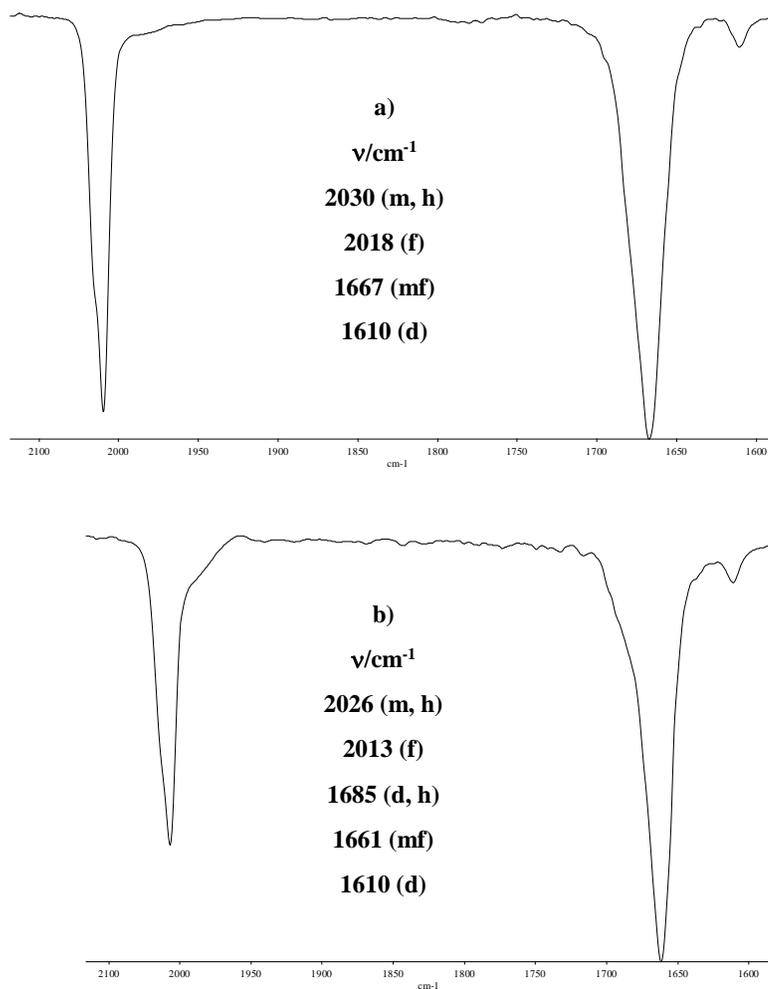


Figura 12. Espectros IR de la especie **VIIIb'**: a) CH_2Cl_2 ; b) THF

2.2. ESTUDIOS DE DESCARBONILACIÓN DE ESPECIES $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_3(\text{NO})]$ y $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BX}_4]$

En la Introducción se ha mencionado que una de las maneras de generar especies insaturadas es la eliminación de ligandos de la esfera de coordinación. En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos en los estudios de descarbonilación de las especies de tipo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_3(\text{NO})]$ (VII) por vía fotoquímica y de las de tipo $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BX}_4]$ (VIII) tanto térmica como fotoquímicamente; posteriormente se analizará el comportamiento de alguna de las especies encontradas en estas reacciones.

2.2.1. Estudios de Descarbonilación de las Especies VII

La preparación del compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1:\eta^2\text{-CO})(\text{CO})(\text{NO})]$ (1.1) se realizó originalmente mediante reacción del anión $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ con $[\text{NO}][\text{BF}_4]$, aunque este procedimiento resulta complicado.¹⁰⁶ Una alternativa sintética obvia para este complejo sería la descarbonilación de la correspondiente especie tricarbónica neutra de tipo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_3(\text{NO})]$ (VII), procedimiento que ha resultado ser efectivo no solo para el complejo 1.1 sino que también para su análogo con puente PPh_2 . En efecto, la irradiación con luz visible–UV de la especie VII.1 en tolueno ($\text{R} = \text{Cy}$) y VII.2 en THF ($\text{R} = \text{Ph}$), en ambos casos en un matraz de cuarzo refrigerado por agua, genera los correspondientes complejos $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-}\kappa^1:\eta^2\text{-CO})(\text{CO})(\text{NO})]$ (1.1) ($\text{R} = \text{Cy}$) y (1.2) ($\text{R} = \text{Ph}$).

También se estudiaron las reacciones de formación y descarbonilación de los tricarbonylos de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_3(\text{NO})]$. En el caso del complejo con puente dicitclohexilfosfuro no se pudo obtener satisfactoriamente el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_3(\text{NO})]$ debido a la formación de múltiples subproductos en las reacciones a escala preparativa. En el caso del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_3(\text{NO})]$, cuya síntesis a escala preparativa no ofrece dificultad,⁴² los intentos de descarbonilación han dado lugar a mezclas complejas.

¹⁰⁶ Toyos, A., *Trabajo Fin de Máster*. Universidad de Oviedo, 2012.

2.2.1.1. Caracterización estructural de los compuestos 1.1 y 1.2

Los espectros IR de estos compuestos muestran tres bandas de tensión C–O y N–O, a 1849 (mf), 1578 (f) y 1551 (f) cm^{-1} para **1.1** en CH_2Cl_2 , y a 1864 (mf), 1593 (f) y 1557(m) cm^{-1} para **1.2** en THF. La banda que se observa a mayor frecuencia en ambos compuestos se puede asignar sin duda a la tensión C–O de un carbonilo terminal. Sin embargo, la baja frecuencia de las otras dos bandas permitiría asignarlas indistintamente a tensiones N–O de ligandos nitrosilo terminales o a la tensión C–O de ligandos carbonilo en disposición $\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2$ (1660–1710 cm^{-1} en $[\text{Mn}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)\text{L}_2]^{11\text{b}}$ [$\text{L}_2 = (\text{CO})_2, (\text{CO})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}, (\text{CO})(\text{PPh}_3)\}$] y 1635 cm^{-1} en $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-CO})(\text{CO})_4]^{107}$).

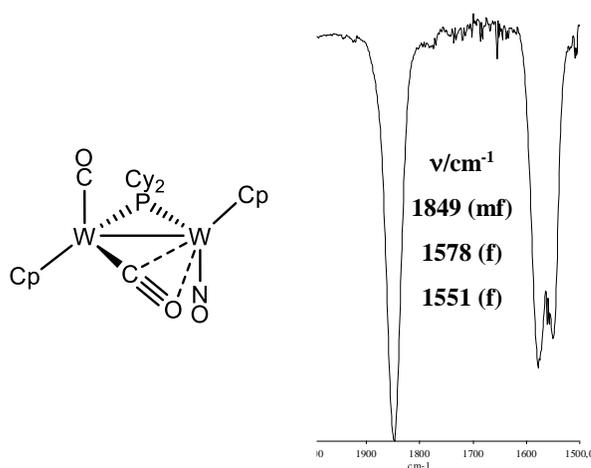


Figura 13. Espectro IR en CH_2Cl_2 y estructura propuesta del complejo **1.1**

¹⁰⁷ Hooker, R. H.; Rest, A. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1221.

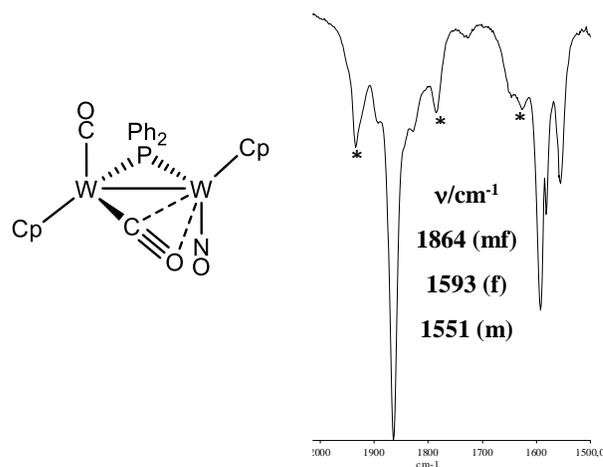


Figura 14. Espectro IR en THF y estructura propuesta del complejo **1.2**. Las bandas señaladas con asterisco se deben a impurezas de compuestos no identificados

Para poder determinar qué banda corresponde mayoritariamente a la vibración del nitrosilo terminal y cuál al carbonilo en disposición $\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2$ se ha llevado a cabo un estudio teórico a nivel DFT/B3LYP para el compuesto **1.1**, obteniendo los resultados que aparecen en la tabla 3, los cuales indican que la banda de menor frecuencia corresponde mayoritariamente a la vibración de tensión C–O del ligando carbonilo en disposición $\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-CO}$ y la de frecuencia intermedia al ligando nitrosilo. Nótese que todas las frecuencias calculadas son algo superiores (5–10 %) a los valores experimentales, lo que es una desviación común en los cálculos de este nivel.

Tabla 3. Frecuencias de tensión C–O y N–O e intensidades relativas calculadas para el complejo **1.1**

	DFT/B3LYP	Experimental	Calculado/Experimental
$\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-CO}$	1630 (43)	1551 (f)	1.05
NO terminal	1714 (100)	1578 (f)	1.09
CO terminal	1955 (90)	1849 (mf)	1.06

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 de **1.1** muestra una señal a 162.6 ppm que exhibe acoplamientos $^{31}\text{P}\text{-}^{183}\text{W}$ de 326 Hz y 260 Hz, mientras que el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en C_6D_6 de **1.2** muestra una señal a 145.5 ppm con acoplamientos P-W de 352 Hz y 288 Hz. La diferencia de 20 ppm entre los desplazamientos de los ligandos fosforo en los compuestos **1.1** y **1.2** se debe al cambio de ligando

puente, y es una diferencia habitual cuando se comparan especies análogas con estos ligandos.¹⁰³ En cuanto a las constantes de acoplamiento P–W, en ambos casos se observan dos acoplamientos distintos como era de esperar, puesto que los dos átomos de wolframio son no equivalentes.

El espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 de **1.1** muestra dos señales para los ligandos carbonilos, un doblete a 226.1 ppm ($J_{\text{PC}} = 2$ Hz) y un singlete a 207.6 ppm. Mientras que el desplazamiento químico de la señal más desapantallada se encuentra dentro del intervalo habitualmente observado para ligandos carbonilo terminales en especies de wolframio relacionadas con los complejos **1**, el valor de 207.6 ppm resulta excesivamente bajo para un ligando carbonilo terminal en este tipo de complejos, por lo que cabe asignarlo razonablemente al carbonilo puente en disposición $\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2$. En cualquier caso, estos desplazamientos químicos resultan análogos a los observados en el complejo $[\text{W}_3\text{Cp}_2\{\mu\text{-C}(p\text{-tol})\}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-CO})_2(\text{CO})_4]$ (figura 15) que presenta desplazamientos químicos de 228.1, 226.0 y 214.9 ppm para los tres tipos de carbonilos presentes en la molécula.¹⁰⁸

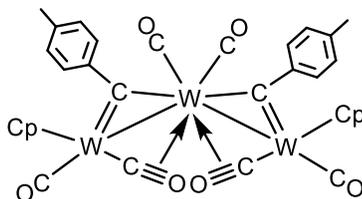


Figura 15. Estructura del compuesto $[\text{W}_3\text{Cp}_2\{\mu\text{-C}(p\text{-tol})\}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-CO})_2(\text{CO})_4]$

2.2.1.2. Estudios teóricos del compuesto **1.1** y sus posibles isómeros

El compuesto **1.1** es isoelectrónico con el hipotético compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{CO})_2]$, el cual presentaría un doble enlace intermetálico. Dado nuestro interés en compuestos insaturados con ligandos nitrosilo, y con la finalidad de entender mejor por qué se genera el compuesto **1.1** en lugar del isómero con el nitrosilo puente, se ha realizado un estudio teórico de este compuesto y de algunos de sus posibles isómeros empleando metodologías DFT. Los resultados de la optimización geométrica revelan que los isómeros más estables son el mencionado isómero insaturado $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{CO})_2]$ ($\text{W}\text{-}\text{W} = 2.677$ Å), específicamente el de configuración transoide de los fragmentos $\text{WCp}(\text{CO})$, y el compuesto **1.1** ($\text{W}\text{-}\text{W} = 3.121$ Å), 0.86 kcal·mol⁻¹ menos estable que la anterior.

¹⁰⁸ a) Carriedo, G. A.; Hodgson, D.; Howard, J. A. K.; Marsden, K.; Stone, F. G. A.; Went, M. J.; Woodward, P., *Chem. Commun.* **1982**, 1006. b) Carriedo, G. A.; Howard, J. A. K.; Marsden, K.; Stone, F. G. A.; Woodward, P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1589.

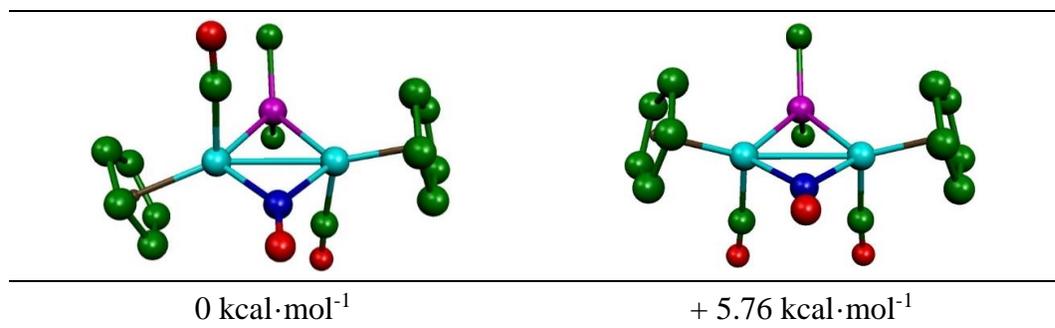
El resto de isómeros son de energía muy superior (6–17 kcal·mol⁻¹) y tendrán escasa viabilidad en disolución. Aún así, el análisis de sus energías permite extraer algunas tendencias interesantes:

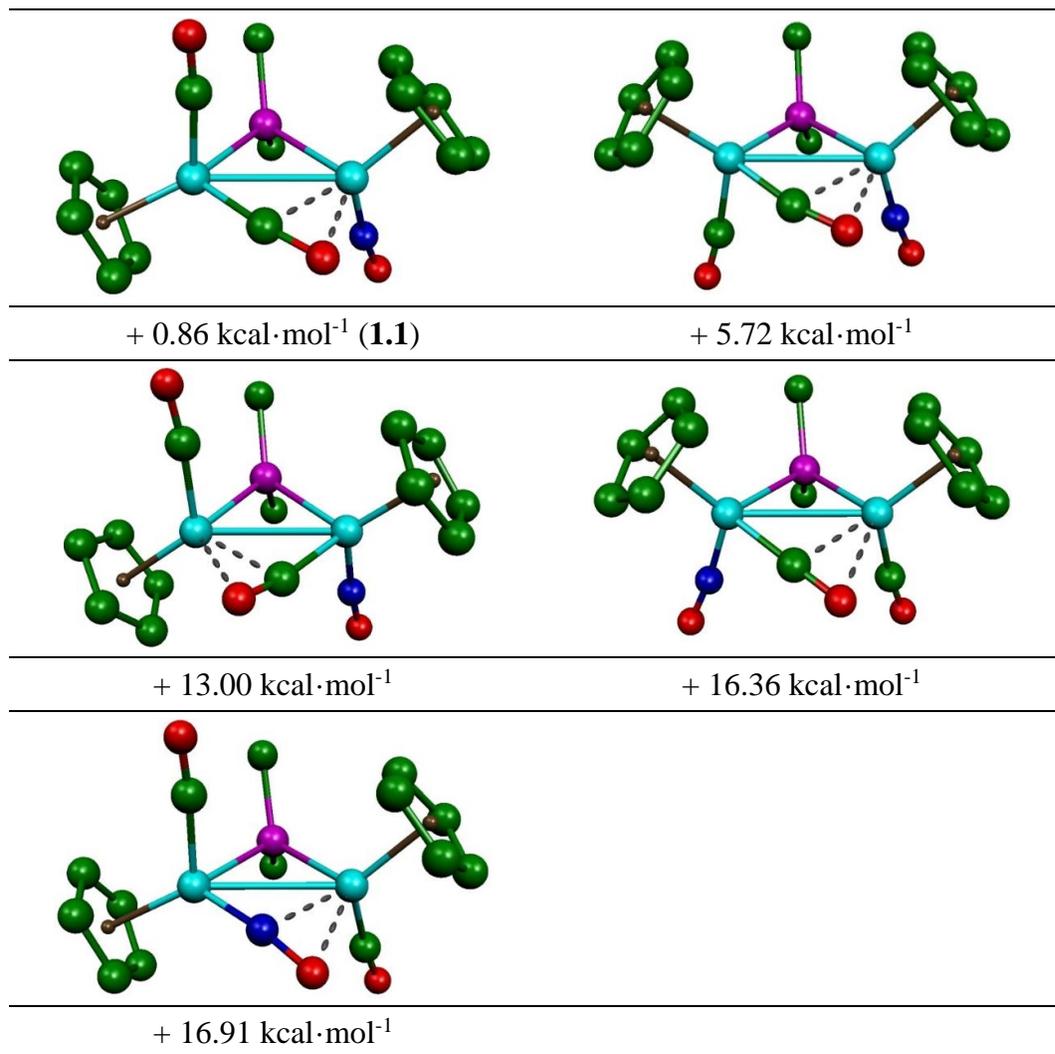
1. La conformación cisoide de fragmentos terminales MCpL es significativamente menos estable que la transoide. Esta es una conclusión ampliamente corroborada experimentalmente en este tipo de complejos ciclopentadienílicos.

2. La coordinación $\mu\text{-}\kappa^1:\eta^2$ del ligando carbonilo se debe producir específicamente de modo que la interacción π se establezca con el metal que soporta el ligando nitrosilo, pues la disposición alternativa es mucho menos estable (unas 12 kcal·mol⁻¹). Esto puede justificarse sobre la base de una distribución electrónica más equilibrada en el primer caso. Puesto que es de esperar que la interacción σ del ligando CO puente sea de superior fortaleza a su interacción π con el segundo centro metálico, se producirá una mejor compensación si este segundo centro posee un ligando NO terminal, de superior capacidad dadora que un ligando CO terminal.

3. El carácter π dador del enlace N–O en el ligando nitrosilo en coordinación $\mu\text{-}\kappa^1:\eta^2$ es muy inferior al del enlace C–O en el ligando carbonilo, pudiendo estimarse la diferencia en unas 16 kcal·mol⁻¹ si asumimos que la interacción σ no se altera excesivamente al comparar los modos terminal y $\mu\text{-}\kappa^1:\eta^2$ en ambos ligandos. Esto justificaría la enorme escasez de ejemplos de coordinación $\mu\text{-}\kappa^1:\eta^2$ para ligandos nitrosilo, que de hecho solo cuentan con un par de precedentes en la literatura.^{27, 28}

Tabla 4. Estructuras y energías libres relativas calculadas (DFT) para distintos isómeros del compuesto **1.1**. Los átomos de H y los grupos Cy (excepto sus átomos C¹) han sido omitidos para mayor claridad





El compuesto **1.1** y su isómero insaturado difieren menos de 1 kcal·mol⁻¹ en energía, por lo que al nivel de cálculo empleado no podríamos predecir exactamente cuál sería realmente más estable. Sin embargo, los datos espectroscópicos en disolución revelan sin duda que es **1.1** la especie realmente presente en disolución, y no su isómero insaturado. No obstante, la proximidad energética de este último haría viable la presencia en disolución de pequeñas cantidades del mismo, o su generación en el transcurso de las reacciones. Por otra parte es conocido que los compuestos con ligandos carbonilo puente $\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2$ experimentan con facilidad reacciones de adición de ligandos y apertura del puente,^{11b} lo que es una reacción igualmente esperable para el isómero insaturado. En definitiva, se espera que el comportamiento de los complejos **1** sea equivalente al de sus isómeros insaturados, aspecto que se analizará en las subsecciones siguientes.

2.2.1.3. Estudio de la reactividad de las especies **1.1** y **1.2** frente a P(OMe)_3

El trimetilfosfito P(OMe)_3 es un ligando fósforo–dador de dos electrones que permite evaluar de modo sencillo la insaturación electrónica de las moléculas a las que se adiciona. El resultado esperado al añadir un equivalente de trimetilfosfito a una disolución de los compuestos **1.1** y **1.2** es la obtención del producto de adición, en el que el ligando carbonilo puente de $4e^-$ pasa a una coordinación terminal. En efecto, la adición de trimetilfosfito a **1.1** y **1.2** da lugar respectivamente a los compuestos $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})\{\text{P(OMe)}_3\}]$ (**2.1**) y a una mezcla de dos isómeros (**A** y **B**) del complejo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})\{\text{P(OMe)}_3\}]$ (**2.2**), en proporción **A/B** = 8.

La estructura molecular del compuesto **2.1** en estado sólido fue determinada mediante difracción de rayos X en monocristal y se representa en la figura 16, recogiendo las principales distancias y ángulos en la tabla 5.

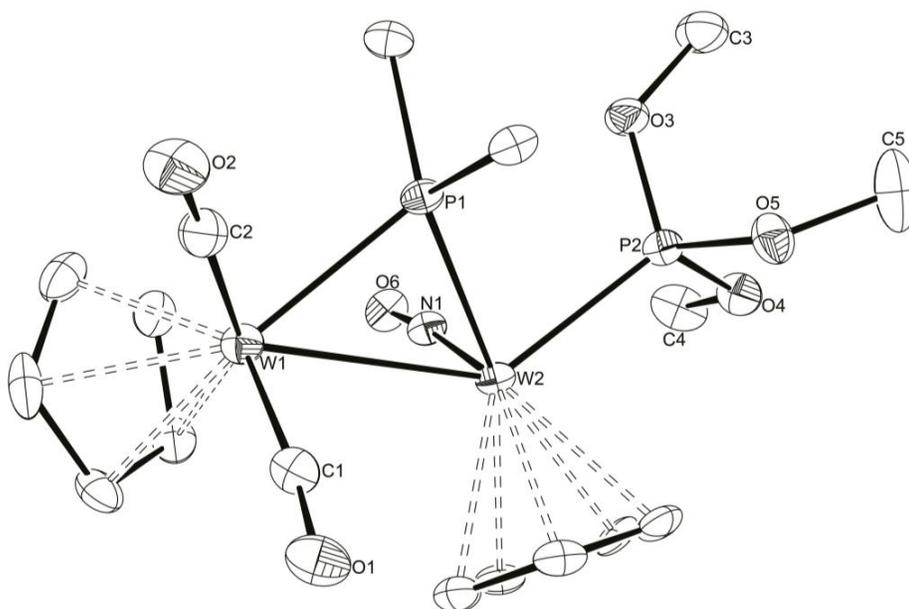


Figura 16. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto **2.1**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C^1) y los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 5. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **2.1**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)–W(2)	3.0242 (5)	W(1)–P(1)–W(2)	76.65 (5)
W(1)–P(1)	2.406 (2)	C(2)–W(1)–C(1)	81.1 (3)
W(2)–P(1)	2.469 (2)	N(1)–W(2)–P(2)	88.8 (2)
W(2)–N(1)	1.779 (6)	W(1)–W(2)–N(1)	89.6 (2)
W(2)–P(2)	2.385 (2)	W(1)–W(2)–P(2)	133.93 (5)
W(1)–C(1)	1.910 (8)	W(2)–W(1)–C(1)	87.7 (2)
W(1)–C(2)	1.971 (9)	P(1)–W(2)–P(2)	83.66 (6)
		N(1)–W(2)–P(1)	95.7 (2)
		W(2)–W(1)–C(2)	125.1 (3)

La molécula está compuesta por dos fragmentos ciclopentadienilwolframio con una conformación transoide respecto al plano W₂P, dos carbonilos terminales en un átomo de wolframio y sobre el otro un ligando nitrosilo y el trimetilfosfito, unidos los dos átomos metálicos por un ligando fosfuro μ -PCy₂. La distancia intermetálica W(1)–W(2) de 3.0242 (5) Å es consistente con la formulación de un enlace sencillo, y resulta similar a los valores encontrados para otros compuestos con enlace sencillo como [W₂Cp₂{ μ - κ _c, κ _o: η ²-C(CO₂Me)=C(CO₂Me)C(CO₂Me)=CH(CO₂Me)}(μ -PCy₂)(CO)₂],¹⁰⁹ con una distancia W–W de 3.0273 (6) Å, o [OsW₂Cp₂(CO)₇{ μ -C₂(C₆H₄Me)₂}], con una distancia de 3.016 (1) Å.¹¹⁰ El ligando fosfuro puente se encuentra asimétricamente coordinado a los átomos de wolframio, siendo más corta la distancia W(1)–P(1) de 2.406 (2) Å que la distancia W(2)–P(1) de 2.469 (2) Å. Esta circunstancia se debe a que en el átomo de W(1) hay un menor aporte de electrones que en el átomo de W(2), puesto que los dos ligandos carbonilo aportan 4 electrones en el W(1) mientras que en el W(2) el ligando nitrosilo y el ligando fosfito aportan globalmente 5 electrones, lo que se compensa con un mayor aporte de electrones del ligando fosfuro sobre el W(1), que se refleja en un enlace más corto, de longitud prácticamente igual a la que muestra el ligando fosfito. Las distancias W(1)–C(1) y W(1)–C(2) (1.910 (8) Å y 1.971 (9) Å respectivamente) son entre 0.1–0.2 Å más

¹⁰⁹ Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8294.

¹¹⁰ Shapley, J. R.; Park, J. T.; Churchill, M. R.; Bueno, C.; Wasserman, H. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7387.

largas que la distancia W(2)–N(1) 1.779 (6) Å, lo que no es de extrañar, dada la mayor fortaleza del enlace con el metal en el segundo caso, y el menor radio covalente del nitrógeno (vs. C).

Los espectros IR de **2.1** y **2.2** en CH₂Cl₂ constan de tres bandas en cada caso, 1882 (mf), 1781 (f) y 1571 (m) cm⁻¹ para **2.1** y 1893 (mf), 1798 (mf) y 1587 (m) cm⁻¹ para **2.2**. Las dos bandas de mayor frecuencia corresponden a vibraciones de tensión C–O de los ligandos carbonilo, cuya separación e intensidad relativa son características de fragmentos dicarbonilo mononucleares. La otra banda corresponde naturalmente a la tensión N–O del ligando nitrosilo. La única diferencia entre los espectros de los compuestos **2.1** y **2.2** reside en la intensidad relativa de la banda de tensión C–O de menor frecuencia, que muestra mayor intensidad en el compuesto **2.2**. Eso podría sugerir que el ángulo entre los ligandos carbonilo del compuesto **2.2** está más próximo a 90° que en el compuesto **2.1**,¹⁰⁵ lo que a su vez podría ser un tenue efecto estérico derivado de los distintos requerimientos espaciales de los ligandos PCy₂ y PPh₂. Sin embargo, también podría tratarse de un efecto derivado de la presencia de un segundo isómero en el caso del compuesto **2.2**.

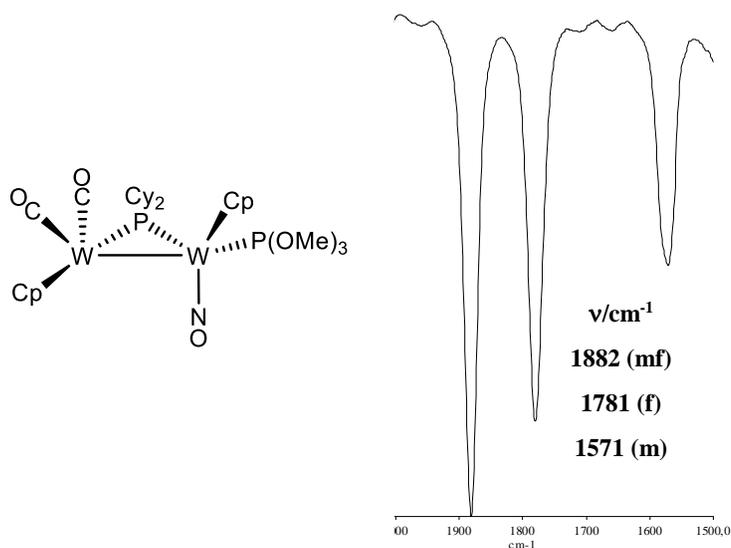


Figura 17. Espectro IR en CH₂Cl₂ y estructura del compuesto **2.1**

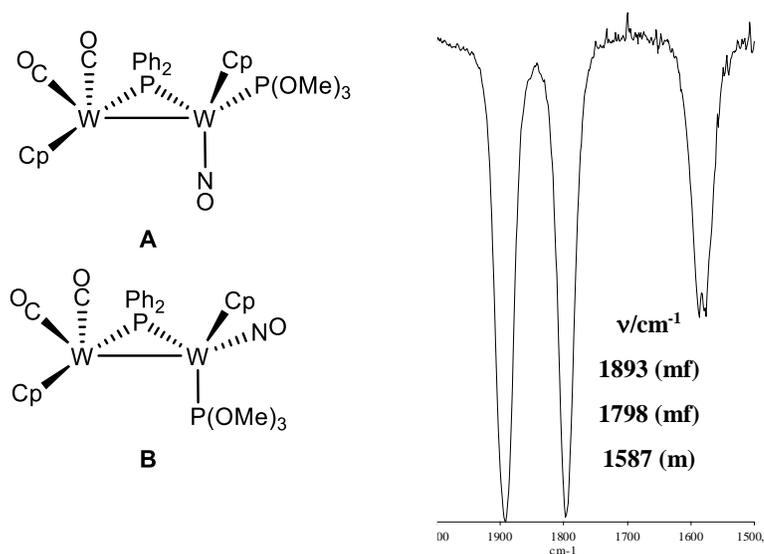


Figura 18. Espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **2.2** y estructuras propuestas para los isómeros **2.2A** y **2.2B**

Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en C_6D_6 de los compuestos **2.1** y **2.2** muestran dos señales de ^{31}P en cada caso, a 174.4 y 129.9 ppm para **2.1**, 145.2 y 128.4 ppm para el isómero **2.2A** y 149.8 y 129.5 ppm para el isómero **2.2B**. Las señales de mayor desplazamiento corresponden en cada par al ligando fosforo y son similares a las encontradas en los compuestos **1.1** y **1.2**, mientras que las de menor frecuencia corresponden al ligando fosfito. Los correspondientes acoplamiento P-P muestran valores de 51 Hz para **2.1**, 53 Hz para **2.2A** y 26 Hz para **2.2B**. El reducido valor relativo en el último isómero sugiere que el ligando fosfito en el mismo se encuentra en una posición diferente respecto del fosforo, mientras que la similitud observada para **2.1** y **2.2A** sugiere que estas moléculas comparten idéntica estereoquímica, la determinada cristalográficamente. La estructura propuesta para el isómero **B** del compuesto **2.2** resultaría simplemente de intercambiar las posiciones de los ligandos fosfito y nitrosilo. Ello altera la disposición relativa de los ligandos fosfito y fosforo, lo que posiblemente incrementaría la presión estérica en el complejo, si tenemos en cuenta la menor proporción del isómero **B** para el compuesto **2.2**, lo que explicaría su inexistencia en el compuesto **2.1**, dado el mayor volumen del grupo fosforo (PCy_2 vs. PPh_2) en este caso. Considerando los datos cristalográficos del compuesto **2.1** puede estimarse en el compuesto **2.2** unos valores de ángulo P-W-P de unos 85° para el isómero **A** y de 95° para el isómero **B**, lo que es coherente con el menor valor del acoplamiento P-P en el segundo caso.¹⁰⁴ Los acoplamiento del fosforo con los átomos de wolframio son de 227 y 216 Hz para **2.1** y 258 y 242 Hz para **2.2A**, significativamente inferiores a los del compuesto de partida, indicativo de que el centro metálico está rodeado de un

mayor número de ligandos. Los acoplamientos del fosfito con los átomos de wolframio son de 536 Hz para **2.1** y 571 Hz para **2.2A**, valores que deben considerarse normales para uniones W–P(OMe)₃ en este tipo de moléculas (e.g. 512 Hz en [W₂Cp₂{μ-(EtO)₂POP(OEt)₂}(CO)₄]).¹¹¹

De los espectros ¹H RMN en C₆D₆ de los compuestos **2.1**, **2.2A** y **2.2B** cabe señalar que la señal de un ciclopentadienilo del compuesto **2.2A** posee una anchura superior a la habitual, lo que podría deberse a una insuficiente velocidad de rotación del correspondiente anillo. El resto de señales son como cabría esperar y no precisan comentarios adicionales.

2.2.1.4. Estudio de la reactividad de las especies **1.1** y **1.2** frente al propiolato de metilo

En la Introducción solo se discutió la reactividad de los alquinos frente a hidruros insaturados (sección 1.3.3.4) y no frente a otras especies coordinativamente insaturadas como las especies **1.1** y **1.2**. Los alquinos también pueden adicionarse a este tipo de moléculas generando gran variedad de productos, pues pueden insertarse en un ligando carbonilo,¹¹² o en un ligando fosfuro;^{55c} además, puede producirse una transposición del hidrógeno en los alquinos terminales para formar un ligando vinilideno¹¹³ o una simple adición sin ningún reordenamiento.

Los complejos **1.1** y **1.2** reaccionan con propiolato de metilo a temperatura ambiente para formar en el caso del complejo **1.1** el producto de inserción [W₂Cp₂(μ-PCy₂){μ-κ²:η²-C(O)CHCCO₂Me}(CO)(NO)] (**3.1A**) como especie mayoritaria en el bruto de reacción. En la reacción del complejo **1.2** con el alquino, el producto mayoritario en el bruto de reacción (δ_P = 128.7 ppm, J_{PW} = 360, 256 Hz) no se caracterizó correctamente y se desconoce si es análogo al compuesto **3.1A** o no. Cuando se cromatografían estos brutos de reacción, en alúmina IV a –20 °C, se obtienen los compuestos [W₂Cp₂(μ-PCy₂){μ-κ²:η²-C(O)C(CO₂Me)CH}(CO)(NO)] (**3.1B**) y [W₂Cp₂(μ-PPh₂){μ-κ²:η²-C(O)C(CO₂Me)CH}(CO)(NO)] (**3.2**), aunque en un rendimiento muy bajo.

¹¹¹ Álvarez, M. A.; Álvarez, C.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C., *Organometallics* **1997**, *16*, 2581.

¹¹² a) González-López, V.; Leyva, M. A.; Rosales-Hoz, M. J., *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5401. b) Boni, A.; Funaioli, T.; Marchetti, F.; Pampaloni, G.; Pinzino, C.; Zacchini, S., *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3551. c) Johnson, K. A.; Gladfelter, W. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5097.

¹¹³ Takagi, Y.; Matsuzaka, H.; Ishii, Y.; Hidai, M., *Organometallics* **1997**, *16*, 4445.

Los espectros IR de los compuestos **3.1A**, **3.1B** y **3.2** constan de cuatro bandas en cada caso, a 1932 (mf), 1709 (d), 1676 (d) y 1572 (f) cm^{-1} para **3.1A**, 1937 (mf), 1706 (m), 1680 (d, h) y 1563 (f) cm^{-1} para **3.1B** y 1954 (mf), 1701 (d), 1683 (d), 1566 (f) cm^{-1} para **3.2**. La banda de mayor frecuencia en cada caso puede asignarse sin ambigüedad al ligando carbonilo terminal, las dos siguientes al carboxilato y al carbonilo insertado (se desconoce el orden relativo) y la última al ligando nitrosilo.

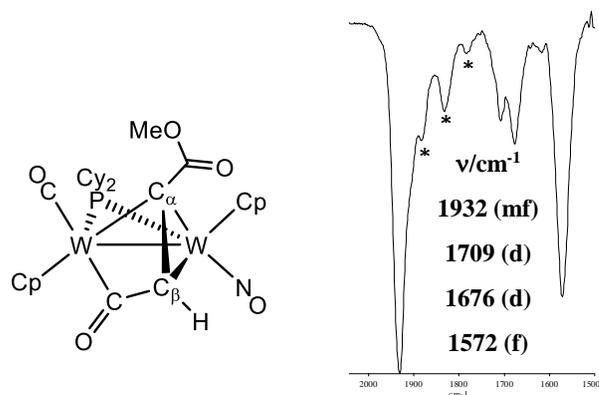


Figura 19. Espectro IR en CH_2Cl_2 y estructura propuesta del compuesto **3.1A**. Las bandas señaladas con asterisco se deben a impurezas de compuestos no identificados

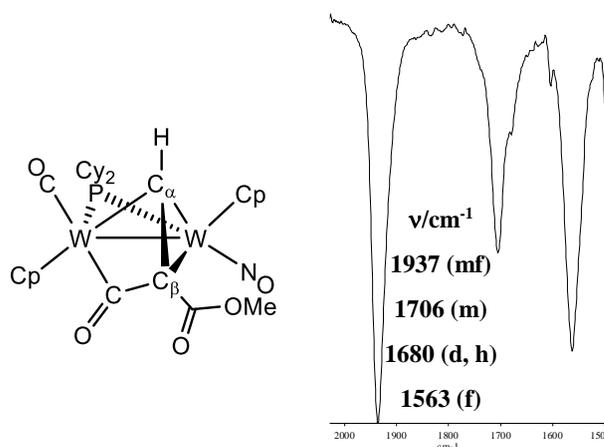


Figura 20. Espectro IR en CH_2Cl_2 y estructura propuesta del compuesto **3.1B**

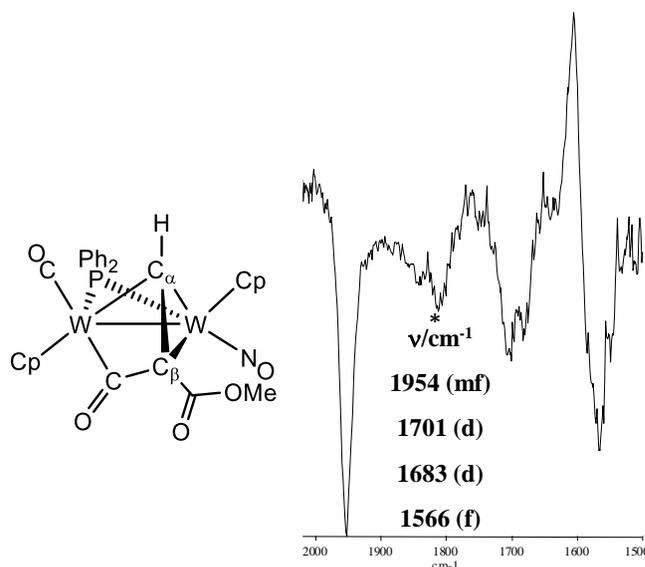


Figura 21. Espectro IR en CH_2Cl_2 y estructura propuesta del compuesto **3.2**. Las bandas señaladas con asterisco se deben a impurezas de compuestos no identificados

Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en C_6D_6 de los compuestos **3.1A**, **3.1B** y **3.2** muestran una señal debida al ligando fosforo a 151.8, 150.1 y 128.0 ppm respectivamente. Cada una de estas señales muestra dos acoplamiento P–W distintos a 326 y 235 Hz para **3.1A**, 323, 235 Hz para **3.1B** y 357 y 257 Hz para **3.2**, lo que indica una notable asimetría en la distribución de ligandos en estas moléculas.

Las compuestos **3.1B** y **3.2** deben poseer estructuras parecidas porque ambos muestran desplazamientos similares de ^1H RMN para las señales del grupo C–H, a 9.27 y 9.47 ppm respectivamente, características de un proton $\text{C}_\alpha\text{–H}$ de ligandos alqueno, y con dos acoplamiento HW iguales de 5 Hz cada uno, lo que indica que este protón está unido de manera aproximadamente simétrica a los dos átomos de wolframio.^{55b} Además, en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **3.1B** se pudo identificar la señal para el carbono del C–H a 139.9 ppm, un valor de desplazamiento químico también característico de un C_α en este tipo de ligandos alqueno, lo que corrobora nuestras estructuras propuestas.⁵⁵ En cambio, el compuesto **3.1A** muestra un desplazamiento de protón para la señal del grupo C–H a 5.64 ppm, parecido a desplazamientos de $\text{C}_\beta\text{–H}$ de ligandos alqueno y tiene dos acoplamiento HW diferentes con los átomos de wolframio de 7 y 10 Hz, lo que sugiere que este protón está unido de manera más asimétrica con los átomos de wolframio.^{55b} Además, los desplazamientos de ^{13}C del grupo C–H (43.4 ppm) y

del carbono cuaternario (144.9 ppm), son característicos de ligandos alquénilo y concuerdan con la estructura propuesta para el compuesto **3.1A**. Por último, caben destacar en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **3.1A** las señales del carbonilo terminal a 224.7 ppm ($J_{\text{CP}} = 7$ Hz), un desplazamiento coherente con una disposición terminal, como ya discutimos para el compuesto **1.1**, y del carbonilo insertado en el alquino a 215.1 ppm ($J_{\text{CP}} = 2$ Hz), un desplazamiento un poco alto aunque coherente para este tipo de carbonos, pues el encontrado en el compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C(O)C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}(\text{CO})_4]$ es de 193.5 ppm.¹¹⁴

2.2.1.5. Otras reacciones de los compuestos **1.1** y **1.2**

Se han estudiado las reacciones de los complejos **1.1** y **1.2** con $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, en tolueno para **1.1** y en THF para **1.2**. Desafortunadamente, en ambos casos se obtienen los correspondientes productos de carbonilación **VII.1** y **VII.2**. Ello sugiere que los complejos **1** no son suficientemente reactivos frente al fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$ que se genera a partir de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, el cual entonces se descompone liberando el monóxido de carbono responsable de la formación de los tricarbonilos **VII**.

Para el compuesto **1.1** se ensayaron también las reacciones con el trimetilsilildiazometano y con trifenilfosfina. En el primer caso se obtuvieron varios productos de adición que no se pudieron identificar con claridad. En el segundo caso no se observa reacción, lo que puede tener un origen estérico, dados los mayores requerimientos espaciales del ligando PPh_3 (relativos a los del $\text{P}(\text{OMe})_3$).

¹¹⁴ Finnimore, S. R.; Knox, S. A. R.; Taylor, G. E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1783.

2.2.2. Estudios de Descarboxilación de las Especies VIII

Se han estudiado las reacciones de descarboxilación del complejo catiónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$ (**VIIIa**), tanto por vía térmica como fotoquímica en diferentes condiciones, obteniéndose mezclas de diversos productos en todos los casos. También se estudiaron las reacciones análogas de la sal $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**VIIIa'**). Sin embargo, tampoco éstas condujeron a productos de descarboxilación genuinos de un modo mínimamente selectivo.

También se han estudiado los procesos de descarboxilación de los complejos catiónicos de wolframio $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BX}_4]$ ($\text{X} = \text{F} = \text{VIIIb}$, $\text{Ar}' = \text{VIIIb}'$) tanto por vía térmica como fotoquímica en diferentes condiciones. La descarboxilación de la sal **VIIIb** ocurre con dificultad y, cuando se lleva a cabo a reflujos de diglimes durante una hora y media, se obtiene como producto mayoritario el complejo ciclopentadienilideno neutro $[\text{W}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})(\text{NO})_2]$ (**4**). En esta reacción se desconoce si primero se descarboxila el complejo y luego se desprotona el ligando ciclopentadienilo para formar el ligando ciclopentadienilideno o si la secuencia de eventos es la inversa. Lo que está claro de esta reacción es que el contraión $[\text{BF}_4]^-$ tiene un papel fundamental en la formación de este compuesto, pues cuando el contraión es $[\text{BAr}'_4]^-$, tal compuesto no se genera, obteniéndose únicamente productos de descomposición. Sería razonable pensar que la formación del compuesto **4** debería favorecerse llevando a cabo la reacción de descarboxilación en presencia de una base. Desafortunadamente, cuando tal reacción de descarboxilación de **VIIIb** se llevó a cabo en presencia de Na_2CO_3 el único producto con fósforo detectado fue el correspondiente óxido de fosfina $\text{P}(\text{O})\text{HCy}_2$.

2.2.2.1 Caracterización estructural del compuesto 4

La estructura molecular del compuesto **4** en estado sólido fue determinada mediante difracción de rayos X en monocristal y se representa en la figura 22, recogiendo las principales distancias y ángulos en la tabla 6.

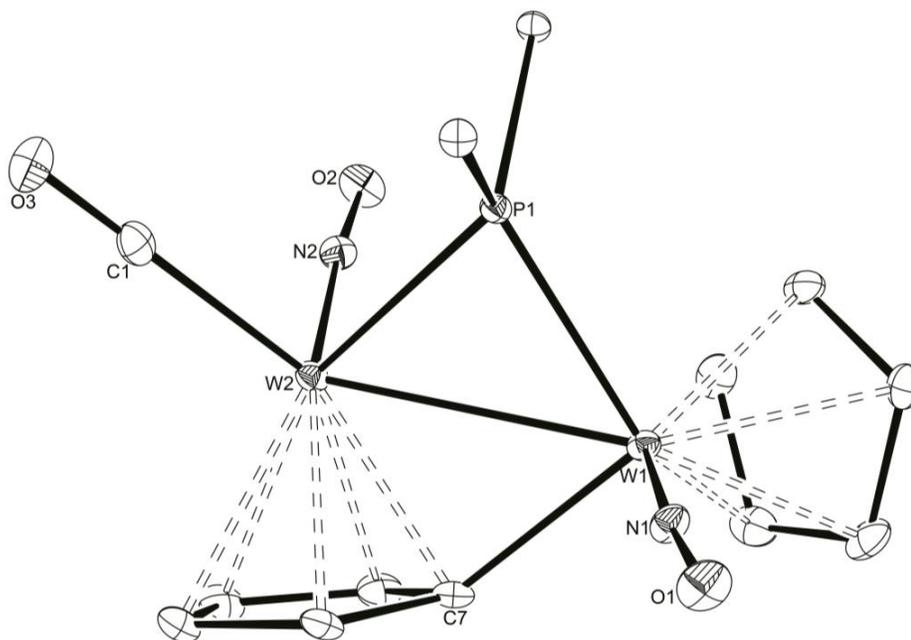


Figura 22. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto **4**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 6. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **4**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)–W(2)	2.9554 (2)	W(1)–P(1)–W(2)	74.91 (3)
W(1)–P(1)	2.4012 (9)	W(2)–W(1)–C(7)	48.7 (1)
W(1)–N(1)	1.785 (3)	C(1)–W(2)–N(2)	94.5 (1)
W(1)–C(7)	2.118 (4)	N(1)–W(1)–C(7)	94.6 (1)
W(2)–P(1)	2.4582 (9)	C(1)–W(2)–P(1)	84.4 (1)
W(2)–C(1)	2.019 (4)		
W(2)–N(2)	1.797 (3)		

La molécula está formada por dos fragmentos nitrosilwolframio conectados por un ligando PCy₂ puente y en disposición transoide respecto al plano W₂P. Uno de los átomos metálicos (W1) posee además un ligando ciclopentadienilo, mientras que el otro (W2) posee un ligando carbonilo terminal y un ligando ciclopentadienilideno puente coordinado en modo η^5 a W2 y en modo σ al átomo

W1. La distancia intermetálica W(1)–W(2) de 2.9554 (2) Å es coherente con la presencia de un enlace sencillo entre los dos átomos metálicos y resulta similar a los valores encontrados para otros compuestos con enlace sencillo como $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\text{CH}_2(p\text{-tol})\}(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ ¹⁰⁹ (2.9532 (6) Å) o $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{Me}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$ (2.9931 (6) Å).¹⁵ La distancia W(1)–C(7) de 2.118 (4) Å es el valor esperado para un enlace sencillo W–C(*sp*²) y resulta muy próximo a los valores de unos 2.10 Å encontrados en los compuestos $[\text{W}_3\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_6]$, $[\text{MoW}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_6]$ y $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_6]$.¹¹⁵

El espectro IR del compuesto **4** en CH₂Cl₂ consta de tres bandas a 1967 (f), 1614 (d) y 1576 (mf) cm⁻¹, pudiendo asignarse la primera de ellas a la tensión C–O del ligando carbonilo terminal, mientras que las otras dos deben asignarse a tensiones N–O de los ligandos nitrosilo terminales. La disposición propuesta para estos últimos, cada uno coordinado a un centro metálico diferente, se basa en que la separación entre ambas absorciones no es muy grande y su frecuencia absoluta relativamente baja, todo lo cual permite descartar la presencia de un fragmento W(NO)₂. Además, la intensidad relativa de estas dos absorciones, (débil y fuerte, en orden de frecuencia decreciente) revela la disposición transoide de ambos ligandos en disolución, al igual que ocurre en el cristal.

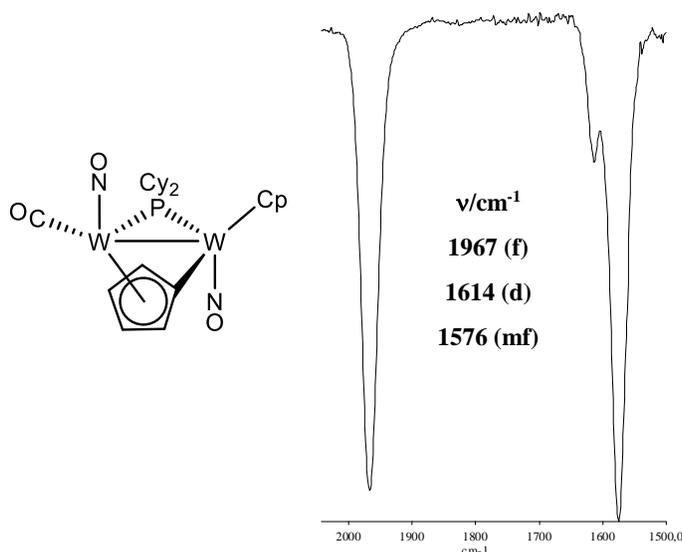


Figura 23. Espectro de IR en CH₂Cl₂ y estructura del compuesto **4**

¹¹⁵ Álvarez, M. A.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C.; Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1324.

El espectro $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **4** muestra una señal a 190.5 ppm con acoplamientos PW de 306 y 208 Hz, como es de esperar para una molécula con centros metálicos no equivalentes. Por otro lado, su espectro ^1H RMN en CD_2Cl_2 muestra una señal para cinco protones a 5.74 ppm debida al ligando ciclopentadienilo y cuatro multipletes a 6.37, 5.90, 5.30 y 4.34 ppm que corresponden a un protón cada una, debido a los grupos CH del ligando ciclopentadienilideno, todos inequivalentes entre si.

El espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 de **4** muestra una señal a 220.2 ppm que corresponde al carbonilo terminal y una señal a 170.6 ppm que exhibe un acoplamiento CW de 115 Hz, la cual se asigna al carbono del ciclopentadienilideno que está enlazado al átomo de wolframio, siendo su desplazamiento químico similar al del compuesto $[\text{W}_3\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_6]$ (183.2 ppm).¹¹⁵ Las resonancias de los grupos CH inequivalentes del ligando ciclopentadienilideno se localizan a 109.8, 103.9, 98.5 y 89.7 ppm. El resto de resonancias aparecen en posiciones habituales y no precisan comentarios.

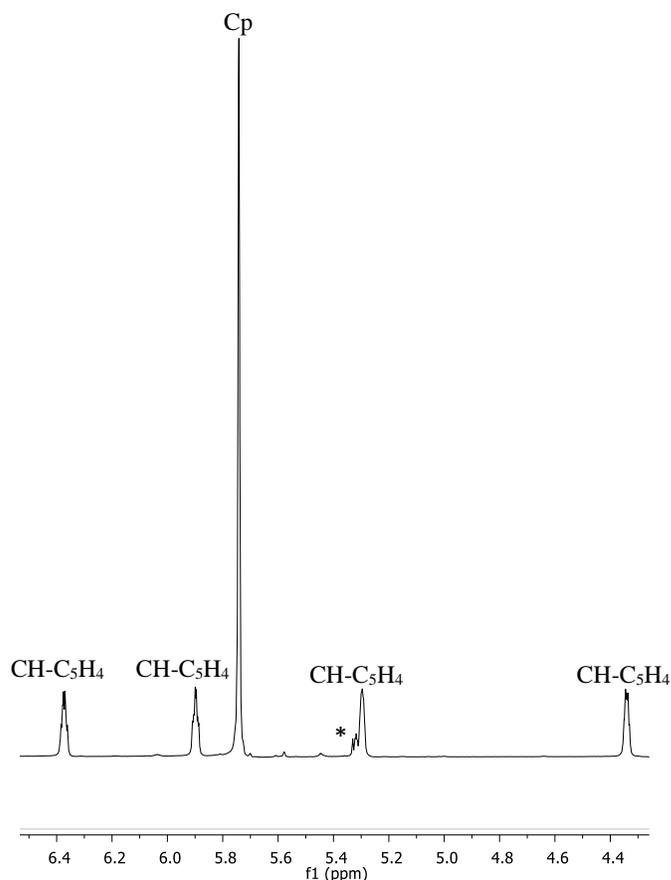


Figura 24. Espectro ^1H RMN en la zona de los ligandos ciclopentadienilo del compuesto **4** en CD_2Cl_2 . (* = señal residual del disolvente)

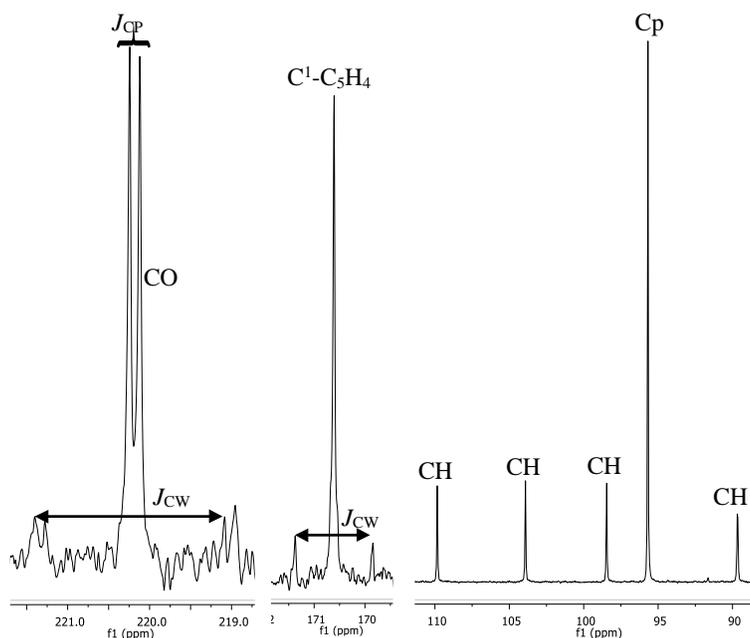


Figura 25. Resonancias de los ligandos carbonilo, ciclopentadienilo y ciclopentadienilideno en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **4** en CD_2Cl_2

2.2.2.2. Protonación del compuesto **4**

Con el fin de formar un compuesto insaturado con ligandos nitrosilo, se intentó en primer lugar descarboxilar adicionalmente el compuesto **4** pero, desafortunadamente, su irradiación con luz visible–UV conduce a una mezcla de productos de descomposición. Sin embargo, la protonación de este compuesto con HBF_4 ocurre selectivamente con regeneración del ligando ciclopentadienilo, formándose el complejo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{CO})(\text{NO})][\text{BF}_4]$ (**5**), para el que debe formularse un enlace doble intermetálico. Desgraciadamente no se ha podido estudiar la reactividad de **5** ya que, aunque la reacción de formación es muy selectiva, el rendimiento de la formación del precursor **4** es muy bajo y no se ha podido encontrar otra vía de síntesis más eficiente.

El espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **5** exhibe dos bandas a 1977 (mf) y 1645 (f) cm^{-1} , asignándose la de mayor frecuencia al carbonilo terminal, y la de menor al nitrosilo terminal. Desafortunadamente, los intentos por identificar la banda debida a la tensión N–O del nitrosilo puente fueron infructuosos.

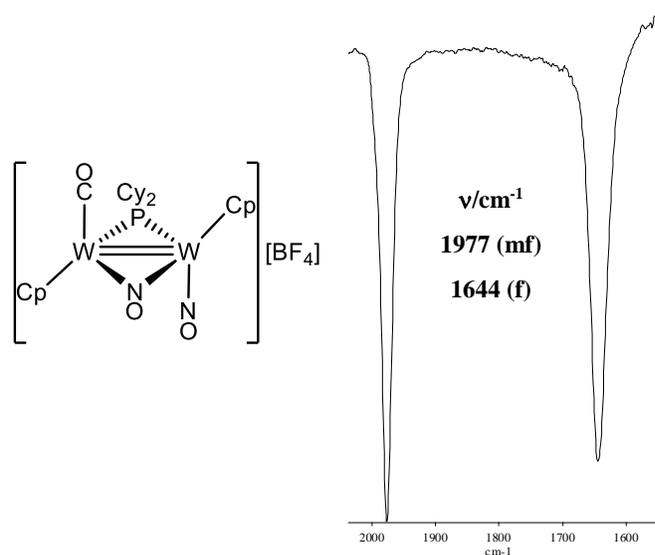


Figura 26. Espectro IR en CH_2Cl_2 y estructura propuesta del compuesto **5**

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **5** en CD_2Cl_2 muestra una señal a 150.1 ppm con dos parejas de satélites de ^{183}W ($J_{\text{PW}} = 252, 290$ Hz), que indican que los átomos de wolframio no son equivalentes, de acuerdo con la estructura propuesta. De su espectro ^1H RMN en CD_2Cl_2 cabe destacar que se observan dos señales de cinco protones a 6.18 y 6.11 ppm debidas a los dos ligandos ciclopentadienilo. Esto implica que el protón del HBF_4 se ha adicionado al átomo de carbono del ligando ciclopentadienilideno para regenerar el ligando ciclopentadienilo, formándose así una especie de 32 electrones para la cual, de acuerdo con la regla del número atómico efectivo, se puede proponer un enlace doble intermetálico. Este tipo de reacción sobre un ligando ciclopentadienilideno ha sido observado con anterioridad en el complejo $[\text{W}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\mu\text{-H})(\text{CO})_3(\mu\text{-dppm})]$, cuya protonación genera el derivado insaturado $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})][\text{BF}_4]$.¹¹⁶

¹¹⁶ Álvarez, M. A.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A., *Organometallics* **1999**, *18*, 634.

2.3. REDUCCIÓN DE HALUROCOMPLEJOS $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-PR}_2)(\text{NO})_2]$ Y REACTIVIDAD DE LAS ESPECIES RESULTANTES

En la Introducción se ha mencionado que uno de los métodos de preparación de especies binucleares insaturadas es la reducción de especies mononucleares con ligandos haluro o hidruro, o de compuestos binucleares con ligandos haluro o hidruro puente. En esta sección analizaremos los resultados obtenidos de las reacciones de reducción de las especies $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$ (**V**) y $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-I})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**VI**) y su posterior protonación, con el fin de sintetizar especies insaturadas neutras. Posteriormente analizaremos los resultados relativos al anión insaturado $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**10**).

2.3.1. Reacciones de Reducción de las Especies V y VI

2.3.1.1. Reducción de los complejos de molibdeno V

La reducción del clorocomplejo *trans*-**V** en THF con amalgama de sodio genera una disolución de color marrón que no ha podido ser caracterizada espectroscópicamente. Su protonación con NH_4PF_6 da lugar a la formación de pequeñas cantidades del trihidruro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\text{H}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$ (**8**), que se puede purificar mediante cromatografía en alúmina IV. La formación de este trihidruro sugiere que la disolución tras la reducción contiene el trianión $\text{Na}_3[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$ (**6**). Con el fin de aclarar la naturaleza de esta especie aniónica, se han llevado a cabo reacciones de la misma con agentes metilantes tales como MeOTf, MeI y $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ y con electrófilos catiónicos metálicos como $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ (R = Me, *p*-tol), pero desafortunadamente en todos los casos se han obtenido mezclas complejas que no han podido ser caracterizadas.

Por otra parte, se ha llevado a cabo la reducción del clorocomplejo *cis*-**V** en THF con amalgama de sodio y posterior protonación de la disolución resultante con NH_4PF_6 . En este caso se genera una mezcla de compuestos mucho más compleja que la anterior, en la que aparece el compuesto **8** en cantidades mucho menores. También se ha estudiado la reducción del clorocomplejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-$

$\text{Cl}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]^{102}$ y posterior protonación de la disolución resultante, pero ello conduce igualmente a mezclas complejas que no han podido ser caracterizadas.

2.3.1.1.1. Caracterización estructural del compuesto **8**

Los distintos intentos de obtener monocristales del compuesto **8** aptos para un estudio difractométrico permitieron generar cristales con difracción de baja calidad que permiten únicamente determinar los rasgos principales de la estructura, pero no sus detalles más finos, tales como la localización de los ligandos hidruro (figura 27 y tabla 7)

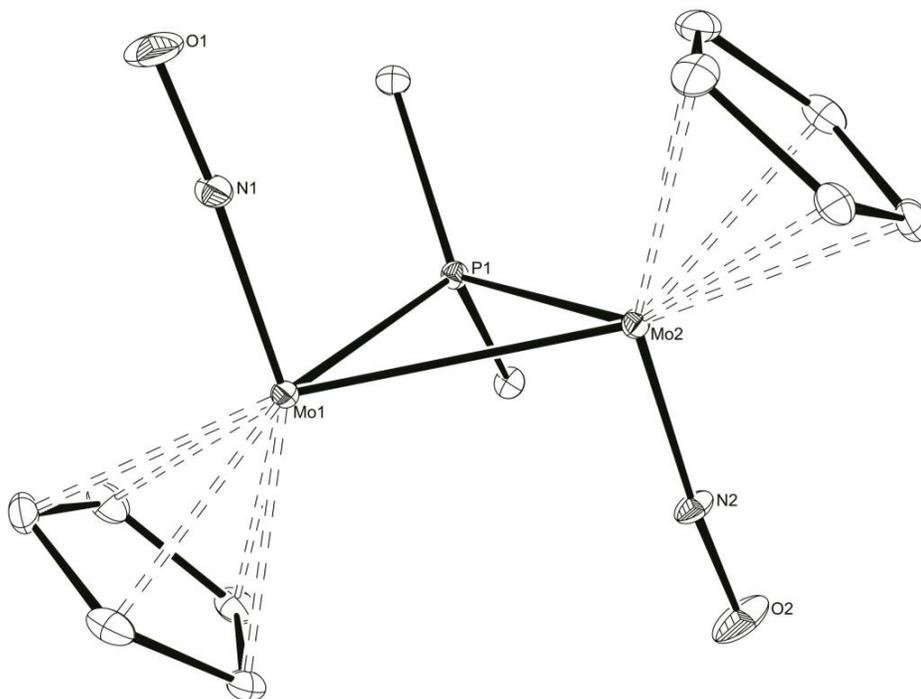


Figura 27. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto **8**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C^1) y los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 7. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **8**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Mo(2)	2.8860 (5)	Mo(1)–P(1)–Mo(2)	74.26 (3)
Mo(1)–P(1)	2.391 (1)	Mo(2)–Mo(1)–N(1)	95.5 (1)
Mo(1)–N(1)	1.773 (4)	Mo(1)–Mo(2)–N(2)	95.7 (1)
Mo(2)–P(1)	2.390 (1)		
Mo(2)–N(2)	1.779 (4)		

La molécula está compuesta por dos fragmentos nitrosilciclopentadienilmolibdeno en disposición transoide, unidos entre sí mediante el ligando fosfuro puente μ -PCy₂. Como se ha indicado, la baja calidad de los datos de difracción no permiten establecer la posición exacta de los tres hidruros, debido que hay muchos puntos de densidad residual en la estructura. Sin embargo, basándonos en los datos espectroscópicos disponibles para el complejo [W₂Cp₂(μ -H)₂H₂(NO)₂]⁶⁶ y para el compuesto [W₂Cp₂(μ -H)H₂(μ -PPh₂)(NO)₂] (ver sección 2.3.1.2.1), parece razonable proponer la presencia de un hidruro puente y dos en posiciones terminales equivalentes, *trans* respecto al ligando PCy₂ (figura 28). La distancia Mo(1)–Mo(2) de 2.8860 (5) Å es coherente con un orden de enlace uno entre los centros metálicos, y resulta comparable a la distancia hallada en compuestos dinucleares de molibdeno tales como [Mo₂Cp₂(μ -PPh₂)(μ -SPh)₂(CO)₂][BAr₄] (2.811 (2) Å)¹⁰⁰ o [Mo₂Cp₂(μ - η^2 : η^2 -HCN^tBu)(μ -PCy₂)(CO)₂] (2.883 (2) Å),^{54b} todos ellos con enlace sencillo metal-metal. Las distancias Mo(1)–N(1) y Mo(2)–N(2) de 1.773 (4) Å y 1.779 (4) Å respectivamente son comparables a las distancias de un ligando nitrosilo en coordinación lineal sobre un átomo de molibdeno (e.g. 1.770 (5) Å y 1.775 (5) Å) para el complejo [Mo₂Cp₂{ μ - κ^1 : η^2 -C(O)Me}(μ -PCy₂)(NO)₂].¹⁵

El espectro IR del compuesto **8** muestra un hombro débil a 1592 cm⁻¹ y una banda muy fuerte a 1561 cm⁻¹ lo cual, como ya se ha indicado y se encontrará repetidamente a lo largo de esta Memoria, es característico de compuestos binucleares con dos ligandos nitrosilo en diferentes átomos metálicos y en disposición transoide, lo que en este caso es también coherente con la estructura encontrada en el cristal.

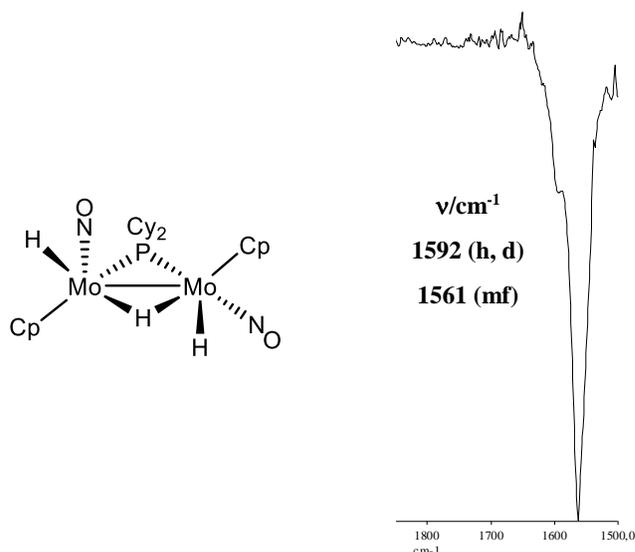


Figura 28. Espectro IR en CH₂Cl₂ y estructura propuesta del compuesto **8**

El espectro ³¹P{¹H} RMN en CD₂Cl₂ del compuesto **8** muestra una señal a 215.0 ppm. Este desplazamiento químico es coherente con la presencia de un ligando fosforo sobre un enlace sencillo metal-metal, y a lo largo de esta Memoria se encontrarán muchos ejemplos de compuestos con enlace sencillo Mo–Mo con un desplazamiento químico similar. Su espectro ¹H RMN en CD₂Cl₂ a temperatura ambiente muestra una señal a 5.57 ppm correspondiente a dos ligandos ciclopentadienilo equivalentes, y a –2.36 ppm aparece una señal correspondiente a tres protones, un desplazamiento típico para ligandos hidruros. Como en una molécula de estas características no puede haber tres ligandos hidruro equivalentes, debe deducirse la existencia de un proceso fluxional que intercambia los entornos químicos de los tres ligandos hidruro. Desafortunadamente, los espectros registrados a la temperatura más baja posible en CD₂Cl₂ aún presentan una única señal para los tres ligandos hidruro, lo que indica una barrera de activación muy baja para la correspondiente reorganización estructural. Como se verá más adelante, en el compuesto análogo de wolframio [W₂Cp₂(μ-H)H₂(μ-PPh₂)(NO)₂] (*trans,trans*-**9**) tales barreras parecen significativamente más altas, pues los espectros a temperatura ambiente permiten distinguir separadamente las resonancias de hidruros terminales y puente.

2.3.1.2. Reducción del complejo VI

La reducción del complejo de wolframio **VI** en THF con amalgama de sodio genera finalmente una disolución de color verde oscuro que contiene presuntamente el trianión Na₃[W₂Cp₂(μ-PPh₂)(NO)₂] (**7**). Un estudio más

detallado de esta reacción reveló que, en primer lugar, se forma una disolución marrón que contiene mayoritariamente el anión insaturado $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**10**), la cual se transforma al prolongar el tiempo de reacción en una disolución de color verde oscura que contiene **7**, en un proceso que es difícil de controlar. Para mejorar la formación del monoanión **10**, que es un anión insaturado con un enlace doble intermetálico y uno de nuestros principales objetivos en esta Memoria, se ensayó el uso de otros reductores y disolventes, encontrándose que la reducción de compuesto **VI** en acetonitrilo con amalgama de sodio genera selectivamente el monoanión **10**, cuyas características estructurales y reactividad se discutirán más adelante.¹¹⁷

De las disoluciones del trianión **7** solo se conoce su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en THF/D₂O, que muestra una resonancia a 116.8 ppm que exhibe acoplamientos PW de 307 y 229 Hz, lo que indica que los dos átomos de wolframio no son equivalentes. Se cree que estas disoluciones contienen el trianión **7** puesto que su protonación con NH_4PF_6 genera el trihidruro *cis,trans*- $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\text{H})_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (*cis,trans*-**9**), donde *cis* y *trans* denotan aquí la posición relativa de los ligandos hidruro terminales respecto al ligando fosforo puente. Al igual que con las disoluciones del compuesto **6**, se llevó a cabo un estudio de las reacciones del compuesto **7** con electrófilos orgánicos tales como cloruro de bencilo y sulfato de metilo, y con el electrófilo metálico $[\text{AuCl}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$, encontrando en todos los casos mezclas complejas que no han podido ser caracterizadas.

La protonación del compuesto **10** con NH_4PF_6 en acetonitrilo genera una disolución roja que contiene el aducto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{MeCN})(\text{NO})_2]$ [$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CH₃CN/D₂O): 114.7 ppm (sa, $J_{\text{PW}} = 256$, $\mu\text{-PPh}_2$)]. Tras evaporar a vacío esta disolución, redissolver en tolueno, eliminar el tolueno a vacío, volver a disolver en tolueno y filtrar a través de tierra de diatomeas, se obtiene una disolución morada que contiene el hidruro insaturado $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**11**) como producto mayoritario, que puede aislarse mediante cristalización. Las características estructurales y reactividad del compuesto **11** serán discutidas más adelante.

¹¹⁷ Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Toyos, A., *Dalton Trans.* **2016**, 45, 13300.

2.3.1.2.1. Caracterización estructural de los compuestos *cis,trans-9* y *trans,trans-9*

Como se verá más adelante, como consecuencia de distintas reacciones analizadas en esta investigación se ha podido sintetizar un isómero del trihidruro *cis,trans-9*, concretamente *trans,trans-9*, por lo que discutiremos conjuntamente los datos espectroscópicos de estas dos especies.

El espectro IR de los compuestos *trans,trans-9* y *cis,trans-9* muestra una banda de tensión N–O muy fuerte a 1593 cm^{-1} . Para una disposición transoide de estos ligandos se esperaría una segunda banda de tensión N–O de intensidad débil y superior frecuencia, correspondiente a la tensión simétrica, como ya se discutió en el caso del complejo *trans-V*. Tal banda en este caso no se aprecia, bien por su débil intensidad o su proximidad a la banda de tensión asimétrica.

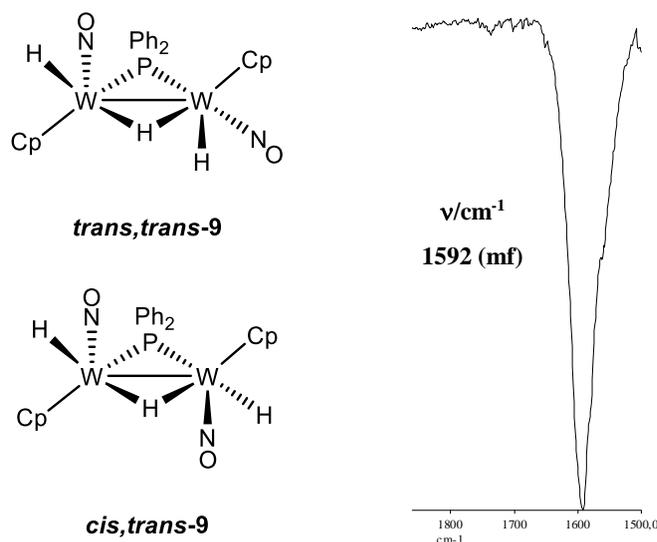


Figura 29. Espectro IR de *cis,trans-9* y estructuras propuestas para los isómeros *cis,trans-9* y *trans,trans-9*

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en C_6D_6 del compuesto *cis,trans-9* muestra una señal a 76.4 ppm con acoplamientos PW de 179 y 234 Hz que indican la inequivalencia química de los átomos de wolframio, y cuyo bajo valor indica un alto índice de coordinación. En cambio, el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 del compuesto *trans,trans-9* muestra una señal a 50.5 ppm con acoplamiento PW de 231 Hz con ambos núcleos metálicos, que implica que los dos átomos de wolframio son equivalentes en este isómero.

El espectro ^1H RMN en C_6D_6 del compuesto *cis,trans*-**9** muestra dos señales a 5.13 y 4.89 ppm debido a los ligandos ciclopentadienilos, lo cual corrobora que la molécula es asimétrica; además, muestra tres señales a -0.86 , -1.51 y -7.48 ppm debido a tres ligandos hidruro. Como los hidruros puente resultan en general más apantallados que los hidruros terminales (-0.71 ppm para el hidruro terminal de $[\text{W}_2\text{Cp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})(\text{CO})]$ y -6.77 ppm para el hidruro puente de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$)^{12a} debe asignarse la resonancia a -7.48 ppm a un hidruro puente y las resonancias a -0.86 y -1.51 ppm a los hidruros terminales. Todas las señales muestran acoplamiento HP y HW, y solo dos de ellas muestran acoplamiento HH entre sí (figura 30). Teniendo en cuenta que el valor de las constantes de acoplamiento HP es muy sensible a la disposición *cis* o *trans* de los ligandos hidruro respecto al fósforo, siendo más elevadas para las disposiciones *cis*,¹⁰³ podemos asignar la resonancia con una constante de acoplamiento PH mayor (40 Hz) al hidruro terminal en posición *cis* respecto al fósforo (-1.51 ppm), y la de menor acoplamiento HP (19 Hz) al situado en posición *trans* (-0.86 ppm).

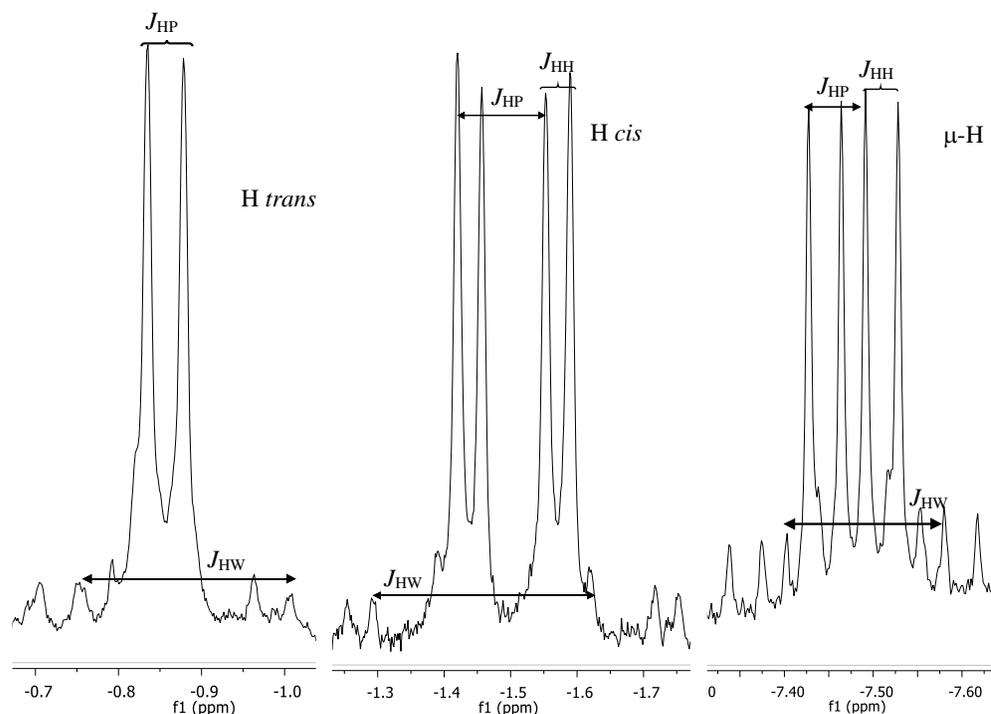


Figura 30. Espectro ^1H RMN en C_6D_6 en la región de hidruros para el compuesto *cis,trans*-**9**

El espectro ^1H RMN en CD_2Cl_2 del isómero *trans,trans*-**9** muestra una sola señal para los ligandos ciclopentadienilos a 5.56 ppm, lo que indica la equivalencia de los dos centros metálicos. En consonancia con esto, los tres ligandos hidruro originan sólo dos señales, una con intensidad de dos protones a -0.29 ppm ($J_{\text{HH}} =$

2 Hz, $J_{HP} = 12$ Hz y $J_{HW} = 73$ Hz) correspondiente a dos hidruros terminales, y otra a -4.50 ppm ($J_{HH} = 2$ Hz, $J_{HP} = 26$ Hz y $J_{HW} = 51$ Hz) correspondiente al hidruro puente. Si se compara la constante de acoplamiento HP de los hidruros terminales con las del isómero *cis,trans-9*, su valor se parece más a las del hidruro terminal en posición *trans* que *cis*. De ello se concluye que ambos hidruros terminales en el isómero simétrico se sitúan en posición *trans* respecto al fósforo.

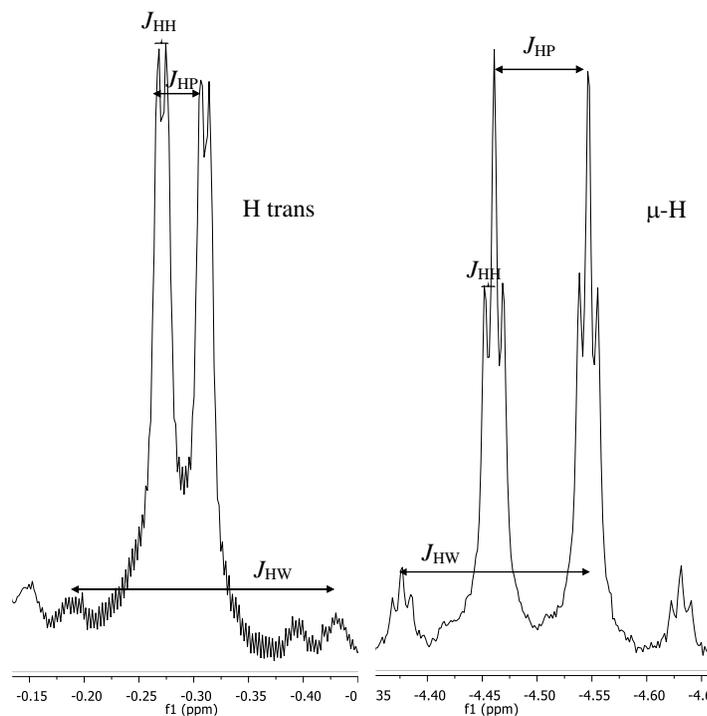


Figura 31. Espectro ^1H RMN en CD_2Cl_2 en la región de hidruros para el compuesto *trans, trans-9*

2.3.1.2.2. Caracterización estructural del anión insaturado **10**

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en $\text{CH}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ de **10** muestra una señal a 207.8 ppm debida al ligando fósforo, un desplazamiento típico para un compuesto con enlace doble metal-metal, como se irá viendo a lo largo de la Memoria, y superior al de especies que presenten enlaces sencillos W-W. Esta señal posee una única pareja de satélites de ^{183}W , lo que denota la equivalencia química de los átomos metálicos.

El espectro IR del compuesto **10** muestra una banda muy fuerte a 1463 cm^{-1} correspondiente a la tensión N-O de ligandos nitrosilo en posición terminal para un compuesto aniónico, puesto que si fueran puentes se esperarían alrededor de

1300 cm^{-1} [los complejos neutros con nitrosilos en posición puente exhiben bandas de tensión N–O alrededor de 1450-1350 cm^{-1} (e.g. 1360 cm^{-1} en $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2]$ ver parte experimental)]. Para una disposición transoide de estos ligandos se esperaría una segunda banda de tensión N–O de intensidad débil y superior frecuencia, correspondiente a la tensión asimétrica. Tal banda en este caso no se aprecia, bien por su débil intensidad o su proximidad a la banda de tensión asimétrica. Para sustanciar adicionalmente la disposición terminal de los ligandos nitrosilo en el anión **10** se ha llevado a cabo la optimización estructural teórica del mismo en la fase gaseosa, a nivel DFT/B3LYP, obteniéndose los parámetros vibracionales que se recogen en la tabla 8. También se ha optimizado la estructura de un hipotético isómero con nitrosilos puente (**10-P**), cuya energía es muy superior, como se discutirá más adelante.

Tabla 8. Frecuencias de tensión e intensidades relativas de las vibraciones N–O calculadas para los aniones **10** y **10-P**

	10	10-P	Experimental (MeCN)
$\nu_{\text{NO, simétrica}}$	1612 (6)	1436 (21)	
$\nu_{\text{NO, asimétrica}}$	1591 (100)	1410 (100)	1463 (mf)

Como se ha indicado con anterioridad, las frecuencias de tensión calculadas habitualmente resultan un 5–10% superiores a las frecuencias experimentales, lo que en este caso significa que la estructura calculada que mejor se ajusta al espectro experimental es la que presenta ligandos terminales, con una frecuencia de tensión N–O calculada un 9% superior al valor medido en disolución. En la siguiente figura se puede observar el espectro de infrarrojo experimental.

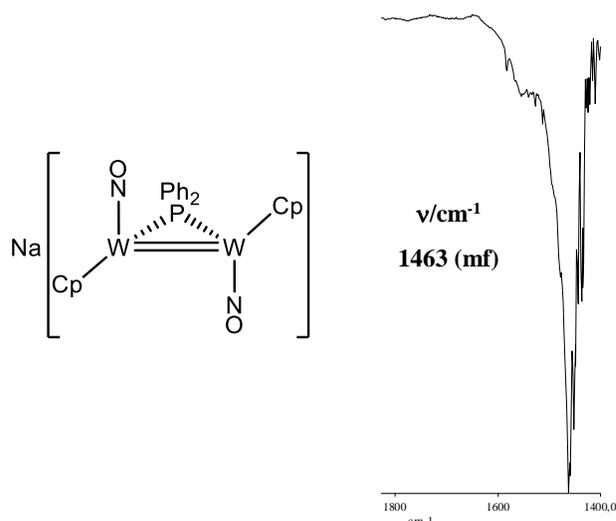
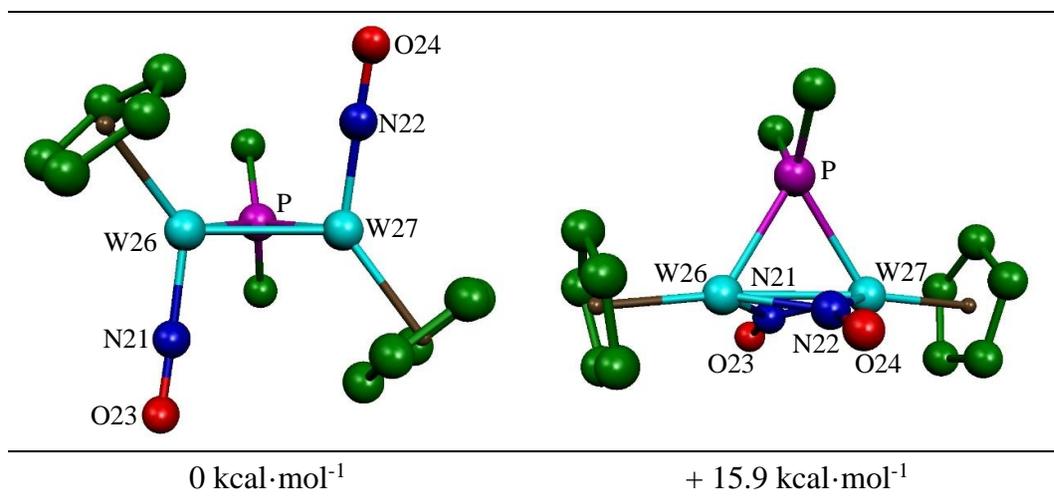


Figura 32. Espectro IR en MeCN y estructura propuesta del compuesto **10**

Como se acaba de indicar, la estructura calculada con nitrosilos terminales para el anión **10** es mucho más estable que el correspondiente isómero con nitrosilos puente **10-P**. En la tabla 9 se recogen las estructuras y energías de estos isómeros, mientras que en la tabla 10 se recogen los principales parámetros estructurales para el anión **10**.

Tabla 9. Estructuras y energías libres relativas calculadas (DFT) para el anión **10** y su isómero **10-P**. Los átomos de H y los fenilos (excepto sus átomos C¹) han sido omitidos para mayor claridad



La distancia intermetálica calculada de 2.580 \AA es coherente con la formulación de un enlace doble intermetálico y resulta algo inferior a la medida en

la especie dicarbonílica de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CPh})(\text{CO})_2]$, con un valor de 2.666 (1) Å.^{12e}

Tabla 10. Distancias y ángulos calculados (DFT) para el compuesto **10**

Distancias	Optimizadas (Å)	Ángulos	Optimizados (°)
W26–W27	2.580	W26–W27–N22	97.0
W26–P	2.439	W27–W26–N21	97.0
W27–P	2.439	W26–P–W27	63.9
W26–N21	1.782		
W27–N22	1.782		

Las cargas atómicas de Mulliken para el anión **10** indican que la mayor densidad de carga negativa se halla en los átomos de oxígeno de los ligandos nitrosilo terminales (tabla 11), lo que sugiere que éstos pueden ser buenos centros nucleofílicos de la molécula, al menos bajo situación de control de carga (frente a ácidos duros). Este hecho no se pudo verificar experimentalmente, como se verá más adelante.

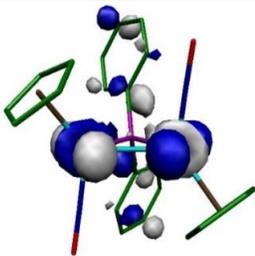
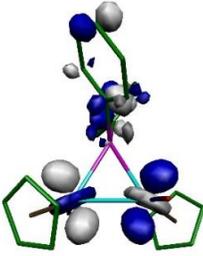
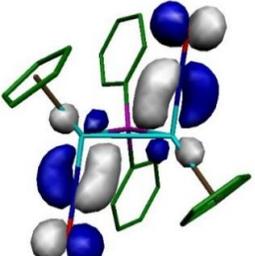
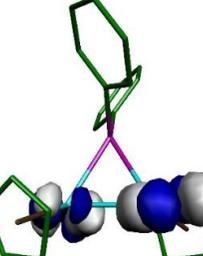
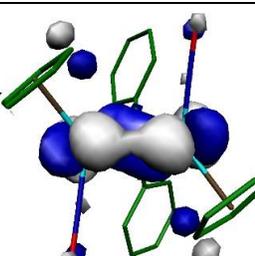
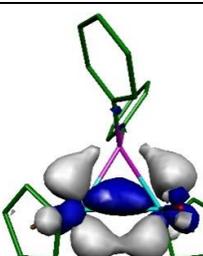
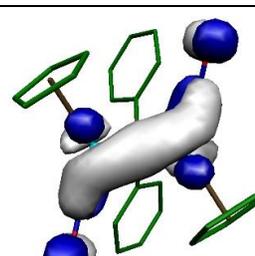
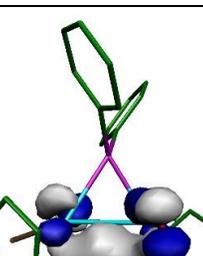
Tabla 11. Cargas atómicas de Mulliken en el anión **10**

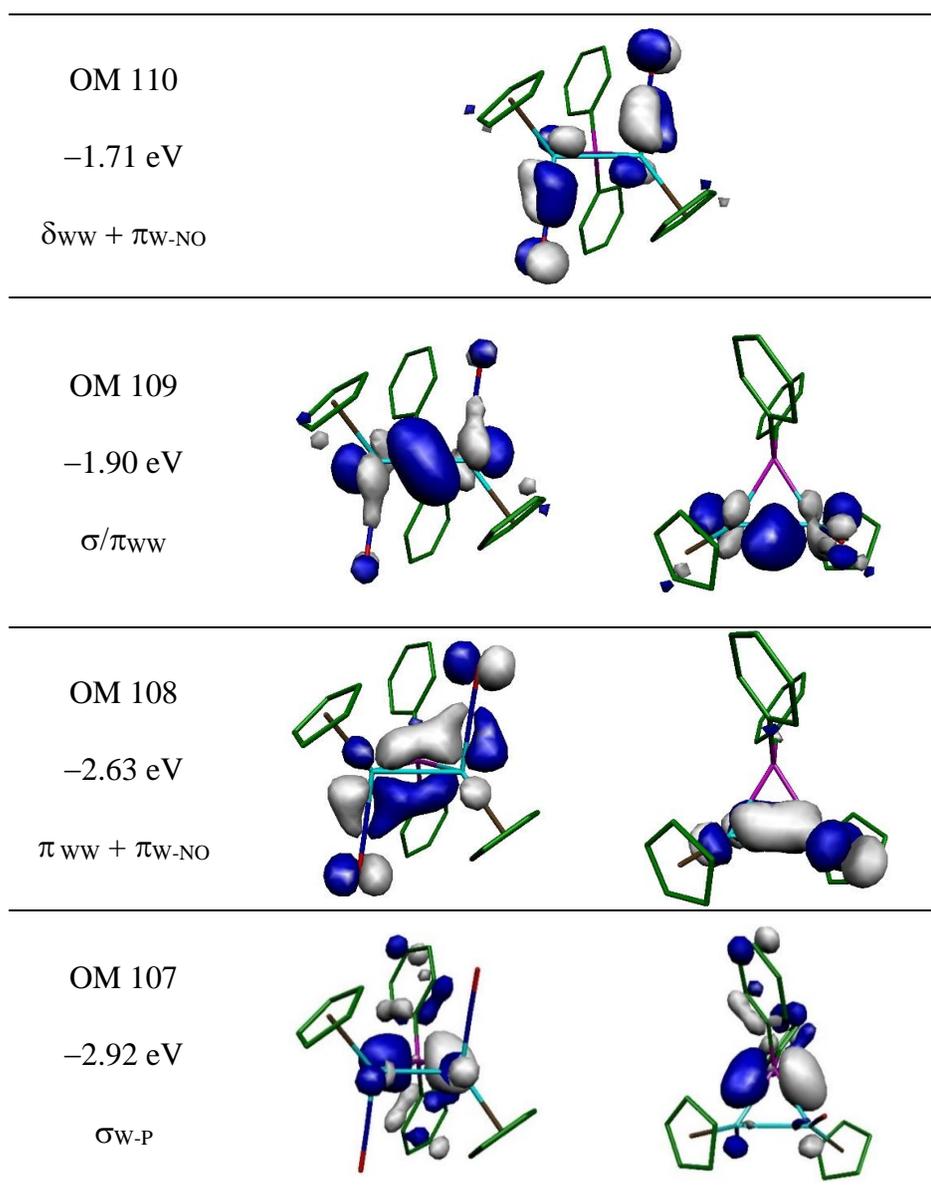
Átomo	Cargas Atómicas
W	0.158
W	0.158
O	-0.421
O	-0.421
N	-0.169
N	-0.169
P	0.360

El conjunto de orbitales moleculares calculados para el anión **10** justifica bastante bien la propuesta de doble enlace intermetálico en esta especie. Aunque hay un notable grado de mezcla orbital, este enlace aún se puede visualizar como resultado de la combinación de la esperada componente σ (OM 109) y una

componente π con un máximo de densidad electrónica localizada en el plano W_2P (OM112), mientras que su correspondiente combinación antienlazante es el LUMO de la molécula, y la diferencia del HOMO–LUMO es baja (2.92 eV), como era de esperar.

Tabla 12. Orbitales Moleculares frontera en **10**, con indicación de su energía y naturaleza enlazante

OM	Energía (eV)	Asignación		
LUMO 114	1.96 eV	π^*_{ww}		
HOMO 113	-0.96 eV	$\pi^*_{ww} + \pi_{W-NO}$		
OM 112	-1.21 eV	π/σ_{ww}		
OM 111	-1.52 eV	$\delta^*_{ww} + \pi_{W-NO}$		



2.3.1.2.3. Caracterización estructural del hidruro insaturado 11

Se ha determinado la estructura molecular del compuesto **11** mediante difracción de rayos X en monocristal, la cual se representa en la figura 33, recogiendo los principales ángulos y distancias de enlace en la tabla 13.

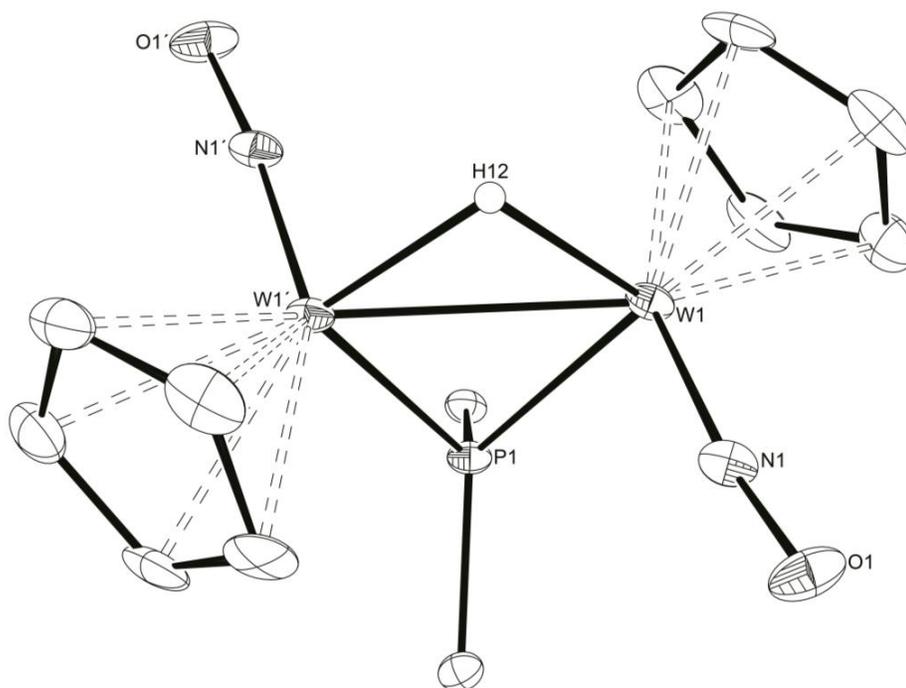


Figura 33. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto **11**. Los grupos fenilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H (excepto el hidruro H12) han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 13. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **11**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)–W(1')	2.7465 (5)	W(1)–P(1)–W(1')	69.53 (5)
W(1)–H(12)	1.90 (6)	W(1')–W(1)–N(1)	101.6 (2)
W(1)–N(1)	1.783 (5)	W(1')–W(1)–H(12)	43 (2)
W(1)–P(1)	2.408 (1)	W(1)–N(1)–O(1)	172.1 (4)

Como se aprecia en la figura 33, la molécula de **11** está formada por dos fragmentos WCp(NO) en disposición relativa *trans*, unidos por dos ligandos puente: hidruro y difenilfosfuro. Del compuesto **11** se han llevado a cabo dos estudios difractométricos: en el primero, la estructura no era lo suficientemente buena puesto que tenía puntos de densidad residual de varios electrones en la posición del hidruro y la distancia W–W resultó ser de 2.7699 (7) Å,¹¹⁷ una distancia más larga que la calculada a nivel DFT (2.724 Å) cuando suele ser más corta en ambos casos. Esta anomalía nos hizo pensar que el cristal empleado podría ser una disolución sólida del compuesto **11** y del cloroderivado **VI-Cl**. Por ello se

realizó un segundo estudio difractométrico empleando cristales de mejor calidad, lo que permitió obtener datos de difracción que conducen a un modelo carente de densidad residual apreciable. La distancia W–W se ha reducido ahora a 2.7465 (5) Å, un valor comparable al medido en el clúster $[\text{AuW}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$ de 2.7376 (7) Å e igualmente comparable al medido en el catión $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ de 2.7589 (8) Å.¹¹⁸ Sin embargo, esta distancia aún resulta unos 0.02 Å superior al valor calculado a nivel DFT para la molécula en fase gaseosa, ligera anomalía para la cual no tenemos una explicación satisfactoria.

Los datos espectroscópicos de **11** en disolución son coherentes con la estructura determinada en estado sólido. Por ejemplo, el espectro IR en CH_2Cl_2 muestra el patrón típico de un compuesto *trans* dinitrosílico con ángulos relativos entre los dos ligandos NO próximos a los 180°, con bandas a 1580 (d, h) y 1552 (mf) cm^{-1} .

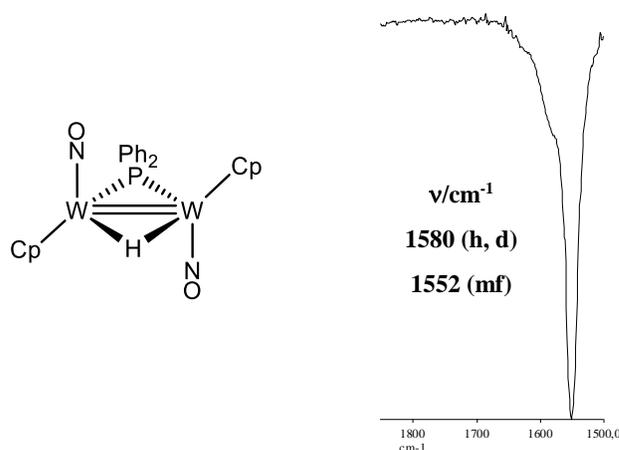


Figura 34. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **11**

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 de **11** presenta una señal a 212.8 ppm, un desplazamiento parecido al del anión **10**, lo que es razonable puesto que ambos compuestos poseen un doble enlace intermetálico. Además, el acoplamiento PW de 375 Hz con ambos átomos metálicos indica la equivalencia de los mismos, y su elevado valor implica un índice de coordinación relativamente bajo, lo que es consistente con la estructura en el cristal. El precursor saturado **VI** exhibe un acoplamiento PW muy similar (364 Hz), conforme con su análoga geometría, pero un desplazamiento químico notablemente inferior (147.5 ppm), lo que corrobora

¹¹⁸ Álvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Vaissermann, J., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6965.

la importante influencia del orden de enlace intermetálico en el desplazamiento químico de ^{31}P del ligando fosfuro en estas especies binucleares.

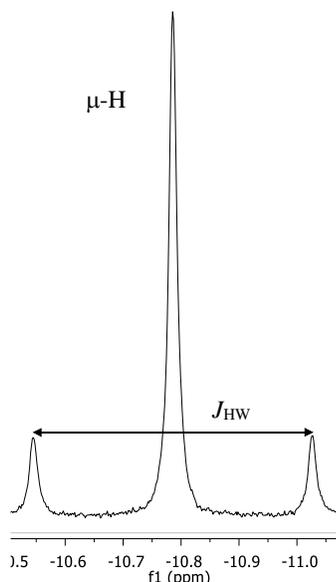


Figura 35. Resonancia en CD_2Cl_2 del hidruro puente del compuesto **11**

El ligando hidruro puente en **11** genera un singlete en el espectro ^1H RMN en CD_2Cl_2 a -10.79 ppm ($J_{\text{HW}} = 145$ Hz), siendo esta posición coherente con el modo de coordinación puente del hidruro (figura 35). La posición de esta señal es algo más apantallada que la del hidruro puente en los isómeros del trihidruro **9**, y su acoplamiento HW casi triplica los valores en estos isómeros saturados, lo que es consistente con el menor índice de coordinación del wolframio en el hidruro insaturado **11**.

Dada la importancia del compuesto **11** en la presente investigación, y con objeto de alcanzar una mejor comprensión de su estructura electrónica y reactividad, se ha realizado un estudio teórico de este compuesto empleando metodologías DFT. Los resultados de la optimización estructural revelan que la geometría molecular está en buena concordancia general con los resultados del análisis mediante difracción de rayos X y la distancia intermetálica (2.724 \AA) es coherente con el doble enlace intermetálico postulable para esta especie de $32 e^-$ sobre la base de la regla de los 18 electrones.

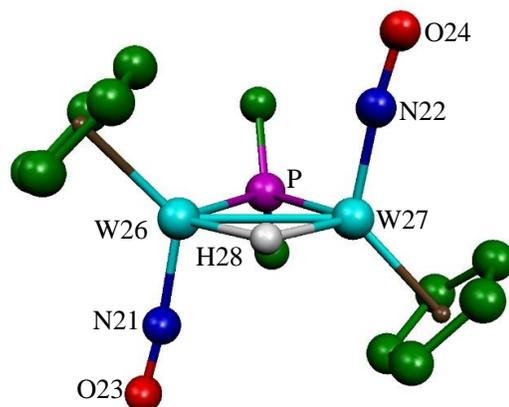


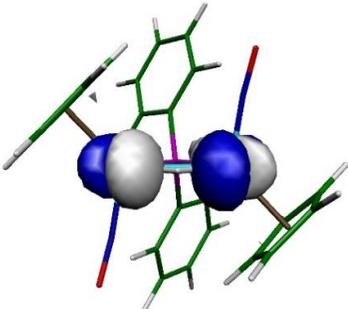
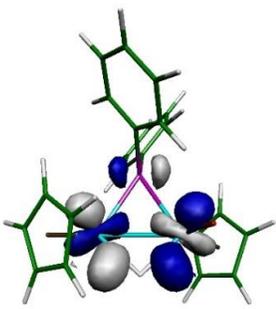
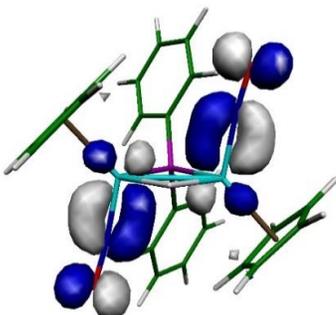
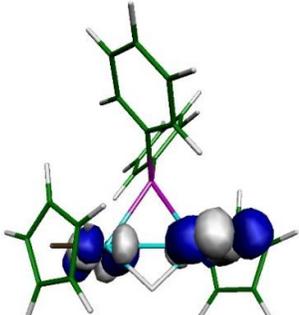
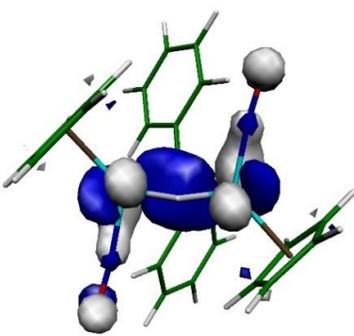
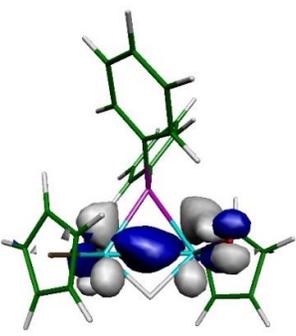
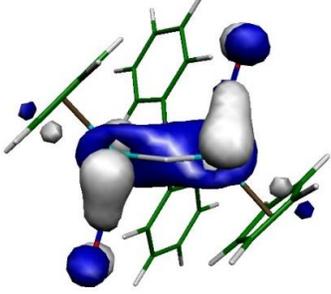
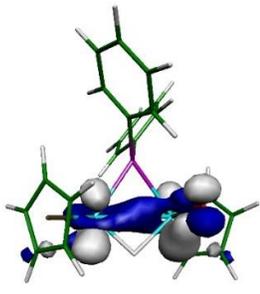
Figura 36. Estructura optimizada del compuesto **11**

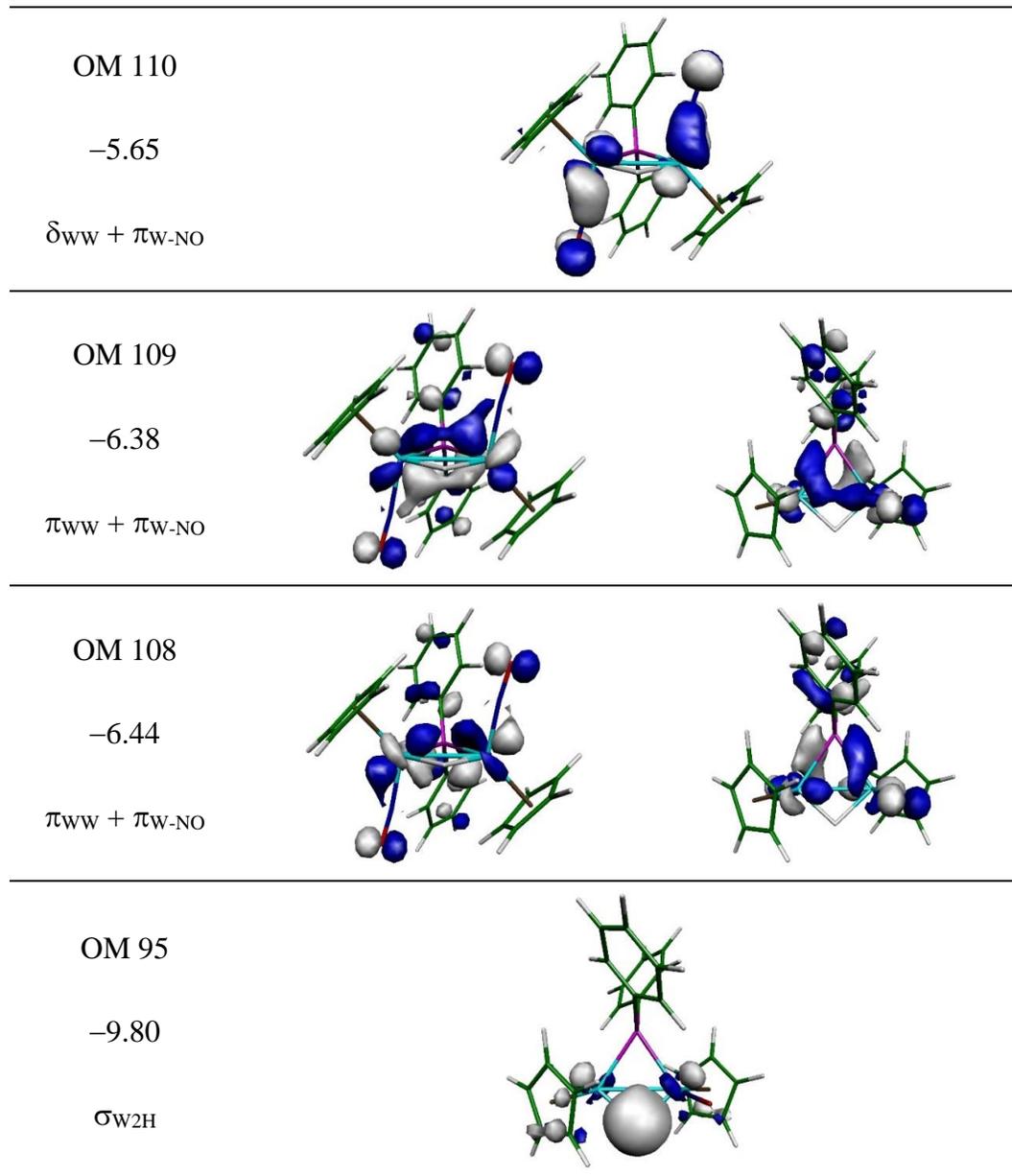
Tabla 14. Distancias y ángulos calculados (DFT) para el compuesto **11**

Distancias	Optimizadas (Å)	Ángulos	Optimizados (°)
W26–W27	2.724	W26–P–W27	68.2
W26–P	2.429	W26–H28–W27	93.9
W27–P	2.429	W26–W27–N22	100.1
W26–N21	1.791	W27–W26–N21	99.9
W27–N22	1.791		
W26–H28	1.863		
W27–H28	1.864		

Para conocer con más detalle la naturaleza de la interacción W–W se han analizado los OM de **11**, lo que permite describir el doble enlace intermetálico como el resultado de dos interacciones enlazantes: una interacción σ bicéntrica W_2 (OM 112), poco perturbada con respecto a la correspondiente en el anión **10**, y una interacción tricéntrica W_2H , representada por un orbital fuertemente estabilizado (OM 95), que deriva de la interacción del orbital enlazante π_{ww} del anión **10** con el protón. Nótese el carácter π^*_{ww} del LUMO, que además está orientado en el plano W_2PH , lo que permite predecir que la adición de ligandos ocurrirá inicialmente en ese plano, con alteración inevitable en el hidruro puente y en el orden de enlace intermetálico.

Tabla 15. Orbitales moleculares frontera en el hidruro **11**, con indicación de su energía y naturaleza enlazante

OM	Energía (eV)	Asignación		
LUMO 114	-2.04	π^*_{ww}		
HOMO 113	-4.87	$\pi^*_{ww} + \pi_{w-NO}$		
OM 112	-5.34	σ_{ww}		
OM 111	-5.49	$\delta^*_{ww} + \pi_{w-NO}$		



2.3.2. Reactividad del Anión Insaturado 10

En este epígrafe se discutirán reacciones análogas a las comentadas en la Introducción como características de los aniones carbonílicos insaturados (ver sección 1.3.2 de la Introducción), con la finalidad de comparar las diferencias en cuanto a reactividad entre esos compuestos y el compuesto **10**. Analizaremos por separado tres grandes grupos de reacciones, cuales son las reacciones de alquilación, de adición de fragmentos metálicos catiónicos y reacciones con electrófilos neutros. La reacción de protonación ya se discutió en la sección 2.3.1.2 y por ello no se discute en este apartado.

2.3.2.1. Reacciones de alquilación

Se han estudiado las reacciones del anión **10** frente a distintos reactivos de alquilación tales como MeI, Me₂SO₄, Et₂SO₄ y PhCH₂Cl, encontrando en todos los casos o mezclas complejas de compuestos que no han podido ser caracterizadas con claridad o productos de transferencia electrónica en los cuales la especie mayoritaria es el compuesto **VI**, cuya formación puede entenderse teniendo en cuenta que las disoluciones del anión **10** siempre contienen cantidades estequiométricas de NaI.

2.3.2.2. Reacciones de adición de fragmentos metálicos catiónicos

Dentro de este grupo se han estudiado las reacciones del compuesto **10** frente a diversos halurocomplejos metálicos, tales como [AuCl{P(*p*-tol)₃}], [MnBr(CO)₅], [MoCpCl(CO)₃] y [IrCl(COD){P(*p*-tol)₃}], así como la reacción con el complejo catiónico [ReCp'(CO)₂(NO)][BF₄]. Las reacciones con los dos últimos complejos condujeron a mezclas que no pudieron ser caracterizadas, por lo que solo comentaremos los resultados de las otras reacciones.

2.3.2.2.1. Reacción con [AuCl{P(*p*-tol)₃}]

La reacción del compuesto **10** con [AuCl{P(*p*-tol)₃}] genera de manera selectiva el clúster [AuW₂Cp₂(μ-PPh₂)(NO)₂{P(*p*-tol)₃}] (**12**), que se puede purificar mediante cromatografía en alúmina IV a -20 °C. Se ha determinado la estructura molecular de este compuesto mediante difracción de rayos X en monocristal, la cual se muestra en la figura 37, mientras que los principales ángulos y distancias de enlace se recogen en la tabla 16.

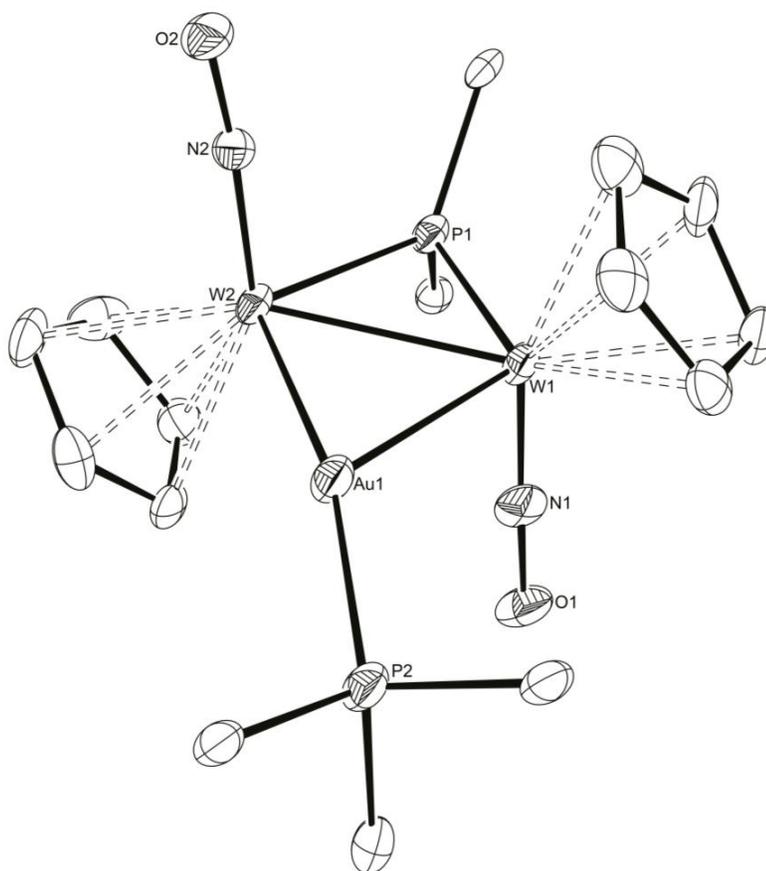


Figura 37. Diagrama ORTEP (30%) del compuesto **12**. Los grupos fenilo y *p*-tolilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 16. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **12**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)–W(2)	2.7376 (7)	W(1)–P(1)–W(2)	69.37 (9)
W(1)–Au(1)	2.7098 (7)	W(2)–W(1)–N(1)	97.8 (4)
W(2)–Au(1)	2.7286 (7)	W(1)–W(2)–N(2)	101.6 (3)
W(1)–N(1)	1.75 (1)	W(1)–Au(1)–W(2)	60.45 (2)
W(1)–P(1)	2.394 (3)	W(1)–Au(1)–P(2)	126.81 (8)
W(2)–N(2)	1.78 (1)	W(2)–Au(1)–P(2)	165.5 (1)
W(2)–P(1)	2.417 (3)		
Au(1)–P(2)	2.331 (3)		

La molécula del compuesto **12** consiste en un esqueleto triangular W_2Au aproximadamente equilátero con un ligando fósforo sobre la arista $W-W$. Los átomos de wolframio poseen ligandos terminales Cp y NO en una conformación transoide, mientras que el átomo de oro completa su esfera de coordinación con el ligando tris(*p*-tolil)fosfina. La distancia intermetálica $W-W$, de 2.7376 (7) Å, es ligeramente inferior a la encontrada en el hidruro **11** (2.7465 (5) Å), lo cual no es inusual pues, tratándose de metales pesados, se ha encontrado previamente que la sustitución H/AuL causa escasa variación (menos de 0.01 Å) en la separación intermetálica de sistemas insaturados tales como $[Re_2(\mu-X)_2(CO)_8]$ o $[Os_3(\mu-X)_2(CO)_{10}]$, pudiendo ser tal variación al alza o a la baja.¹¹⁹ En cualquier caso esta distancia es del mismo orden que la del complejo neutro *trans*- $[Mo_2Cp_2(\mu-PPh_2)_2(CO)_2]$ de 2.712 (2) Å¹²⁰ y consistente con un enlace formal $W-W$ de orden 2. Las distancias $W-Au$ de 2.7098 (7) y 2.7286 (7) Å resultan inusualmente cortas, pues las encontradas en el complejo $[AuMo_2Cp_2(\mu-PEt_2)_2(CO)_2\{P(p-tol)_3\}]PF_6$ se sitúan alrededor de 2.82 Å,¹²¹ y de hecho son comparables a las de un enlace bicéntrico $Mo-Au$ (e.g.: 2.71 Å en el complejo $[AuMoCp(CO)_3(PPh_3)]$).¹²² Esto puede ser un efecto de la deslocalización de la insaturación en el clúster que acorta todas las distancias $W-W$ y $Au-W$. Por último, cabe destacar la distorsión de los ángulos $W(1)-Au(1)-P(2)$ y $W(2)-Au(1)-P(2)$ (126.81 (8)° y 165.5 (1)°, respectivamente), pues están desviados de su posición esperable (figura 38).

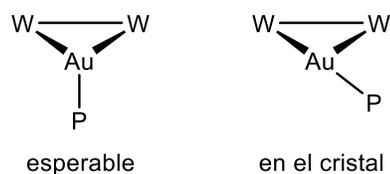


Figura 38. Disposición del grupo $AuPR_3$ esperable y encontrada en el cristal de **12**

¹¹⁹ a) Adams, R. D.; Dhull, P.; Rassolov, V.; Wong, Y. O., *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10475. b) Churchill, M. R.; Hollander, F. J.; Hutchinson, J. P., *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2697. c) Burgess, K.; Johnson, B. F. G.; Kaner, D. A.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Azman, S. N.; Syed-Mustaffa, B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 455. d) Johnson, B. F. G.; Kaner, D. A.; Lewis, J.; Raithby, P. R., *J. Organomet. Chem.* **1981**, 215, C33.

¹²⁰ Adatia, T.; McPartlin, M.; Mays, M. J.; Morris, M. J.; Raithby, P. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1555.

¹²¹ Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Martínez, M. E.; Ruiz, M. A., *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9767.

¹²² Pethe, J.; Maichle-Mössmer, C.; Strähle, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1413.

Esta distorsión ya se había observado en el complejo $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PEt}_2)_2(\text{CO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]\text{PF}_6$, y en aquel caso su origen se relacionó con el empaquetamiento en el cristal, pues se detectaron interacciones $\pi\text{-}\pi$ entre los ligandos ciclopentadienilo.¹²¹ En el caso de **12**, se pueden apreciar dos tipos de interacciones $\text{C-H}\cdots\pi$ en el cristal, una a lo largo del eje b entre los hidrógenos de los metilos de un grupo *p*-tolil y el anillo aromático del grupo *p*-tolil de una molécula adyacente, con una distancia del protón al centroide del *p*-tolil de 2.891 Å, y otra interacción $\text{C-H}\cdots\pi$ de 2.712 Å por parejas entre el centroide de un *p*-tolilo y el protón del metilo del mismo *p*-tolilo de otra molécula. Estas distancias se encuentran dentro del intervalo de este tipo de interacciones, siendo la distancia de 2.712 Å un poco más corta de lo normal, pues los valores habituales se sitúan entre 2.85 y 3.10 Å.¹²³

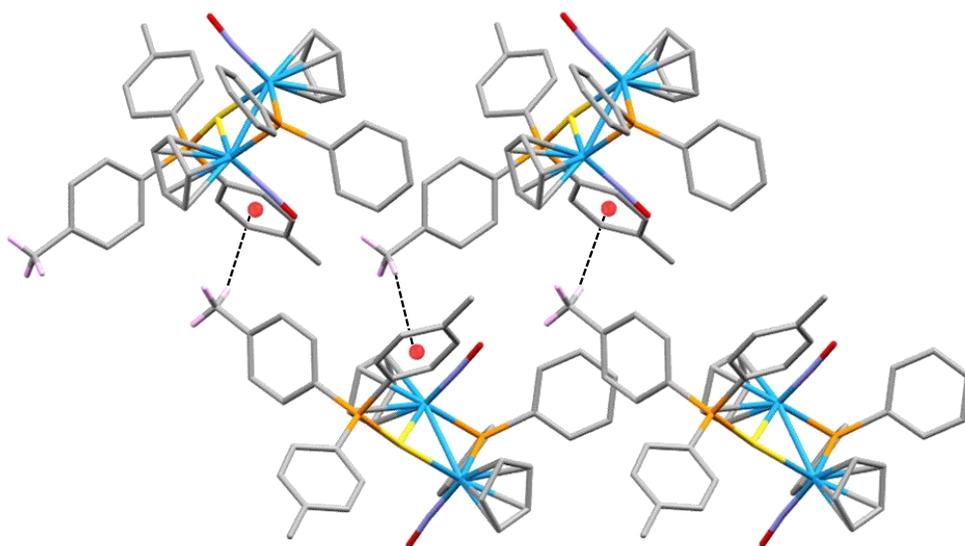


Figura 39. Interacciones $\text{C-H}\cdots\pi$ ($d_{\text{C-H}\cdots\pi} = 2.891 \text{ \AA}$) en el complejo **12** a lo largo del eje b

¹²³ Nishio, M.; Umezawa, Y.; Hirota, M.; Takeuchi, Y., *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665.

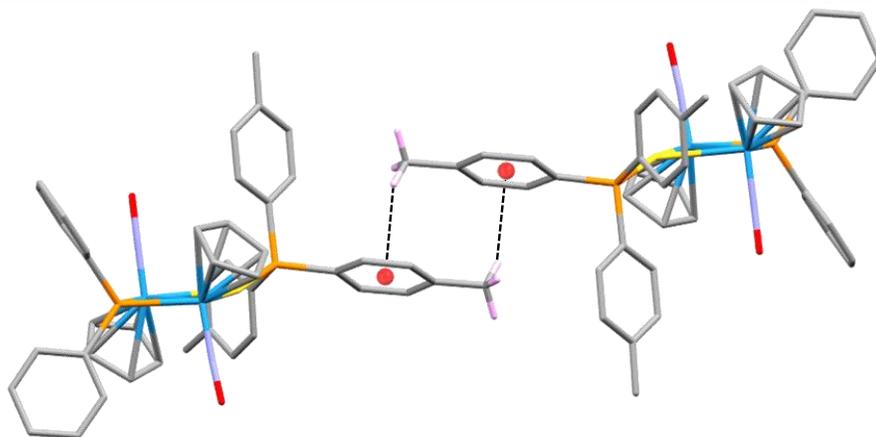


Figura 40. Interacciones C–H··· π ($d_{\text{C-H}\cdots\pi} = 2.712 \text{ \AA}$) en el complejo **12** entre dos parejas

El espectro IR del compuesto **12** en CH_2Cl_2 muestra en la zona de tensiones N–O dos bandas con el patrón típico de un compuesto *trans*-dinitrosílico, ya que exhibe una banda intensa con un hombro a mayor frecuencia.

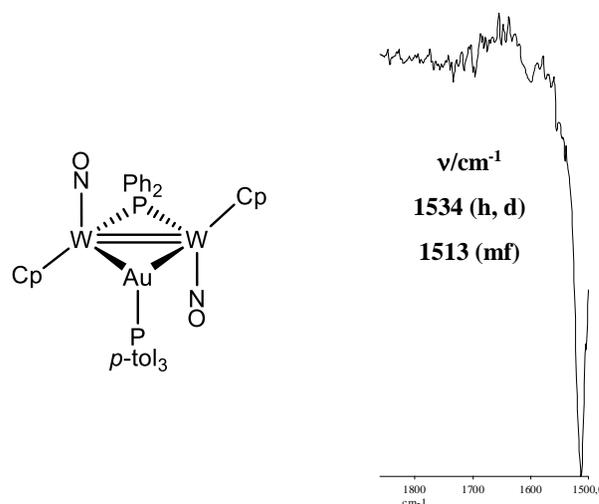
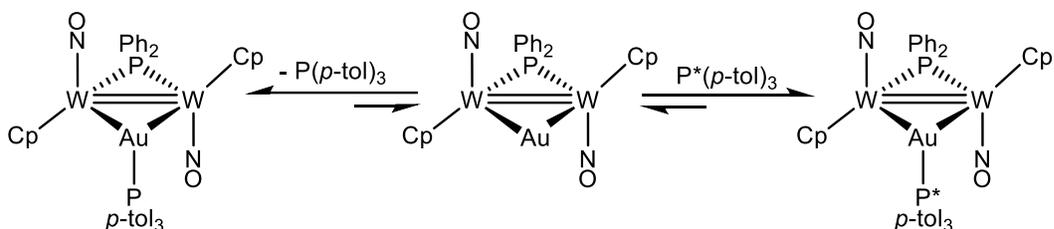


Figura 41. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **12**

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 exhibe dos señales débilmente acopladas ($J_{\text{PP}} = 6 \text{ Hz}$), como es de esperar para un acoplamiento a través de tres

enlaces en este tipo de clústeres.^{124, 125} Los dos centros metálicos son equivalentes, pues el ligando PPh₂ exhibe acoplamientos PW idénticos con ambos átomos metálicos, lo que indica además que la disposición del grupo Au{P(*p*-tol)₃} respecto a los átomos de wolframio debe ser simétrica en disolución. El desplazamiento químico del ligando fosforo puente (219.2 ppm) es similar al encontrado en el hidruro **11** (212.8 ppm) y por tanto coherente con la presencia de un enlace doble metal-metal. En cambio, su acoplamiento P–W de 316 Hz difiere sustancialmente de los encontrados para el hidruro **11** (375 Hz) y para el anión **10** (360 Hz). Esta tendencia se observa también en los complejos carbonílicos [W₂Cp₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₂] (318 Hz) y [AuW₂Cp₂(μ-PCy₂)(CO)₂{P(*p*-tol)₃}] (285 Hz),^{48b} aunque en nuestro caso la diferencia de valores de acoplamiento es más fuerte y se desconoce su origen. El desplazamiento químico de ³¹P del grupo Au{P(*p*-tol)₃} (80.9 ppm) es comparable a los encontrados en la literatura para clústeres con grupos [Au{P(*p*-tol)₃}]^{11a, 48a, 125} puente entre dos centros metálicos. Sin embargo, esta señal inesperadamente muestra una anchura variable que parece relacionada con la presencia de pequeñas cantidades de P(*p*-tol)₃ libre impurificando al compuesto. Para comprobar esta hipótesis, se añadieron pequeñas cantidades de P(*p*-tol)₃ a una muestra de gran pureza y se observó que la señal del fosforo permanece fina e invariable con independencia de la cantidad de fosfina añadida, mientras que la resonancia del grupo Au{P(*p*-tol)₃} se ensancha y desplaza a menores frecuencias progresivamente, hasta casi desaparecer en la línea de base. Todo ello sugiere que el complejo podría estar sujeto a un proceso dinámico de tipo disociativo-asociativo como el representado en el esquema 71.



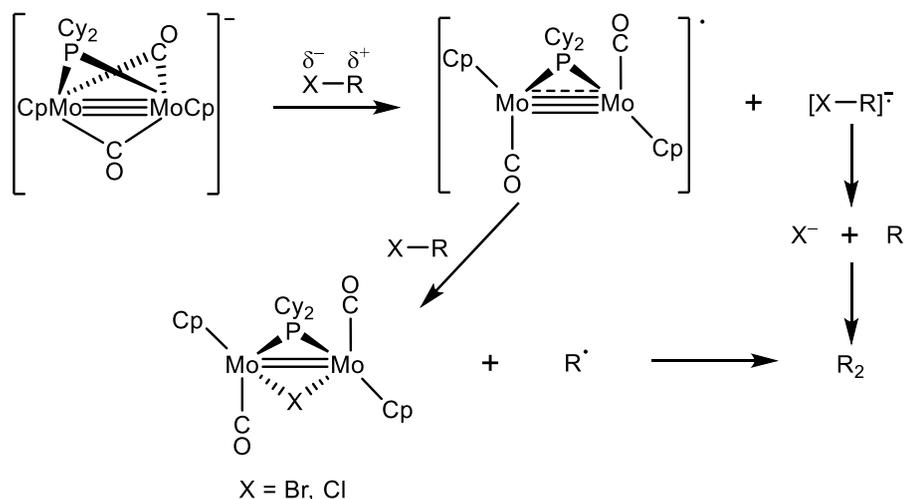
Esquema 71. Mecanismo disociativo–asociativo propuesto para **12**

¹²⁴ a) Álvarez, C. M.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Connelly, N. G., *Organometallics* **2004**, *23*, 4750. b) Delgado, E.; Donnadiou, B.; García, M. E.; García, S.; Ruiz, M. A.; Zamora, F., *Organometallics* **2002**, *21*, 780.

¹²⁵ Carreño, R.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M., *Organometallics* **1994**, *13*, 993.

2.3.2.2.2. Reacción con $[\text{MoCpCl}(\text{CO})_3]$ y $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$

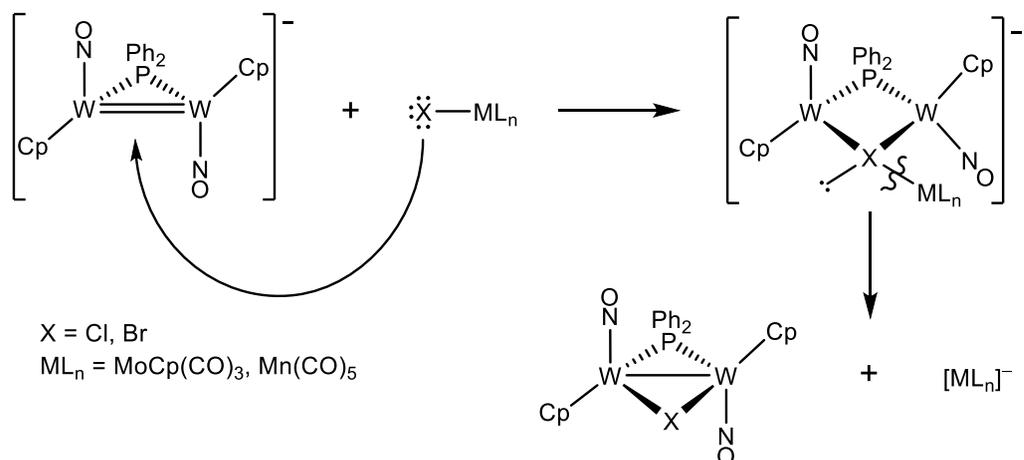
La reacción del compuesto **10** con $[\text{MoCpCl}(\text{CO})_3]$ genera selectivamente el compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**VI-Cl**) junto con el anión $\text{Na}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$. De un modo análogo, la reacción con $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ da lugar a la formación selectiva del compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**VI-Br**) junto con el anión $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$. Las características estructurales de estos compuestos ya han sido discutidas previamente (ver sección 2.1.6). Lo interesante de estas reacciones no son los productos generados, que son obviamente indeseados, sino su formación. En estudios anteriores se ha constatado que las reacciones del anión insaturado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ con algunos haluros de alquilo conducen a la formación en mayor o menor proporción de los correspondientes complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).⁵² En estas reacciones se ha propuesto que este resultado no puede ser debido a una sustitución nucleofílica, ya que el halógeno en el fragmento orgánico posee una carga formal negativa, con lo que es impensable que el anión $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ ataque precisamente a este átomo. Además, como se comprobó en la reacción de $\text{Li}[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]$ con ClCPh_3 , para que se complete la formación del cloderivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ se requieren dos equivalentes del reactivo orgánico. Todo ello sugirió el mecanismo de transferencia electrónica que se recoge en el esquema 72.⁵²



Esquema 72. Mecanismo propuesto para reacciones de transferencia electrónica del anión insaturado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$

Este mecanismo no es viable para las reacciones del anión **10**, pues en tal caso se generarían los dímeros $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ o $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, en lugar de los

aniones $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^-$ y $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$. Para justificar el comportamiento del anión **10** en estas reacciones sólo cabe acudir a su insaturación electrónica, que le debería permitir interaccionar como un ácido de Lewis (vía el correspondiente LUMO, de naturaleza $\pi^*_{\text{W-W}}$ antienlazante) con cualquier base de Lewis, que en este caso podría ser el átomo de halógeno coordinado del complejo añadido, poseedor aún de pares electrónicos no compartidos. Ello generaría un intermedio aniónico saturado el cual, mediante ruptura heterolítica del enlace Cl–Mo o Br–Mn, conduciría a los productos observados.



Esquema 73. Mecanismo de formación de los compuestos **VI-Cl** y **VI-Br**

2.3.2.3. Reacciones con electrófilos neutros

Como ya se mencionó en la Introducción, las reacciones de un complejo aniónico insaturado con electrófilos carentes de un anión fácilmente desplazable generan productos aniónicos los cuales, tras la adición de un segundo electrófilo RX, pueden originar complejos neutros, logrando así la formación de nuevos ligandos en la esfera de coordinación de los metales. En este apartado se discutirán las reacciones del compuesto **10** con N_2O y S_8 , y el posterior tratamiento de los productos aniónicos resultantes con un agente de metilación como Me_2SO_4 , lo que permite obtener finalmente complejos neutros. También se ensayó la reacción del anión **10** con P_4 , pero se obtuvo una mezcla de productos que no pudieron ser caracterizados incluso tras la etapa de metilación.

2.3.2.3.1. Reacción con N_2O

El N_2O , como ya se mencionó en la Introducción (ver sección 1.2), es un agente de transferencia de oxígeno, aunque también puede desencadenar otro tipo de procesos. La reacción del complejo **10** con N_2O genera el oxocomplejo aniónico

$\text{Na}[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**13**), pero el proceso no se puede controlar bien, y a veces se obtiene impurificado con un segundo complejo que no hemos podido caracterizar, pero que puede ser identificado por su resonancia de ^{31}P a 122.4 ppm. La reacción de este subproducto con Me_2SO_4 genera una especie neutra identificable por una resonancia de ^{31}P a 143.4 ppm que exhibe acoplamientos PW de 337 y 416 Hz, lo cual implica que es una especie asimétrica. Esto se corrobora en su espectro ^1H RMN, que muestra dos resonancias de ciclopentadienilo a 5.95 y 5.76 ppm y una señal del metilo a 4.07 ppm. Desafortunadamente, este compuesto no se puede purificar y se desconoce cuál puede ser su naturaleza exacta. En cambio, el compuesto aniónico **13** reacciona con Me_2SO_4 generando selectivamente el complejo metóxido $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**15**), un producto de estabilidad convencional que se puede purificar mediante cromatografía en alúmina.

El espectro IR del anión **13** en MeCN muestra una banda a 1496 cm^{-1} correspondiente a la tensión N–O de ligandos nitrosilo terminales en disposición transoide, y su baja frecuencia es de esperar al tratarse de un complejo aniónico, aunque resulta unos 35 cm^{-1} superior a la del precursor **10**, lo cual puede explicarse considerando el incremento formal de una unidad en el estado de oxidación de los metales en el transcurso de la reacción. Su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en MeCN/ D_2O muestra una señal a 121.9 ppm, cuyos acoplamientos PW no se pudieron observar. Nótese la reducción de unas 86 ppm en el desplazamiento químico al pasar de **10** a **13**, lo que puede relacionarse con el cambio de orden de enlace intermetálico (de 2 a 1) que tiene lugar.

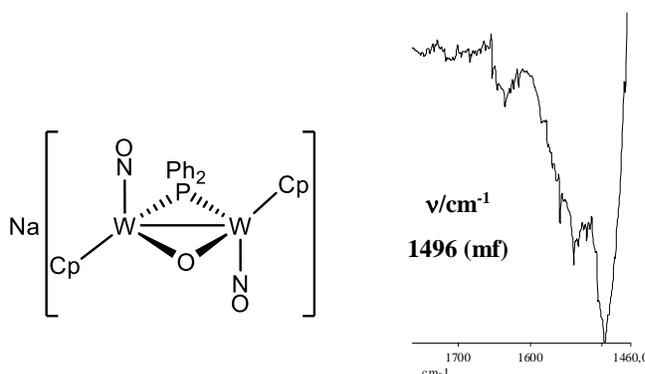


Figura 42. Espectro IR en MeCN y estructura propuesta del compuesto **13**

El espectro IR en disolución de **15** (figura 43) muestra dos bandas en la zona de tensión N–O con el patrón típico de un compuesto *trans*-dinitrosílico comparable a las de los halurocomplejos de tipo **VI**. Su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en

CD₂Cl₂ muestra una señal a 135.2 ppm, un desplazamiento típico para un compuesto con enlace sencillo metal-metal, pero la constante de acoplamiento PW con ambos átomos de W es de 400 Hz. Este valor es anormalmente alto y parece característico de complejos con grupos OR en posición puente, como veremos más adelante. En el caso de los halurocomplejos de tipo **VI**, se puede apreciar cómo la constante de acoplamiento PW se incrementa con la electronegatividad del halógeno, esto es, en la secuencia I (360 Hz) < Br (375 Hz) < Cl (382 Hz). Conforme a esta tendencia, no es de extrañar el valor de 400 Hz para el compuesto **15**, pues la electronegatividad del oxígeno es aún mayor que la del cloro (3.44 vs. 3.16 en la escala de Pauling).

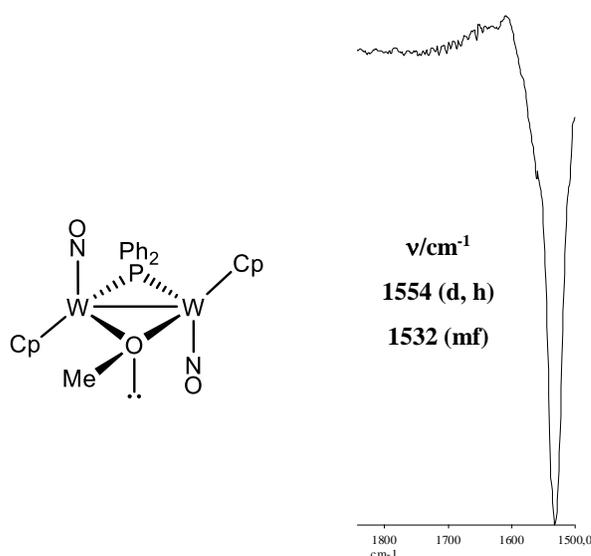


Figura 43. Espectro IR en CH₂Cl₂ y estructura propuesta del compuesto **15**

El espectro ¹H RMN en CD₂Cl₂ de **15** muestra dos señales para los ligandos ciclopentadienilo, cuya inequivalencia procede de la presencia del par de electrones libre del átomo de oxígeno. Además, aparece una señal con intensidad de 3 protones a 4.55 ppm, característica de un ligando metóxido.

2.3.2.3.2. Reacción con S₈

El anión **10** reacciona con azufre elemental generando selectivamente el complejo sulfuro aniónico Na[W₂Cp₂(μ-S)(μ-PPh₂)(NO)₂] (**14**) el cual, al añadir Me₂SO₄, se transforma en el complejo tiolato neutro [W₂Cp₂(μ-PPh₂)(μ-SMe)(NO)₂] (**16**), que se puede purificar mediante cromatografía en alúmina IV. Con el fin de inducir la pérdida de HSMe que podría conducir a un catión insaturado del tipo [W₂Cp₂(μ-PPh₂)(μ-NO)₂]⁺, se ensayó también la protonación

del complejo **16** con un ácido fuerte con anión no coordinante, tal como $[\text{H}(\text{OEt})_2]\text{BAr}_4^-$. Desafortunadamente esto no ocurre, pero se forma en su lugar el complejo hidroxiiimido $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-NOH})][\text{BAr}_4^-]$ (**17**).

El espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **14** muestra una banda a 1485 cm^{-1} correspondiente a la tensión N–O de los ligandos nitrosilo terminales, en una posición ligeramente inferior a la del oxocomplejo **13**, como es de esperar considerando la menor electronegatividad del azufre respecto al oxígeno. Su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en $\text{MeCN}/\text{D}_2\text{O}$ muestra una señal a 119.5 ppm que exhibe un acoplamiento PW de 362 Hz con ambos núcleos de wolframio, lo que implica que los dos átomos metálicos son equivalentes, mientras que su magnitud es comparable a la del yodocomplejo **VI** (360 Hz), lo que resulta coherente con la electronegatividad del azufre, próxima a la del yodo (2.58 vs. 2.66 en la escala de Pauling).

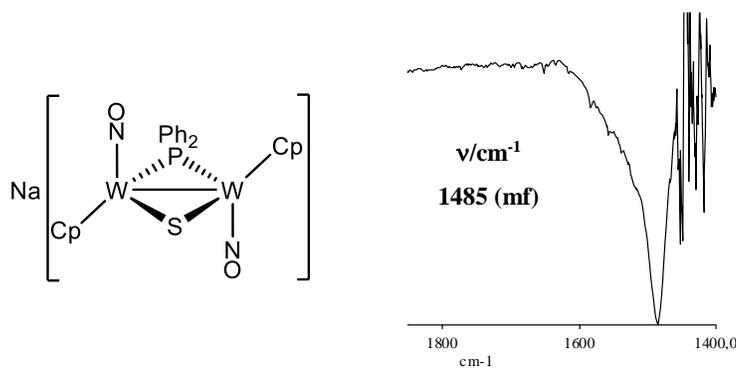


Figura 44. Espectro IR en MeCN y estructura propuesta del compuesto **14**

En disolución, el espectro IR de **16** en CH_2Cl_2 presenta dos bandas en la zona de tensión N–O con el patrón típico de un compuesto *trans*-dinitrosílico como el observado en los halurocomplejos de tipo **VI**. Su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 presenta un singulete a 125.6 ppm, que resulta un desplazamiento químico típico para un complejo con un orden de enlace intermetálico uno, comparable a los encontrados en complejos de 34 electrones $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ [147–135 ppm X = I (**VI**), OMe (**15**)]. El subespectro de la señal correspondiente al fósforo en **16** consta de un doblete ($J_{\text{PW}} = 365\text{ Hz}$), lo que pone de relieve una equivalencia aparente de los centros metálicos. El valor de este acoplamiento P–W es comparable al de su precursor **14**, como era de esperar.

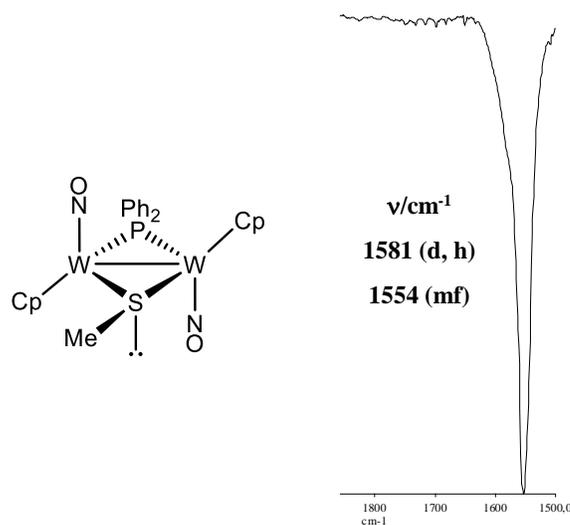


Figura 45. Espectro IR en CH_2Cl_2 y estructura propuesta del compuesto **16**

El espectro ^1H RMN en CD_2Cl_2 de **16** presenta dos señales para los ligandos ciclopentadienilos a 5.42 y 5.36 ppm, de acuerdo con la estructura propuesta, que carece de simetría debido al par de electrones libres del átomo de azufre. Además, este espectro muestra una señal a 2.50 ppm correspondiente al grupo SMe, con un desplazamiento típico para este tipo de ligandos (e.g. 3.04 ppm para $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-SMe})_2]$).¹²⁶

El espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **17** muestra una banda intensa a 1364 cm^{-1} que se asigna a la tensión N–O de un ligando nitrosilo puente [$1450\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ para $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2]$, ver parte experimental] y una banda de menor intensidad a 1615 cm^{-1} característica del contraíón BAr^4 . Su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 presenta una señal a 126.6 ppm indicativa de que se trata de un compuesto con enlace sencillo metal–metal. Esta señal muestra un acoplamiento de 343 Hz con ambos átomos de wolframio, lo que pone de manifiesto la equivalencia de los dos centros metálicos.

¹²⁶ Ojo, W. S.; McGrady, J. E.; Pétilon, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J., *Organometallics* **2011**, *30*, 649.

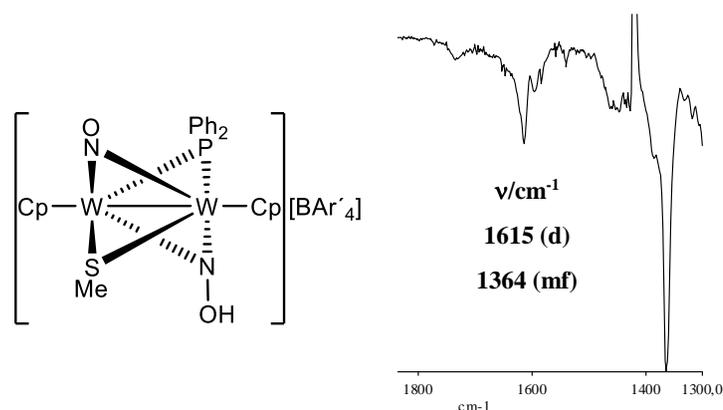
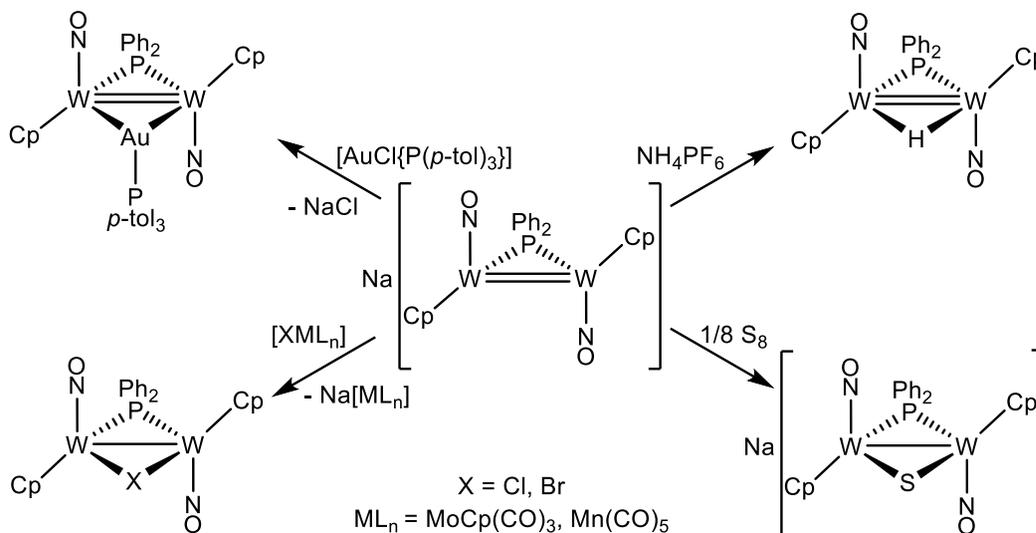


Figura 46. Espectro IR en CH_2Cl_2 y estructura propuesta del compuesto **17**

El espectro ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **17** presenta una señal a 7.82 ppm correspondiente a un protón que se asigna a un grupo OH. A 4.67 ppm aparece un señal correspondiente a los dos ligandos ciclopentadienilo, como era de esperar a la vista del espectro de fósforo. Por último, a 1.72 ppm se presenta una señal correspondiente a tres protones que se asigna al ligando SMe, el cual no habría experimentado ninguna transformación tras la protonación.

Todos los datos anteriores, en definitiva, parecen indicar que la protonación del complejo **16** no ha tenido lugar en el ligando tiolato, sino en el átomo de oxígeno de uno de los ligandos nitrosilo para formar un grupo hidroxiiimido, lo que iría seguido de una reorganización posterior con cambio de la coordinación de este último y del ligando nitrosilo restante, de terminal a puente, generando de este modo una estructura con centros metálicos equivalentes. Como se ha indicado en la Introducción (ver sección 1.5.1), la protonación de ligandos nitrosilo terminales puede ocurrir tanto sobre el átomo de nitrógeno como en el de oxígeno, si bien este último evento suele ser más rápido.

A lo largo de la sección 2.3.2 hemos analizado la reactividad del compuesto aniónico **10**, en el cual solo se observa un centro nucleofílico localizado en la región intermetálica. Las cargas atómicas calculadas para este anión sugieren que los átomos de oxígeno de los ligandos nitrosilo podrían comportarse como una segunda posición nucleofílica del anión, pero no hemos encontrado ninguna evidencia de la participación de estos centros en las reacciones de **10** con los distintos electrófilos analizados. Aparentemente, el electrófilo entrante se incorpora al centro metálico en posición *trans* con respecto al ligando PPh₂ puente, como era de esperar dada la distribución espacial del orbital π_{W} del anión, tal como ilustran las reacciones recogidas en el esquema 74.



Esquema 74. Ejemplos de reactividad del complejo **10** frente a distintos electrófilos

En resumen, en cuanto a la reactividad de la especie aniónica **10** podemos concluir que, a diferencia de las especies aniónicas carbonílicas insaturadas discutidas en la Introducción (ver sección 1.3.2), sólo posee un centro nucleofílico centrado en la región intermetálica y no reacciona de manera selectiva o genera productos de transferencia electrónica con hidrocarburos halogenados. La especie aniónica **10** exclusivamente incorpora electrófilos en posición puente entre los átomos metálicos, lo que conduce a la formación, entre otros, del hidruro insaturado **11**, cuya reactividad será discutida con detalle en el siguiente capítulo de esta Memoria. Además, su insaturación electrónica permite explicar algunos resultados anómalos, como son la captación de halógeno en algunas reacciones con halurocomplejos metálicos.

2.4. REACTIVIDAD DEL HIDRURO $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**11**)

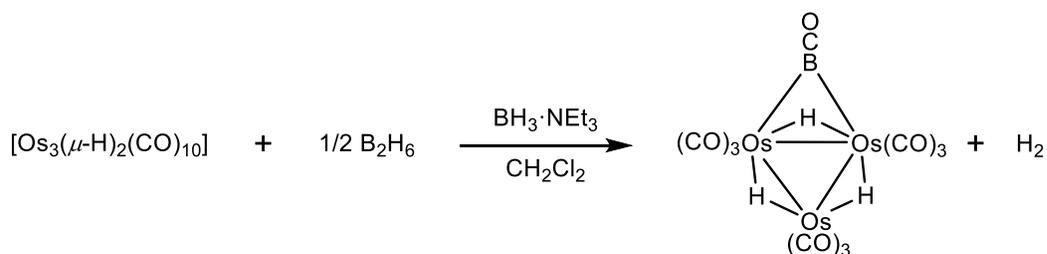
En esta investigación hemos intentado evaluar el comportamiento químico del hidruro insaturado **11** en un sentido amplio, para lo cual hemos estudiado su reactividad frente a distintos tipos de reactivos: ácidos, bases de Lewis sencillas, bases con uniones E–H, moléculas orgánicas insaturadas y complejos metálicos. Los resultados de estos estudios se discutirán separadamente a continuación.

2.4.1. Reactividad frente a Ácidos

La reacción de protonación es, a priori, la reacción más sencilla e inmediata que puede experimentar el hidruro **11**, ya que el protón es el ácido de Lewis más sencillo. Además, como ya hemos mencionado en la Introducción, las reacciones de protonación pueden desencadenar la salida de ligandos dando lugar, por ejemplo, a procesos de deshidrogenación, lo que generaría en este caso el compuesto catiónico $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-NO})_2]^+$, que poseería un enlace triple y sería un resultado muy deseable conforme a los objetivos establecidos en la presente investigación. Desafortunadamente, tanto las reacciones de protonación de **11** con $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ como con $[\text{H}(\text{OEt})_2]\text{BAr}'_4$ generan mezclas de compuestos que no han podido ser caracterizadas.

También hemos estudiado la reacción de **11** con un ácido de Lewis prototipo, como es el borano. Sorprendentemente, la reacción de **11** con exceso de $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ genera una mezcla de los trihidruros *cis,trans*- $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\text{H}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (*cis,trans*-**9**) y *trans,trans*- $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\text{H}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (*trans,trans*-**9**) en proporciones 2:1 respectivamente. Aunque estos isómeros no se han podido separar mediante cromatografía, sus datos espectroscópicos pueden asignarse individualmente sin ambigüedad, pues disponemos de un método selectivo de formación del isómero *cis,trans*-**9** (ver sección 3.3.24). La caracterización estructural de estos compuestos ya ha sido discutida previamente en la sección 2.3.1.2.1. La formación de los trihidruros **9** en la reacción de **11** con borano no es esperada. El resultado previsible, a la vista del comportamiento de los hidruros isoelectrónicos de manganeso $[\text{Mn}_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-L}_2)(\text{CO})_6]$ ($\text{L}_2 = \text{difosfina}$ o difosfito), habría sido la inserción del borano en **11** para formar un ligando BH_4^- puente.⁵¹ La

transformación de tal hipotético intermedio en los trihidruros **9** requiere la eliminación de “BH” quizá para formar boranos superiores o la participación de unidades BH₃ adicionales, aspecto éste que no ha sido investigado, aunque el hecho de que la reacción precise el empleo de un gran exceso de borano (aproximadamente 6:1) apunta más bien a la segunda posibilidad. En cuanto a la formación de hidruros con borano, podemos citar como precedente la reacción del clúster [Os₃(μ-H)₂(CO)₁₀] que se recoge en el esquema 75,¹²⁷ aunque en ese caso el átomo de boro permanece coordinado de alguna manera al complejo, mientras que en nuestro caso el átomo de boro no permanece en el producto, hecho del que no se ha encontrado precedentes.



Esquema 75. Reacción de formación de hidruros con diborano

2.4.2. Reactividad frente a Bases de Lewis Sencillas

Considerando el comportamiento químico de los hidruros insaturados discutidos en la Introducción, es de esperar que el hidruro de 32e⁻ **11** adicione distintos tipos de moléculas dadoras en condiciones suaves. En este epígrafe se discutirán las reacciones del complejo **11** con bases de Lewis sencillas tales como CO y NO, en las que debe producirse una adición del ligando que rebaje el orden de enlace intermetálico.

2.4.2.1. Reacción de carbonilación

La reacción de carbonilación es una de las más sencillas que se puede analizar sobre un compuesto insaturado como el hidruro **11**, especie con un déficit electrónico y coordinativo. En efecto, al agitar una disolución del complejo **11** en CH₂Cl₂ a través de la cual se borbotea una corriente de CO, ésta cambia en 5 minutos de color, de morada a amarilla anaranjada, al formarse de modo cuantitativo el complejo [W₂Cp₂H(μ-PPh₂)(CO)(NO)₂] (**18**) como resultado de la incorporación de una molécula de CO al centro bimetálico.

¹²⁷ Shore, S. G.; Jan, D. Y.; Hsu, L. Y.; Hsu, W. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5923.

El espectro IR del compuesto **18** muestra tres bandas a 1925 (f), 1634 (m), 1590 (mf), asignándose la de mayor frecuencia a la vibración de tensión C–O del ligando carbonilo terminal, y las otras dos a las vibraciones de tensión N–O de dos ligandos nitrosilo terminales situados en diferentes metales y en disposición transoide. La posición e intensidad relativa de estas bandas es análoga a la del isómero mayoritario del compuesto **IV**, por lo que se propone una estructura análoga, que se recoge en la figura 47.

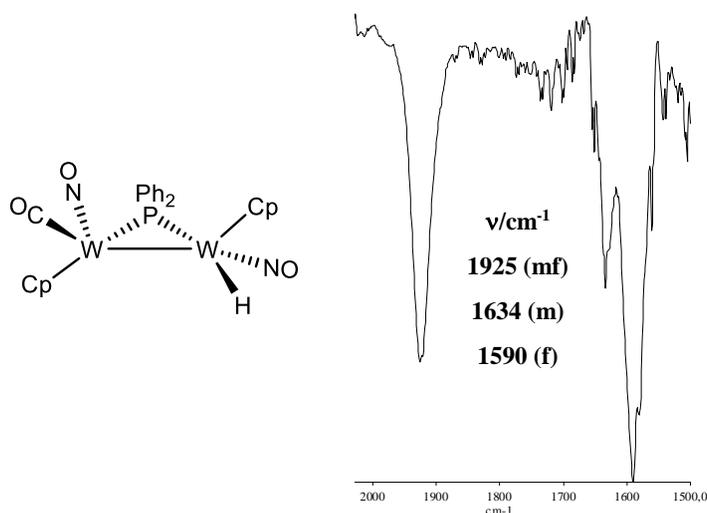


Figura 47. Espectro IR en CH_2Cl_2 y estructura propuesta del compuesto **18**

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 de **18** presenta una señal a 118.2 ppm, un desplazamiento típico para un compuesto con enlace sencillo metal-metal, comparable al encontrado en el compuesto **16** (125.6 ppm). Esta señal presenta acoplamiento distinto con los dos átomos de wolframio ($J_{\text{PW}} = 304, 299$ Hz), como se espera de la necesaria inequivalencia química de tales átomos.

El espectro ^1H RMN en CD_2Cl_2 de **18** presenta una señal a -1.09 ppm, un desplazamiento típico de ligandos hidruros terminales, como ya hemos visto en los compuestos *cis,trans-9* y *trans,trans-9*. Esta señal exhibe un acoplamiento HP de 9 Hz y un acoplamiento HW de 104 Hz. Como ya hemos mencionado en la discusión de los trihidruros **9**, la constante de acoplamiento HP es muy sensible a la disposición relativa de los ligandos hidruro y fósforo, y el reducido valor en este caso sugiere una disposición *trans* de estos ligandos.

2.4.2.2. Reacción con NO

Como ya se ha visto a lo largo de la Introducción (ver sección 1.2) el ligando nitrosilo es un ligando dador típicamente de 1 o 3 electrones, y sus reacciones pueden provocar la sustitución de ligandos lábiles o una simple adición que a menudo se produce por pares, evitándose así la formación de especies paramagnéticas. La reacción con el hidruro **11** podría desencadenar distintos procesos de interés para la presente investigación, tales como inserción en el enlace W–H o acoplamiento N–N. Tal vez varios de estos procesos tienen lugar simultáneamente en las reacciones de **11** con NO ensayadas. Desafortunadamente, aunque este gas reacciona rápidamente a temperatura ambiente, se forman en todos los casos mezclas de productos que no hemos podido aislar ni caracterizar.

2.4.3. Reactividad frente a Bases con Uniones E–H

En esta investigación se han analizado las reacciones del complejo hidruro **11** con bases de Lewis que poseen además uniones E–H de cierta actividad, tales como tioles, hidruros de estaño e incluso hidrógeno. El objetivo de estas reacciones era verificar si la adición del ligando implicaría la activación del enlace E–H, con evolución previsible de adición oxidante o deshidrogenación. La reacción del hidruro **11** con hidrógeno no tiene lugar mediante borboteo, y cuando se llevó a cabo en un autoclave a 40 atm y a 90 °C se formó mayoritariamente el compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{NO})_2]$.³⁵ Sin embargo, las reacciones con tiofenol e hidruro de trifenilestaño ocurren en condiciones suaves y con buena selectividad.

2.4.3.1. Reacción con tiofenol

La reacción del complejo **11** con tiofenol (HSP_h) conduce, tras cinco minutos a temperatura ambiente, al complejo tiolato $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-SP}_h)(\text{NO})_2]$ (**19**) como producto mayoritario, el cual se puede purificar mediante cromatografía en alúmina.

El espectro IR en CH₂Cl₂ de **19** muestra dos bandas a 1583 (d, h) y 1557 (mf) cm⁻¹ con intensidades relativas características de complejos *trans*-dinitrosilo y frecuencias ligeramente superiores a las del compuesto **16**, como se espera de la mayor electronegatividad del sustituyente sobre el azufre en este caso (Ph vs. Me). El ligando fosfuro genera una resonancia en el espectro ³¹P{¹H} RMN ($\delta_P = 131.0$ ppm, $J_{PW} = 363$ Hz) con desplazamiento y acoplamiento PW análogos a los observados para el compuesto **16**, como era de esperar. La principal diferencia espectroscópica, naturalmente, se encuentra en el espectro ¹H RMN en CD₂Cl₂,

que presenta las señales para **19** esperables de un grupo fenilo. Además, se observan dos señales para los ligandos ciclopentadienilo a 5.48 y 5.03 ppm, como corresponde a una molécula con centros metálicos no equivalentes dado el entorno piramidal del grupo tiolato.

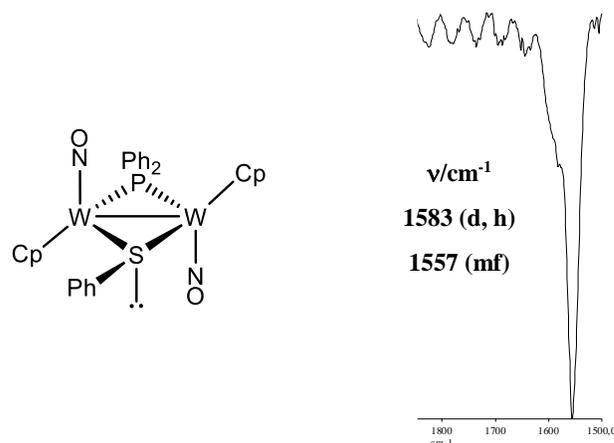
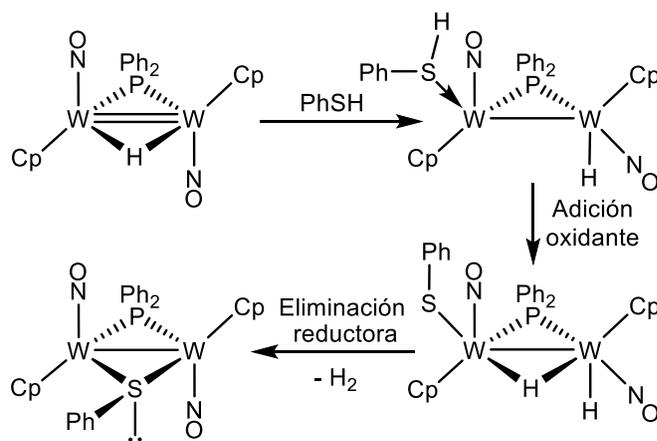


Figura 48. Espectro IR en CH₂Cl₂ y estructura propuesta del compuesto **19**

Presumiblemente, la formación del complejo **19** se iniciaría con la adición del tiol, pues la molécula de HSPh posee pares de electrones libres que le permiten actuar de este modo (esquema 76). A continuación, tendría lugar la adición oxidante del enlace S–H, pasando el nuevo ligando hidruro a ocupar una posición puente próxima al ligando hidruro terminal. En un último paso, se perdería una molécula de H₂ mediante una eliminación reductora de los dos ligandos hidruro próximos espacialmente, generándose el producto finalmente aislado. Este tipo de evolución es bastante característico en las reacciones de hidruros binucleares insaturados de los metales de transición con este tipo de moléculas.



Esquema 76. Mecanismo propuesto para la reacción de **11** con tiofenol

2.4.3.2. Reacción con hidruro de trifenilestaño

La reacción del complejo **11** con HSnPh_3 da lugar, tras veinte minutos a temperatura ambiente, al complejo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\text{H}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2(\text{SnPh}_3)]$ (**20**) como producto mayoritario, el cual se puede purificar de modo convencional.

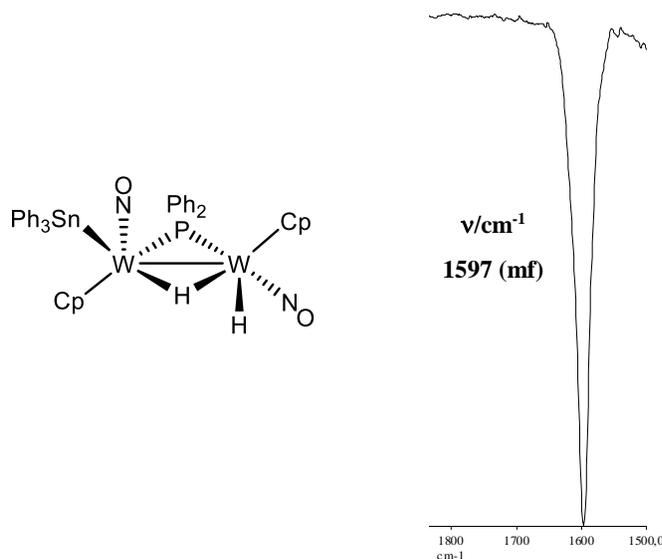


Figura 49. Espectro IR en CH_2Cl_2 y estructura propuesta del compuesto **20**

El espectro IR en diclorometano de **20** consta de una sola banda a 1597 (mf) cm^{-1} . Como se observó en el caso de *trans-V*, para una disposición transoide de estos ligandos se esperaría una segunda banda de tensión N–O de intensidad débil y superior frecuencia, correspondiente a la tensión asimétrica. Tal banda en este caso tampoco se aprecia, bien por su débil intensidad o su proximidad a la banda de tensión asimétrica.

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **20** muestra una única señal a 57.2 ppm que exhibe dos parejas de satélites debidas al acoplamiento $^{31}\text{P}\text{--}^{183}\text{W}$ con dos núcleos de wolframio (233 Hz) y $^{31}\text{P}\text{--}^{117}\text{Sn}/^{31}\text{P}\text{--}^{119}\text{Sn}$ ($J_{119\text{SnP}} \approx J_{117\text{SnP}} = 68$ Hz), respectivamente (figura 50). El desplazamiento químico y acoplamiento P–W de esta resonancia es muy parecido al del hidruro *trans,trans-9* y está de acuerdo con el orden de enlace intermetálico y con el índice de coordinación propuesto para el compuesto **20**. Aunque los átomos de wolframio no son equivalentes, el acoplamiento del ligando fosforo con estos núcleos resulta igual de modo accidental.

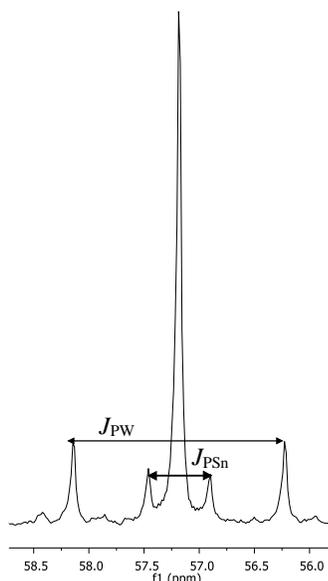
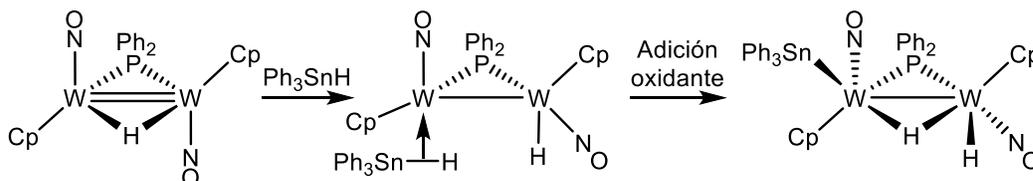


Figura 50. Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **20**

El espectro ^1H RMN en CD_2Cl_2 de **20** muestra dos señales para los ligandos ciclopentadienilo, lo que corrobora que la molécula posee centros metálicos no equivalentes. Además muestra dos señales a -0.52 y -5.23 ppm que corresponden a sendos ligandos hidruros. Como ya hemos discutido a lo largo de esta Memoria, las señales más apantalladas corresponden a hidruros puente y las menos a hidruros terminales; por tanto, la señal a -0.52 ppm ($J_{\text{HH}} = 3$ Hz, $J_{\text{HP}} = 13$ Hz, $J_{\text{HW}} = 68$ Hz, $J_{\text{HSn}}^{119} \sim J_{\text{HSn}}^{117} = 81$ Hz) corresponde a un hidruro terminal y la que aparece a -5.23 ppm ($J_{\text{HH}} = 3$ Hz, $J_{\text{HP}} = 26$ Hz, $J_{\text{HW}} = 55, 50$ Hz, $J_{\text{PSn}}^{119} = 100$ Hz, $J_{\text{PSn}}^{117} = 96$ Hz) a un hidruro puente. Comparando las constantes de acoplamiento P–H en este compuesto con las observadas en los isómeros **9**, puede concluirse que el ligando hidruro terminal en **20** se encuentra situado en *trans* respecto al ligando fosfuro.

El mecanismo de formación de **20** es necesariamente diferente al propuesto para la reacción con tiofenol, puesto que el hidruro de trifenilestaño no se puede coordinar mediante un par de electrones no enlazantes al centro insaturado. Como ya se mencionó en la Introducción (ver sección 1.3.3.3), este compuesto se puede coordinar a través del enlace σ Sn–H a uno de los átomos de W, tipo de coordinación no desconocido en la química de hidruros de estaño.⁵³ Esta etapa iría seguida de una adición oxidante del enlace Sn–H, lo que conduce directamente al producto final. Claramente, este compuesto no sufre eliminación reductora de H_2 espontánea; es más, se ha intentado forzar la misma tanto por vía térmica como fotoquímica, pero nuestros intentos han sido infructuosos. Estos resultados

contrastan con la reacción análoga entre HSnPh_3 y el hidruro carbonílico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, que conduce al clúster $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SnPh}_3)(\text{CO})_2]$ tras una espontánea deshidrogenación.¹²⁸ Aparentemente, la presencia de ligandos nitrosilo, y sin duda, también el cambio de metal, juegan un papel importante en la estabilización de estos polihidruros saturados (**9** o **20**) frente a la deshidrogenación que los transformaría en especies insaturadas.



Esquema 77. Mecanismo propuesto para la reacción de **11** con HSnPh_3

2.4.4. Reactividad frente a Moléculas Orgánicas Insaturadas

En los apartados anteriores hemos comprobado cómo el hidruro **11** puede activar enlaces S–H y Sn–H, y cómo su insaturación le permite adicionar ligandos sencillos como CO. El siguiente paso en el estudio del comportamiento de este hidruro insaturado ha consistido en analizar sus reacciones frente a distintas moléculas orgánicas insaturadas. El objetivo de estas reacciones es verificar si la adición del ligando implica la activación de enlaces C–H, con la consiguiente adición oxidante o deshidrogenación, o si involucra procesos de inserción y/o acoplamiento. En esta sección se discuten los resultados de las reacciones del compuesto **11** con isocianuros, aldehídos y diazoalcanos. También hemos estudiado las reacciones con los alquinos $\text{HC}\equiv\text{C}(p\text{-tol})$ y $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$. Desafortunadamente ambas reacciones generan mezclas de productos en las distintas condiciones ensayadas, los cuales no pudieron ser purificados y caracterizados convenientemente.

2.4.4.1. Reacciones con isocianuros

Los ligandos isocianuros resultan análogos a los carbonilos, si bien se diferencian de éstos por su mayor capacidad dadora,¹²⁹ así como por su mayor volumen, por lo que no es de extrañar que el complejo **11** reaccione fácilmente con estas especies. Como ya se mencionó en la Introducción (ver sección 1.3.3.4), estas

¹²⁸ Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Organometallics* **2006**, 25, 5374.

¹²⁹ a) Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6ª Ed., Wiley: New York, **2009**, Capítulo 1. b) Malatesta, L.; Bonati, F., *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley: New York, **1969**, Capítulo 2. c) Singleton, E.; Oosthuizen, H. E., *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 209.

moléculas insaturadas son susceptibles de insertarse en el enlace M–H que presenta el complejo metálico, lo que puede conducir a distintos productos de inserción, con ligandos aminocarbino o formimidoílo. Precisamente, el hidruro **11** reacciona con CN^tBu a temperatura ambiente para dar una mezcla del complejo formimidoílo [W₂Cp₂{μ-κ¹:η²-CHN^tBu}(μ-PPh₂)(NO)₂] (**21**) y del aminocarbino [W₂Cp₂{μ-CN^tH^tBu}(μ-PPh₂)(NO)₂] (**22**), en proporciones variables dependiendo de la concentración de isocianuro añadido y de la temperatura, pues se trabajó con exceso y defecto de reactivo, y también se varió la temperatura, de 0 °C a temperatura ambiente. Desafortunadamente, los intentos de optimización de esta reacción no fueron completamente exitosos, pues se encontraron proporciones relativas **21/22** en los brutos de reacción entre 4:1 y 1:3, sin determinar cuál era la variable que afectaba a esta reacción. La cromatografía de esta mezcla de complejos en alúmina permite eliminar impurezas, pero no su separación, que debe realizarse mediante cristalización fraccionada.

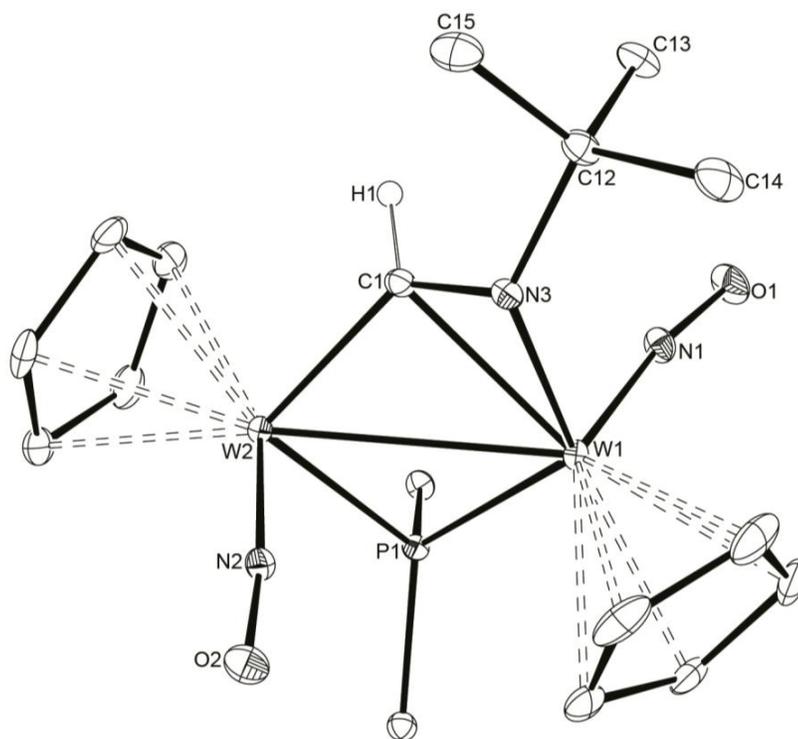


Figura 51. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto **21**. Los grupos fenilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H (excepto H1) han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 17. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **21**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)–W(2)	3.0177 (2)	W(1)–P(1)–W(2)	77.05 (2)
W(1)–P(1)	2.4601 (7)	W(2)–W(1)–N(1)	113.52 (8)
W(1)–N(1)	1.771 (2)	W(1)–W(2)–N(2)	81.12 (7)
W(1)–N(3)	2.142 (2)	W(1)–W(2)–C(1)	51.09 (8)
W(2)–N(2)	1.783 (2)	W(2)–W(1)–N(3)	71.23 (6)
W(2)–C(1)	2.044 (3)	W(1)–N(3)–C(1)	81.4 (2)
W(1)–C(1)	2.353 (3)	W(1)–N(3)–C(12)	131.4 (2)
W(2)–P(1)	2.3840 (7)	N(3)–C(1)–H(1)	118 (2)
C(1)–N(3)	1.347 (4)	N(3)–C(1)–W(2)	130.0 (2)
C(1)–H(1)	0.96 (3)	C(1)–N(3)–C(12)	116.8 (2)
N(3)–C(12)	1.506 (4)	W(2)–C(1)–W(1)	86.4 (1)

La molécula de **21** está formada por dos fragmentos WCp(NO) enlazados por dos ligandos puente, un difenilfosfuro y un *tert*-butilformimidoílo. Los ligandos NO se encuentran en una disposición *trans* mientras que el ligando formimidoílo se encuentra enlazado de modo σ por el carbono a un átomo metálico y π al otro a través del enlace doble C=N, actuando como un dador formal de tres electrones. Esta coordinación del ligando formimidoílo (**B** en figura 52) es muy similar a la encontrada en los ligandos alquenilo y puede considerarse como un modo de coordinación intermedio entre las coordinaciones $\mu\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{N}$ - y $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2$ - (**A** y **C** en figura 52), siendo de tres electrones su aporte formal al centro dimetálico. Debe destacarse que este modo de coordinación no ha sido determinado cristalográficamente con anterioridad. De hecho, la mayoría de las estructuras determinadas con ligandos formimidoílo o iminoacilo puente corresponden a los modos extremos **A** y **C**,^{54a, 54b, 130} y un reducido número de casos con una variante plana del modo $\mu\text{-}\kappa\text{C}:\eta^2$ (**D** en figura 52).¹³¹

¹³⁰ Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Dalton Trans.* **2014**, 43, 7780.

¹³¹ a) Evans, W. J.; Maedows, J. H.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L., *Organometallics* **1983**, 2, 1252. b) Zhang, J.; Yi, W.; Zhan, Z.; Chen, Z.; Zhou, X., *Organometallics* **2011**, 30, 4320.

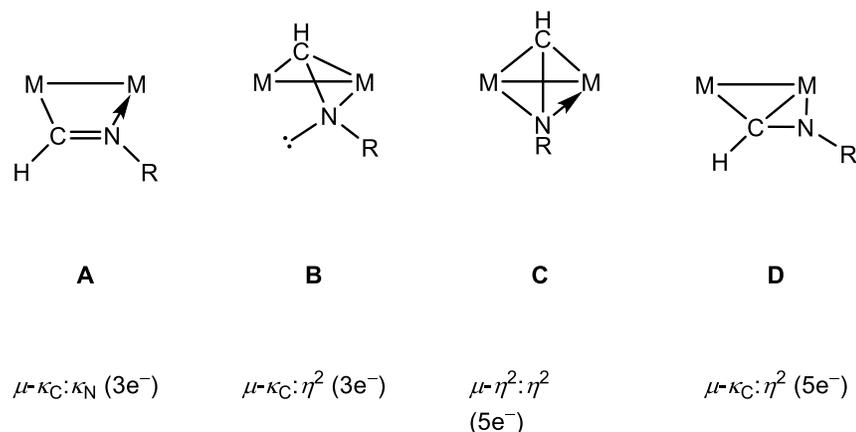


Figura 52. Modos de coordinación del ligando formimidoílo

La distancia intermetálica, de 3.0177 (2) Å, es coherente con la formulación de un enlace sencillo metal-metal y comparable a las distancias intermetálicas de 2.9753 (5) y 3.0403 (5) Å determinadas en las dos moléculas independientes del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa:\eta^2\text{-Ph}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$.¹⁵ La distancia W(2)–C(1) de 2.044 Å (3) Å es más corta que la W(1)–C(1) (2.353 (3) Å) debido a que este átomo de carbono se coordina de modo σ al átomo W2, mientras que su unión a W1 es de tipo π . Esta diferencia también es observable en el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa:\eta^2\text{-C(O)Me}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$, con distancias Mo–C (2.068 (5) y 2.345 (5) Å).¹⁵ La distancia C(1)–N(3) en el ligando formimidoílo, de 1.347 (4) Å, es algo superior a las distancias de enlace doble medidas en complejos de tipo **A**, que se sitúan entre 1.21 y 1.32 Å,^{132, 133} y algo inferior a las encontradas en complejos de tipo **C** (e.g. 1.39 Å en $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-HCN}^t\text{Bu})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$).^{54a} Por último, la distancia W(1)–N(3), de 2.142 (2) Å, es del orden de las medidas en complejos de tipo **C** con enlaces sencillos W–N, por ejemplo, 2.152 (7) Å para el complejo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-HCN}^t\text{Bu})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$.^{54a}

Los datos espectroscópicos en disolución están de acuerdo con la estructura encontrada en estado sólido para **21**. El espectro IR exhibe el patrón típico de los compuestos *trans*-dinitrosílicos dinucleares, con ángulos relativos entre los ligandos NO próximos a 180° (ca. 150° en el cristal).

¹³² Beringhelli, T.; D'Alfonso, G.; Freni, M.; Ciani, G.; Moret, M.; Sironi, A. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 291.

¹³³ Hogarth, G.; Lavender, M. H.; Shukri, K., *Organometallics* **1995**, 14, 2325.

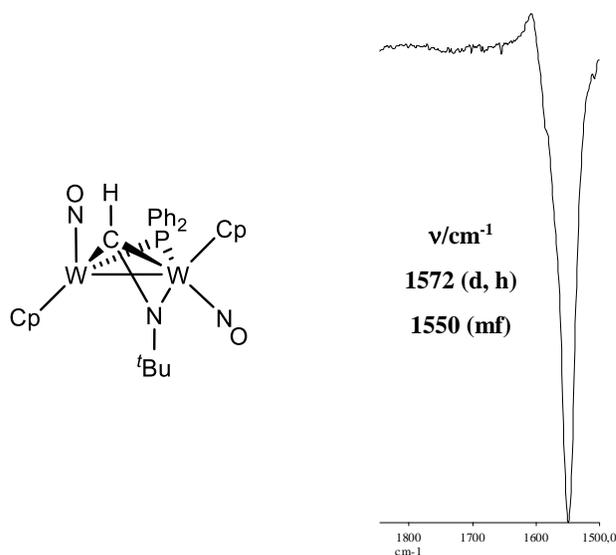


Figura 53. Espectro IR en CH_2Cl_2 y estructura del compuesto **21**

El desplazamiento químico para el átomo de fósforo del ligando fosfuro en **21** (127.8 ppm) es comparable a los desplazamientos encontrados en complejos de 34 electrones $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ [135–125 ppm para X = OMe (**15**), SMe (**16**)]. Los acoplamientos P–W con los átomos metálicos son sustancialmente diferentes ($J_{\text{PW}} = 350, 272$ Hz), lo que pone de relieve la inequivalencia y el distinto índice de coordinación de los mismos. Tal asimetría se corrobora tanto en el espectro ^1H RMN como el $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **21**, donde se aprecian dos señales para los ligandos Cp. El desplazamiento químico del carbono puente del ligando formimidoílo (198.4 ppm) es solo ligeramente inferior al encontrado en el complejo formimidoílo de tipo **A** $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{N}\text{-HCN}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (215.0 ppm), al igual que el desplazamiento del protón correspondiente (10.02 ppm vs. 12.50 ppm).^{54a} De ello se deduce que las espectroscopias ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN no son en sí mismo herramientas determinantes para distinguir los modos de coordinación de **A** y **B** de este tipo de ligandos.

La estructura en estado sólido del compuesto **22** ha sido determinada mediante difracción de rayos X en monocristal y se muestra en la figura 54, mientras que los principales ángulos y distancias se recogen en la tabla 18.

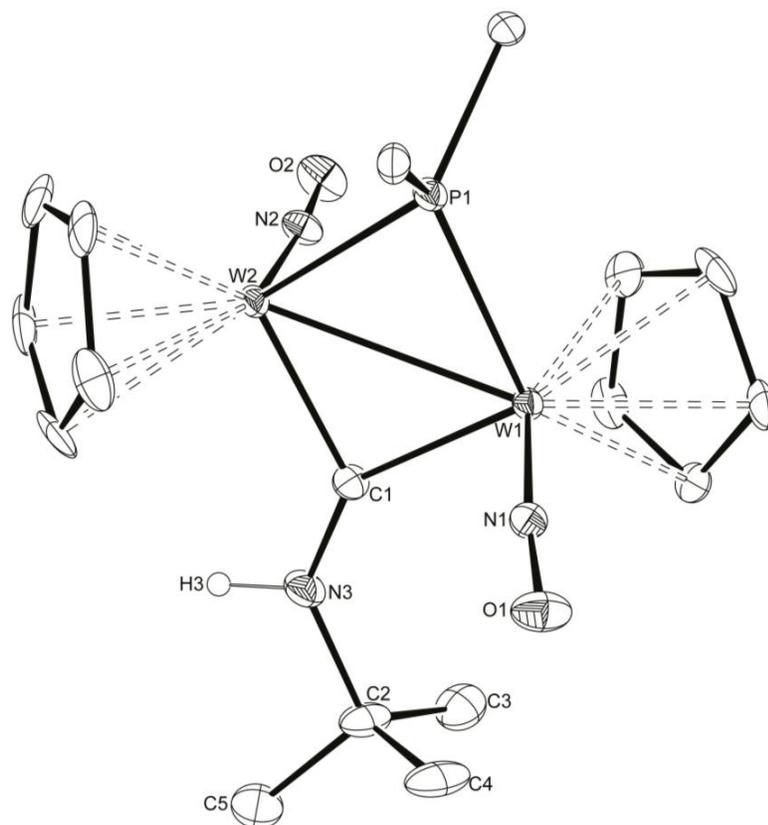


Figura 54. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto **22**. Los grupos fenilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H (excepto H3) han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 18. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **22**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)–W(2)	2.9009 (4)	W(1)–P(1)–W(2)	74.16 (4)
W(1)–P(1)	2.411 (2)	W(2)–W(1)–N(1)	106.6 (2)
W(1)–N(1)	1.796 (5)	W(1)–W(2)–N(2)	92.8 (2)
W(1)–C(1)	2.086 (6)	W(1)–C(1)–W(2)	88.1 (2)
W(2)–N(2)	1.788 (5)	C(1)–N(3)–C(2)	131.1 (6)
W(2)–P(1)	2.401 (1)	W(1)–C(1)–N(3)	141.4 (4)
W(2)–C(1)	2.086 (6)		
C(1)–N(3)	1.311 (8)		
N(3)–C(2)	1.505 (9)		

La estructura del compuesto **22** en estado sólido consiste en dos fragmentos WCp(NO) en disposición transoide unidos por dos ligandos puente: un difenilfosfuro y un aminocarbino. La distancia intermetálica de 2.9009 (4) Å resulta análoga a la de otras especies con enlace sencillo, como el compuesto $[W_2Cp_2(\mu-PPh_2)_2(CO)_2(NO)][BAr'_4]$, con una distancia intermetálica de 2.9663 (3) Å.³⁵ La estructura electrónica de los complejos aminocarbino suele describirse a través de dos formas resonantes de este ligando, la forma carbino y la forma iminio (figura 55), lo que significa que las distancias de los enlaces W–C y C–N se sitúan en posiciones intermedias entre enlace sencillo y 1.5 para W–C, y entre enlace sencillo y doble para C–N.^{54a} En nuestro caso las distancias W(1)–C(1) y W(2)–C(1) de 2.086 (6) Å son más bien de enlace sencillo, pues las encontradas en compuestos $[Mo_2Cp_2(\mu-CX)(\mu-PCy_2)(\mu-CO)]$ (X = H, Ph)^{12e, 134} para los enlaces Mo–C(carbonilo) se sitúan entre 2.09 y 2.11 Å, mientras que las del Mo–C(carbino) se sitúan entre 1.97 y 1.99 Å, como se espera para los respectivos órdenes de enlace (1 vs 1.5). Análogamente, la distancia C(1)–N(3) de 1.311 (8) Å es consistente con un enlace esencialmente doble C–N, pues, como anteriormente hemos mencionado, el intervalo para este tipo de uniones se sitúa entre 1.21 y 1.32 Å.^{132, 133} Con estos datos, consideramos que la forma iminio es la predominante en el caso del compuesto **22**.

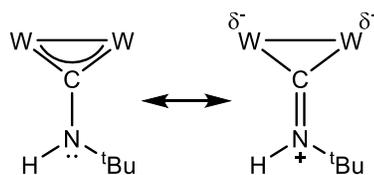


Figura 55. Formas canónicas del compuesto **22**

Los datos espectroscópicos del compuesto **22** en disolución están de acuerdo con la estructura encontrada en estado sólido. Su espectro IR en CH₂Cl₂ muestra dos bandas de tensión N–O a 1558 (d, h) y 1541 (mf) cm⁻¹ características de un compuesto *trans*-dinitrosílico. Su espectro ³¹P{¹H} RMN exhibe una señal a 113.6 ppm, desplazamiento esperable para un sistema dinuclear de wolframio con ligandos nitrosilo y enlace sencillo metal–metal, como se ha visto a lo largo de esta Memoria. Esta señal muestra un acoplamiento P–W de 362 Hz con ambos núcleos metálicos, lo que debe considerarse una degeneración accidental. El valor de este acoplamiento resulta similar al medido en el compuesto **VI**, lo que de nuevo guarda buena concordancia con la electronegatividad del átomo puente, en este

¹³⁴ Álvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Menéndez, S.; Ruiz, M. A., *Organometallics* **2010**, 29, 710.

caso carbono ($\chi_C = 2.55$), próxima a la del yodo ($\chi_I = 2.66$). El espectro ^1H RMN de **22** muestra dos señales a 5.26 y 5.19 ppm correspondientes a los ligandos ciclopentadienilo, lo cual implica que la molécula no es simétrica, revelando así la ausencia de giro libre según el enlace C–N, por su carácter esencialmente de doble enlace, mientras que la resonancia del grupo N–H se observa a 9.99 ppm, un desplazamiento químico similar al encontrado en el compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-CNH}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$.^{54a} Por último, el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **22** muestra una señal fuertemente desapantallada a 336.0 ppm que se asigna al carbono del aminocarbino puente, un desplazamiento prácticamente idéntico al medido para el compuesto anterior (333.6 ppm).^{54a}

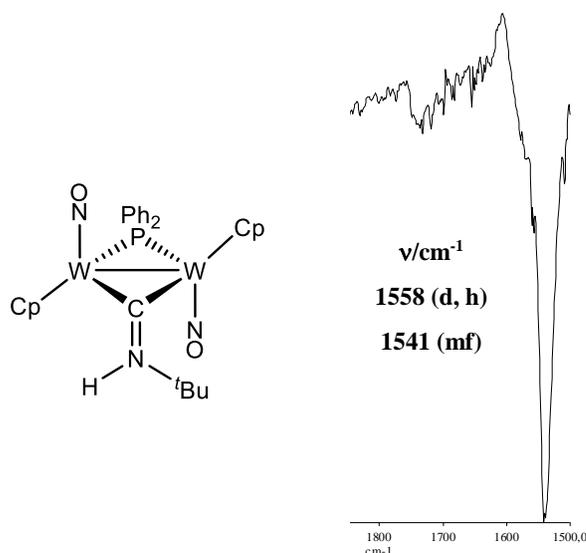
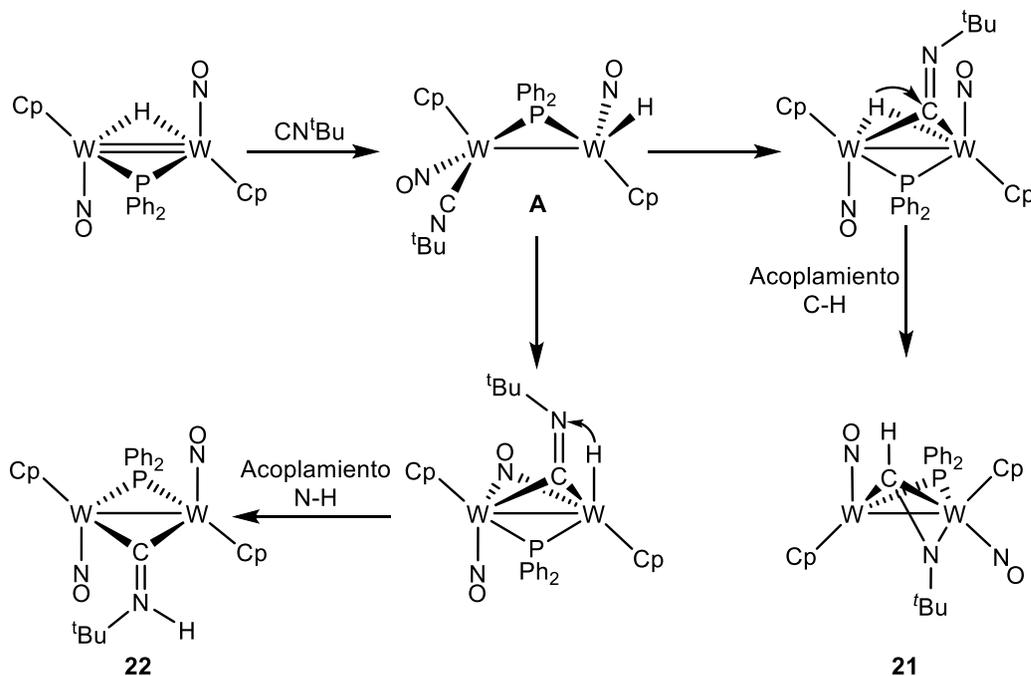


Figura 56. Espectro IR en CH_2Cl_2 y estructura del compuesto **22**

Por lo que se refiere al mecanismo de formación de los complejos **21** y **22**, cabe mencionar que estos isómeros no se interconvierten al aumentar la temperatura, ni al irradiar con luz visible–UV, hecho que indica que deben generarse a través de caminos de reacción diferentes. La formación tanto de **21** como de **22** se iniciaría en ambos casos con la adición del isocianuro al hidruro **11** para generar un intermedio **A** análogo a **18** (esquema 78). A partir de este intermedio operarían dos caminos de reacción diferentes que explicarían la formación de los compuestos **21** y **22**. Para la formación del compuesto **21**, en el intermedio **A** habría una reorganización de los ligandos hidruro e isocianuro que pasarían de posición terminal a puente, lo cual acercaría el carbono del isocianuro al hidruro lo suficiente como para permitir el acoplamiento que genera el compuesto **21**. Sin embargo, la formación del carbino podría imaginarse asumiendo una reorganización diferente en el citado intermedio **A**, que dejaría al

ligando isocianuro en posición puente y el hidruro en posición terminal, lo que es una disposición geométrica apropiada para la etapa de acoplamiento N–H que lleva al carbino **22**.



Esquema 78. Mecanismos propuestos para la formación de los complejos **21** y **22**

2.4.4.2. Reacción con (*p*-tolil)aldehído

Los aldehídos son moléculas capaces de experimentar reacciones de adición e inserción en enlaces metal-hidruro, para dar alcoxiderivados, como ya se mencionó en la Introducción. Si bien el hidruro **11** no reacciona con (*p*-tolil)aldehído a temperatura ambiente, incluso usando exceso de reactivo, llevando a cabo la reacción a reflujo de tolueno se obtiene selectivamente el alcóxido complejo $[W_2Cp_2\{\mu-OCH_2(p-tol)\}(\mu-PPh_2)(NO)_2]$ (**23**). Los datos espectroscópicos del compuesto **23** sugieren una estructura derivada del hidruro **11**, tras la sustitución del ligando hidruro por el correspondiente ligando alcóxido puente (figura 57).

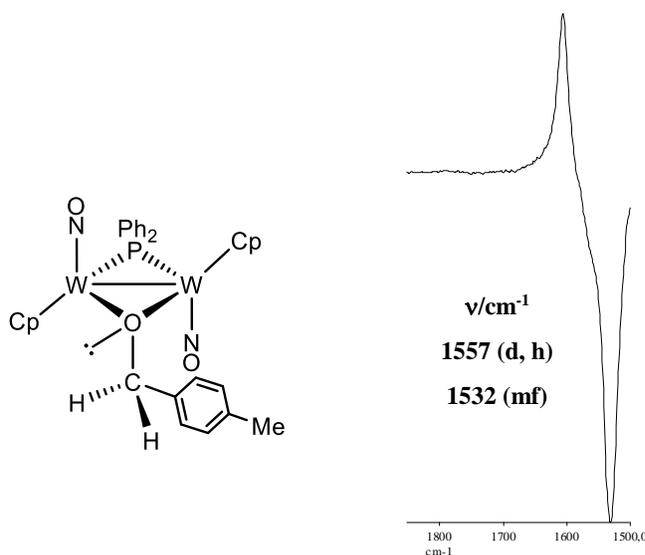
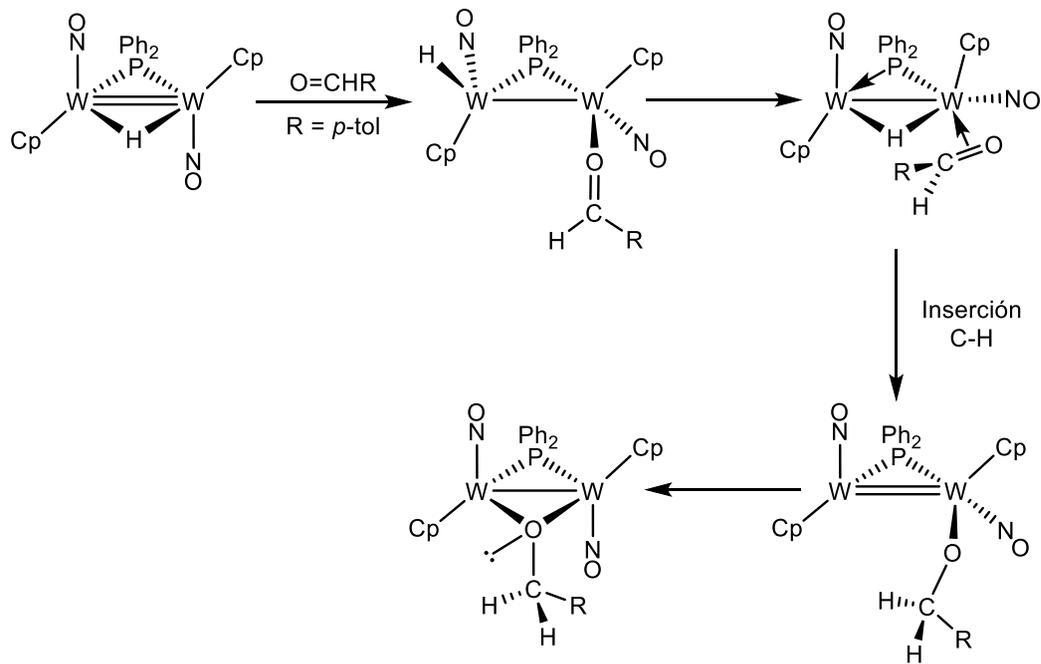


Figura 57. Estructura propuesta y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **23**

El espectro IR de **23** en CH_2Cl_2 muestra nuevamente el patrón típico de un complejo *trans*-dinitrosílico, con dos bandas de tensión N–O a 1557 (d, h) y 1532 (mf) cm^{-1} . Su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe un singulete a 135.9 ppm, desplazamiento análogo al encontrado en el complejo metóxido **15**. Esta resonancia exhibe una única pareja de satélites ($J_{\text{PW}} = 399$ Hz), lo que sugiere una aparente equivalencia de los átomos de W, siendo el valor de dicho acoplamiento también comparable al del compuesto **15**. Como era de esperar, el espectro ^1H RMN de **23** presenta dos resonancias para los ligandos Cp, lo que demuestra que la molécula es asimétrica. Además, los dos hidrógenos del grupo alcoxo son diastereotópicos, lo que se refleja en el espectro por la aparición de sendos dobletes a 5.28 y 4.86 ppm. Los desplazamientos de estos protones son análogos a los del complejo carbonílico $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-OCH}_2(p\text{-tol})\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$.^{12b}

La formación de **23** presumiblemente responde al mecanismo típico para este tipo de reacciones de complejos hidruro con aldehídos, como ya se mencionó en la Introducción, que se inicia con la adición del ligando aldehído, que se coordina por el átomo de oxígeno, pasando entonces el ligando hidruro a posición terminal como en el compuesto de carbonilación **18** (esquema 79). Esto podría ir seguido de una reorganización que situara el hidruro en posición puente y el aldehído coordinado en modo η^2 , lo que facilitaría la aproximación espacial de los átomos H y C necesaria para la formación del ligando alcóxido, que finalmente se situaría en disposición puente. Debe señalarse que recientemente hemos caracterizado un

complejo estructuralmente relacionado con un aldehído η^2 .¹³⁵ Además, tanto la formación como el mecanismo de formación alcóxidos mediante reacción de hidruros insaturados con aldehídos son bastante conocidos, pues ya había sido descrito este tipo de reacciones por nuestro grupo de investigación en 1996.¹³⁶



Esquema 79. Mecanismo propuesto para la formación del complejo 23

2.4.4.4. Reacciones con diazoalcanos

Los diazoalcanos son reactivos orgánicos ampliamente usados en la química organometálica. Estas moléculas poseen pares de electrones libres y enlaces múltiples, pudiendo actuar como electrófilos o nucleófilos dependiendo de las condiciones, como se puede intuir considerando las cuatro formas resonantes con las que se puede representar su estructura electrónica (figura 58). Cuando se unen a centros metálicos puede adoptar diversos modos de coordinación,¹³⁷ además de ser importantes agentes de ciclopropanación y de generación de complejos carbeno

¹³⁵ Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Dalton Trans.* **2014**, 43, 7780.

¹³⁶ García-Alonso, F. J.; García-Sanz, M.; Liu, X. Y.; Oliveira, A.; Ruiz, M. A.; Riera, V.; Bois, C., *J. Organomet. Chem.* **1996**, 511, 93.

¹³⁷ a) Dartiguenave, M.; Menu, J. M.; Dyedier, E.; Dartiguenave, Y.; Siebald, H., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 623. b) Mizobe, Y.; Ishii, Y.; Hidai, M., *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 139, 281.

en los casos de liberación de nitrógeno.^{138, 139} A continuación se discute el resultado de las reacciones del hidruro **11** con dos diazoalcanos, que resulta ser críticamente dependiente de la identidad del reactivo empleado.

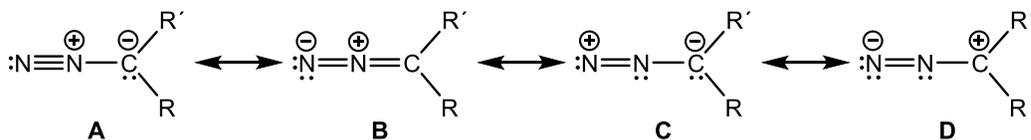


Figura 58. Formas resonantes de una molécula de diazoalcano

El complejo hidruro **11** reacciona a temperatura ambiente con $\text{N}_2\text{CHSiMe}_3$, generándose en 5 minutos el complejo hidrazonuro $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-NHNCHSiMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**24**). Este complejo no se puede purificar mediante cromatografía en alúmina IV, puesto que al intentar tal operación experimentalmente hidrólisis del grupo SiMe_3 además de una migración de un protón, para formar el complejo diazenuro $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-N}_2\text{CH}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**25**). En contraste con este comportamiento, la reacción del complejo **11** en tolueno con N_2CH_2 conduce selectivamente al complejo metilo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-CH}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**26**), tras la correspondiente desnitrogenación.

La estructura del compuesto **24** en estado sólido consiste en dos fragmentos $\text{WCp}(\text{NO})$ en conformación transoide unidos por dos ligandos puente: un difenilfosfuro y el grupo hidrazonuro $[\text{HNNCHSiMe}_3]^-$ en modo monodentado. Este tipo de coordinación del grupo hidrazonuro es bastante conocido y existen varios ejemplos en la bibliografía donde se coordina puente solamente a través del grupo NH , aunque también puede coordinarse como puente bidentado a través de los dos átomos de nitrógeno.¹⁴⁰ Los ángulos $\text{W}(1)\text{-N}(3)\text{-N}(4)$ (130.0°), $\text{W}(1)\text{-N}(3)\text{-W}(2)$ (85.3°) y $\text{N}(4)\text{-N}(3)\text{-H}(3b)$ (110°) son indicativos de una hibridación sp^3 algo distorsionada del átomo $\text{N}(3)$, y el ángulo $\text{N}(3)\text{-N}(4)\text{-C}(1)$ (117.4°) es consistente con una hibridación sp^2 para el átomo $\text{N}(4)$. Las distancias W-N del compuesto **24** [ca. 2.097 \AA $\{\text{W}(1)\text{-N}(3)\}$, 2.127 \AA $\{\text{W}(2)\text{-N}(3)\}$] son comparables a las encontradas en el puente dimetilamido del complejo $[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-NMe}_2)(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{PMe}_3)_2]$.¹⁴¹ La distancia N-N de 1.47 \AA y la distancia N-C de 1.33 \AA , confirman la formulación $\text{N}(sp^3)\text{-N}(sp^2)=\text{C}$ en la cadena

¹³⁸ a) Doyle, M. P., *Chem. Rev.* **1986**, 86, 919. b) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H., *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18.

¹³⁹ Herrmann, W. A., *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, 20, 159.

¹⁴⁰ Dilworth, J. R., *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 330, 53.

¹⁴¹ Ahmed, K. J.; Chisholm, M. H.; Folting, K.; Huffman, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 989.

del ligando, comparable a la encontrada en el complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-NHNCPh}_2)(\text{CO})_{10}]$, con distancias N–N y N–C muy parecidas.¹⁴² Finalmente, la distancia intermetálica de 2.8608 (4) Å es coherente con la presencia de un enlace sencillo metal-metal y es del mismo orden que la encontrada en el complejo **22**.

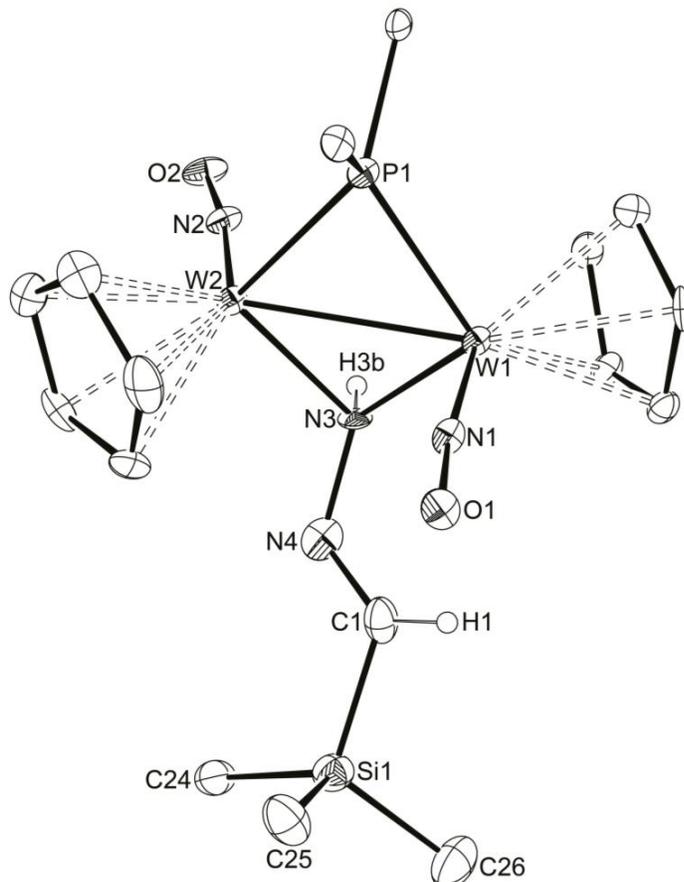


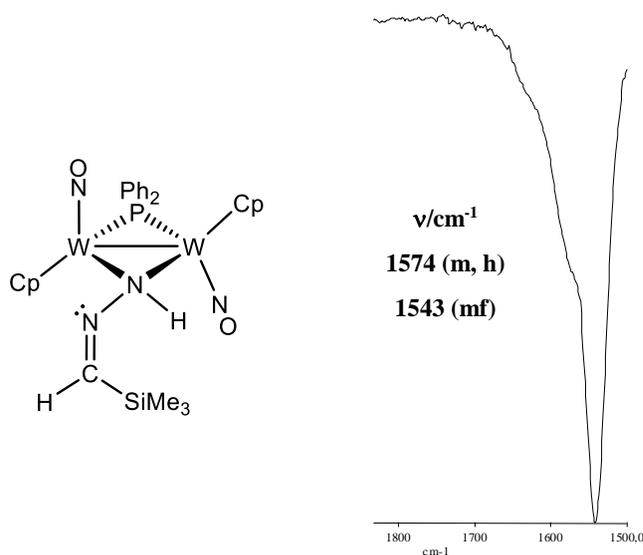
Figura 59. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto **24**. Los átomos de H (salvo H1 y H3b) y los grupos fenilo (excepto sus átomos C1) han sido omitidos para mayor claridad

¹⁴² Churchill, M. R.; Wasserman, H. J., *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2905.

Tabla 19. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **24**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)–W(2)	2.8608 (4)	W(1)–P(1)–W(2)	73.41 (6)
W(1)–P(1)	2.388 (2)	W(2)–W(1)–N(1)	91.8 (2)
W(1)–N(1)	1.773 (7)	W(1)–W(2)–N(2)	108.0 (2)
W(1)–N(3)	2.097 (7)	W(1)–N(3)–W(2)	85.3 (2)
W(2)–N(2)	1.772 (7)	N(3)–N(4)–C(1)	117.4 (8)
W(2)–P(1)	2.399 (2)	W(1)–N(3)–N(4)	130.0 (5)
W(2)–N(3)	2.127 (6)	N(4)–N(3)–H(3b)	110 (7)
N(3)–N(4)	1.47 (1)		
N(4)–C(1)	1.33 (1)		

El espectro IR en diclorometano de **24** presenta dos bandas de tensión N–O a 1574 (m, h) y 1543 (mf) cm^{-1} características de un compuesto *trans*-dinitrosílico, consistente con la estructura encontrada en el cristal, donde los ligandos nitrosilo definen un ángulo de unos 164° .

**Figura 60.** Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **24**

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **24** exhibe un singulete a 125.6 ppm, en la zona esperada para un sistema dinuclear de wolframio con un enlace sencillo metal–metal, con una pareja de satélites de ^{183}W que sugiere equivalencia química

de los átomos metálicos, y magnitud (385 Hz) coherente con la elevada electronegatividad del átomo puente. También el espectro ^1H RMN muestra una señal para los ligandos Cp a 5.39 ppm a pesar de su estricta inequivalencia química, lo que debe considerarse una degeneración accidental. Además, aparece una señal ancha a 8.23 ppm que se asigna al grupo NH y otra a 8.11 ppm cuya menor anchura de línea permite asignarla al grupo CH, un desplazamiento normal para este entorno, pues el encontrado en el compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)\{\kappa\text{-N}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}(\text{CO})_2]$ es de 8.04 ppm.⁵⁶

Este tipo de reacciones de formación de ligandos hidrazonuro mediante la reacción de hidruros polinucleares insaturados con diazocompuestos es conocida en la química organometálica. De hecho, se han encontrado varias reacciones de los hidruros insaturados $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ y $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8]$ con diferentes diazocompuestos que dan lugar a los complejos hidrazonuro correspondientes.¹⁴³

La estructura del compuesto **25** en estado sólido consiste en dos fragmentos WCp(NO) en disposición *trans* unidos por dos ligandos puente: un difenilfosfuro y un metildiazenuro. Los ángulos W(1)–N(3)–N(4) (129.9°) y N(3)–N(4)–C(23) (116.0°) son consistentes con una hibridación sp^2 tanto de N(3) como de N(4). Las distancias W–N son muy parecidas a las del compuesto **24**, y por tanto consistentes con la formulación de enlaces sencillos W–N. En cambio, la distancia N(3)–N(4) de 1.246 Å es consistente con un enlace doble N=N, y resulta similar a la encontrada en el compuesto $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-N}_2(p\text{-tol})\}(\text{CO})_{10}]$, con un enlace doble N=N de 1.238 (18) Å.¹⁴⁴ Por otro lado, la distancia N(4)–C(23) de 1.469 Å es coherente con un enlace sencillo N–C(sp^3), y resulta comparable al valor de 1.41 (5) Å medido en el complejo $[\text{Co}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-}\kappa^1\text{-NNCH}_2\text{SiMe}_3)]$.¹⁴⁵ Por último, la distancia interatómica de 2.8729 (2) Å es comparable a la encontrada en el compuesto **24**, y compatible con la formulación de un enlace sencillo metal-metal para este complejo de 34 electrones.

¹⁴³ a) Burgess, K.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 263. b) Carlucci, L.; Ciani, G.; Gudenberg, D. W. V.; D'Alfonso, G., *J. Organomet. Chem.* **1997**, 534, 233.

¹⁴⁴ Churchill, M. R.; Wasserman, H. J., *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1580.

¹⁴⁵ Casey, C. P.; Widenhoefer, R. A.; Hayashi, R. K., *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2258.

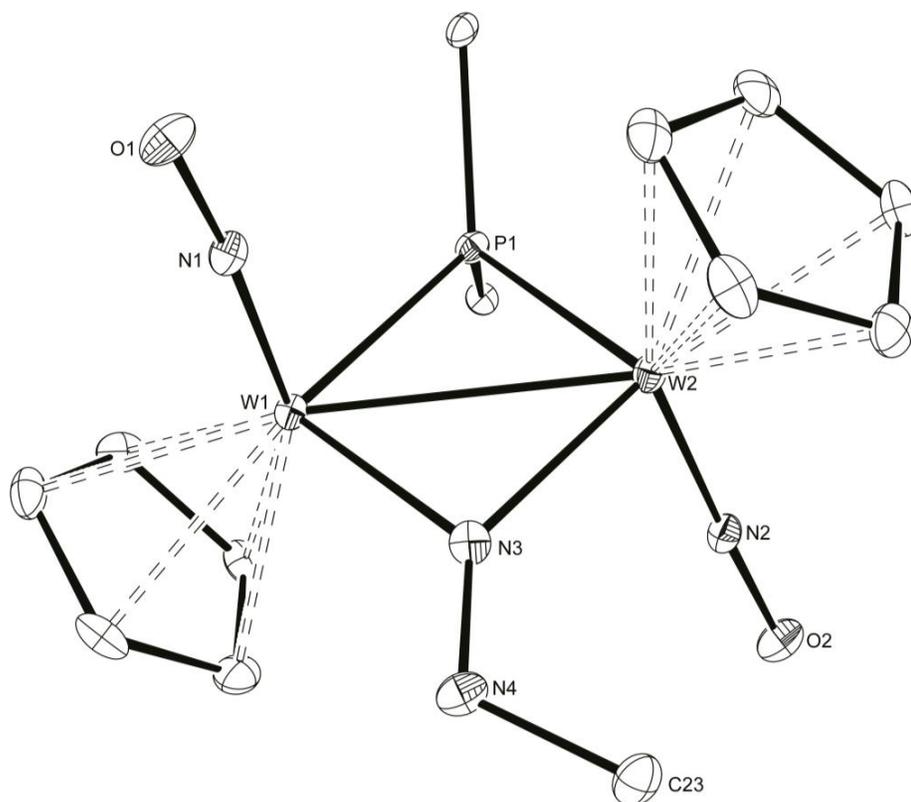


Figura 61. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto **25**. Los átomos de H y los grupos fenilo (excepto sus átomos C1) han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 20. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **25**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)–W(2)	2.8729 (2)	W(1)–P(1)–W(2)	73.32 (2)
W(1)–P(1)	2.4031 (8)	W(2)–W(1)–N(1)	94.57 (9)
W(1)–N(1)	1.782 (3)	W(1)–W(2)–N(2)	103.53 (9)
W(1)–N(3)	2.041 (3)	W(1)–N(3)–W(2)	88.8 (1)
W(2)–N(2)	1.788 (3)	N(3)–N(4)–C(23)	116.0 (3)
W(2)–P(1)	2.4089 (8)	W(1)–N(3)–N(4)	129.9 (2)
W(2)–N(3)	2.065 (3)		
N(3)–N(4)	1.246 (4)		
N(4)–C(23)	1.469 (1)		

El espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **25** es consistente con la estructura en estado sólido puesto que presenta dos bandas de tensión N–O a 1582 (d, h) y 1554 (mf) con intensidades relativas características de una disposición transoide dinitrosílica. Su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe un singulete a 126.7 ppm, desplazamiento coherente con un enlace sencillo metal-metal y comparable al del compuesto **24**, como lo es su acoplamiento P–W de 381 Hz con ambos átomos metálicos, lo que implica una equivalencia química aparente de los mismos, que de nuevo debe considerarse una degeneración accidental. Sin embargo, el espectro ^1H RMN muestra dos señales para los ligandos Cp, de acuerdo con la esperable inequivalencia química de ambos centros metálicos. Este espectro presenta, además, una señal correspondiente a tres protones a 4.29 ppm, que se asigna al grupo metilo del ligando metildiazenuro.

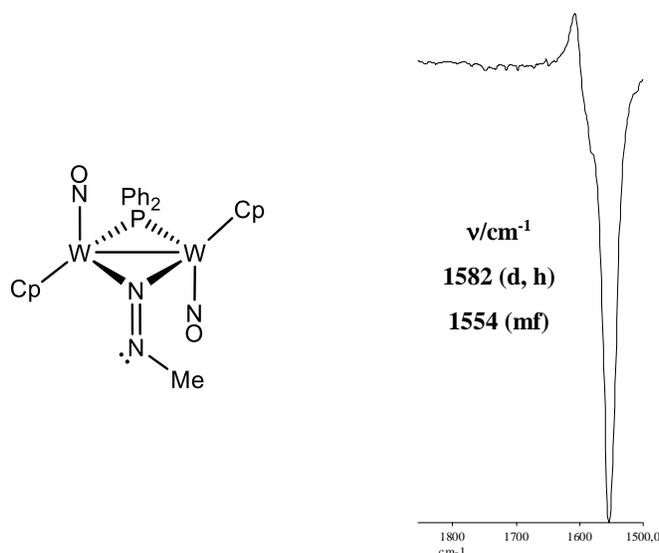
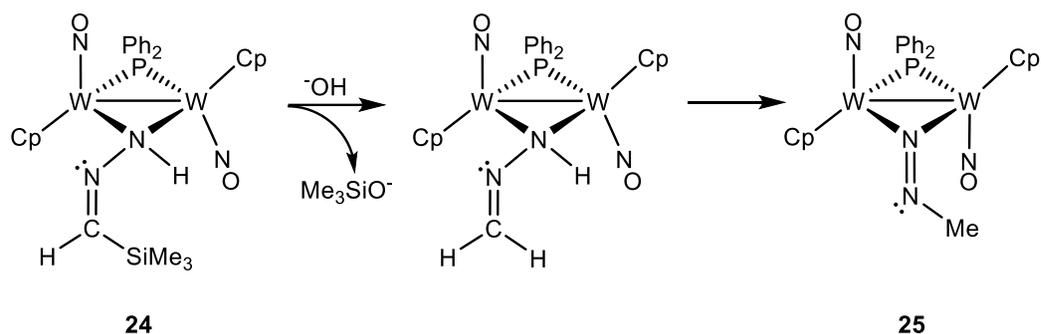


Figura 62. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **25**

El mecanismo que se propone para la formación del compuesto **25** supone la reacción de **24** con los grupos hidróxido de la alúmina que constituye la fase estacionaria de la columna cromatográfica, cuyo ataque sobre el grupo SiMe_3 provocaría su hidrólisis, formándose el compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-NHNCH}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$, el cual experimentaría una migración del protón desde el nitrógeno hasta el carbono contiguo, generando así el grupo metilo finalmente presente en el compuesto **25**. La anterior propuesta mecanística queda confirmada por la formación alternativa del complejo **25** mediante reacción de una disolución en CH_2Cl_2 del complejo **24** con KOH a temperatura ambiente.



Esquema 80. Mecanismo propuesto para la formación del complejo **25**

De esta reacción cabe destacar que la hidrólisis de los grupos SiMe₃ con KOH es un proceso común en la química orgánica como método de desprotección de diferentes grupos. Además, en la bibliografía existen algunos ejemplos de formación del ligando metildiazenuro por reacción de complejos hidruro con diazometano, como es el caso de la reacción de los complejos [MCpH(CO)₃] (M = Mo, W) con N₂CH₂.¹⁴⁶

El espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **26** muestra un patrón característico de compuestos *trans*-dinitrosílicos como la casi totalidad de los compuestos mencionados en esta Memoria.

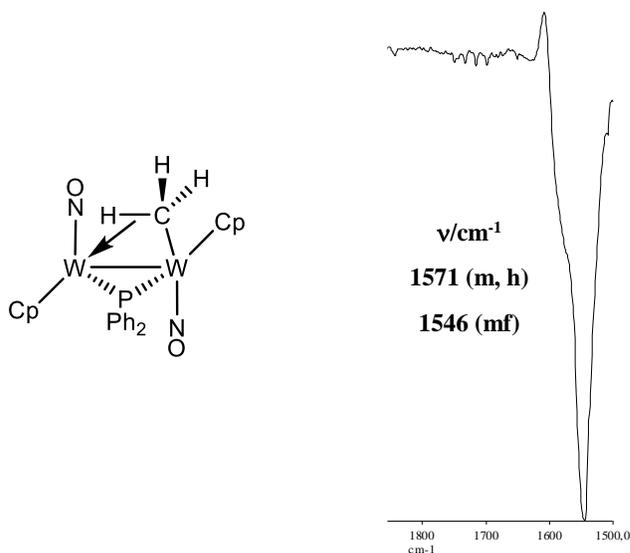


Figura 63. Estructura propuesta y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **26**

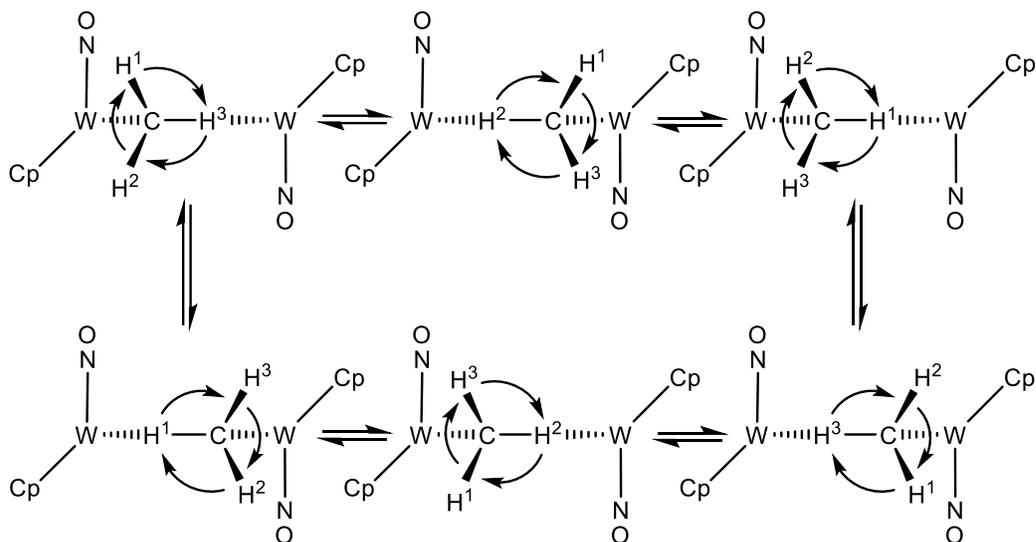
El desplazamiento químico para el átomo de fósforo del ligando fosforo puente del compuesto **26**, de 130.7 ppm, sugiere la presencia de un enlace sencillo

¹⁴⁶ Herrmann, W. A.; Biersack, H., *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 896.

intermetálico, y por tanto un aporte formal de $3e^-$ por parte del ligando metilo puente de la molécula, lo que sólo puede justificarse mediante una coordinación agóstica de tipo $\mu-\kappa:\eta^2$. El desplazamiento observado, de hecho, resulta comparable a los valores observados para los compuestos de $34e^-$ **23** (135.9 ppm) y **24** (125.6 ppm), a la vez que dista mucho del encontrado para el hidruro **11**, que posee formalmente un enlace doble $W=W$. El subespectro de ^{31}P en un principio no está de acuerdo con la estructura propuesta, ya que muestra una única pareja de satélites de ^{183}W ($J_{PW} = 364$ Hz) lo cual indica que, aparentemente, los dos átomos de wolframio poseerían entornos equivalentes.

El espectro 1H RMN de **26** a temperatura ambiente tampoco es completamente consistente con la sugerida interacción agóstica del ligando metilo, ya que presenta una sola señal para los dos grupos ciclopentadienilo a 5.35 ppm y un singlete para los tres protones del metilo a -2.09 ppm ($J_{HW} = 8$ Hz, $J_{HC} = 113$ Hz). Sin embargo el reducido valor del acoplamiento C–H, muy por debajo del esperado para enlaces $H-C(sp^3)$ convencionales (125–130 Hz), sugiere que se trata de un valor promediado. Es por ello que proponemos un equilibrio dinámico muy rápido para el compuesto **26** en disolución, por el cual se igualarían los entornos químicos de los tres hidrógenos del metilo así como los de ambos ligandos ciclopentadienilo. Este proceso fluxional consistiría en el giro rápido del grupo metilo en posición puente, lo que a su vez implica la equivalencia de los ligandos ciclopentadienilo al generar un falso eje de simetría (esquema 81), como ha sido observado y propuesto para los complejos dicarbonílicos análogos $[M_2Cp_2(\mu-\kappa:\eta^2-CH_3)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ ($M = Mo, W$).^{47, 147}

¹⁴⁷ Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F., *Organometallics* **2015**, *34*, 870.



Esquema 81. Proceso fluxional propuesto para el compuesto **26** en disolución

Con objeto de verificar esta hipótesis, se registraron espectros ^1H RMN del compuesto a bajas temperaturas, con el fin de ralentizar suficientemente el proceso. Desafortunadamente, no se lograron apreciar cambios significativos en estos espectros entre 290 y 173 K, por lo que no se han podido obtener evidencias directas que respalden la hipótesis.

El desplazamiento químico promediado de los tres hidrógenos del ligando metilo se encuentra dentro del intervalo de los encontrados en la literatura con el mismo modo de coordinación propuesto, que va desde 0.3 a -3.7 ppm.¹⁴⁸ En muchos de estos ejemplos se obtiene una única señal para los tres hidrógenos del metilo en el espectro ^1H RMN, incluso a bajas temperaturas. La explicación dada por distintos autores tiene que ver con el intercambio rápido entre el hidrógeno implicado en la interacción agóstica y los otros dos terminales. Los primeros en proponer esta explicación y demostrar que la interacción agóstica existía fueron Calvert y Shapley, analizando los datos espectroscópicos en el complejo parcialmente deuterado $[\text{Os}_3(\mu\text{-D})(\mu\text{-CH}_x\text{D}_y)(\text{CO})_{10}]$.^{148a, 149}

¹⁴⁸ a) Calvert, R. B.; Shapley, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5225. b) Carlucci, L.; Proserpio, D. M.; D'Alfonso, G., *Organometallics* **1999**, *18*, 2091. c) Dawkins, G. M.; Green, M.; Orpen, A. G.; Stone, F. G. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, *41*. d) Rowsell, B. D.; McDonald, R.; Cowie, M., *Organometallics* **2004**, *23*, 3873. e) Trepanier, S. J.; McDonald, R. Cowie, M., *Organometallics* **2003**, *22*, 2638. f) Gao, Y.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J., *Organometallics* **2001**, *20*, 1882. g) Davies, D. L.; Gracey, B. P.; Guerschais, V.; Knox, S. A. R.; Orpen, A. C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 841. h) Casey, C. P.; Fagan, P. J.; Miles, W. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1134.

¹⁴⁹ Calvert, R. B.; Shapley, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7726.

El espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN a temperatura ambiente de **26**, donde no se ha frenado el proceso dinámico en disolución de este complejo, presenta una señal para los dos ligandos Cp a 95.8 ppm. En la zona de los fenilos exhiben 4 señales, lo que corrobora la existencia de un eje de simetría aparente que iguala los entornos químicos de los grupos fenilo. Por otro lado, el desplazamiento químico para el átomo de C puente, de 5.8 ppm, debe considerarse un valor normal para este tipo de ligando en coordinación puente.^{148,148} Como se ha indicado con anterioridad, el valor promediado del acoplamiento C–H del ligando metilo es de 113 Hz. Tomando el valor de 125 Hz del metano como referencia para un acoplamiento H–C(sp^3) “normal”, entonces teniendo en cuenta que $J_{\text{obs}} = 1/3 J_{\text{agóstica}} + 2/3 J_{\text{CH}}$, podemos estimar el acoplamiento del enlace implicado en la interacción agóstica ($J_{\text{agóstica}} = 89$ Hz). Este valor se encuentra en la parte media del intervalo habitual para estas interacciones (75–100 Hz),¹⁵⁰ lo que permite catalogar como media la fortaleza de tal interacción en el compuesto **26**. Por comparación, la interacción agóstica en el complejo bencilo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa:\eta^2\text{-CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ fue estimada como débil (42 ± 1 kJ·mol⁻¹) y el correspondiente acoplamiento C–H es superior (100 Hz).⁴⁷

Cabe decir que la reacción de hidruros polinucleares insaturados con diazometano para formar los complejos metilo correspondientes también está bien documentada en la química organometálica, siendo un caso paradigmático la reacción del hidruro insaturado $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con diazometano.^{148a}

2.4.5. Reactividad frente a Complejos Metálicos

Para completar el estudio de la reactividad del complejo hidruro **11** se decidió analizar su capacidad para formar agregados polinucleares (clústeres) a través de sus reacciones con distintos complejos metálicos, lo que a su vez permitiría comprobar si se puede producir alguna activación de los ligandos NO en tales sustratos. En esta sección trataremos las reacciones del hidruro **11**, por un lado, con compuestos organometálicos precursores de fragmentos de 16 electrones del tipo $[\text{M}(\text{CO})_n]$ ($n = 5, 4$; $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Fe}$) y $[\text{MnCp}'(\text{CO})_2]$ y, por otro, con compuestos precursores de fragmentos de 17 electrones, como son los complejos $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) y $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Re}$ y Mn).

¹⁵⁰ Brookhart, M.; Green, M. L. H., *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.

2.4.5.1. Reacciones con precursores de fragmentos de 16 electrones

2.4.5.1.1. Adición del fragmento “[Fe(CO)₄]”

El hidruro **11** reacciona en condiciones suaves (agitación a temperatura ambiente en tolueno) con [Fe₂(CO)₉], derivado carbonílico precursor del fragmento de 16 electrones “[Fe(CO)₄]”, para formar el compuesto [FeW₂Cp₂(μ-H)(μ-PPh₂)(CO)₄(NO)₂] (**27**), producto de la simple adición de un fragmento “[Fe(CO)₄]” al hidruro **11**.

La estructura del compuesto **27** pudo ser determinada mediante un estudio de difracción de rayos X (figura 64 y tabla 21).

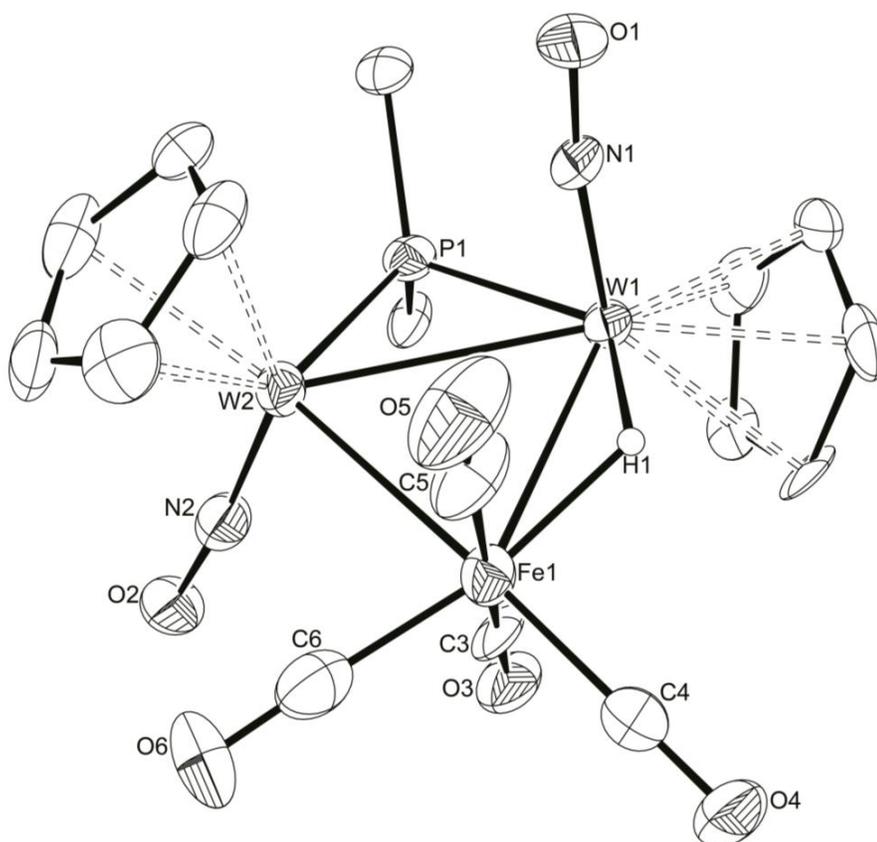


Figura 64. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto **27**. Los átomos de H (excepto H1) y los grupos fenilo (excepto sus átomos C1) han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 21. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **27**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)–W(2)	3.043 (1)	W(1)–P(1)–W(2)	78.8 (2)
W(1)–Fe(1)	2.915 (3)	W(2)–W(1)–N(1)	85.6 (5)
W(2)–Fe(1)	2.778 (3)	W(1)–W(2)–N(2)	114.4 (6)
W(1)–P(1)	2.405 (5)	W(1)–Fe(1)–W(2)	64.58 (8)
W(2)–P(1)	2.391 (5)	Fe(1)–C(3)–O(3)	172 (2)
W(1)–N(1)	1.81 (2)	Fe(1)–C(4)–O(4)	179 (3)
W(2)–N(2)	1.76 (2)	Fe(1)–C(5)–O(5)	176 (3)
W(1)–H(1)	1.79 (2)	Fe(1)–C(6)–O(6)	176 (3)
Fe(1)–H(1)	1.70 (2)		

La molécula del compuesto **27** está constituida por un esqueleto metálico W_2Fe triangular asimétrico, con un ligando PPh_2 puente en la arista $W-W$ y un hidruro puente sobre la arista $W-Fe$ más larga. El átomo de hierro completa su esfera de coordinación pseudooctaédrica con cuatro ligandos carbonilo, mientras los átomos de wolframio poseen sendos ligandos ciclopentadienilo y nitrosilo en disposición transoide respecto al plano metálico. Se trata de un complejo de 48 electrones, y por tanto saturado, con enlaces sencillos entre los metales. En consonancia con ello, las distancias $W-Fe$ [2.915 (3) Å y 2.778 (3) Å] y $W-W$ 3.044 (1) Å se encuentran en el intervalo habitual para enlaces sencillos entre dichos átomos.⁵⁸ Los ángulos $W(1)-W(2)-N(2)$ y $W(2)-W(1)-N(1)$ de 114.6° y 85.5° respectivamente, están algo distorsionados respecto a una disposición transoide ideal, lo que es un efecto geométrico habitual cuando los grupos puente en la unidad $W_2(\mu-PR_2)(\mu-X)$ no se encuentran en el mismo plano. Finalmente uno de los ligandos CO (C(3)–O(3)) se encuentra dirigido hacia el plano intermetálico, en lo que parece una muy incipiente interacción puente ($\mu \rightarrow \mu_3$) (Fe(1)–C(3)–O(3) = 172°), aunque la distancia a los átomos de wolframio aún es muy larga (ca. 3.0 Å). Esta ligera distorsión carecería de importancia si no fuera porque pudiera tener relación con las anomalías del espectro IR en disolución, como se discute a continuación.

El espectro IR del compuesto **27** en hexano exhibe 4 bandas de tensión C–O a 2056 (f), 2001 (f), 1986 (f) y 1968 (m) correspondientes al fragmento $Fe(CO)_4$, y además muestran 2 bandas de tensión N–O a 1611 (m, h) y 1598 (mf)

correspondientes a los dos ligandos nitrosilo en una disposición transoide (figura 65). En un fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$ de entorno local C_{2v} , la banda de tensión simétrica (la de mayor frecuencia) no es de máxima intensidad relativa, sino de intensidad media o fuerte, como ocurre en el complejo $[\text{FeWCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$, con bandas debidas al fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$ a 2066 (f), 2012 (m), 1989 (mf) y 1980 (f) cm^{-1} .⁵⁸ En cambio, en un fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$, las tres bandas de tensión C–O son intensas, siendo con frecuencia la más intensa la combinación simétrica, que también es la de mayor frecuencia, como ocurre en el complejo $[\text{Mo}_2\text{FeCp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5]$, con bandas debidas al fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ a 2013 (mf), 1950 (f) y 1925 (m).¹⁵¹ Estas últimas intensidades relativas se asemejan más a las del compuesto **27**, como se aprecia en la figura 65, lo que nos hace pensar que la banda de menos frecuencia corresponde a un carbonilo semipiente a una arista. Para comprobar esta suposición, decidimos comprobar tanto las geometrías optimizadas del hidruro puente a una cara (**27C**) y a una arista, sus energías relativas y su espectro IR mediante un estudio DFT. En este estudio se comprobó que la geometría más estable es aquella en la que el hidruro se encuentra puente sobre una arista, pero con una diferencia de energía de solo 1.16 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respecto al otro isómero, un valor relativamente pequeño, que implica que ambas estructuras pueden estar presentes en la disolución, aunque la predominante en disolución, basándonos en los datos espectrocópicos, es también la calculada como más estable. En estas estructuras calculadas, además, se observan ángulos Fe–C–O de 172.3° a 178.8°, para **27C** y de 178.7° a 168.7° para **27**. Estos últimos valores se parecen más a los observados en el cristal, habiendo aproximadamente una distorsión en el ángulo del carbonilo más alejado de la linearidad de 3° respecto al encontrado en el cristal. Este hecho, refuerza nuestra hipótesis de que en disolución el fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$ puede describirse como un fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ con un carbonilo semipiente incipiente y de ahí su espectro de IR. En efecto, las intensidades relativas de las bandas de tensión C–O calculadas para **27** reproducen mucho mejor el espectro experimental (tabla 23 y figura 65)

¹⁵¹ Álvarez, M. A.; García, M. E.; Menéndez, S.; Ruiz, M. A., *J. Organomet. Chem.* **2015**, 799, 147.

Tabla 22. Estructuras y energías libres relativas calculadas (DFT) de los compuestos **27** y su isómero **27C**. Los átomos de H y los grupos Ph (excepto sus átomos C1) han sido omitidos para mayor claridad

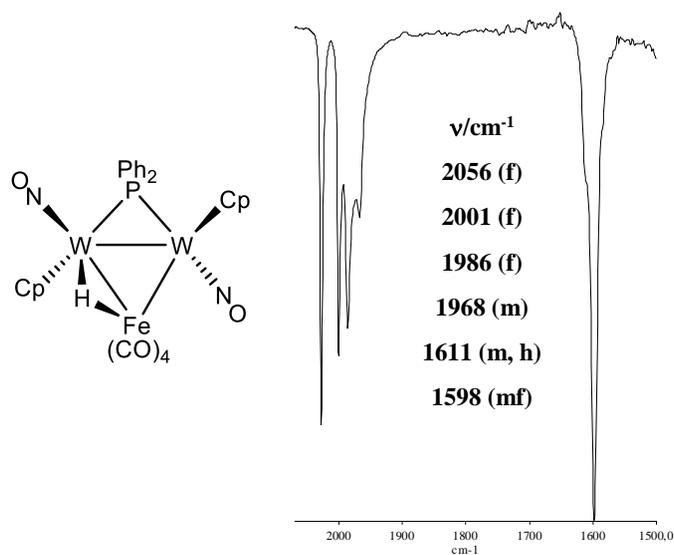
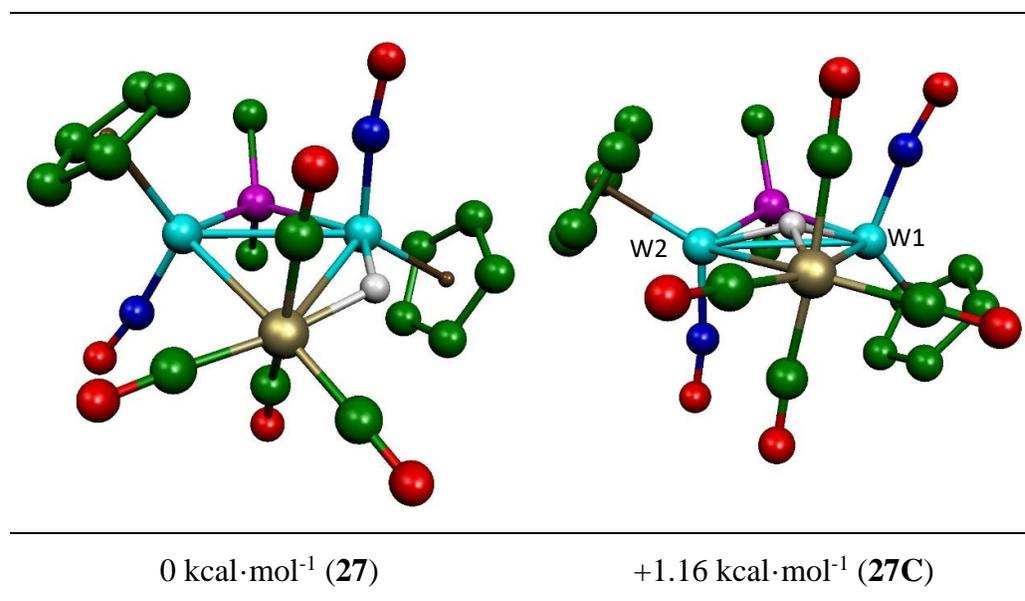


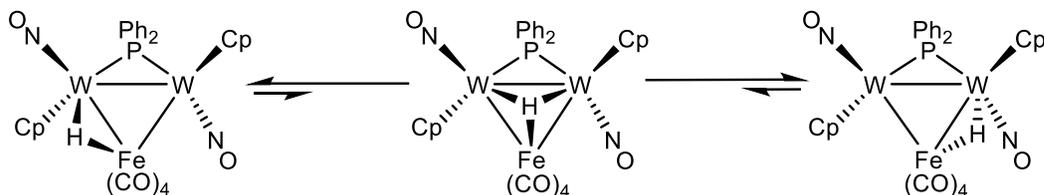
Figura 65. Estructura propuesta y espectro IR en hexano del compuesto **27**

Tabla 23. Frecuencias de tensión e intensidades relativas de las vibraciones NO calculadas por el método DFT/B3LYP para los compuesto **27** y **27C**

	27	27C
$\nu_{\text{Fe}(\text{CO})_4}$	2128 (96)	2128 (67)
$\nu_{\text{Fe}(\text{CO})_4}$	2091 (40)	2087 (73)
$\nu_{\text{Fe}(\text{CO})_4}$	2075 (46)	2074 (37)
$\nu_{\text{Fe}(\text{CO})_4}$	2041 (41)	2063 (57)
$\nu_{\text{NO, simétrica}}$	1715 (11)	1712 (3)
$\nu_{\text{NO, asimétrica}}$	1704 (100)	1701 (100)

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **27** exhibe una señal a 161.3 ppm correspondiente al ligando fosforo, un desplazamiento 20 ppm por encima de los compuestos **28** y **29**, que poseen una estructura con el hidruro puente a los tres metales como se verá más adelante. Esta señal de fósforo presenta una pareja de satélites ($J_{\text{PW}} = 310$ Hz) derivada del acoplamiento con los dos átomos de wolframio, que implica una equivalencia aparente de los dos centros metálicos. Su espectro ^1H RMN muestra una única resonancia para los dos grupos Cp, lo que sugiere un comportamiento dinámico en disolución, que consistiría en el intercambio del hidruro entre las dos aristas WFe, lo que generaría un elemento de simetría que haría a los átomos de W equivalentes. De acuerdo con esto, el hidruro genera una señal a -11.95 ppm ($J_{\text{HP}} = 9$ Hz, $J_{\text{HW}} = 32$ Hz) cuyo acoplamiento HW estaría promediado. El hecho de tal acoplamiento PW bajo, en comparación con los encontrados en los compuestos **28** y **29** (74 y 80 Hz respectivamente) es coherente, pues en este caso la constante de acoplamiento promediada $J_{\text{obs}} = (J_{\text{HW}} + 0)/2$ es la mitad de la real, que se estimaría en 64 Hz. Desafortunadamente el espectro ^1H RMN no experimenta cambios significativos al bajar la temperatura hasta 173 K, lo que indica que el proceso fluxional subyacente es muy rápido. El proceso que proponemos (esquema 82) es uno en el que el hidruro migre de una arista a la otra pasando por una cara, lo que no sería inusual, pues la diferencia de energías entre ambas estructuras es muy pequeña. Por último, en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN debe señalarse que éste muestra una señal ancha a 211.6 ppm debida a los cuatro ligandos carbonilo y una única señal para los dos ligandos Cp. También se registró este espectro a baja temperatura, puesto que los 4 carbonilos obviamente tampoco pueden ser equivalentes, y se encontró que, a 184 K, la señal de los ligandos carbonilo se ensanchaba más que a 213 K, hecho que prueba que

también existe un segundo proceso dinámico rápido que supone el intercambio de posiciones de estos ligandos.



Esquema 82. Proceso fluxional propuesto para el compuesto **27** en disolución

2.4.5.1.2. Adición de fragmentos “[M(CO)₅]” (M = Mo, W)

La irradiación en un matraz de vidrio con luz visible–UV de los complejos [M(CO)₆] (M = Mo, W) en THF genera disoluciones de los complejos [M(CO)₅(THF)] (M = Mo, W). Cuando estas disoluciones se añaden sobre el compuesto **11**, se evapora el disolvente a vacío y se redisuelve el residuo en tolueno, se genera cuando M = W el clúster [W₃Cp₂(μ₃-H)(μ-PPh₂)(CO)₅(NO)₂] (**28**) como producto mayoritario, que se puede purificar mediante cromatografía en alúmina. Sin embargo, cuando M = Mo se genera una mezcla en proporción 2:1 del compuesto **18**, resultado de la carbonilación del hidruro **11**, y del correspondiente clúster [MoW₂Cp₂(μ₃-H)(μ-PPh₂)(CO)₅(NO)₂] (**28a**), un compuesto análogo a **28** que desafortunadamente no se pudo purificar y caracterizar completamente, aunque los datos espectroscópicos disponibles indican que posee las mismas características estructurales del complejo **28**.

La estructura del compuesto **28** fue determinada mediante difracción de rayos X en monocristal (figura 66). En la tabla 24 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

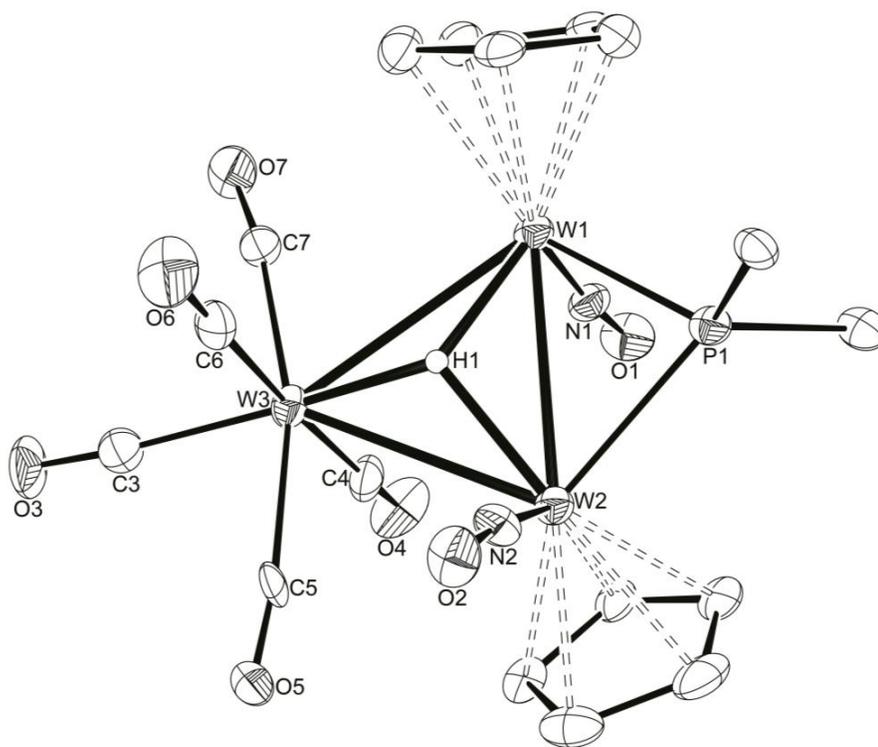


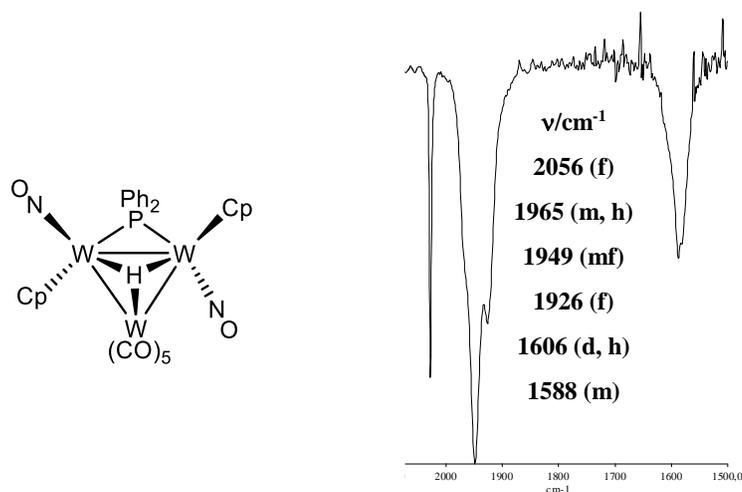
Figura 66. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto **28**. Los átomos de H (excepto H1) y los grupos fenilo (excepto sus átomos C1) han sido omitidos para mayor claridad

La estructura del complejo **28** puede visualizarse como derivada de la del hidruro **11** a la que se ha añadido un grupo $W(CO)_5$ en *trans* respecto al ligando fosforo puente entre los dos átomos de wolframio, lo que afecta al ligando hidruro, el cual sale ligeramente del plano que aproximadamente formaban los átomos metálicos y el fósforo, y que ahora se sitúa como un puente simétrico entre los tres metales. Las distancias intermetálicas corresponden a enlaces sencillos W–W, lo que está de acuerdo con la naturaleza saturada de este clúster (48 electrones). El fragmento $W(CO)_5$ mantiene la geometría del complejo hexacarbonilo del que proviene (octaédrica), de igual manera que ocurre en el complejo $[Mo_2W Cp_2(\mu_3-H)(\mu-PCy_2)(CO)_7]$.⁵⁷ Los ángulos W(1)–W(2)–N(2) y W(2)–W(1)–N(1) de 110.9° y 84.2° respectivamente, indican una disposición *trans* algo distorsionada de los ligandos nitrosilos, como es habitual cuando el ligando fosforo se desvía del plano intermetálico, circunstancia ya comentada para el clúster **27**.

Tabla 24. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **28**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)–W(2)	3.0062 (9)	W(1)–P(1)–W(2)	77.0 (1)
W(1)–W(3)	3.1634 (9)	W(2)–W(1)–N(1)	84.2 (4)
W(2)–W(3)	3.1497 (9)	W(1)–W(2)–N(2)	110.9 (4)
W(1)–P(1)	2.401 (4)	W(1)–W(3)–W(2)	56.87 (2)
W(2)–P(1)	2.429 (4)	W(1)–W(2)–W(3)	61.79 (2)
W(1)–N(1)	1.78 (1)	W(2)–W(1)–W(3)	61.33 (2)
W(2)–N(2)	1.79 (1)	P(1)–W(1)–H(1)	81.4 (6)
W(1)–H(1)	1.90 (2)	P(1)–W(2)–H(1)	80.6 (6)
W(2)–H(1)	1.90 (2)		
W(3)–H(1)	1.90 (2)		

El espectro IR en diclorometano del compuesto **28** está de acuerdo con su estructura, puesto que exhibe cuatro bandas de tensión C–O a 2056 (f), 1965 (m, h), 1949 (mf) y 1926 (f) cm^{-1} debidas al fragmento $\text{W}(\text{CO})_5$. En efecto, los fragmentos $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) generan, entre otras, una banda característica de intensidad media o fuerte alrededor de 2060 cm^{-1} correspondiente a la tensión C–O simétrica del fragmento.¹⁰⁵ Además, el espectro de **28** muestra dos bandas de tensión N–O a 1606 (d, h) y 1588 (m) cm^{-1} indicativas de la presencia de dos ligandos nitrosilo en una disposición transoide.

**Figura 67.** Estructura y espectro IR en diclorometano del compuesto **28**

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **28** exhibe una señal a 143.4 ppm debida al ligando fosfuro, con un desplazamiento análogo al encontrado para el clúster **29**. Esta señal posee un acoplamiento P–W de 320 Hz con ambos átomos metálicos, lo que implica la equivalencia aparente de los dos centros metálicos.

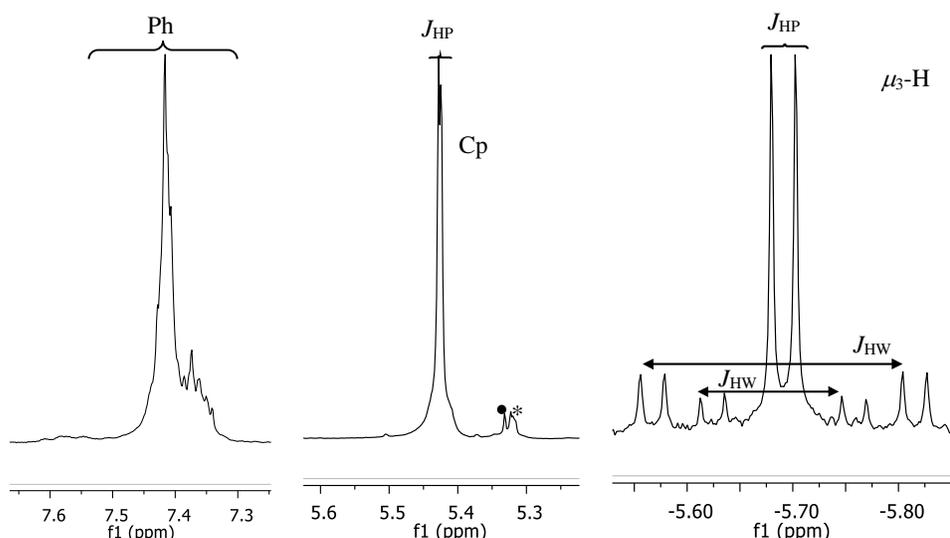
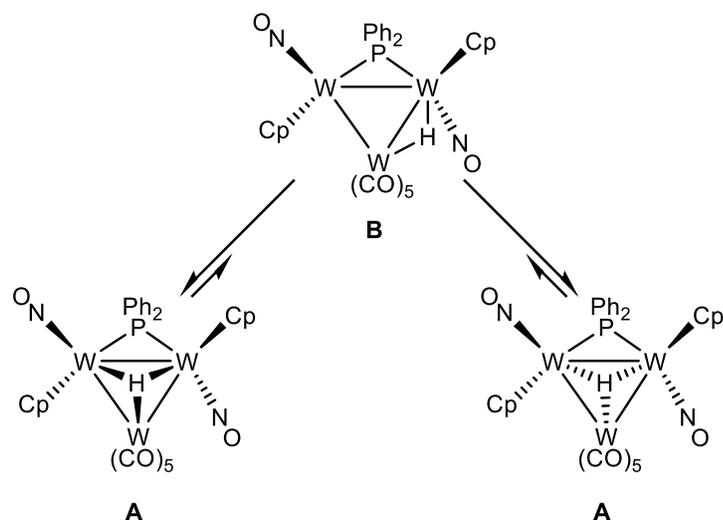


Figura 68. Espectro ^1H RMN del compuesto **28** en CD_2Cl_2 . La señal con asterisco corresponde a la señal residual de disolvente. • CH_2Cl_2

El desplazamiento del ligando hidruro en el espectro ^1H RMN (-5.69 ppm) es diferente a los encontrados en los compuestos **11** y **27** (-10.79 y -11.95 ppm respectivamente) pero parecido al del compuesto $[\text{W}_3\text{Cp}_2(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7]$ (-7.78 ppm).⁵⁸ Esta señal muestra un acoplamiento H–P de 7 Hz. En este caso el subespectro de la señal debido al acoplamiento $^1\text{H}\text{--}^{183}\text{W}$ está formado por dos parejas de satélites, derivadas del acoplamiento del ligando hidruro con el átomo de wolframio del fragmento $\text{W}(\text{CO})_5$ ($J_{\text{HW}} = 40$ Hz) y con los dos átomos de wolframio de los fragmentos $\text{WCp}(\text{NO})$ ($J_{\text{HW}} = 74$ Hz), respectivamente (figura 68). Asimismo sólo se observa una señal para los dos ligandos Cp, lo que resulta incompatible con la estructura en estado sólido, donde los dos Cp no son equivalentes. Esta anomalía se explica suponiendo la existencia de un proceso dinámico en disolución que afectaría a la posición del ligando hidruro, el cual pasaría a ocupar la posición opuesta al plano que forman los tres metales. Este movimiento generaría un falso eje de simetría C_2 que iguala los entornos químicos de los ligandos Cp. Para comprobar esta hipótesis se llevó a cabo un estudio espectroscópico a baja temperatura, encontrando que a 166 K la parejas de satélites de wolframio más externa se ensancha significativamente, hecho que prueba la existencia de un proceso dinámico. Desafortunadamente no se pudo bajar más la

temperatura y no se pudo ralentizar suficientemente el proceso dinámico. Esta situación es análoga a la que se observó para el clúster carbonílico $[\text{W}_3\text{Cp}_2(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7]$.⁵⁸ En aquel caso se propuso un proceso dinámico que implicara un cambio de posición del ligando puente de tipo $\mu_3 \leftrightarrow \mu_2 \leftrightarrow \mu_3$, propuesta que también es razonable para el compuesto **28**. En definitiva, el proceso es completamente análogo al operativo en el compuesto **27**. En aquel caso, la estructura más estable es la de coordinación μ_2 del ligando hidruro, y la estructura μ_3 es un intermedio para el proceso dinámico. En el caso del compuesto **28**, los papeles se han intercambiado: la estructura más estable es la de coordinación μ_3 del ligando hidruro, y la estructura μ_2 resulta un intermedio en el proceso dinámico.



Esquema 83. Proceso fluxional propuesto para el compuesto **28** en disolución

El espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **28** a temperatura ambiente es coherente con el de próton, ya que presenta una sola señal para los dos ligandos Cp, así como cuatro señales para los dos grupos fenilo, debido a la existencia de un eje aparente de simetría C_2 . Además, presenta dos señales para los cinco ligandos CO coordinados al wolframio, correspondiendo la de 200.9 ppm al carbonilo de la posición axial puesto que es la de menor intensidad, y la de 198.8 ppm a los cuatro carbonilos ecuatoriales.

2.4.5.1.3. Adición del fragmento “[MnCp'(CO)₂]”

De manera análoga a la formación del compuesto **28**, se llevó a cabo la reacción del hidruro **11** con $[\text{MnCp}'(\text{CO})_2(\text{THF})]$, generándose de manera selectiva el compuesto $[\text{MnW}_2\text{Cp}_2\text{Cp}'(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ (**29**), que se puede purificar mediante cromatografía en alúmina.

El espectro IR en diclorometano del clúster **29** presenta dos bandas en la zona de tensión C–O debidas a los dos ligandos carbonilo del fragmento $[\text{MnCp}'(\text{CO})_2]$, y otras dos en la zona de tensión N–O debidas a dos ligandos nitrosilo en diferentes metales que muestran una disposición transoide.

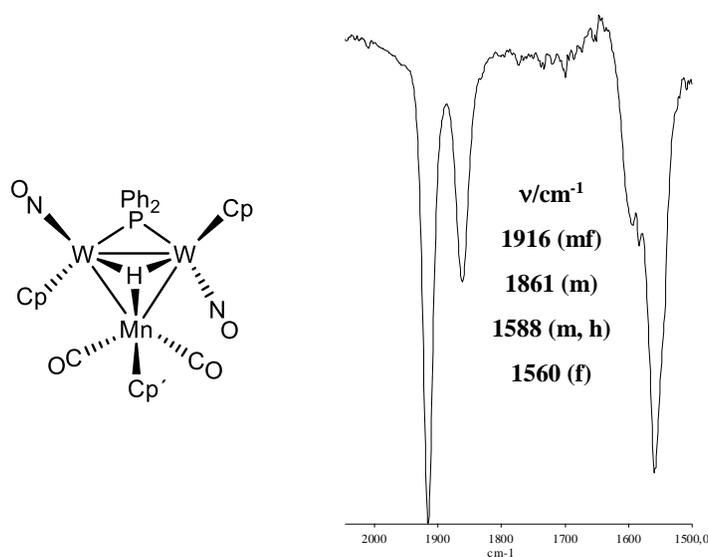


Figura 69. Estructura propuesta y espectro IR en diclorometano del compuesto **29**.

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **29** exhibe una señal de fósforo a 138.6 ppm, un desplazamiento similar al del compuesto **28**, lo que sugiere que su estructura sea similar. Esta señal muestra acoplamiento P–W de 342 y 318 Hz, lo que implica que los dos átomos de wolframio no son equivalentes, como era de esperar. De acuerdo con esto, el espectro ^1H RMN también muestra dos señales para los ligandos Cp, lo que indica que la molécula es asimétrica. Además, se observan cuatro resonancias distintas para los CH del ligando Cp' del fragmento $[\text{MnCp}'(\text{CO})_2]$ y otra para el correspondiente grupo metilo. Por otra parte, el ligando hidruro puente genera una resonancia a -7.67 ppm, un desplazamiento similar al del compuesto **28**, y sus acoplamiento P–H (2 Hz) y W–H (80 Hz) son también comparables a los del compuesto **28** (7 y 74 Hz, respectivamente).

2.4.5.2. Reacciones con precursores de fragmentos de 17 electrones

Es bien conocido que los complejos $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) experimentan fisión homolítica de su enlace M–M en condiciones fotoquímicas para formar los radicales $[\text{MCp}(\text{CO})_3]$, proceso que compite con las reacciones de descarboxilación y que se encuentra favorecido, en términos relativos, cuando se

emplea radiación visible.¹¹⁵ Nuestro grupo ha demostrado que el hidruro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ es capaz de captar tales radicales para formar clústeres trimetálicos y $[\text{MCpH}(\text{CO})_3]$.⁵⁷



Esquema 84. Formación de clústeres $[\text{Mo}_2\text{MCp}_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5]$

Por ello, se examinaron las reacciones fotoquímicas del hidruro **11** con estos dímeros, utilizando tanto una lámpara visible-UV a -20°C como una lámpara de filamento incandescente convencional, que genera esencialmente radiación visible e infrarroja. Bajo estas condiciones el resultado en todos los casos es la formación del compuesto **18**, $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{NO})_2]$,³⁵ y otros productos que no pudieron ser caracterizados con claridad, junto con cantidades variables del hidruro mononuclear $[\text{MCpH}(\text{CO})_3]$. La aparición de los compuestos $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{NO})_2]$ y **18** se debe a la descomposición de modo progresivo en estas condiciones tanto del hidruro **11** como de los radicales $[\text{MCp}(\text{CO})_3]$; estos últimos liberan el CO responsable de la aparición del compuesto **18**.

Las reacciones fotoquímicas de los dímeros $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) con **11** tampoco originaron resultados satisfactorios, ya que al emplear luz visible-UV a -20°C se obtuvieron mezclas complejas entre cuyos componentes destacan de nuevo los compuestos **18** y $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{NO})_2]$. En cambio, la reacción térmica a -20°C del hidruro **11** con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ genera los compuestos heterometálicos $[\text{CoWCp}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4(\text{NO})]$ (**30**) y $[\text{CoW}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4(\text{NO})_2]$ (**31**) como productos mayoritarios.

La estructura de los compuestos **30** y **31** fue determinada mediante difracción de rayos X en monocristal (figuras 70 y 73). En las tablas 25 y 26 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

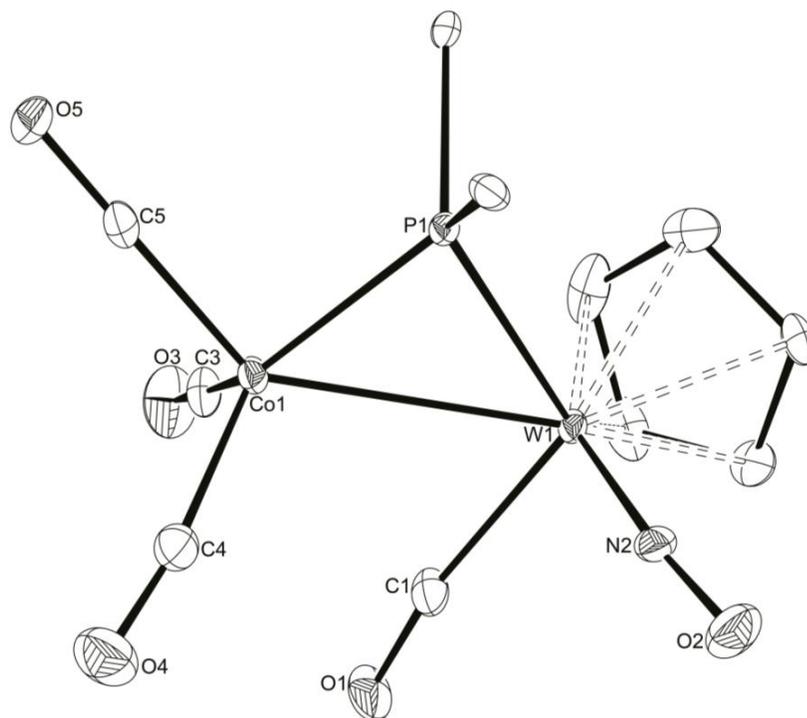


Figura 70. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto **30**. Los átomos de H y los grupos fenilo (excepto sus átomos C1) han sido omitidos para mayor claridad.

La estructura del compuesto **30** consta de un fragmento de 15 electrones “Co(CO)₃” y de un fragmento de 16 electrones “WCp(CO)(NO)”, unidos por un enlace intermetálico y por un ligando difenilfosfuro puente. Para compensar el diferente número de electrones de los fragmentos metálicos en **30**, debe presuponerse una coordinación asimétrica del ligando fosfuro (**A** en figura 71), más fuerte con el átomo de cobalto, algo no evidente dados los distintos radios covalentes de cobalto y wolframio. Considerando que tal diferencia se sitúa en torno a 0.3 Å, no parece que el puente fosfuro en **30** sea excesivamente asimétrico (W(1)–P(1) = 2.3930 (9) Å, Co(1)–P(1) = 2.171 (1) Å). Alternativamente, la configuración electrónica se podría equilibrar mediante la formación de un enlace dativo W→Co (**B** en figura 71), algo igualmente difícil de constatar con datos geométricos. Dada la relativa simetría del puente fosfuro, posiblemente la situación real en el complejo **30** sea intermedia entre las descripciones extremas **A** y **B** aunque, por simplificar, emplearemos la primera en los diagramas descriptivos de este compuesto.

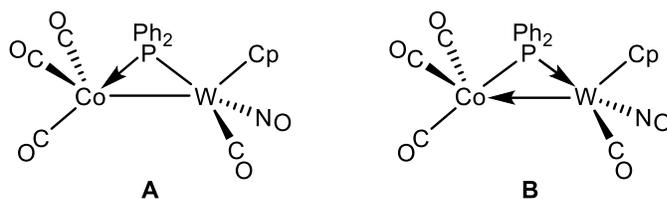


Figura 71. Formas resonantes para **30**

El ligando carbonilo unido al átomo de wolframio presenta una ligera distorsión de su linealidad con un muy incipiente carácter de semipunto al átomo de cobalto ($C1-Co = 2.679 \text{ \AA}$ y $W(1)-C(1)-O(1) = 169.6 (4)^\circ$). La distancia intermetálica de $2.8623 (6) \text{ \AA}$ se encuentra dentro del intervalo de distancias adecuadas para un enlace sencillo $W-Co$ ($2.7-2.9 \text{ \AA}$), y es comparable a la encontrada en $[(CO)_3Co(\mu-As_2)WCp(CO)_2]$, con una distancia $Co-W$ de $2.821 (2) \text{ \AA}$.¹⁵² Por último, como se observa en la figura 70, la geometría alrededor del átomo de wolframio, obviando el enlace $W-Co$, es de banqueta de tres patas, con ángulo $C(1)-W(1)-N(2)$ de $90.6 (2)^\circ$, característico de este tipo de geometría. Por otra parte, ignorando de nuevo la interacción $W-Co$, la geometría alrededor del átomo de cobalto es tetraédrica distorsionada.

Tabla 25. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **30**.

Distancias (\AA)		Ángulos ($^\circ$)	
W(1)-Co(1)	2.8623 (6)	W(1)-P(1)-Co(1)	77.52 (3)
W(1)-P(1)	2.3930 (9)	Co(1)-W(1)-N(2)	105.4 (1)
W(1)-N(2)	1.798 (3)	Co(1)-W(1)-C(1)	63.9 (1)
W(1)-C(1)	2.010 (4)	C(1)-W(1)-N(2)	90.6 (2)
Co(1)-P(1)	2.171 (1)	W(1)-Co(1)-C(3)	96.1 (1)
Co(1)-C(3)	1.787 (4)	W(1)-Co(1)-C(4)	120.1 (1)
Co(1)-C(4)	1.807 (5)	W(1)-Co(1)-C(5)	140.2 (1)
Co(1)-C(5)	1.744 (4)	C(3)-Co(1)-C(4)	109.6 (2)
		W(1)-N(2)-O(2)	171.8 (3)
		W(1)-C(1)-O(1)	169.6 (4)

¹⁵² Adams, K. V.; Choi, N.; Conole, G.; Davies, J. E.; King, J. D.; Mays, M. J.; McPartlin, M.; Raithby, P. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3679.

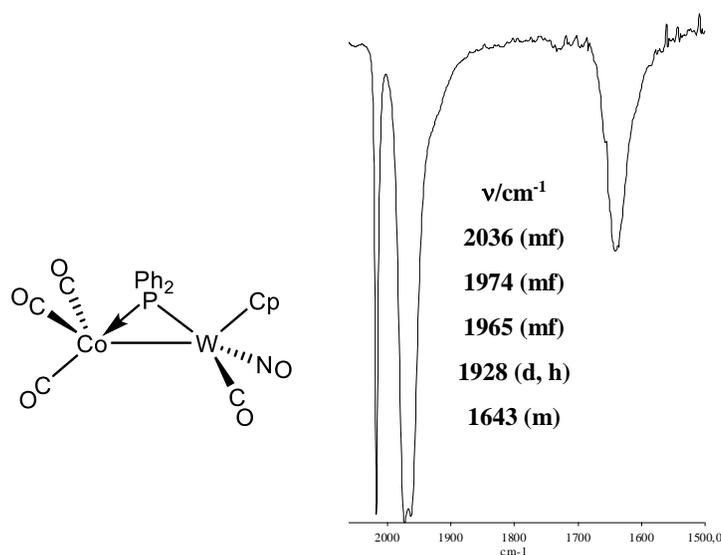


Figura 72. Estructura y espectro IR en diclorometano del compuesto **30**

Los datos espectroscópicos del compuesto **30** en disolución son coherentes con la estructura encontrada en estado sólido. Como se puede observar en la figura 72, el espectro IR del compuesto **30** en diclorometano muestra 4 bandas de tensión CO que corresponden a lo esperado para dos fragmentos de naturaleza tri- y monocarbonílica respectivamente, pudiendo asignarse las tres bandas de mayor frecuencia al fragmento “Co(CO)₃”, puesto que este tipo de fragmentos muestran ese patrón de intensidades relativas para las bandas de tensión C–O de los ligandos carbonilo, como ocurre en el compuesto [CoMoCp(μ-PMes*)(CO)₅].¹⁵³ La banda de menor frecuencia e intensidad de los ligandos carbonilo corresponde obviamente al carbonilo unido al átomo de wolframio. Por último, en la zona de los ligandos nitrosilo aparece una banda a 1643 cm⁻¹ debida a la tensión N–O del ligando nitrosilo unido al átomo de wolframio.

El espectro ³¹P{¹H} RMN del compuesto **30** exhibe una señal a 195.3 ppm, un desplazamiento muy superior a los observados en los clústeres **27**, **28** y **29**, inferiores a 165 ppm, lo que es esperable cuando aparecen átomos metálicos de la primera serie de transición (aristas W–W vs. W–Co). En cuanto a los compuestos con un fragmento WCo(μ-PPh₂), los valores máximos que se han encontrado para el ligando fosfuro son de 142.5 ppm para el compuesto [Co₂WCp(CO)₅{μ₂-η²:η¹-C(Ph)C=C(PPh₂)C(O)OC(O)}(μ-PPh₂)]¹⁵⁴ y 117.8 ppm para el compuesto

¹⁵³ Álvarez, B.; Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A., *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1937.

¹⁵⁴ Zhang, W.; Watson, W. H.; Richmond, M. G., *J. Chem. Crystallogr.* **2008**, 38, 9.

[Cp(CO)W{ μ -C(CO₂Me)=C(CO₂Me)C^tBu}(μ -PPh₂)Co(CO)₂].¹⁵⁵ La constante de acoplamiento PW del compuesto **30** (408 Hz) resulta anormalmente alta, aunque aquí no poseemos datos que permitan establecer comparaciones, pues en los compuestos mencionados no se ha registrado el valor de la constante de acoplamiento PW.

La estructura del compuesto **31** consiste en dos fragmentos WCp(NO) unidos formando un triángulo con un fragmento Co(CO)₂, con un ligando difenilfosfuro puente entre los dos primeros fragmentos, un ligando carbonilo puente (C(4)–O(4)) en una arista W–Co y otro ligando carbonilo semipuerta (C(3)–O(3)) en la otra arista W–Co. Globalmente, la estructura resulta de la sustitución en **11** de un ligando hidruro por un fragmento Co(CO)₄. El clúster resultante es un complejo de 48 e⁻, por tanto saturado, por lo que deben formularse enlaces intermetálicos de orden 1. En efecto, la distancia W(1)–W(2) de 3.1654 (4) Å es indicativa de un enlace sencillo W–W y resulta algo más larga que las distancias del fragmento W(CO)₅ con los fragmentos WCp(NO) en el compuesto **28** (3.1634 (9) y 3.1497 (9) Å), mientras que la distancia W(2)–Co(1) de 2.829 (1) Å entra dentro del intervalo habitual de enlaces sencillos W–Co, como ya se mencionó anteriormente, pero la distancia W(1)–Co(1) de 2.638 (1) Å posee un valor intermedio entre el esperable para un enlace sencillo (2.9–2.7 Å) y uno doble, pues la distancia para el enlace doble W–Co en el compuesto [AuCoW(μ ₃-CC₆H₄Me-4)(CO)₂(η ⁵-C₅Me₅)(η ⁶-C₂B₁₀H₁₀Me₂)] es de 2.576 (3) Å.¹⁵⁶ El ligando difenilfosfuro se encuentra unido a los átomos de wolframio de manera asimétrica, con distancias W(1)–P(1) de 2.380 (2) Å y W(2)–P(1) de 2.452 (2), lo que equilibra la distinta interacción de los ligandos carbonilo con los átomos de wolframio. Los ángulos Co(1)–C(3)–O(3) y Co(1)–C(4)–O(3), de 152.8 (6)° y 139.9 (7)° respectivamente, demuestran una moderada desviación de la linealidad en el primer caso, y fuerte en el segundo, lo que apoya la calificación de semipuerta angular para el primero y puente casi simétrico para el segundo, según la clasificación de Crabtree y Lavin.¹⁵⁷

¹⁵⁵ Davies, J. E.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Sarveswaran, K.; Shields, G. P., *J. Organomet. Chem.* **1999**, 573, 180.

¹⁵⁶ Carr, N.; Fernández, J. R.; Stone, F. G. A., *Organometallics* **1991**, 10, 2718.

¹⁵⁷ Crabtree, R. H.; Lavin, M., *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 805.

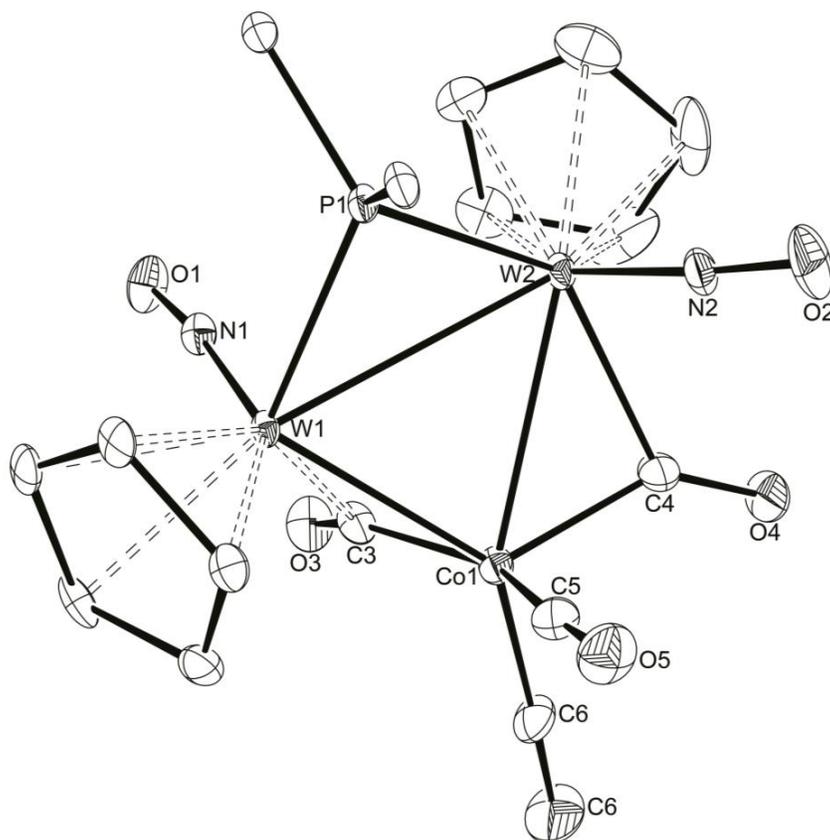


Figura 73. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto **31**. Los átomos de H y los grupos fenilo (excepto sus átomos C1) han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 26. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **31**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)–W(2)	3.1654 (4)	W(1)–P(1)–W(2)	81.84 (5)
W(1)–Co(1)	2.638 (1)	W(1)–W(2)–N(2)	114.1 (2)
W(2)–Co(1)	2.829 (1)	W(2)–W(1)–N(1)	87.0 (2)
W(1)–P(1)	2.380 (2)	W(1)–Co(1)–W(2)	70.66 (3)
W(2)–P(1)	2.452 (2)	W(1)–Co(1)–C(3)	61.8 (2)
W(1)–C(3)	2.395 (7)	W(2)–Co(1)–C(4)	51.9 (2)
W(2)–C(4)	2.230 (7)	C(6)–Co(1)–C(5)	100.4 (4)
Co(1)–C(3)	1.820 (8)	Co(1)–C(3)–O(3)	152.8 (6)
Co(1)–C(4)	1.850 (8)	Co(1)–C(4)–O(4)	139.9 (7)

Los datos espectroscópicos de **31** son coherentes con la estructura en estado sólido, pues su espectro IR en diclorometano exhibe 4 bandas de tensión C–O a 2037 (mf), 1987 (m), 1838 (d) y 1795 (d) cm^{-1} , donde las dos primeras pueden asignarse sin duda a las vibraciones de tensión C–O de los ligandos carbonilo terminales del fragmento “ $\text{Co}(\text{CO})_2$ ” y las otras dos a los carbonilos semipunte y puente, como ocurre en el complejo $[\text{CoPd}_2(\mu\text{-Cp})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2\{\text{PEt}_3\}]$.¹⁵⁸ La banda a 1608 (f) cm^{-1} corresponde a los dos ligandos nitrosilo, aunque para una disposición transoide de estos ligandos se esperaría una segunda banda de tensión N–O de intensidad débil y superior frecuencia. Tal banda en este caso no se aprecia, como se ha señalado para otros compuestos discutidos en esta Memoria, bien por su débil intensidad o su proximidad a la banda de tensión asimétrica.

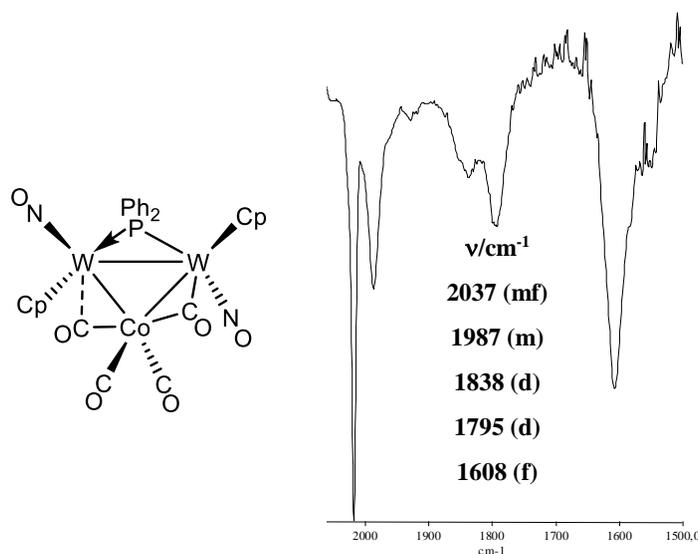


Figura 74. Estructura y espectro IR en diclorometano del compuesto **31**

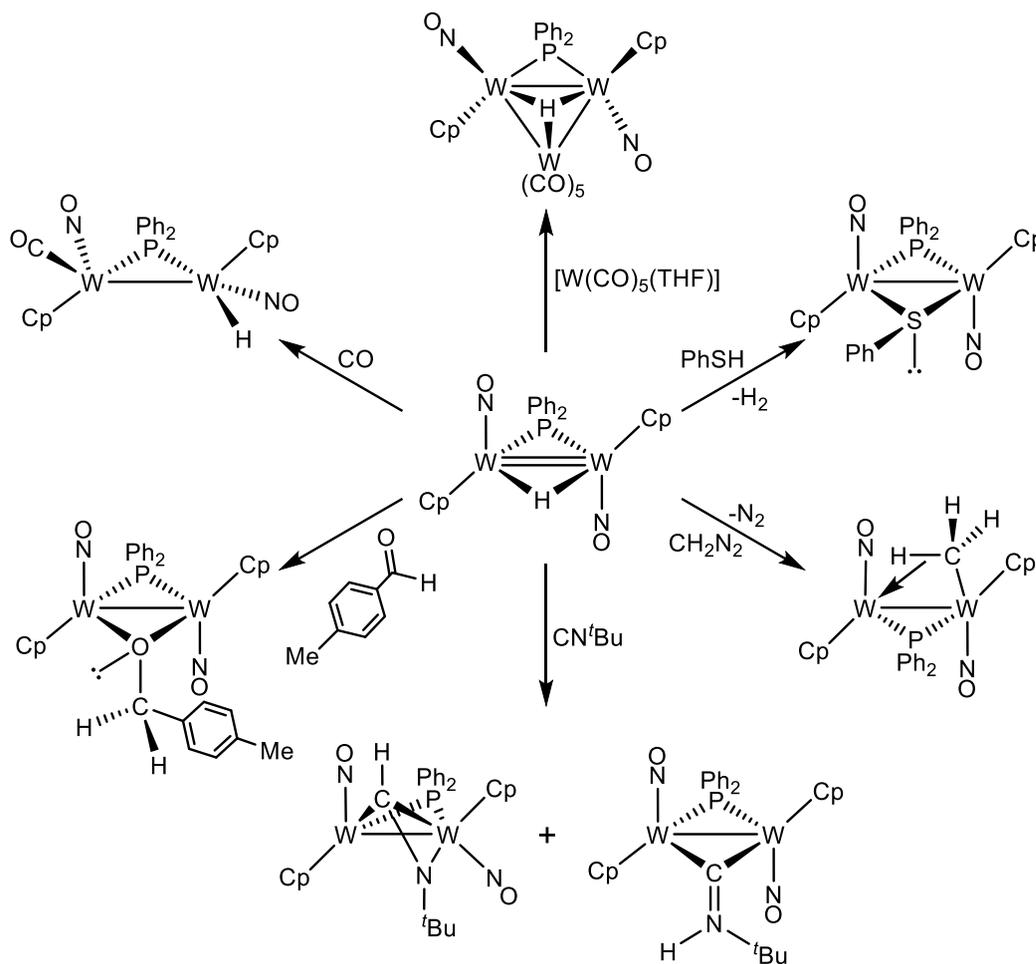
El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **31** exhibe una señal debida al ligando fosfuro a 163.4 ppm, un desplazamiento similar al del compuesto **27**. Esta señal muestra un acoplamiento PW de 288 Hz con los dos átomos de W, lo cual sugiere que estos son equivalentes en disolución, y además resulta también comparable al del compuesto **27**. En consonancia con lo anterior, el espectro ^1H RMN de este compuesto muestra una única señal para los ligandos ciclopentadienilo. De todo ello se deduce que, o bien la estructura es dinámica en disolución, como se observó en el clúster **27**, o el compuesto adopta en disolución una estructura algo más simétrica, con dos carbonilos semipunte idénticos, lo que

¹⁵⁸ Werner, H.; Thometzek, P.; Krüger, C.; Kraus, H. J., *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2777.

se traduciría en la presencia de un eje C_2 que haría equivalentes a los dos fragmentos $WCp(NO)$ de la molécula.

Con los clústeres **12**, **27**, **28** y **29** se ha llevado a cabo un estudio térmico y fotoquímico con el fin de encontrar procesos de activación del ligando nitrosilo. Desafortunadamente, tanto el calentamiento de estos clústeres como su irradiación conducen a productos de descomposición, sin que hayamos detectado procesos de escisión de enlaces N–O.

En este capítulo se ha discutido el comportamiento químico del hidruro insaturado **11** frente a varios tipos de sustratos, por lo que se ha podido comprobar que su insaturación electrónica y coordinativa le permite actuar como aceptor frente a moléculas muy diversas, incluso aquellas de escasa capacidad coordinante. En el siguiente esquema se muestran algunas de sus reacciones, en el que queda patente la capacidad de este hidruro como intermedio de síntesis.



Esquema 85. Ejemplos de las reacciones del hidruro **11**

Como se puede observar en el esquema 85, el hidruro **11** reacciona con moléculas dadoras para dar los productos de adición esperados. Asimismo, exhibe una elevada reactividad frente a moléculas orgánicas insaturadas como los isocianuros, aldehídos y diazoalcanos, siempre en condiciones suaves. Por último, el hidruro **11** es también capaz de formar agregados heterometálicos trinucleares, al ser capaz de incorporar a su estructura fragmentos de 16 o 17 electrones.

2.5 SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS TRINITROSILO $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2]$ (M = Mo, W)

Como se ha mencionado en la Introducción (ver sección 1.5), se ha encontrado que parte de las rupturas del enlace N–O descritas en compuestos binucleares y polinucleares se producen en sustratos que poseen un ligando NO en posición puente, o a través de intermedios de tales características. Dado que estos procesos resultan de gran interés a nivel medioambiental, y que hace algún tiempo nuestro grupo de investigación identificó el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2]$ como un subproducto minoritario en la reacción del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Ph})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ con NO,¹⁵ se planteó la hipótesis de que esta molécula pudiera tener una reactividad interesante en el contexto de los procesos de escisión de enlaces N–O. Por ello, se decidió implementar rutas preparativas eficientes para este tipo de complejos trinitrosílicos tanto de molibdeno como de wolframio, con el fin de explorar con detalle su comportamiento químico. A continuación, discutiremos la síntesis de los mismos y posteriormente analizaremos su comportamiento químico.

2.5.1. Síntesis y Caracterización Estructural

La reacción de los cationes **VIIIa** y **VIIIb** con NaNO_2 en THF a 50 °C genera de manera óptima y selectiva los complejos *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2]$ (**trans-32a**)¹⁵⁹ y $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2]$ (**32b**). Estos dos compuestos se pueden purificar mediante cromatografía en alúmina, pero en el caso del compuesto **32b** su rendimiento disminuye considerablemente en esta operación. Cuando se irradia el compuesto **trans-32a** con luz visible–UV durante 1h y 20 minutos se genera de forma selectiva el compuesto *cis*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2]$ (**cis-32a**). En cambio, cuando se irradia el compuesto **32b** en las mismas condiciones, éste se descompone, generándose como producto mayoritario (entre los que contienen fósforo) el óxido de fosfina $\text{P}(\text{O})\text{HCy}_2$. El compuesto **cis-32a** se puede purificar cromatográficamente de modo convencional, pero se

¹⁵⁹ Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Toyos, A., *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10536.

transforma cuantitativamente en su isómero *trans-32a* tras calentar sus disoluciones en tolueno a reflujo durante 3h.

2.5.1.1. Caracterización estructural del compuesto *trans-32a*

La estructura del compuesto *trans-32a* ha sido determinada mediante un estudio cristalográfico (figura 75 y tabla 27).

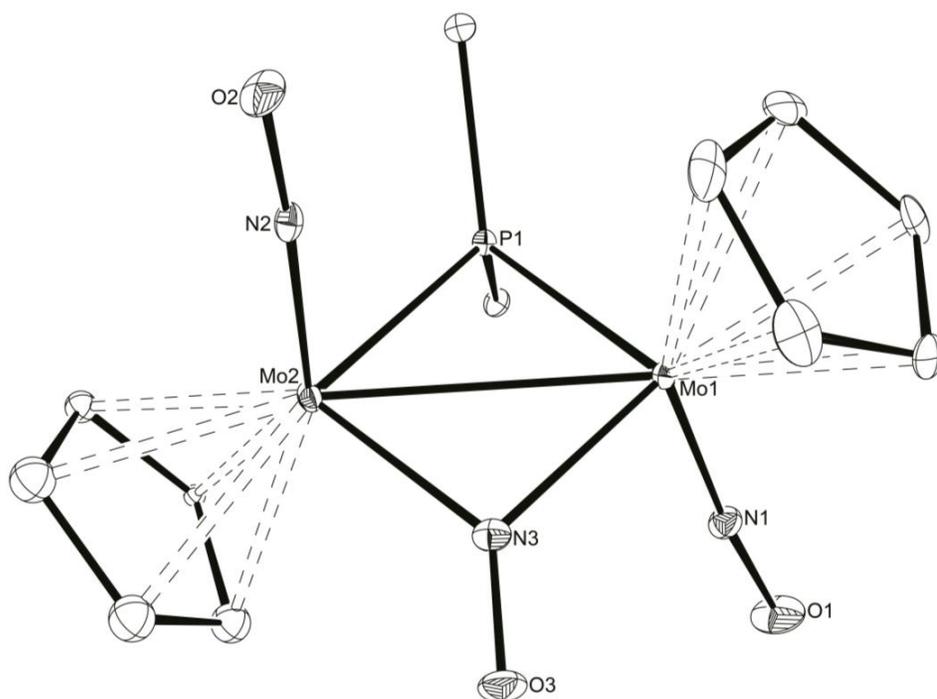


Figura 75. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto *trans-32a*. Los átomos de H y los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C1) han sido omitidos

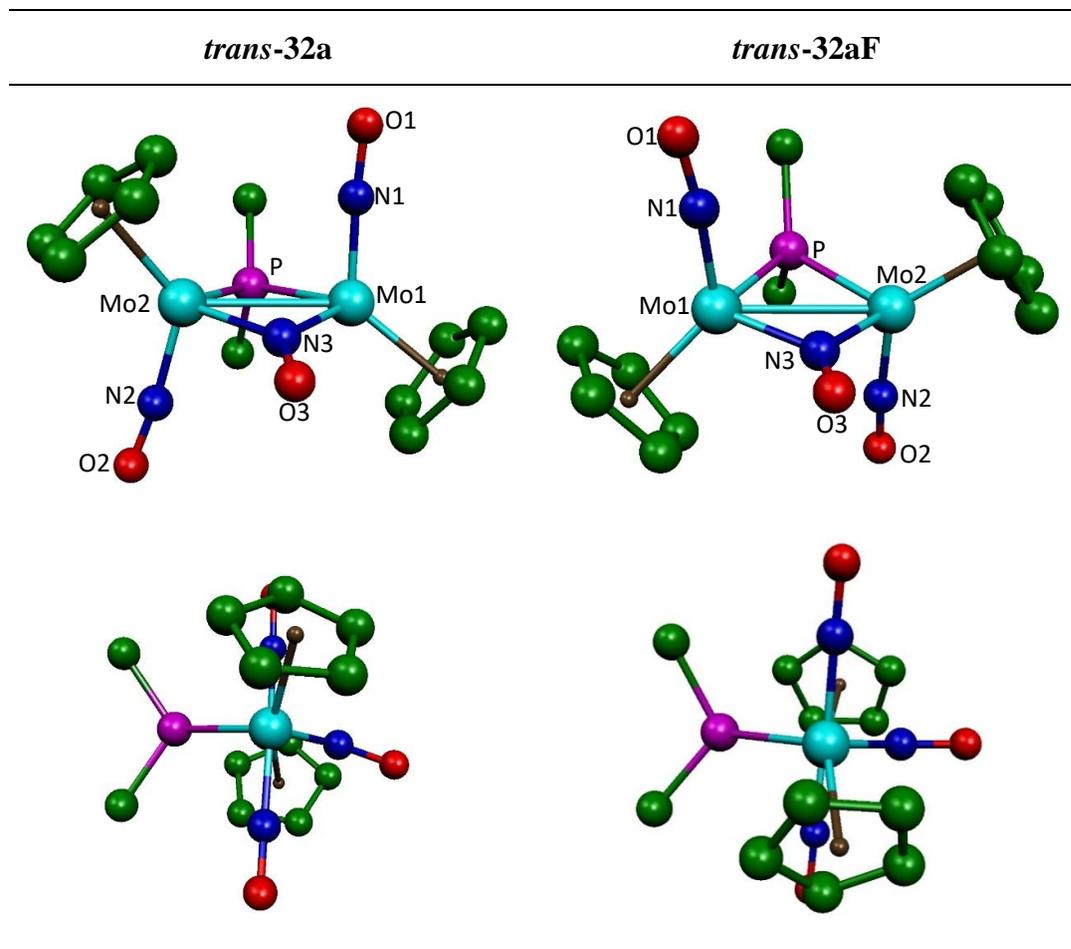
Tabla 27. Selección de distancias y ángulos de enlace para *trans-32*

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Mo(2)	2.8935 (3)	Mo(1)–P(1)–Mo(2)	73.75 (2)
Mo(1)–P(1)	2.4063 (7)	Mo(1)–Mo(2)–N(2)	88.92 (7)
Mo(1)–N(1)	1.784 (2)	Mo(2)–Mo(1)–N(1)	105.35 (7)
Mo(1)–N(3)	2.030 (2)	Mo(1)–N(3)–O(3)	134.5 (2)
Mo(2)–P(1)	2.4155 (7)	Mo(2)–Mo(1)–N(3)–O(3)	163.7 (3)
Mo(2)–N(3)	2.018 (2)	Mo(1)–Mo(2)–N(3)–O(3)	162.9 (3)
Mo(2)–N(2)	1.798 (2)	N(1)–Mo(1)–Mo(2)–N(2)	179.4 (1)

La estructura del compuesto **trans-32a**, en sí mismo compatible con los datos espectroscópicos previamente descritos para este complejo,¹⁵ está compuesta por dos unidades MoCp(NO) en una disposición transoide, conectadas a través de un enlace sencillo metal-metal (2.8935 (3) Å), de longitud comparable a la encontrada en el complejo [Mo₂Cp₂(μ-η²:η²-CHN^tBu)(μ-PCy₂)(CO)₂] (2.883 (2) Å),^{12d} y puentes nitrosilo y dicitclohexilfosfuro. Los ángulos Mo(1)-Mo(2)-N(2), Mo(2)-Mo(1)-N(1) y N(1)-Mo(1)-Mo(2)-N(2) de 88.92 (7)°, 105.35 (7)° y 179.4 (1)° respectivamente, muestran que los dos ligandos nitrosilo terminales no son estrictamente antiparalelos en el cristal. Sin embargo, la característica sobresaliente de esta estructura reside en el ligando nitrosilo puente, que exhibe una significativa piramidalización del átomo de nitrógeno [Mo(2)-Mo(1)-N(3)-O(3) de 163.7 (3)°], en lugar de la esperada disposición trigonal plana. Una búsqueda en la base de datos cristalográficos de Cambridge revela que son muy pocos los ejemplos encontrados previamente con esta distorsión (cinco ejemplos con ángulos de torsión promedio M-M-N-O < 165°).^{70, 88, 89, 160} Sin embargo, nadie parece haber mostrado ningún interés en el significado de esta distorsión.

Para descartar las interacciones cristalinas como posible origen de la distorsión del nitrosilo puente observada en el compuesto **trans-32a**, hemos llevado a cabo un cálculo DFT de la molécula, encontrando una distorsión en el nitrosilo puente muy similar a la encontrada en el cristal (Mo-Mo-N-O = 170.6° para el nitrosilo puente) (tablas 28 y 29). También se calculó la estructura con el ligando nitrosilo puente forzado en una disposición trigonal plana alrededor del átomo de nitrógeno (**trans-32aF**), y se encontró que tal estructura posee un esqueleto central Mo₂PN plano, pero resulta 2.8 kcal·mol⁻¹ menos estable. Como se verá más adelante, las estructuras de varios derivados isoelectrónicos de **trans-32a** poseen una disposición plana del esqueleto central Mo₂PN. Por tanto, concluimos que la distorsión estructural en el compuesto **trans-32a** debe tener un origen esencialmente electrónico más que estérico. El análisis de cargas atómicas indica que la estructura distorsionada concentra una densidad electrónica negativa ligeramente más alta en el átomo de nitrógeno piramidalizado, comparada con la estructura no distorsionada **trans-32aF** (tabla 30).

¹⁶⁰ a) Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Mace, J. M.; Raithby, P. R.; Stevens, R. E.; Gladfelter, W. L., *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1600. b) Varonka, M. S.; Warren, T. H., *Organometallics* **2010**, 29, 717.

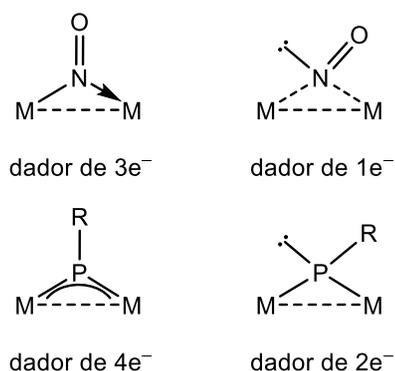
Tabla 28. Estructuras calculadas (DFT) para los compuestos *trans-32a* y *trans-32aF* y sus proyecciones según el eje Mo–Mo.**Tabla 29.** Distancias y ángulos calculados (DFT) para el compuesto *trans-32a*

Distancias	Optimizadas (Å)	Ángulos	Optimizados (°)
Mo1–Mo2	2.922	Mo1–Mo2–N2	103.7
Mo1–P	2.456	Mo2–Mo1–N1	90.1
Mo2–P	2.446	N3–Mo1–N1	97.9
Mo1–N3	2.038	N3–Mo2–N2	93.6
Mo2–N3	2.039	Mo1–Mo2–N3–O3	-170.6
N3–O3	1.213	Mo2–Mo1–N3–O3	170.6
N2–O2	1.193	P–Mo2–N3–O3	-160.3
N1–O1	1.195	P–Mo1–N3–O3	160.3
		P–Mo1–Mo2–N3	165.4

Tabla 30. Cargas atómicas (NBO) en los complejos *trans*-**32a** y *trans*-**32aF**

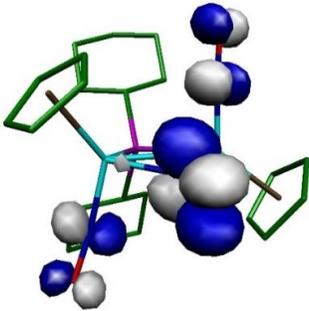
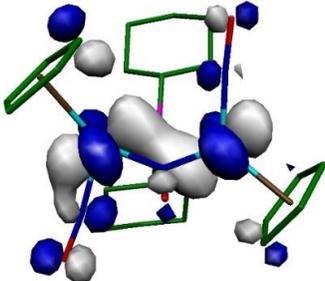
Átomo	<i>trans</i> - 32a	<i>trans</i> - 32aF
Mo1	0.319	0.307
Mo2	0.314	0.306
N1	0.126	0.136
N2	0.139	0.130
N3	0.033	0.040
O1	-0.305	-0.299
O2	-0.297	-0.294
O3	-0.296	-0.290

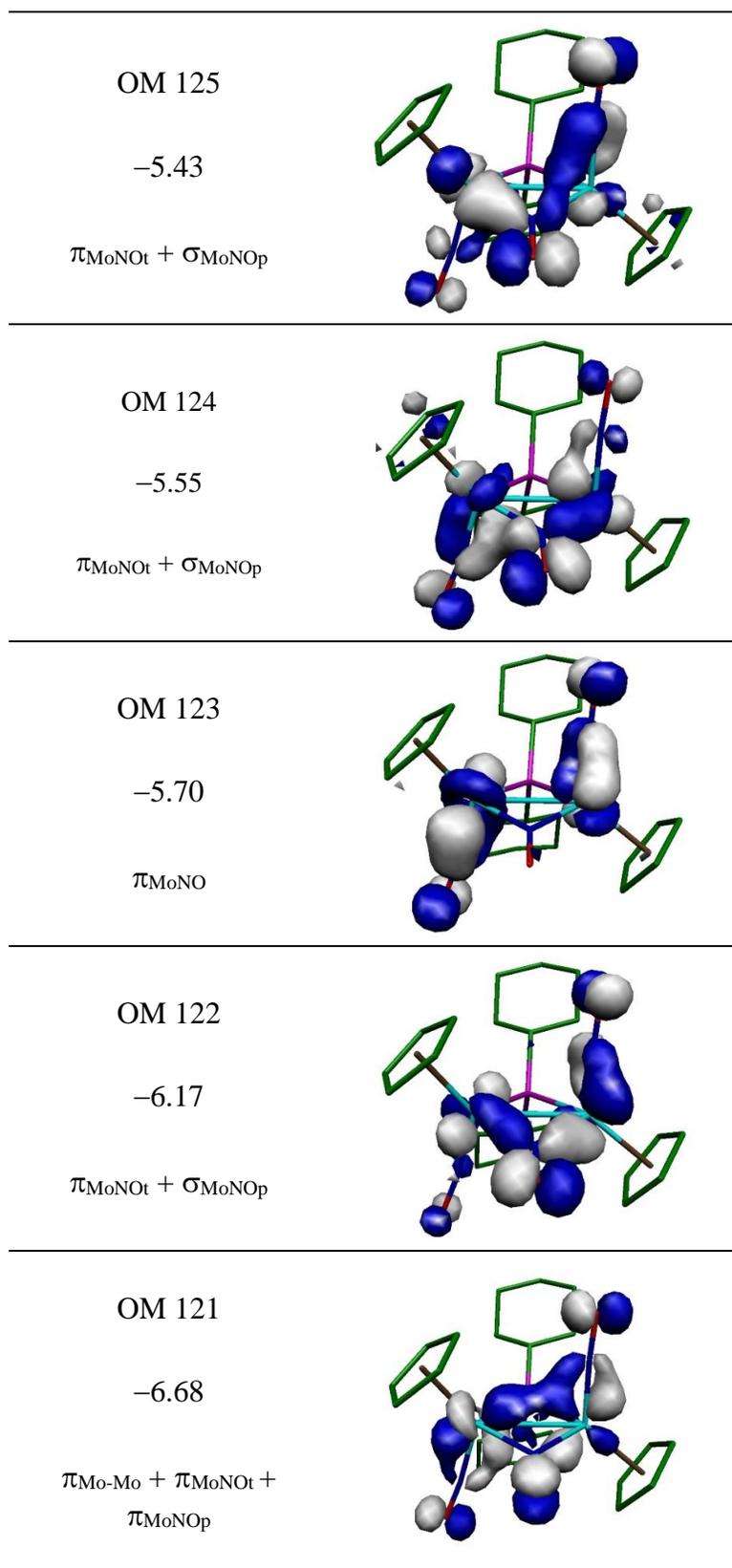
Por tanto, podríamos ver la distorsión del ligando nitrosilo puente en *trans*-**32a** como un elemento que permite cierta disipación de la densidad electrónica del centro dimetálico, relativamente rico. Llevada a su extremo, tal distorsión supondría la presencia en el átomo de nitrógeno de un par de electrones libre y por tanto una contribución de dos electrones menos en el centro dimetálico. Este tipo de ambivalencia es bien conocida para los ligandos nitrosilo terminales, como ya se discutió en la Introducción (ver sección 1.2), pero no está descrita en el caso de los nitrosilos puente. Sin embargo, tal ambivalencia está bien establecida en la química de los ligandos fosfinideno puente (figura 76).¹⁶¹

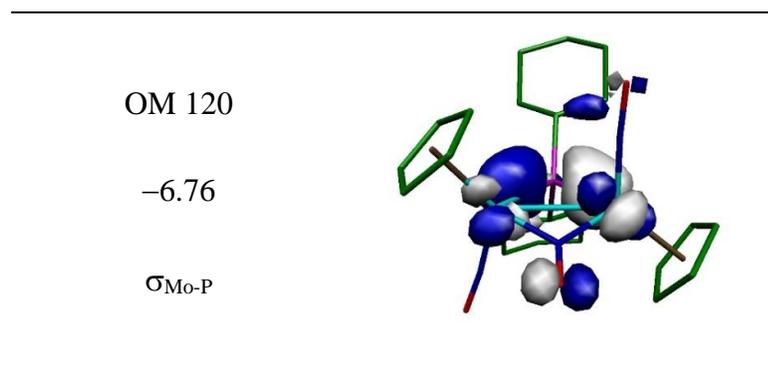
**Figura 76.** Coordinación trigonal y piramidal de ligandos nitrosilo y fosfinideno puente¹⁶¹ García, M. E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 330, 1.

El análisis de los OM frontera del compuesto ***trans-32a*** (tabla 31) revela algunos aspectos de interés. De un lado, explica el color azul del compuesto, pues la separación HOMO–LUMO de 2.91 eV es relativamente baja, de hecho, comparable al valor de 2.83 eV calculado para el hidruro **11**, de color morado en disolución. De otro lado, permite predecir que las reacciones de este compuesto frente a bases de Lewis podría suponer una alteración significativa del nitrosilo puente, pues el LUMO de la molécula posee una participación dominante del orbital $\pi^*(\text{N-O})$ de este ligando. Finalmente, el resultado de la interacción de este compuesto frente a ácidos parece más difícil de predecir, toda vez que los OM frontera ocupados (HOMO y orbitales próximos) poseen contribuciones tanto de los átomos metálicos como de todos los ligandos nitrosilo, y las cargas atómicas de los tres átomos de oxígeno no son significativamente diferentes.

Tabla 31. Diagrama de orbitales moleculares de ***trans-32a***

OM	
Energía (eV)	
Asignación	
LUMO 127	
-2.40	
$\pi^*_{\text{N-O}}$	
HOMO 126	
-5.31	
$\sigma_{\text{Mo-Mo}} + \pi_{\text{Mo-Mo}}$	





2.5.1.2. Caracterización estructural del compuesto *cis-32a*

La estructura del compuesto *cis-32a* también fue determinada mediante difracción de rayos X en monocristal (figura 77). En la tabla 32 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

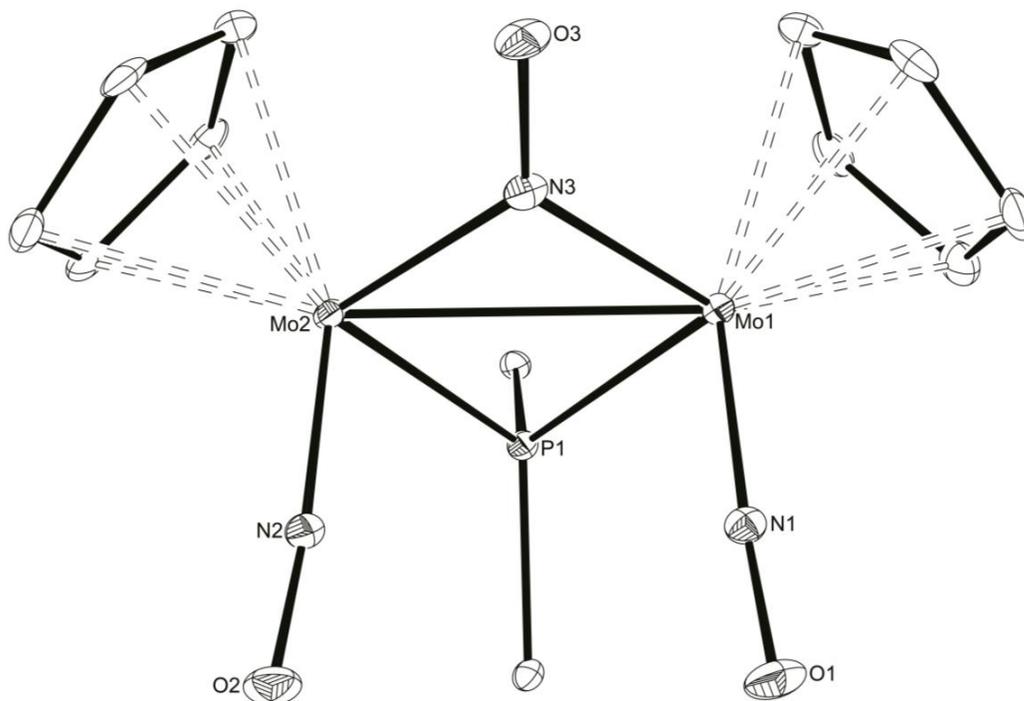


Figura 77. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto *cis-32a*. Los átomos de H y los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C1) han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 32. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto *cis-32a*

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Mo(2)	2.9234 (3)	Mo(1)–P(1)–Mo(2)	74.36 (2)
Mo(1)–P(1)	2.4205 (6)	Mo(1)–Mo(2)–N(2)	94.78 (5)
Mo(1)–N(1)	1.794 (2)	Mo(2)–Mo(1)–N(1)	93.19 (5)
Mo(1)–N(3)	2.020 (2)	Mo(1)–N(3)–O(3)	132.2 (1)
Mo(2)–P(1)	2.4169 (6)	Mo(2)–Mo(1)–N(3)–O(3)	156.2 (2)
Mo(2)–N(3)	2.027 (2)	Mo(1)–Mo(2)–N(3)–O(3)	156.9 (1)
Mo(2)–N(2)	1.792 (2)	N(1)–Mo(1)–Mo(2)–N(2)	0.16 (8)

La estructura del compuesto *cis-32a* está compuesta por dos unidades MoCp(NO) en una disposición cisoide, conectadas a través de un enlace sencillo metal–metal [2.9234 (3) Å] comparable al encontrado en el compuesto *trans-32a*, y dos puentes nitrosilo y dicitclohexilfosfuro. Las distancias metal–metal y metal–ligando son ligeramente superiores a las medidas en el isómero *trans*, como es de esperar para una estructura termodinámicamente menos estable. Los ángulos Mo(1)–Mo(2)–N(2) y Mo(2)–Mo(1)–N(1) de 94.78 (5)° y 93.19 (5)° muestran que los dos ligandos nitrosilo son prácticamente paralelos, a diferencia del compuesto *trans-32a*, que muestran una mayor desviación de la disposición antiparalela. Al igual que ocurre en el compuesto *trans-32*, lo interesante de este compuesto está en ligando nitrosilo puente, que exhibe de nuevo una significativa piramidalización del átomo de nitrógeno, aproximadamente 7° mayor que la medida en el compuesto *trans-32a* [Mo(2)–Mo(1)–N(3)–O(3) 156.2 (2)°]. Esto podría traducirse en una mayor reactividad del isómero *cis*. Sin embargo, como se verá más adelante, la reactividad de este isómero no parece significativamente distinta de la de su isómero *trans*.

Los datos espectroscópicos del compuesto *cis-32a* en disolución están en concordancia con su estructura en el cristal. En efecto, su espectro IR en diclorometano muestra dos bandas de tensión N–O en la zona de los ligandos nitrosilo terminales (1645 (mf) y 1583 (m) cm⁻¹, figura 78), con intensidades relativas características de compuestos dinucleares *cis*-dinitrosilo en las que la banda de tensión asimétrica, de menor frecuencia, posee una intensidad relativa muy inferior a la banda de tensión simétrica, siendo las posiciones e intensidades relativas muy similares a las del complejo *cis-V*. Además, el espectro IR en KBr

muestra una banda a 1393 (m) cm^{-1} que se asigna a la tensión N–O de su ligando nitrosilo puente.^{15, 94, 102.}

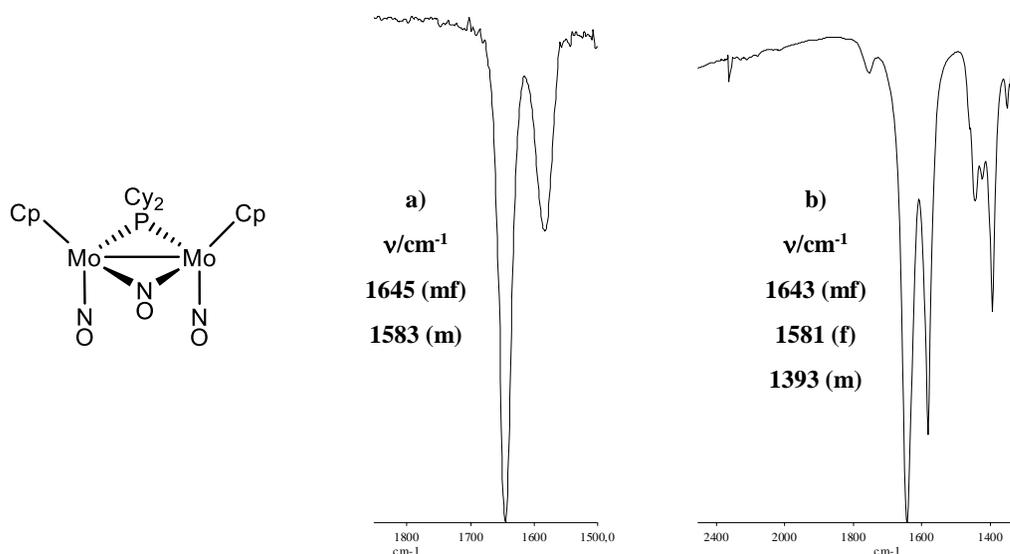


Figura 78. Estructura y espectro IR del compuesto *cis-32a*: a) CH₂Cl₂; b) KBr

El espectro ³¹P{¹H} RMN de *cis-32a* exhibe una señal a 221.5 ppm, desplazamiento coherente con la formulación de un enlace sencillo Mo–Mo y comparable al de otras especies ya citadas en esta Memoria con un orden de enlace intermetálico uno. El espectro ¹H RMN revela la equivalencia de los dos ligandos ciclopentadienilo, lo que es coherente con la presencia de un plano de simetría que relaciona los dos fragmentos MoCp(NO) de la molécula.

2.5.1.3. Caracterización estructural del compuesto 32b

Dado que el origen de la piramidalización del ligando nitrosilo puente en el compuesto **32a** se ha asociado con la disipación de carga lejos del centro metálico, decidimos estudiar mediante difracción la estructura del compuesto análogo de wolframio. Dada la mayor densidad electrónica esperable para el centro metálico en este caso, es muy posible que el grado de piramidalización del ligando nitrosilo puente ahora fuera superior. Desafortunadamente, la calidad de los datos de difracción para este compuesto no fue lo suficientemente alta como para confirmar o refutar tal hipótesis (figura 79 y tabla 33).

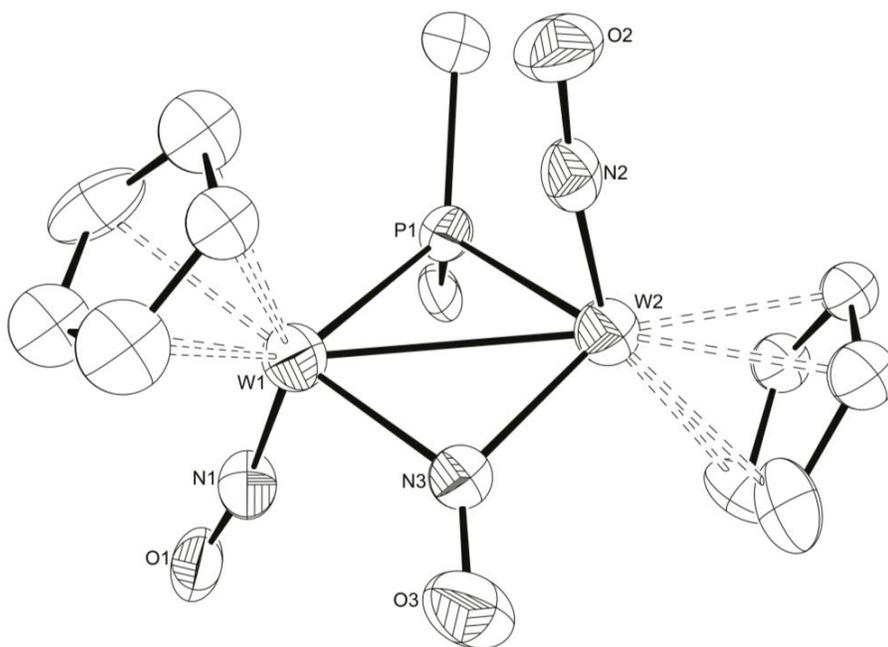


Figura 79. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto **32b**. Los átomos de H y los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C1) han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 33. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **32b**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)–W(2)	2.908 (2)	W(1)–P(1)–W(2)	72.9 (2)
W(1)–P(1)	2.449 (7)	W(1)–W(2)–N(2)	82.4 (7)
W(1)–N(1)	1.74 (2)	W(2)–W(1)–N(1)	111.9 (7)
W(1)–N(3)	2.05 (2)	W(1)–N(3)–O(3)	134 (2)
W(2)–P(1)	2.446 (7)	W(2)–W(1)–N(3)–O(3)	163 (1)
W(2)–N(3)	2.02 (2)	N(1)–W(1)–W(2)–N(2)	174 (1)
W(2)–N(2)	1.75 (2)	P(1)–W(1)–W(2)–N(3)	157 (1)

La estructura del compuesto **32b** es muy similar a la de *trans*-**32a**, y está compuesta por dos unidades WCp(NO) en una disposición transoide, conectadas a través de un enlace sencillo metal-metal (2.908 (2) Å) de longitud similar a la de *trans*-**32a** (2.8935 (3) Å) y la del compuesto [W₂Cp₂(μ-PPh₂)₂(κ¹-

$N_2CHSiMe_3)(CO)]$ (2.906 (1) Å),¹⁶² y dos puentes nitrosilo y dicitclohexilfosfuro. Los ángulos W(1)–W(2)–N(2) y W(2)–W(1)–N(1) de 82.4 (7)° y 111.9 (7)° difieren uno del otro aún más, lo que es consecuencia de una mayor distorsión de la planaridad en el esqueleto central PW₂N. Como ocurre en el compuesto *trans*-**32**, el ligando nitrosilo puente exhibe una significativa piramidalización del átomo de nitrógeno [W(2)–W(1)–N(3)–O(3) de 163 (1)°] parecida a la del compuesto *trans*-**32a** [163.7 (3)°], sin que la precisión de los datos, como hemos comentado, permita establecer si es significativamente diferente.

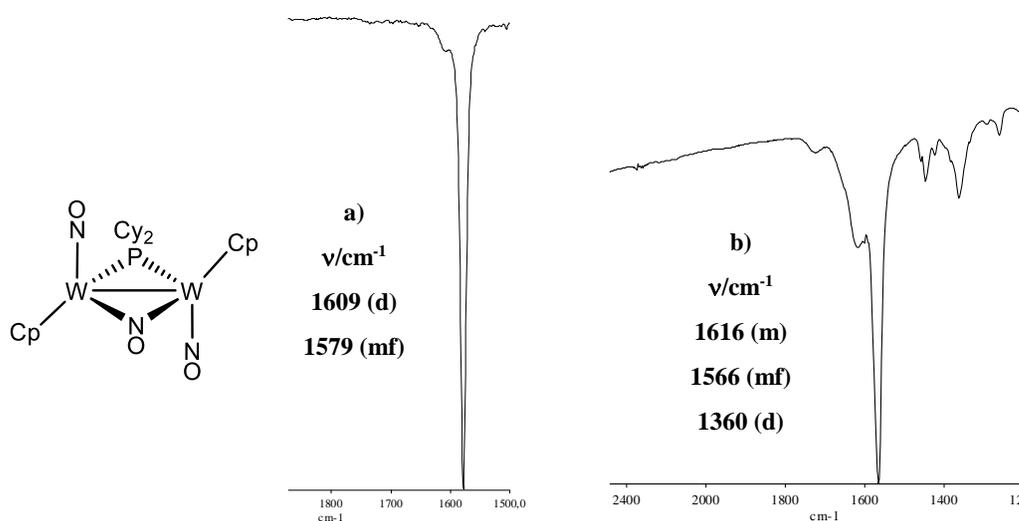


Figura 80. Estructura y espectro IR del compuesto **32b**: a) THF; b) KBr

Los datos espectroscópicos del compuesto **32b** en disolución están en concordancia con la estructura en el cristal. Su espectro IR en THF muestra dos bandas de tensión N–O en la zona de los ligandos nitrosilo terminales a 1609 (d) y 1579 (mf) cm⁻¹ (figura 80), con intensidades relativas muy parecidas a las del compuesto de molibdeno *trans*-**32a** y frecuencias ligeramente inferiores (unos 20 cm⁻¹), como era de esperar tras el cambio de metal. Además, su espectro IR en KBr muestra una banda a 1360 (d) cm⁻¹ que puede compararse con el valor descrito de 1420 cm⁻¹ para su análogo de molibdeno *trans*-**32a**.¹⁵

El espectro ³¹P{¹H} RMN del compuesto **32b** exhibe una señal a 143.5 ppm, un desplazamiento coherente con la formulación de un enlace sencillo W–W y comparable al de otras especies ya citadas en esta Memoria con un enlace intermetálico de orden uno. Además, esta señal muestra un acoplamiento PW de 340 Hz con ambos átomos, lo que implica una equivalencia de los dos centros

¹⁶² García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Herson, P., *Organometallics* **2008**, *27*, 3879.

metálicos en disolución. Su espectro ^1H RMN revela, al igual que en el compuesto *cis*-**32a**, la esperable equivalencia de los dos ligandos ciclopentadienilo, aunque en este caso se debe a la presencia de un eje C_2 que relaciona ambos fragmentos metálicos.

Puesto que la mala calidad de los datos de difracción en el compuesto de wolframio **32b** no permitió establecer si la piramidalización en el ligando nitrosilo puente era superior o no a la de su complejo análogo de molibdeno, procedimos a efectuar un cálculo de la estructura de este complejo empleando la misma metodología DFT. La geometría optimizada (figura 81 y tabla 34) es, naturalmente, muy similar a la de *trans*-**32a**. Sin embargo, la desviación de la planaridad del esqueleto central PW_2N es algo mayor (P-W-W-N 165.4° vs. 167.2°) como lo es la piramidalización del nitrógeno del nitrosilo puente (W-W-N-O 168.2° vs. 170.6°). Esto parece apoyar nuestra hipótesis sobre la relación entre la piramidalización del ligando nitrosilo puente y la densidad electrónica en el centro metálico de estas moléculas.

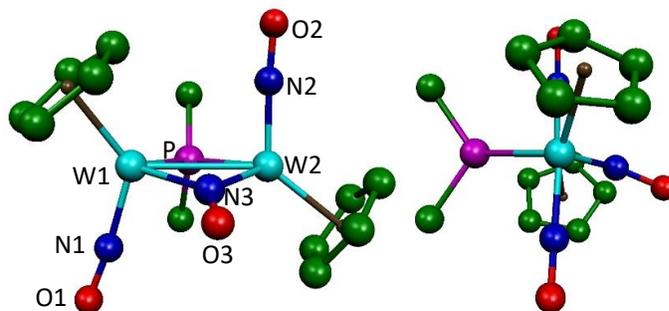


Figura 81. Estructura optimizada del compuesto **32b**, con la vista según el eje W-W a la derecha

Tabla 34. Distancias y ángulos calculados (DFT) para el compuesto **32b**

Distancias	Optimizadas (Å)	Ángulos	Optimizados (°)
W1–W2	2.902	W1–P–W2	72.9
W1–P	2.443	W1–N3–W2	91.7
W2–P	2.454	W1–W2–N2	89.8
W1–N3	2.027	W2–W1–N1	104.9
W2–N3	2.025	N3–W1–N1	93.7
N3–O3	1.228	N3–W2–N2	99.3
W1–N1	1.799	W1–W2–N3–O3	168.2
W2–N2	1.802	W2–W1–N3–O3	-168.2
N2–O2	1.204	P–W2–N3–O3	156.5
N1–O1	1.201	P–W1–N3–O3	-156.4
		P–W1–W2–N3	165.4

2.5.2. Reactividad

Como ya se ha comentado en la Introducción, uno de los principales objetivos de la presente investigación es el estudio de la reactividad de los complejos **32**, con el fin de establecer su participación en procesos de escisión de enlaces N–O. En primer lugar, se analizarán las reacciones de oxidación y aquellas frente a electrófilos sencillos; posteriormente, se discutirán sus reacciones de reducción, para finalmente analizar sus reacciones frente a algunos nucleófilos.

2.5.2.1. Reacciones de oxidación

En este apartado se pretende evaluar los procesos de oxidación de las especies **32** con el fin de generar compuestos insaturados con un orden de enlace 1.5, tal vez susceptibles de experimentar alteraciones en los ligandos nitrosilo. Para ello se decidió estudiar las reacciones de oxidación de los complejos **32** empleando un oxidante “inocente” tal como $[\text{FeCp}_2][\text{BF}_4]$. La elección de este oxidante se debe a que el catión $[\text{FeCp}_2]^+$ no sólo constituye un reactivo de uso general en las reacciones de oxidación de un electrón dentro de la química organometálica,¹⁶³ sino que además actúa de un modo bastante selectivo sobre compuestos que contienen enlaces metal-metal.¹⁶⁴

La reacción de las especies *trans*-**32a** y **32b** con un equivalente de $[\text{FeCp}_2][\text{BF}_4]$ en CH_2Cl_2 genera de manera selectiva los complejos nitroxilo catiónicos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-HNO})(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$ (**33a**) y $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-HNO})(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$ (**33b**). En cambio, la reacción del compuesto *cis*-**32a** con $[\text{FeCp}_2][\text{BF}_4]$ en CH_2Cl_2 no genera el compuesto *cis*-**33a**, sino que induce una isomerización catalítica que lo transforma en el compuesto *trans*-**32a**, el cual, en presencia de más $[\text{FeCp}_2][\text{BF}_4]$, genera el compuesto **33a**. En efecto, cuando se lleva a cabo la reacción del compuesto *cis*-**32a** con defecto de ferricinio (0.2 equivalentes de $[\text{FeCp}_2][\text{BF}_4]$) se comprueba el proceso de isomerización, pues la mezcla resultante contiene como productos mayoritarios los compuestos neutros *cis*- y *trans*-**32a**, en una proporción relativa aproximada de 2:5, junto con pequeñas cantidades del nitroxilo *trans*-**33a**. La isomerización catalizada por

¹⁶³ Connelly, N. G.; Geiger, W. E., *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.

¹⁶⁴ Schumann, H., *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, 341.

oxidantes tales como el catión $[\text{FeCp}_2]^+$ es un proceso bien establecido en la química organometálica.¹⁶⁵

2.5.2.1.1. Caracterización estructural del compuesto 33a

La estructura del catión en el compuesto **33a** (figura 82 y tabla 35) presenta dos puentes que enlazan los dos fragmentos $\text{MoCp}(\text{NO})$ en disposición transoide, un nitroxilo y un dicitclohexilfosfuro. Los ángulos $\text{Mo}(2)\text{--Mo}(1)\text{--N}(1)$ y $\text{Mo}(1)\text{--Mo}(2)\text{--N}(2)$ de $108.0 (1)^\circ$ y $89.7 (2)^\circ$ indican que los ligandos nitrosilo terminales no están estrictamente antiparalelos, como es habitual en las estructuras donde los ligandos puente y los átomos metálicos definen un esqueleto central no plano. La distancia intermetálica encontrada [$2.9995 (5) \text{ \AA}$] es comparable a las encontradas en los compuestos *cis-32a* y *trans-32a*, con un enlace sencillo Mo--Mo . El ligando fosfuro está unido a los metales de manera asimétrica pues las distancias $\text{Mo}(1)\text{--P}(1)$ de $2.423 (1) \text{ \AA}$ y $\text{Mo}(2)\text{--P}(1)$ de $2.503 (1) \text{ \AA}$ son bastante diferentes. Esto permite compensar el menor índice de coordinación del átomo $\text{Mo}(1)$, causado por la coordinación $\sigma:\pi$ del ligando nitroxilo. Tal interacción π debe debilitar el correspondiente enlace N--O del ligando, lo que se manifiesta en un alargamiento significativo de esta distancia interatómica ($1.348 (6) \text{ \AA}$) respecto a las distancias encontradas en compuestos mononucleares con este ligando enlazado a un solo centro metálico (ca. 1.20 \AA).^{82, 83, 166} Debe señalarse que no parecen haberse caracterizado previamente complejos con ligandos nitroxilo puente.

¹⁶⁵ a) Connelly, N. G., *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 153. b) Sun, S.; Sweigart, D. A., *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 40, 171. c) Geiger, W. E., *Organometallics* **2007**, 26, 5738. d) Pombeiro, A. J. L.; Guedes da Silva, M. F. C.; Lemos, M. A. N. D. A., *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 53.

¹⁶⁶ Sellmann, D.; Gottschalk-Goudig, T.; Haussinger, D.; Heinemann, F. W.; Hess, B. A., *Chem.-Eur. J.* **2001**, 7, 2099.

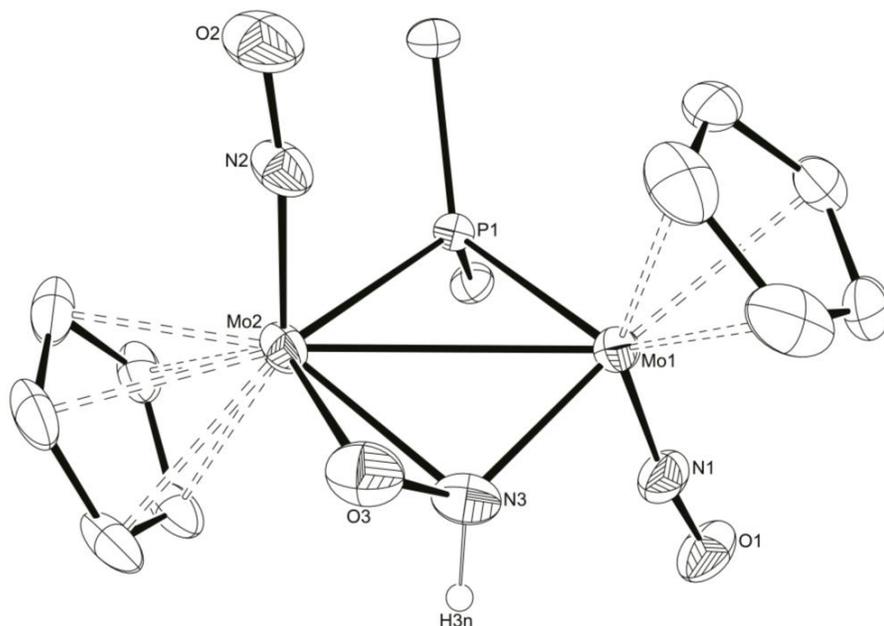


Figura 82. Diagrama ORTEP (30 %) del catión en el compuesto **33a**. Los átomos de H (excepto H3n) y los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C1) han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 35. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **33a**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Mo(2)	2.9995 (5)	Mo(1)–P(1)–Mo(2)	75.00 (3)
Mo(1)–P(1)	2.423 (1)	Mo(1)–Mo(2)–N(2)	89.7 (2)
Mo(1)–N(1)	1.796 (5)	Mo(2)–Mo(1)–N(1)	108.0 (1)
Mo(1)–N(3)	2.007 (4)	Mo(1)–N(3)–O(3)	124.0 (3)
Mo(2)–P(1)	2.503 (1)	Mo(1)–N(3)–Mo(2)	91.1 (2)
Mo(2)–N(3)	2.193 (5)	Mo(2)–O(3)–N(3)	75.8 (3)
Mo(2)–N(2)	1.792 (4)	O(3)–N(3)–H(3n)	110 (4)
Mo(2)–O(3)	2.092 (4)		
N(3)–O(3)	1.348 (6)		

Los datos espectroscópicos de **33a** en disolución están en concordancia con la estructura en el cristal. En efecto, su espectro IR muestra dos bandas de tensión N–O a 1689 (m, h) y 1662 (mf) cm^{-1} con intensidades relativas típicas de una

disposición transoide. El aumento de aproximadamente 80 cm^{-1} respecto al precursor **trans-32a** es el esperable de la comparación entre especies neutras y sus análogas catiónicas.^{13, 118}

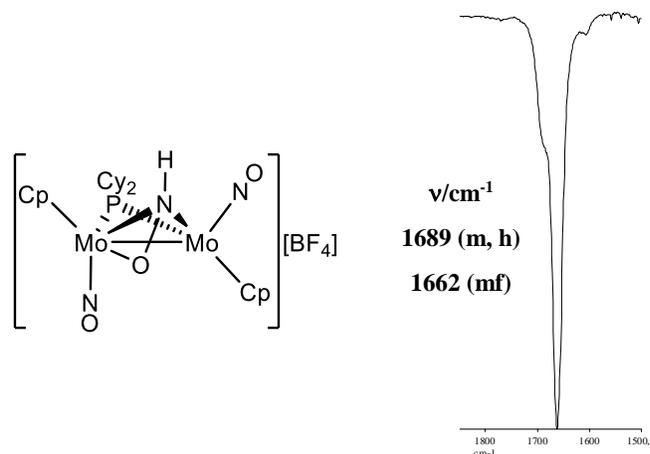


Figura 83. Estructura y espectro IR en diclorometano del compuesto **33a**

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **33a** exhibe una señal a 258.1 ppm debida al ligando fósforo, un desplazamiento coherente con un compuesto catiónico con enlace intermetálico sencillo. El espectro ^1H RMN muestra dos señales para los ligandos Cp, lo que es consistente con la estructura en el cristal, de naturaleza asimétrica. Este espectro también exhibe una señal ancha a 12.19 ppm debida al protón del ligando nitroxilo puente, un desplazamiento sustancialmente más bajo que el habitualmente observado para ligandos HNO en compuestos mononucleares, que se sitúa alrededor de 20 ppm.^{82, 83, 166} Sin embargo, no deben sacarse excesivas conclusiones de esta comparación, pues el análisis de la estructura en el cristal revela la presencia de interacciones de puentes de hidrógeno de este protón con el contraión de otra molécula, lo que también puede afectar al desplazamiento químico en disolución.

Como se ha indicado con anterioridad, en el nitrosilo puente del compuesto **trans-32a** la carga atómica más negativa se sitúa en el átomo de oxígeno. Puesto que el compuesto **33a** también se deriva de una protonación en **trans-32a** (ver sección 2.5.2.2), sería esperable que el producto tuviera un ligando NOH (hidroxiimido) en lugar de HNO (nitroxilo). Para entender mejor esta aparente anomalía se realizó un cálculo DFT de ambos isómeros, encontrándose que la estructura con el ligando nitroxilo puente ($\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-HNO}$) es $11.5\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ más estable que la encontrada con el ligando hidroxiimido ($\mu\text{-NOH}$). De ello se concluye que, aunque el complejo hidroxiimido pudiera llegar a formarse

inicialmente, sin duda se reorganizaría para formar el isómero nitroxilo, mucho más estable.

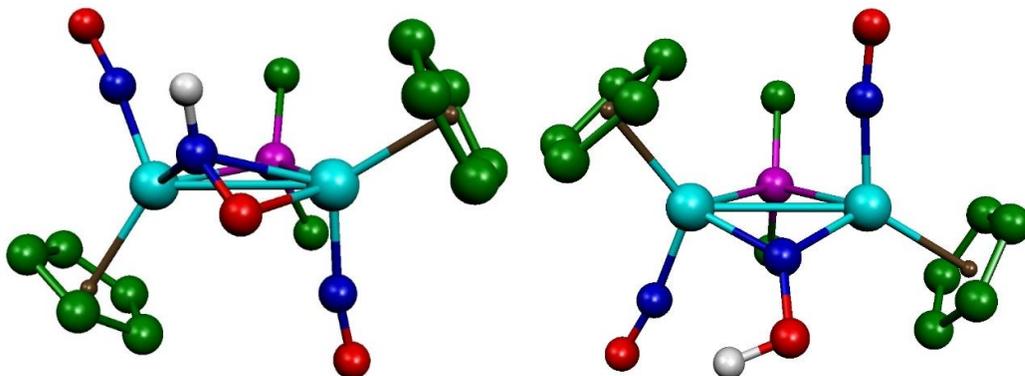


Figura 84. Estructuras optimizadas para los compuestos **33a** y su isómero hidroxiimido. Los átomos de H y los grupos Cy (excepto sus átomos C1) han sido omitidos para mayor claridad

2.5.2.1.2. Caracterización estructural del compuesto **33b**

El espectro IR del compuesto **33b** muestra dos bandas en diclorometano a 1668 (d, h), 1640 (mf) cm^{-1} con intensidades relativas similares a las de su análogo de molibdeno **33a** y frecuencias unos 20 cm^{-1} inferiores, como se espera del cambio de metal.

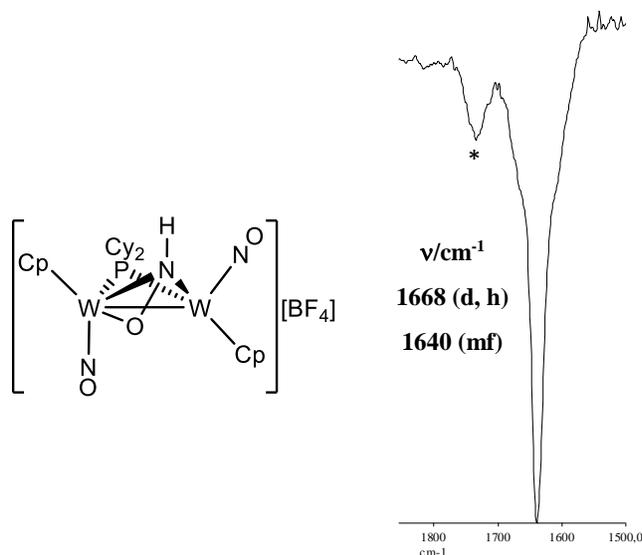
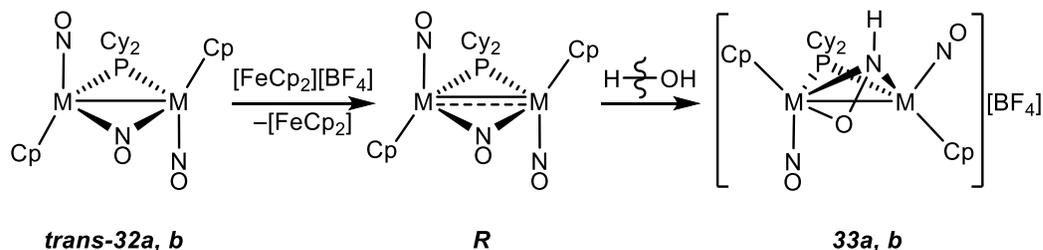


Figura 85. Estructura propuesta y espectro IR en diclorometano del compuesto **33b**. La banda señalada con asterisco corresponde a una impureza no identificada

Su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe una señal debida al ligando fosforo a 167.0 ppm, aproximadamente 90 ppm inferior a la del complejo análogo de molibdeno, una tendencia esperada, como ya se discutió para los compuestos **VIII**. Esta señal muestra acoplamiento PW muy diferentes (312 y 222 Hz), en coherencia con el distinto índice de coordinación de ambos centros metálicos. La inequivalencia de los dos centros metálicos también se comprueba en el espectro ^1H RMN, que muestra resonancias para los dos ligandos Cp a 5.85 y 5.81 ppm. Además, este espectro exhibe un singlete ancho a 10.98 ppm debido al grupo HNO, un desplazamiento no muy alejado del encontrado para el complejo análogo de molibdeno. Como se ha indicado previamente, tales desplazamientos podrían estar influidos por interacciones anión/catión en disolución. Esto se ve corroborado por el hecho de que la sal del compuesto **33b** con anión CF_3SO_3^- (ver sección 2.5.2.2) muestra un desplazamiento químico de 12.83 ppm para el protón del ligando nitroxilo.

2.5.2.1.3. Estudio electroquímico del compuesto *trans*-32a

Las reacciones de oxidación de los compuestos *trans*-**32** presumiblemente se inician con la pérdida de un electrón para generar el correspondiente catión radical $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$ (**R**). En las condiciones en las que realizamos estas reacciones, tales radicales no se detectan por espectroscopía IR. Probablemente, estos radicales provocan la fisión homolítica del enlace H–OH en las trazas de H_2O presentes en el disolvente (estas trazas son suficientes para encontrarse en cantidades estequiométricas), formándose los complejos **33** por captación del radical $\text{H}\cdot$, específicamente en la posición del nitrógeno.



Esquema 86. Mecanismo de oxidación propuesto para la formación de los compuesto **33**

Para profundizar un poco más en estas transformaciones, se llevó a cabo un estudio electroquímico del complejo *trans*-**32a** mediante voltametría cíclica. Los voltamogramas (figura 86) muestran tres procesos de oxidación-reducción, dos de ellos pseudorreversibles, que han sido asignados, en el sentido del barrido, a la

oxidación $trans\text{-}32a^-/trans\text{-}32a$ ($E_{1/2} = -1.11$ V) y $trans\text{-}32a/trans\text{-}32a^+$ ($E_{1/2} = 0.47$ V). El proceso irreversible se observa a $E = 0.96$ V y parece generar un producto cuya una reducción aparece $E = -0.55$ V. Tal reducción no aparece si durante el barrido no se alcanza la oxidación a 0.96 V, como se puede apreciar en el voltamograma inferior de la figura 86.

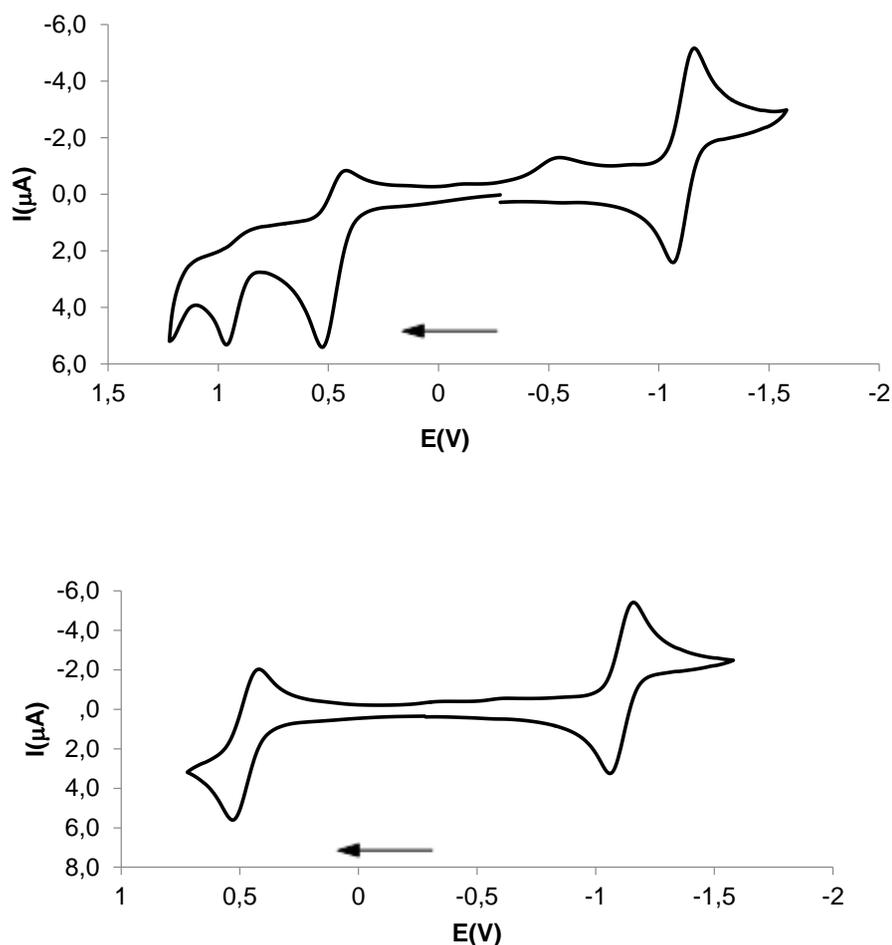


Figura 86. Voltamogramas del compuesto *trans*-32a registrado en CH_2Cl_2 con una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ hacia potenciales positivos

Dado que el potencial del par ferricinio/ferroceno en CH_2Cl_2 es de 0.47 V y, como se puede apreciar en los voltamogramas, hay un proceso reversible de oxidación/reducción a un potencial promedio de 0.47 V, el compuesto *trans*-32a puede ser oxidado por el ferricinio, generando el catión radical $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$. Como hemos indicado, cuando esta reacción se lleva a cabo en el matraz, lo que se observa es el producto de captación de hidrogeno del catión radical, si bien es cierto que el medio de reacción en ambos experimentos no es exactamente el mismo. Para aproximarse más a las condiciones del proceso

electroquímico, se llevó a cabo la reacción del compuesto **trans-32a** con $[\text{FeCp}_2][\text{BF}_4]$ en CH_2Cl_2 en presencia de $[\text{N}(\text{Bu})_4][\text{PF}_6]$ (en concentración 0.1M). En estas condiciones la disolución resultante presenta un espectro IR diferente al del compuesto **33a**, pues muestra una banda a 1645 cm^{-1} , 17 cm^{-1} menor que la de este último, y además el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN no muestra ninguna resonancia de intensidad significativa, lo cual indica la posible naturaleza paramagnética de la especie allí presente, que supuestamente sería el radical insaturado **R** (esquema 86).

En cuanto a la reducción de **trans-32a**, en la que también se observa un proceso electroquímico reversible, no se aprecia ningún anión radical en las reducciones llevadas a cabo en el matraz, pues estas dan lugar a la formación del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$, como se discutirá más adelante.

2.5.2.2. Reacciones con electrófilos

En este apartado se pretende evaluar la capacidad dadora relativa de los ligandos nitrosilo, en especial del ligando nitrosilo puente de los compuestos **32**, lo que se ha llevado a cabo a través de reacciones frente a ácidos protónicos (H^+) y a carbocationes (Me^+). Por lo que se refiere a los procesos de protonación, debemos señalar que la reacción del compuesto **trans-32a** con $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ en CH_2Cl_2 genera de manera selectiva el compuesto **33a**. Con el compuesto **32b** no se llevó a cabo la reacción directa con ácido, pero es previsible que ocurra algo análogo.

En cuanto a las reacciones de metilación, debemos indicar que cuando a las disoluciones de **trans-32a** en CH_2Cl_2 se le añade un ligero exceso de $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ a $0\text{ }^\circ\text{C}$, se observa un progresivo cambio de color, desde el azul inicial a rojo, obteniéndose tras una hora una mezcla de tres compuestos: el complejo nitroxilo **33a** y una mezcla de dos isómeros (**A** y **B**) del complejo nitrosometano $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-MeNO})(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$ (**34a**) en proporciones 5:6:2. La formación del compuesto **33a** obviamente es debida a la presencia de pequeñas cantidades de ácido presentes en el reactivo de metilación, o generadas por hidrólisis durante el experimento, lo que en cualquier caso no se pudo evitar. Con el propósito de lograr la separación de esta mezcla de reacción, se procedió entonces a reemplazar el anión externo. En particular, cuando se disuelven las mezclas de estos tres productos en CH_2Cl_2 y se añade un equivalente de NaBAr'_4 , se obtiene una mezcla de los correspondientes complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-HNO})(\text{NO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**33a'**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-MeNO})(\text{NO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**34a'**), cuya cromatografía en alúmina a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ha permitido eliminar el

compuesto **33a'** (que se desprotona en la columna para regenerar el compuesto *trans*-**32a**) de la mezcla de isómeros **34a'**. Estos isómeros no se encuentran en equilibrio, pero no pudieron separarse satisfactoriamente mediante cromatografía (únicamente se pudieron obtener fracciones con distinta proporción de los mismos).

Para el compuesto **32b** se usó como agente metilante $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$, con un resultado análogo al anterior, pues se obtiene una mezcla de tres compuestos: el producto de protonación (**33b'**) y dos isómeros (**A** y **B**) del producto de metilación $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-MeNO})(\text{NO})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**34b'**), en una proporción relativa 5:6:2.

2.5.2.2.1. Caracterización estructural de los compuestos **34a** y **34a'**

El espectro IR del compuestos **34a** en diclorometano exhibe bandas de tensión N–O a 1683 (d, h) y 1661 (mf) cm^{-1} con el patrón característico de los compuestos *trans*-dinitrosilo repetidamente encontrados a lo largo de esta Memoria. El espectro IR no cambia significativamente al cambiar el contraión $[\text{BF}_4]^-$ por $[\text{BAr}'_4]^-$, pues el compuesto **34a'** exhibe bandas de tensión N–O a 1677 (m, h) y 1662 (mf) cm^{-1} , lo que indica que las interacciones anión-cación en estos productos no son significativas. En el caso de **34a'**, el espectro en esa región muestra además una banda débil a 1610 cm^{-1} característica del contraión (tensión C–C de los grupos arilo).

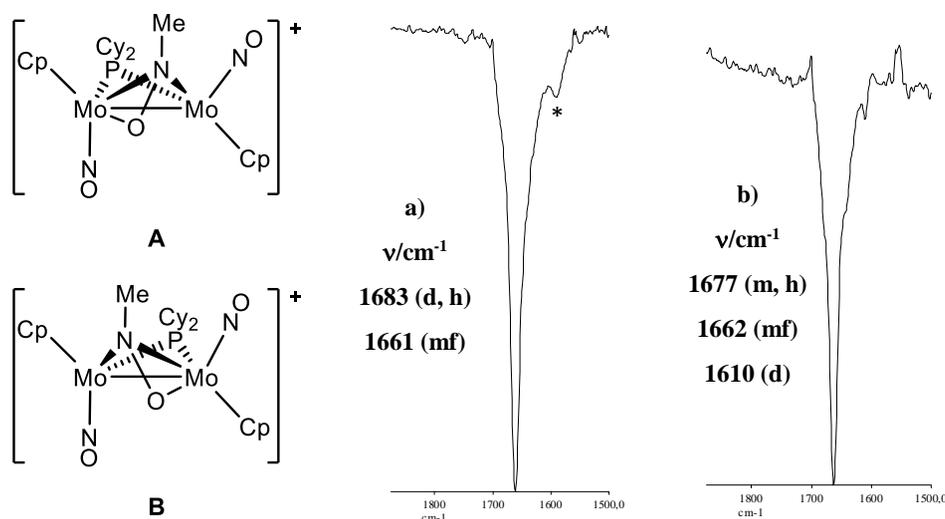
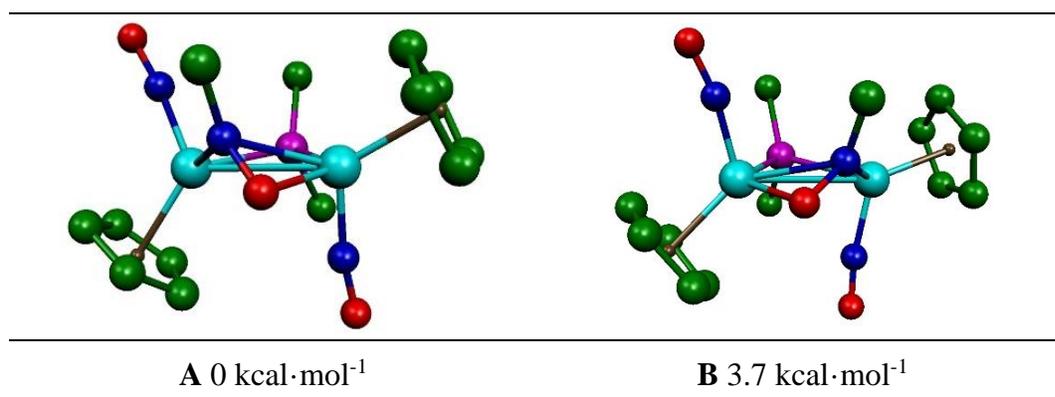


Figura 87. Estructuras propuestas de los cationes **A** y **B** del compuesto **34a** y espectro IR en diclorometano: a) **34a**; b) **34a'**. La banda marcada con un asterisco corresponde a una impureza no identificada

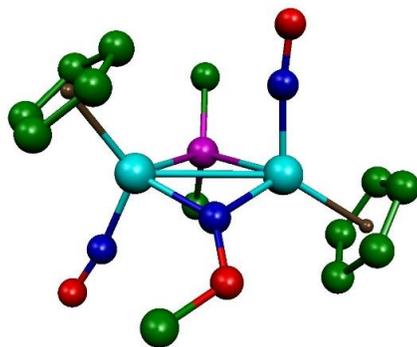
Los compuestos **34a** y **34a'** poseen señales en el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN parecidas a las encontradas en el compuesto **33a** y, por tanto normales para compuestos con un enlace sencillo metal-metal. Cada uno de los isómeros (**A** y **B**) en ambos casos posee ligandos Cp no equivalentes y una resonancia hacia 4 ppm correspondientes al grupo metilo. Al igual que ocurre con el ligando nitroxilo en disposición puente, no hemos encontrado en la bibliografía ejemplos con ligandos nitrosometano en disposición puente, por lo que no poseemos referencias espectroscópicas a efectos comparativos. El único compuesto descrito en la bibliografía con un ligando puente en coordinación análoga es el complejo nitrosobenceno $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-PhNO})(\text{Cl})]$.¹⁶⁷ En cuanto a la naturaleza exacta de los isómeros **A** y **B** en estos compuestos, la hipótesis más plausible es que éstos difieran en la disposición relativa del ligando nitrosometano respecto a los ligandos terminales, con el grupo metilo más próximo al ligando nitrosilo (**A**) o al ciclopentadienilo (**B**), pudiendo preverse una mayor estabilidad para el primero por razones estéricas.

Para verificar la hipótesis anterior, se llevó a cabo un cálculo DFT de la estructura de estos isómeros y de su isómero metoxiimido (tabla 36), encontrándose que la geometría más estable es la de tipo **A**, análoga a la del complejo nitroxilo **33a**, mientras que el isómero **B** es solo 3.7 kcal/mol menos estable en la fase gaseosa, lo que hace plausible su presencia en disolución. Su isómero metoxiimido, en cambio, es 13.9 kcal/mol menos estable que el isómero **A**, una energía demasiado alta para que pueda estar presente en la disolución.

Tabla 36. Estructuras y energías libres relativas calculadas (DFT) de los isómeros **A** y **B** de **34a** y de su isómero metoxiimido. Los átomos de H y los grupos Cy (excepto sus átomos C1) han sido omitidos para mayor claridad



¹⁶⁷ Hoard, D. W.; Sharp, P. R., *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 612.

13.9 kcal·mol⁻¹

2.5.2.2.2. Caracterización estructural de los compuestos **34b'** y **33b'**

El espectro de IR de la mezcla de compuestos **33b'** y **34b'** muestra una banda de tensión N–O a 1639 (mf) cm⁻¹, con un hombro mal definido a 1658 (d, h) cm⁻¹, un patrón característico de complejos *trans*-dinitrosilo.

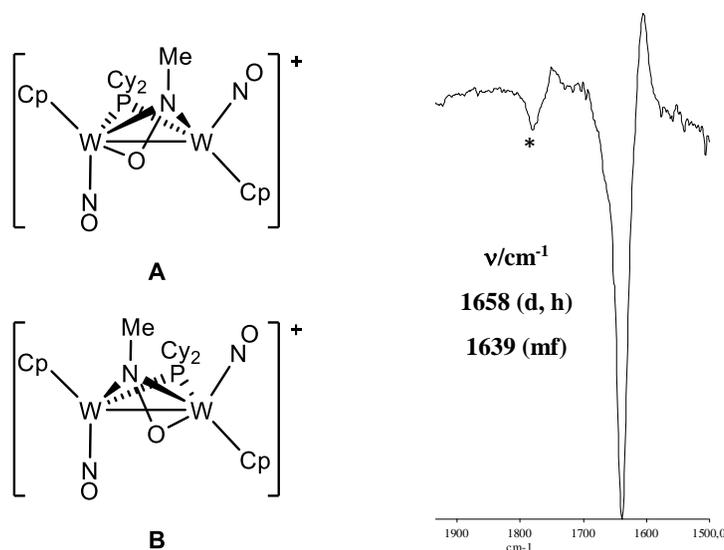


Figura 88. Estructuras propuestas de los cationes **A** y **B** del compuesto **34b'** y espectro IR de la mezcla de reacción en diclorometano. La banda marcada con un asterisco corresponde a una impureza no identificada

El espectro ³¹P{¹H} RMN del bruto de reacción exhibe tres señales a 167.3, 166.4 y 157.2 ppm, en proporciones relativas 6:5:2 respectivamente, siendo la señal de 166.4 ppm correspondiente al compuesto **33b'**, la de 167.3 ppm al isómero **A** y la de 157.2 ppm al isómero **B**. Estos desplazamientos son parecidos a los encontrados para el compuesto **33b** y coherentes con un enlace sencillo W–W. Tanto la señal de **33b'** ($J_{PW} = 311, 220$ Hz) como la señal del isómero **A** ($J_{PW} =$

313, 219 Hz) muestran dos constantes de acoplamiento muy parecidas a las encontradas en **33b** ($J_{PW} = 312, 222$ Hz) por tanto es coherente con que ambas estructuras sean similares (isómero de tipo **A**). En el espectro ^1H RMN se observa cómo los tres compuestos no tienen Cp equivalentes, lo que demuestra que las tres moléculas son asimétricas. Además, el protón del ligando nitroxilo del compuesto **33b'** (12.83 ppm) difiere en casi 2 ppm del encontrado en **33b** (10.98 ppm), lo que se atribuye a diferencias en las interacciones anión-catión entre las dos sales.

2.5.2.3. Reacciones de reducción

La reducción de los complejos **32** con amalgama de sodio (1 ml al 0.5 %) en THF genera los correspondientes complejos de tipo $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$ (**35**) con retención de la estereoquímica (*cis/trans*), de modo que la reducción de *trans*-**32a** genera *trans*-**35a** y la de *cis*-**32a** genera *cis*-**35a**. El compuesto de wolframio **32b** genera igualmente el amiduro **35b** con retención de la conformación transoide de la molécula. La formación de todos estos productos requiere la presencia de agua inevitablemente presente en cantidades traza en disolventes higroscópicos como el tetrahidrofurano. Para el compuesto *trans*-**32a**, se ha llevado a cabo un estudio frente a otros agentes reductores, tales como amalgama de zinc, CO e H_2 , con distintos resultados. La reacción de *trans*-**32a** con amalgama de zinc en presencia de H_2O en THF genera análogamente el compuesto *trans*-**35a**, aunque esta reacción es mucho más lenta tal vez debido a que el potencial de reducción de esta amalgama es del mismo orden que el necesario para alcanzar el primer estadio de la reducción, que se sitúa en unos -1.1V , como se ha comentado previamente. Más interesante es la reducción con CO, pues se ha encontrado que el compuesto *trans*-**35a** también se forma lentamente como único producto organometálico en la reacción del compuesto *trans*-**32a** con CO (40 atm) en tolueno a 90°C , lo que sugiere que no se necesitan agentes reductores muy fuertes para provocar la escisión del enlace N–O en el nitrosilo puente. Sin embargo, a pesar de haberse descrito en la bibliografía algunas reducciones con H_2 de ligandos nitrosilo puente (ver sección 1.5.2), esta reducción no tiene lugar para el compuesto *trans*-**32a**, ni siquiera a una presión de 40 atm y 90°C .

2.5.2.3.1. Caracterización estructural de los compuestos *trans*-**35a** y **35b**

La estructura del compuesto *trans*-**35a** fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal (figura 89). En la tabla 37 se recogen los datos de distancias y ángulos de enlace más significativos.

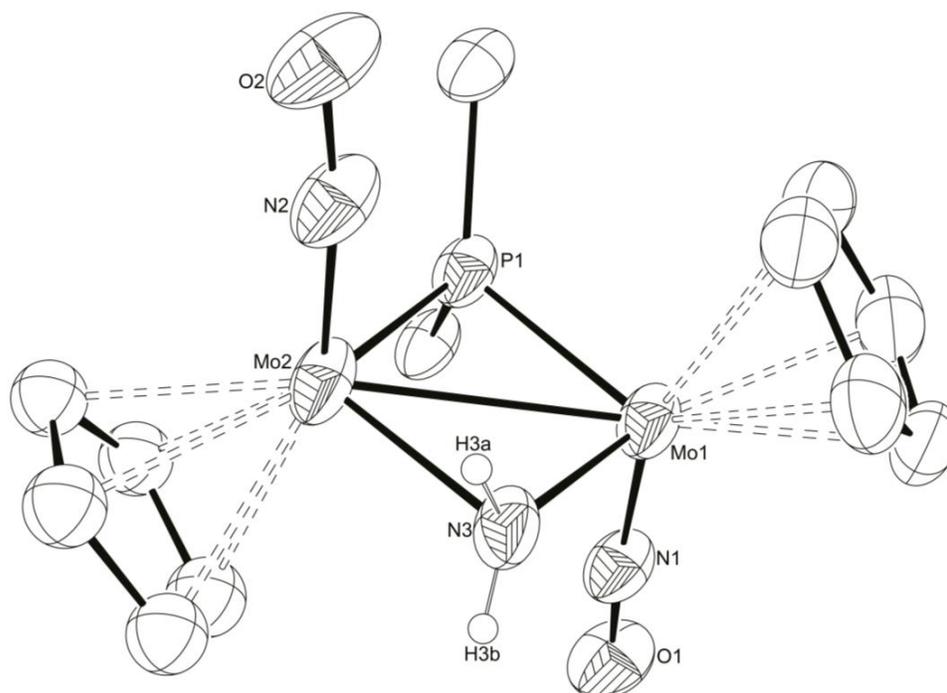


Figura 89. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto *trans*-**35a**. Los átomos de H (excepto los NH₂) y los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C1) han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 37. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto *trans*-**35a**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Mo(2)	2.8654 (8)	Mo(1)–P(1)–Mo(2)	73.47 (7)
Mo(1)–P(1)	2.396 (2)	Mo(1)–Mo(2)–N(2)	97.9 (3)
Mo(1)–N(1)	1.760 (7)	Mo(2)–Mo(1)–N(1)	97.2 (2)
Mo(1)–N(3)	2.126 (8)	Mo(1)–N(3)–Mo(2)	84.7 (3)
Mo(2)–P(1)	2.395 (2)	P(1)–Mo(1)–Mo(2)–N(3)	177.3 (3)
Mo(2)–N(3)	2.126 (7)		
Mo(2)–N(2)	1.753 (9)		

La estructura del compuesto *trans*-**35a** presenta dos fragmentos MoCp(NO) en disposición transoide con dos ligandos puente, diciclohexilfosfuro y amiduro, que definen una unidad central Mo₂PN casi plana [P(1)–Mo(1)–Mo(2)–N(3) =

177.3 (3)]. Como resultado de esto, los ligandos nitrosilo son esencialmente antiparalelos, con ángulos Mo(1)–Mo(2)–N(2) y Mo(2)–Mo(1)–N(1) de 97.9 (3)° y 97.2 (2)°. La distancia intermetálica de 2.8654 (8) Å es un poco más corta que la encontrada en el compuesto *trans*-**32a**, pero coherente con la formulación de un enlace sencillo para este complejo de 34 electrones. Además, las distancias Mo–N(3) son iguales, lo cual indica que este ligando está simétricamente unido a los dos átomos metálicos, al igual que ocurre con el ligando fosfuro.

Los datos espectroscópicos de los compuestos *trans*-**35a** y **35b** en disolución son coherentes con la estructura encontrada en el cristal de *trans*-**35a**. Así, el espectro IR de *trans*-**35a** en diclorometano muestra bandas de tensión N–O a 1573 (d, h) y 1553 (mf) cm⁻¹, con el patrón característico de complejos *trans*-dinitrosilo encontrados repetidamente en esta investigación. En cambio, el espectro IR de **35b** en THF solo se muestra una banda de tensión N–O a 1542 (mf) cm⁻¹. Como se ha observado en otras ocasiones en esta Memoria, la banda de tensión simétrica en este caso no se aprecia, bien por su débil intensidad o su proximidad a la banda de tensión asimétrica.

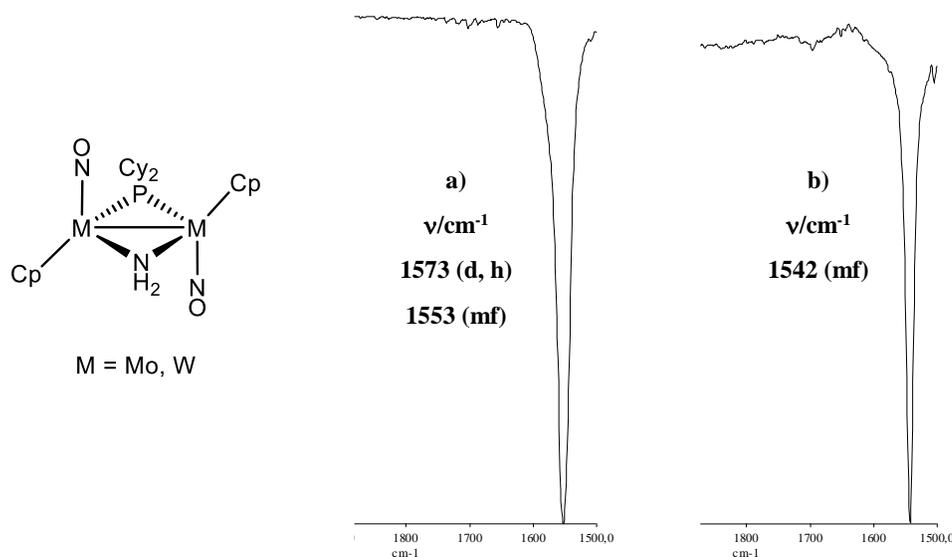


Figura 90. Estructura y espectro IR de los compuestos **35**: a) *trans*-**35a** en diclorometano; b) **35b** en THF

Los espectros ³¹P{¹H} RMN de *trans*-**35a** y **35b** exhiben una señal en cada caso, a 208.7 y 135.1 ppm respectivamente, debida al ligando fosfuro, desplazamientos similares a compuestos comparables con enlace sencillo, como sus precursores **32** (219.4 ppm¹⁵ y 143.5 ppm). Además, el compuesto **35b** posee un acoplamiento PW de 363 Hz con ambos átomos de wolframio, lo que implica

la equivalencia de los mismos. El espectro ^1H RMN de ambos compuestos exhibe una señal para los dos ligandos Cp, debido a la presencia de un eje C_2 de simetría que los hace equivalentes. Además, alrededor de 3.2 ppm aparece una señal que integra para dos protones debida a los átomos de hidrógeno del ligando amiduro.

2.5.2.3.2. Caracterización estructural del compuesto *cis-35a*

El espectro IR del compuesto *cis-35a* en diclorometano (figura 91) exhibe un patrón típico de una disposición cisoide de los ligandos nitrosilo, análoga a la encontrada en el compuesto *cis-V*, puesto que la banda de tensión asimétrica, de menor frecuencia, posee una intensidad relativa muy inferior a la de tensión simétrica.

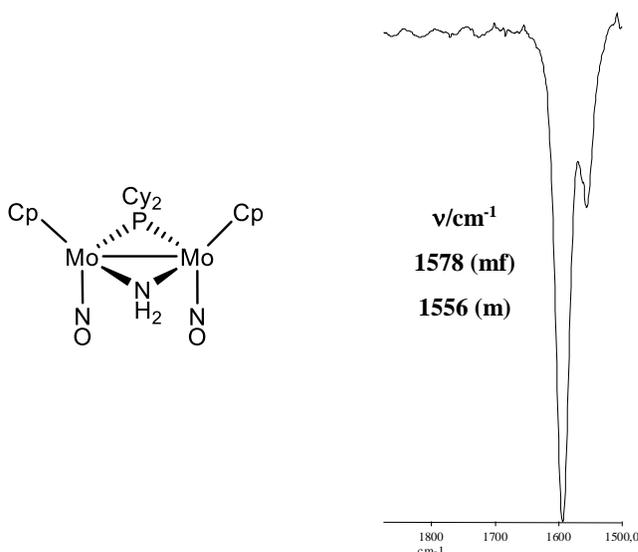


Figura 91. Estructura propuesta y espectro IR del compuesto *cis-35a* en diclorometano

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto *cis-35a* exhibe una señal debida al ligando fosfuro a 214.9 ppm, un desplazamiento parecido al de su isómero *trans*. El espectro ^1H RMN muestra una señal debida a los ligandos Cp, que son equivalentes debido a la presencia ahora de un plano de simetría. En cambio, debido a que el plano de simetría pasa por los hidrógenos del ligando amiduro, estos son diastereotópicos y por tanto generan señales independientes (3.84 y 3.21 ppm), aunque con desplazamientos parecidos a los encontrados en los compuestos *trans-35a* y *35b*.

2.5.2.4. Reacciones con fosfitos

Como se ha señalado en la Introducción (ver sección 1.5.3.3), algunos complejos metálicos experimentan reacciones de transferencia de oxígeno de ligandos nitrosilo en sus reacciones con agentes de captación de oxígeno tales como fosfinas o determinados complejos metálicos. En la presente investigación hemos analizado las reacciones de los trinitrosilos **32** frente a ligandos de tipo PX_3 , encontrando ausencia de reacción en el caso de las fosfinas (PPh_3 , PMe_3) pero obteniéndose buenos resultados en el caso de los fosfitos ($P(OPh)_3$, $P(OEt)_3$).

La reacción del complejo *trans*-**32a** con exceso de $P(OEt)_3$ a reflujo de tolueno durante 20 horas genera como producto mayoritario el complejo fosforaniminato $[Mo_2Cp_2\{\mu-NP(OEt)_3\}(\mu-PCy_2)(NO)_2]$ (**36**). Este producto se puede purificar mediante cromatografía en alúmina IV. La reacción de *trans*-**32a** con exceso de $P(OPh)_3$ a reflujo de tolueno durante 6 horas da lugar a la formación del complejo fosforaniminato análogo *trans*- $[Mo_2Cp_2\{\mu-NP(OPh)_3\}(\mu-PCy_2)(NO)_2]$ (*trans*-**37**) como producto mayoritario, acompañado de pequeñas cantidades del compuesto *trans*-**35a**, cuya formación puede entenderse como procedente de una reacción secundaria con trazas de agua presentes en el medio. Esta reacción también se llevó a cabo empleando el compuesto *cis*-**32a** pero a menor temperatura, pues este compuesto isomeriza al compuesto *trans*-**32a** a reflujo de tolueno en 3 horas, como ya se ha mencionado con anterioridad. La reacción de *cis*-**32a** con exceso de $P(OPh)_3$ a 70 °C en tolueno durante 4 días da lugar a la formación del correspondiente complejo fosforaniminato *cis*- $[Mo_2Cp_2\{\mu-NP(OPh)_3\}(\mu-PCy_2)(NO)_2]$ (*cis*-**37**) y de pequeñas cantidades del compuesto $[Mo_3Cp_3(\mu-NHPh)\{\mu-\kappa O:\kappa P-OP(OPh)_2\}(\mu-PCy_2)(NO)_2]$ (**38**). Todos estos productos se pueden purificar mediante cromatografía en alúmina IV.

2.5.2.4.1. Caracterización estructural de los compuestos **36** y *trans*-**37**

La estructura del compuesto *trans*-**37** en el cristal (figura 92 y tabla 38) está compuesta por dos fragmentos $MoCp(NO)$ en disposición transoide unidos por dos ligandos puente, diciclohexilfosfuro y trifenilfosforaniminato. La distancia $Mo(1)-Mo(2)$ de 2.8778 (4) Å es comparable a la encontrada para el complejo amiduro *trans*-**35a** y coherente con un enlace sencillo $Mo-Mo$. Además, los ángulos $Mo(1)-Mo(2)-N(2)$ y $Mo(2)-Mo(1)-N(1)$ de 101.9 (1)° y 96.0 (1)° indican una disposición casi antiparalela de los mismos. Otro hecho a destacar en esta estructura es la distancia $P(2)-N(3)$ de 1.515 (3) Å, indicativa de la presencia de un enlace doble $P=N$, que entra dentro del intervalo de distancias encontradas

para este tipo de ligandos.¹⁶⁸ Debe señalarse que esta es la primera estructura encontrada para un complejo con un ligando $X_3P=N^-$ con sustituyentes de tipo alcóxido. Recientemente, se ha encontrado en la bibliografía que un nitrurocomplejo mononuclear de hierro (IV) reacciona con fosfitos para dar los correspondientes derivados fosforaniminato, aunque estos productos no fueron aislados.¹⁶⁹

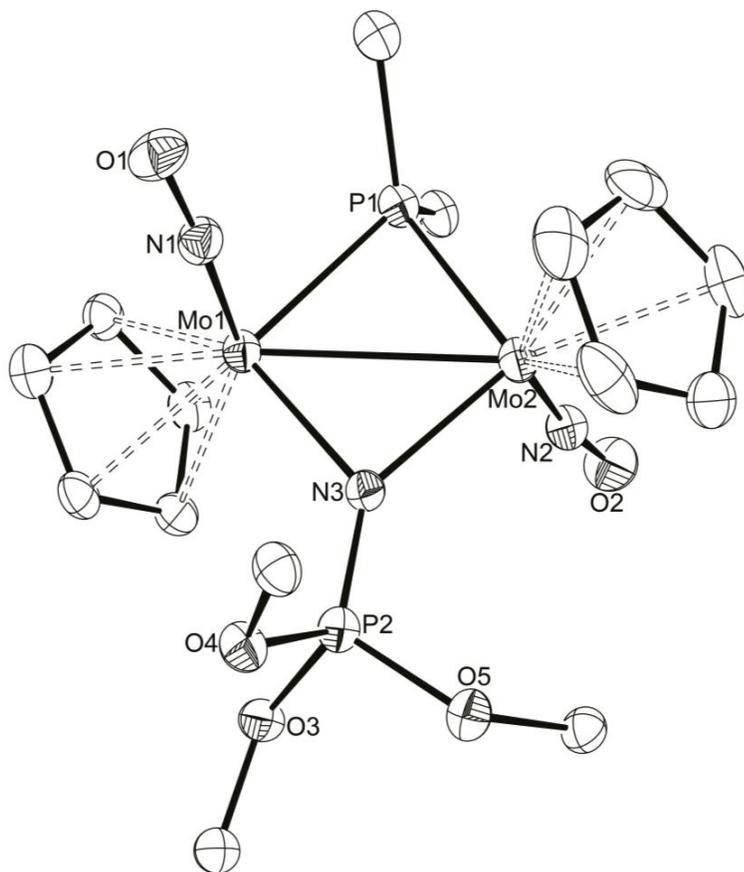


Figura 92. Diagrama ORTEP (30 %) del compuesto *trans*-37. Los átomos de H y los grupos ciclohexilo y fenilo (excepto sus átomos C1) han sido omitidos para mayor claridad

¹⁶⁸ Graham, T. W.; Kickham, J.; Courtenay, S.; Wei, P.; Stephan, D. W., *Organometallics* **2004**, *23*, 3309.

¹⁶⁹ Scepianiak, J. J.; Margarit, C. G.; Harvey, J. N.; Smith, J. M., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9508.

Tabla 38. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto *trans*-**37**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Mo(2)	2.8778 (4)	Mo(1)–P(1)–Mo(2)	73.97 (3)
Mo(1)–P(1)	2.388 (1)	Mo(1)–Mo(2)–N(2)	101.9 (1)
Mo(1)–N(1)	1.766 (4)	Mo(2)–Mo(1)–N(1)	96.0 (1)
Mo(1)–N(3)	2.131 (3)	Mo(1)–N(3)–Mo(2)	85.6 (1)
Mo(2)–P(1)	2.396 (1)		
Mo(2)–N(3)	2.104 (3)		
Mo(2)–N(2)	1.769 (4)		
N(3)–P(2)	1.515 (3)		

Los datos espectroscópicos en disolución para los compuestos **36** y *trans*-**37** son coherentes con la estructura en el cristal de este último. En efecto, el espectro IR de *trans*-**37** en diclorometano muestra tres bandas, a 1591 (d), 1560 (d, h) y 1543 (mf) cm^{-1} , siendo la de mayor frecuencia una banda característica de los grupos fenilo, mientras que las otras dos se asignan a la tensión N–O de los ligandos nitrosilo, y por sus intensidades relativas revelan una disposición transoide de los mismos, como ya se ha mencionado repetidamente en esta Memoria. El espectro IR del complejo **36** muestra bandas de tensión N–O ligeramente inferiores a las de *trans*-**37**, como es de esperar de la sustitución de grupos Ph por etilos en el ligando fosforanimato.

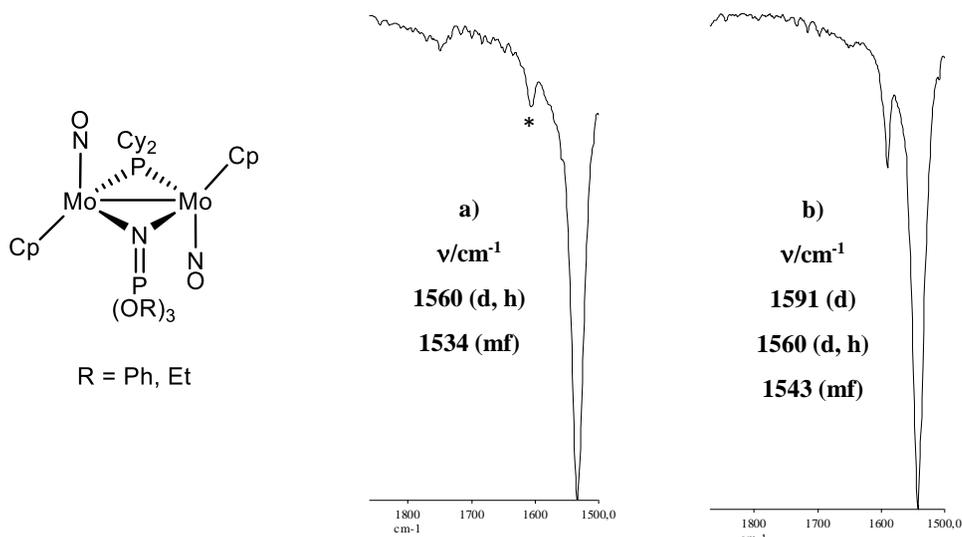


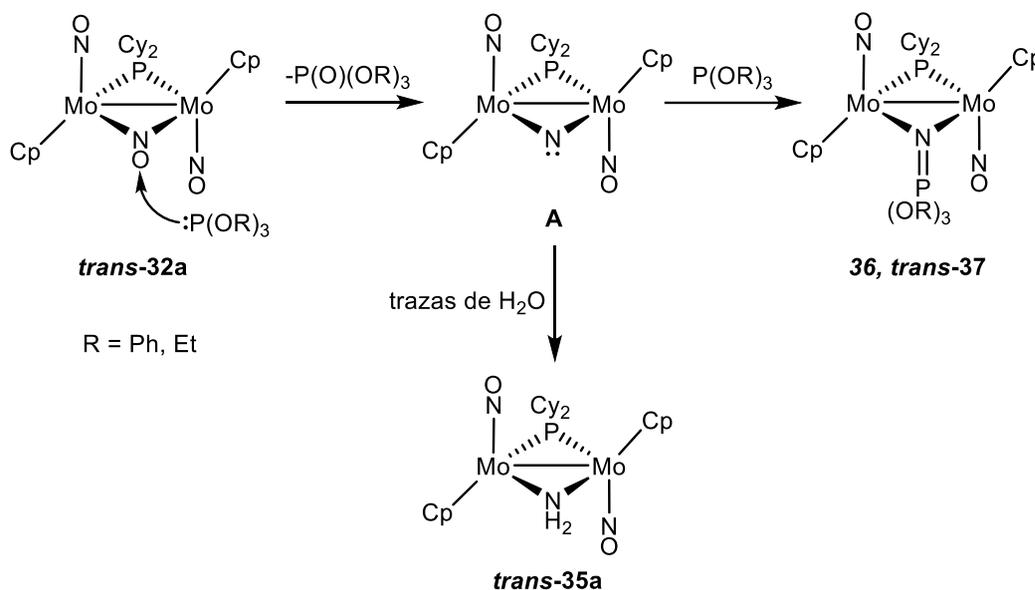
Figura 93. Estructura y espectro IR de los compuestos **36** (a) y *trans*-**37** (b) en diclorometano. La banda marcada con un asterisco corresponde a una impureza no identificada

El espectro ³¹P{¹H} RMN del compuesto *trans*-**37** exhibe dos señales debidas a los ligandos fosforo y fosforaniminato, a 218.2 y 5.2 ppm. Por analogía con el compuesto **36** (215.3 y 26.9 ppm), las señales de 218.2 y 215.3 ppm corresponden obviamente al ligando fosforo, un desplazamiento coherente para este tipo de ligando con un enlace sencillo metal-metal. Por consiguiente, las señales de 5.2 y 26.9 ppm son debidas al ligando fosforaniminato, desplazamientos parecidos al encontrado en el compuesto [Cp*Ir{κ²-N,Si-Xyl(N)P(OSiPh₂)(OEt)₂}] [BAr'₄] (33.5 ppm).¹⁷⁰ Cabe destacar que en el compuesto *trans*-**37** el desplazamiento del ligando fosforaniminato es menor que en el complejo **36**, una diferencia que no tiene una interpretación obvia. Los espectros ¹H RMN de los compuestos **36** y *trans*-**37** exhiben una señal para los ligandos Cp a 5.59 y 5.38 ppm respectivamente, debido a la presencia de un eje C₂ que los hace equivalentes. Además, cabe señalar que el espectro ¹H RMN del compuesto **36** posee dos multipletes a 4.03 y 3.83 ppm debido a los grupos OCH₂, que son diastereotópicos y por ello tienen desplazamientos diferentes.

¹⁷⁰ Drover, M. W.; Johnson, H. C.; Schafer, L. L.; Love, J. A.; Weller, A. S., *Organometallics* **2015**, *34*, 3849.

2.5.2.4.2. Mecanismo de las reacciones con fosfitos

La formación de los complejos **36** y **37** requiere el uso de exceso de fosfito, y además se ha comprobado que transcurre con la formación del correspondiente fosfato $P(O)(OR)_3$. Aunque la secuencia exacta de eventos no se ha determinado, parece razonable que, dado el carácter de base de Lewis de los fosfitos y la naturaleza del LUMO de **32**, esencialmente centrado en el nitrosilo puente, la primera etapa de la reacción implique una aproximación complejo/fosfito que resulte en una transferencia de oxígeno. Ello generaría un intermedio nitruro **II** cuya reacción con una segunda molécula de fosfito conduce directamente a los productos **36** y **37**. Como se ha indicado, en la reacción con $P(OPh)_3$ también se forman pequeñas cantidades del amiduro *trans*-**35a**. La formación de este podría explicarse por reacción del intermedio nitruro **A** con trazas de agua presentes en el medio (a través de una secuencia no identificada), lo cual sería un proceso lateral que solo ocurriría en extensión significativa en este caso.



Esquema 87. Mecanismo propuesto para la formación de los compuestos **36** y *trans*-**37**

2.5.2.4.3. Caracterización estructural del compuesto *cis*-**37**

El espectro IR del compuesto *cis*-**37** exhibe 2 bandas de tensión N–O a 1580 (mf) y 1545 (m) cm^{-1} con un patrón típico de una disposición cisoide de los ligandos nitrosilo, como ya hemos discutido en muchos compuestos de este tipo en esta Memoria. La banda de mayor frecuencia presenta un hombro de intensidad fuerte a 1590 cm^{-1} que podría evidenciar la presencia de interacciones

intermoleculares en disolución, no detectables mediante espectroscopia RMN. En efecto, su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe únicamente dos señales de fósforo a 223.0 ppm y a -2.3 ppm asignables respectivamente a los ligandos fosfuro y fosforaniminato en posiciones comparables a las del correspondiente isómero *trans*. El resto de los datos espectroscópicos son los esperables y no requieren un comentario específico.

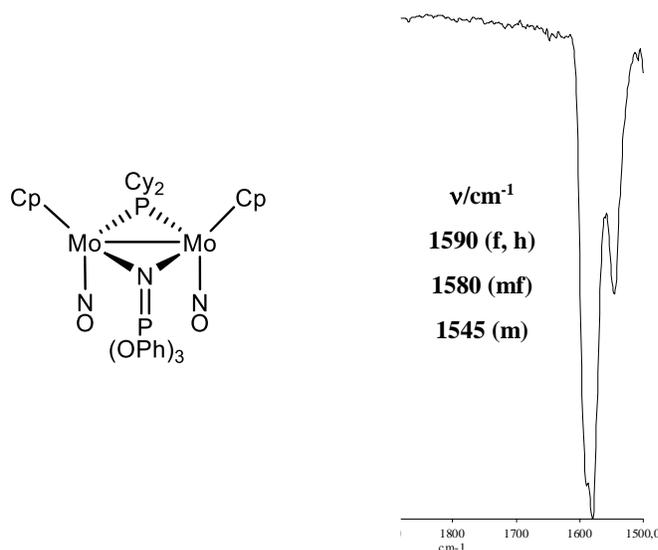


Figura 94. Estructura propuesta y espectro IR del compuesto *cis*-37 en diclorometano

2.5.2.4.4. Caracterización estructural del compuesto 38

El espectro IR del compuesto **38** muestra dos bandas de tensión N–O a 1596 (mf) y 1620 (d) cm⁻¹ con el patrón característico de complejos *trans*-dinitrosilo; sin embargo, su espectro ^1H RMN muestra tres resonancias de grupos Cp de igual intensidad, lo que sugiere que esta molécula está constituida por tres átomos metálicos.

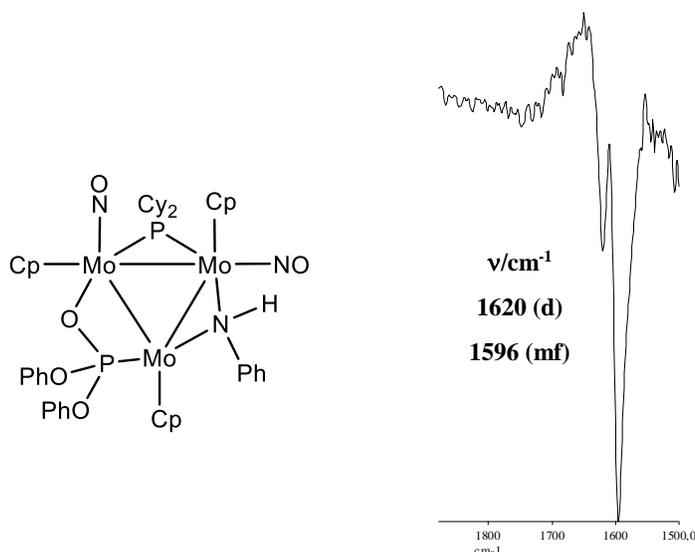


Figura 95. Estructura propuesta y espectro IR del compuesto **38** en diclorometano

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **38** exhibe dos señales, a 234.3 ppm y 108.4 ppm sin acoplamiento mutuo, lo que sugiere que los átomos de fósforo correspondientes no se encuentran unidos al mismo átomo metálico. La primera de ellas se asigna sin ambigüedad a un ligando dicitclohexilfosfuro puente entre dos metales unidos por un enlace sencillo Mo–Mo, como ya hemos visto en esta Memoria. El desplazamiento químico de la segunda es coherente con la presencia de un ligando fosfonato, pues se han encontrado en la bibliografía desplazamientos en el intervalo de 138–153 ppm para grupos $\mu\text{-}\kappa\text{O}:\kappa\text{P}\text{-P(O)(OEt)}_2$ coordinados a átomos de molibdeno.¹⁷¹ Además de las tres señales correspondientes a los tres ligandos Cp, el espectro ^1H RMN de **38** presenta resonancias correspondientes a tres grupos fenilo y una señal ancha a 12.27 ppm con intensidad de un protón. Esto nos lleva a formular la presencia de un ligando fenilamiduro (NHPh) en la molécula. En apoyo de esta hipótesis, la resonancia del grupo NH en el complejo $\text{C}_i\text{-[Cp}^*\text{RuCl}(\mu\text{-NHPh})_2]$ se sitúa a 11.01 ppm.¹⁷² En cualquier caso debe admitirse que los datos disponibles para el compuesto **38** no son suficientes para definir su estructura o incluso su composición, lo cual requerirá la obtención de datos estructurales adicionales en el futuro.

¹⁷¹ Liu, X. Y.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M., *Organometallics* **1996**, *15*, 974.

¹⁷² Hoover, J. M.; DiPasquale, A.; Mayer, J. M.; Michael, F. E., *Organometallics* **2007**, *26*, 3297.

En resumen, en este capítulo hemos mostrado que los compuestos **32** contienen un ligando nitrosilo puente con una sustancial piramidalización en el átomo de nitrógeno, probablemente para deslocalizar la elevada densidad electrónica del centro dimetálico. Este hecho incrementa la basicidad de este ligando en el átomo de nitrógeno y su capacidad para transferir su átomo de oxígeno incluso a agentes reductores moderados, mediante lo cual se producen inusuales transformaciones en el nitrosilo puente bajo condiciones de reacción suaves.

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 4000 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a la tensión C-O y N-O de los ligandos carbonilo y nitrosilo. 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 400 cm^{-1} , y fueron efectuados en dispersión de Nujol utilizando como soporte dos monocristales de fluoruro de calcio o de cloruro de sodio, o en pastilla de KBr.

3.1.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN fueron realizados en los espectrómetros BRUKER AV-600, 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 ^1H y ^{13}C se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) como referencia interna; los valores positivos indican desplazamientos a frecuencias más altas o a campos más bajos. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hz. Para los registros de ^{31}P se ha tomado como referencia externa la señal del H_3PO_4 acuoso al 85% contenido en un capilar inmerso a su vez en el disolvente pertinente. El criterio de signos es el mismo que el empleado para los espectros de ^1H y ^{13}C . Todos los espectros de ^{31}P y ^{13}C se efectuaron con desacoplamiento total de protón, y a temperatura ambiente, salvo que se especifique lo contrario, y se expresan como $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ respectivamente.

3.1.3. Análisis Elemental

Los análisis elementales de C, H, N y S se determinaron con un analizador elemental Carlo Erba 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, debe entenderse que 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 **2.1**, **11**, **22**, **27**, **28**, **30**, **31**, **32b**, **33a**, *trans-35a* y *trans-37a* 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. M^a de los Ángeles Álvarez Fidalgo, del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo. La toma de datos de difracción para los compuestos **4**, **8**, **12**, **21**, **24**, **25**, *trans-32a* y *cis-32a* fue realizada en los difractómetros de la Unidad de Rayos X de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Santiago de Compostela. La resolución estructural fue llevada a cabo por la Dra. M^a de los Ángeles Álvarez Fidalgo.

3.1.5. Voltametría Cíclica

Los estudios electroquímicos fueron llevados a cabo por el Dr. Alberto Ramos en la Universidad de Oviedo utilizando un potenciostato convencional. Como electrodo auxiliar se utilizó un hilo de platino y como electrodo de trabajo un disco de platino. Se utilizó como electrodo de referencia un hilo de plata.

En los diferentes estudios electroquímicos realizados mediante voltametría cíclica, se utilizó como referencia interna el ferroceno, tomándose como potencial 0.47 V. Las disoluciones de los complejos estudiados se prepararon a concentración 10^{-3} M en CH_2Cl_2 , introduciendo como electrólito la sal $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ en concentración 0.1 M.

3.1.6. Cálculos Teóricos

Todos los cálculos teóricos realizados en esta Memoria fueron llevados a cabo por el Dr. Daniel García-Vivó en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo, empleando el paquete de programas Gaussian03,¹⁷³ donde el funcional híbrido es B3LYP.^{174, 175} Los átomos metálicos se describen mediante el potencial efectivo de “core” de Hay y Wadt en combinación con la base doble- ξ LANL2DZ.¹⁷⁶ Para el resto de elementos (P, O, C, H y N) se empleó la base 6-31G*.¹⁷⁷ La geometría fue optimizada completamente mediante técnicas de gradiente sin ninguna restricción de simetría, partiendo de las coordenadas obtenidas del correspondiente análisis difractométrico o de especies relacionadas, y comprobando mediante un cálculo de frecuencias que, efectivamente, se alcanzó un mínimo en la superficie de energía potencial. El análisis NBO se realizó con el programa NBO 3.1¹⁷⁸ incorporado en el paquete Gaussian03, y los diagramas moleculares y de orbitales se realizaron con el programa Molekel.¹⁷⁹

¹⁷³ Gaussian 03, Revision B.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Lui, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

¹⁷⁴ Becke, A. D. J., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

¹⁷⁵ Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.

¹⁷⁶ Hay, P. J.; Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

¹⁷⁷ a) Hariharan, P. C.; Pople, J. A., *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213. b) Petersson, G. A.; Al-Laham, M. A., *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081. c) Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J., *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193.

¹⁷⁸ Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F., *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

¹⁷⁹ Portmann, S.; Lüthi, H. P.; MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool. *CHIMIA* **2000**, *54*, 766.

3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN

Todas las reacciones se han llevado a cabo en matraces tipo Schlenk, bajo atmósfera de Ar (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 vacío antes de ser empleados. Los disolventes se purificaron previamente, de acuerdo con la bibliografía,¹⁸⁰ y se destilaron en atmósfera de argón 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 °C.

Las reacciones a temperaturas superiores a la ambiente se llevaron a cabo en baños termostatados, para garantizar una mayor homogeneidad térmica en la mezcla de reacción. Cuando ha sido necesario enfriar por debajo de 0 °C se han utilizado baños criogénicos con regulación de temperatura.

Las reacciones fotoquímicas con luz visible-UV se llevaron a cabo con una lámpara de Hg de 400 W (Applied Photophysics), utilizando matraces de cuarzo o de vidrio Pyrex convencional, provistos de camisa que permite su refrigeración externa. Típicamente, la lámpara se sitúa a unos 2 centímetros de la pared externa del matraz.

La mayoría de los compuestos obtenidos son inestables en contacto con la atmósfera; por ello, todas las operaciones de purificación habituales (filtración, cromatografía, cristalización, etc.) se han efectuado en atmósfera de argón. 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 (actividad I, 70-290 mesh). Típicamente, las cromatografías se llevaron a cabo en columnas provistas de camisa de refrigeración externa por la que se hace circular agua (15 °C) o una corriente de isopropanol mantenida a la temperatura deseada mediante un criostato.

¹⁸⁰ Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L., *Purification of Laboratory Chemicals*: 7ª Ed.; Elsevier, Oxford, UK, 2003.

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

En la siguiente tabla se recogen las citas bibliográficas en las que se describen los métodos preparativos de los compuestos de partida empleados. El resto de los reactivos, salvo que se especifique lo contrario, fueron adquiridos de fuentes comerciales convencionales y utilizados sin ulterior purificación.

Tabla 39. Citas bibliográficas de los métodos preparativos de los compuestos de partida empleados

COMPUESTO	REFERENCIA
$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$	46a
$[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_4]$ (M = Mo, W), (R = Ph, Cy)	13
$[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_3(\text{NO})]$ (VII.2)	101
CH_2N_2	181
$[\text{FeCp}_2][\text{BF}_4]$	162
$[\text{AuCl}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$	182
$[\text{MnCp}^*(\text{CO})_2(\text{THF})]$	183
$[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$	184
NaBAr'_4	185
$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAr}'_4$	186

¹⁸¹ Vogel, A. I., *Textbook of Practical Organic Chemistry*: 4ª Ed.; Longman, London, **1978**, 291.

¹⁸² Braunstein, P.; Lehrer, H.; Matt, D., *Inorg. Synth.* **1990**, 218.

¹⁸³ Hermann, W. W., *Angew. Chem.* **1974**, 86, 345.

¹⁸⁴ Strohmeier, W., *Angew. Chem.* **1964**, 76, 873.

¹⁸⁵ Yakelis, N. A.; Bergman, R. G., *Organometallics* **2005**, 25, 3579.

¹⁸⁶ Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe Jr., A. F., *Organometallics* **1992**, 11, 3920.

3.3. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

3.3.1. Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4][\text{BF}_4]$ (I)

En un matraz se disuelven 350 mg (0.440 mmol) de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4]$ en 20 ml CH_2Cl_2 y se añaden 90 μl (0.656 mmol) de HBF_4 . La mezcla se agita durante 5 minutos, tras lo cual se obtiene una disolución negra que se filtra a través de tierra de diatomeas. El filtrado se evapora a vacío hasta que quede un volumen aproximado de 4 ml de CH_2Cl_2 , se añaden 10 ml de hexano para precipitar el complejo y se elimina todo el disolvente a vacío. El residuo resultante se lava con 4x10 ml de éter y se seca a vacío obteniéndose el compuesto **I** como un sólido negro (368 mg, 95%). Los datos espectroscópicos son idénticos a los descritos en la bibliografía para este compuesto.⁹⁹

3.3.2. Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-I})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2]$ (II)

En un matraz de vidrio dotado de refrigeración externa se disuelven aproximadamente 0.440 mmol del compuesto **I**, preparado “in situ” a partir 350 mg (0.440 mmol) de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4]$, en 20 ml de 1,2-dicloroetano. A esta disolución se le añaden aproximadamente 1.5 g (10 mmol) de NaI y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos, obteniéndose una disolución roja oscura que contiene el compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{I})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4]$. A continuación, esta mezcla se calienta a reflujo de 1,2-dicloroetano durante 1 hora y 10 minutos, generándose una disolución de color negro que se filtra utilizando una cánula. La eliminación del disolvente a vacío genera el compuesto **II** como un sólido negro (343 mg, 90%). Los datos espectroscópicos son idénticos a los descritos previamente para este compuesto.¹⁰¹

3.3.3. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\text{Cl}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})(\text{NO})_2]$ (III)

En un matraz se disuelven aproximadamente 0.204 mmol de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ en 15 ml de THF, preparado “in situ” a partir de 100 mg (0.204 mmol) de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$. La disolución se enfría a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ y se borbotea a su través una corriente de NO (5% en N_2) durante 10 minutos, observándose

cómo la disolución verde cambia a una disolución naranja. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo se redisuelve en una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada con agua. Con una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:1) se obtiene una fracción naranja de la que se obtiene, después de eliminar disolventes a vacío, el compuesto **III** como un sólido naranja (92 mg, 70%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1994 (f), 1649 (f), 1607 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.14 MHz, CD₂Cl₂): δ 238.0 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (400.54 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.78, 5.66 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 2.90–0.50 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.4. Síntesis de [W₂Cp₂I(μ-PPh₂)(CO)(NO)₂] (**IV**)

En un matraz se disuelven aproximadamente 0.440 mmol del compuesto **II** en 20 ml de THF, preparado “in situ” a partir de 350 mg (0.440 mmol) de [W₂Cp₂(μ-H)(μ-PPh₂)(CO)₄]. La disolución se enfría a -40 °C y se borbotea a su través una corriente de NO (5% en N₂) durante 7 minutos, observándose cómo la disolución negra cambia a una disolución naranja. Tras evaporar el disolvente a vacío, se obtiene el compuesto **IV** como un sólido naranja (273 mg, 69%), como una mezcla de dos isómeros **A** y **B** en una proporción **A/B** = 4.

Datos espectroscópicos del isómero **A**:

IR (CH₂Cl₂): 1935 (m), 1650 (h, f), 1627 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 137.9 (s, J_{PW} = 308, 274, μ-PPh₂) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.65–6.65 (m, 10H, Ph), 5.66 (s, 5H, Cp), 5.65 (d, J_{HP} = 2, 5H, Cp) ppm.

Datos espectroscópicos del isómero **B**:

IR (CH₂Cl₂): 1993 (d), 1650 (h, f), 1627 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 141.1 (s, J_{PW} = 300, 142, μ-PPh₂) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.65–6.65 (m, 10H, Ph), 5.89, 5.58 (2 x s, 2 x 5H, Cp) ppm.

3.3.5. Síntesis de *trans*-[Mo₂Cp₂(μ-Cl)(μ-PCy₂)(NO)₂] (*trans*-V)

En un matraz de media camisa que contiene aproximadamente 0.510 mmol del compuesto **III**, preparado “in situ” a partir de 250 mg (0.510 mmol) de [Mo₂Cp₂(CO)₆], se añaden 20 ml de 1,2-dicloroetano y la disolución se calienta a reflujo durante 45 minutos para dar una disolución naranja. Una vez evaporado el disolvente a vacío, el residuo se redisuelve en una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada con agua. Eluyendo con una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:2) se obtiene una fracción amarilla anaranjada de la que se obtiene, tras eliminar disolventes a vacío, el compuesto *trans*-V como un sólido amarillo anaranjado (170 mg, 54%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1582 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.14 MHz, CD₂Cl₂): δ 231.2 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (400.54 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.66 (s, 10H, Cp), 2.50–1.20 (m, 22H, Cy) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado C_{23.5}Cl₄H₃₅Mo₂N₂O₂P (*trans*-V·3/2CH₂Cl₂) %C = 38.03, %H = 4.75, %N = 3.77

Encontrado %C = 37.63, %H = 4.78, %N = 3.89

3.3.6. Síntesis de *cis*-[Mo₂Cp₂(μ-Cl)(μ-PCy₂)(NO)₂] (*cis*-V)

En un matraz se disuelven aproximadamente 0.510 mmol de [Mo₂Cp₂(μ-Cl)(μ-PCy₂)(CO)₂], preparado “in situ” a partir de 250 mg (0.510 mmol) de [Mo₂Cp₂(CO)₆] en 20 ml de THF, y se borbotea a su través una corriente de NO (2000 ppm en N₂) durante 5 horas y media a temperatura ambiente, observándose como la disolución verde cambia a una disolución naranja. Esta disolución se calienta entonces a reflujo durante 3 horas, obteniéndose una disolución marrón. Después de evaporar el disolvente a vacío, el residuo se redisuelve en una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada con agua. Eluyendo con una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:2) se obtiene una fracción amarilla anaranjada de la que se obtiene, tras eliminar disolventes a vacío, el compuesto *trans*-V (69 mg, 22%). Con una mezcla CH₂Cl₂:Hexano

3.3.8. Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_3(\text{NO})]$ (VII.1)

En un matraz se disuelven 230 mg (0.285 mmol) de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ en 40 ml de THF, se añade 1.12 ml (1.12 mmol) de K-Selectride y la mezcla se agita durante 3 horas y media, obteniéndose una disolución naranja que contiene el compuesto $\text{K}[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ [IR (THF): 1873 (m), 1838 (mf), 1777 (f), 1746 (md)]. Después de eliminar el disolvente a vacío, el residuo se lava con hexano (4 x 5ml) y se seca a vacío. El residuo resultante se redissuelve en 30 ml de THF, se enfría a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, se le añaden 238 mg (0.872 mmol) de $[\text{FeCp}_2][\text{BF}_4]$, y la mezcla se agita durante 45 minutos generándose una disolución verde del compuesto paramagnético $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ [IR (THF): 1941 (d, h), 1933 (d), 1899 (mf), 1881 (m), 1851 (f) 1836 (m)]. A continuación, se borbotea a través de la disolución una corriente de NO (2000 ppm en N_2) durante 50 minutos, obteniéndose una disolución naranja. Una vez evaporado el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:4) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada con agua. Con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:3) se eluye una fracción naranja de la que se obtiene, tras eliminar los disolventes a vacío, el compuesto **VII.1**, como un sólido naranja (200 mg, 87%). Los datos espectroscópicos para este producto son idénticos a los descritos previamente para este complejo.^{12b}

3.3.9. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$ (VIIIa)

En un matraz que contiene 300 mg (0.474 mmol) de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ se añaden 25 ml de CH_2Cl_2 , 250 mg (2.359 mmol) de Na_2CO_3 y 166 mg (1.421 mmol) de $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ previamente lavado con éter, y la mezcla se agita durante 2 horas, obteniéndose una disolución marrón que se filtra a través de tierra de diatomeas. Tras evaporar a vacío el disolvente del filtrado, se obtiene el compuesto **VIIIa** como un sólido marrón (240 mg, 70%). En disolución, este compuesto se encuentra como una mezcla de isómeros **A** y **B** en equilibrio, en una proporción **A/B** = 4 en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos del isómero A:

IR (CH_2Cl_2): 2025 (f), 1997 (d, h), 1699 (m, h), 1679 (mf) cm^{-1} .

IR (THF): 2020 (m), 1994 (m), 1693 (mf), 1666 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 279.8 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.96 (s, 10H, Cp), 3.00–0.30 (m, 22H, Cy) ppm.

Datos espectroscópicos del isómero B:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 276.6 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.01, 5.80 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 3.00–0.30 (m, 22H, Cy) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $\text{BC}_{24.5}\text{ClF}_4\text{H}_{33}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$ (**VIIIa**· $1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$) %C = 38.48, %H = 4.35, %N = 3.66

Encontrado %C = 39.00, %H = 4.44, %N = 3.79

3.3.10. Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$ (VIIIb**)**

En un matraz que contiene 300 mg (0.371 mmol) de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ se añaden 20 ml de CH_2Cl_2 , 125 mg (1.179 mmol) de Na_2CO_3 y 130 mg (1.113 mmol) de $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ previamente lavado con éter, y la mezcla se agita durante 2 horas y media, obteniéndose una disolución marrón anaranjada que se filtra a través de tierra de diatomeas. Tras evaporar a vacío el disolvente del filtrado, se obtiene el compuesto **VIIIb** como un sólido naranja (213 mg, 64%). En disolución, este compuesto se encuentra como una mezcla de isómeros **A** y **B** en equilibrio, en una proporción **A/B** = 5 en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos del isómero A:

IR (CH_2Cl_2): 2017 (f), 1981 (d, h), 1665 (mf) cm^{-1} .

IR (THF): 2012 (f), 1980 (m), 1681 (mf), 1657 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 204.0 (s, $J_{\text{PW}} = 183$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.06 (s, 10H, Cp), 3.10–0.20 (m, 22H, Cy) ppm.

Datos espectroscópicos del isómero B:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 190.8 (s, $J_{\text{PW}} = 293, 177$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

$^1\text{H RMN}$ (300.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.10, 5.88 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 3.10–0.20 (m, 22H, Cy) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $\text{BC}_{24.5}\text{ClF}_4\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_4\text{PW}_2$ (**VIIIb**·1/2 CH_2Cl_2) %C = 31.29, %H = 3.54, %N = 2.98

Encontrado %C = 31.62, %H = 3.65, %N = 2.81

3.3.11. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BAr}'_4]$ (VIIIa**)**

En un matraz que contiene 30 mg (0.042 mmol) del compuesto **VIIIa**, se añaden 10 ml de CH_2Cl_2 y 38 mg (0.043 mmol) de NaBAr'_4 y la mezcla se agita durante 5 minutos, obteniéndose una disolución marrón. Una vez evaporado el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:1) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada con agua. Con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:1) se eluye una fracción azul marino de la que se obtiene, tras eliminación de disolventes, el compuesto *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-NO})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$ (5 mg, 19%). Con diclorometano se eluye una fracción amarilla verdosa, de la que se obtiene análogamente el compuesto **VIIIa'** como un sólido amarillo verdoso (15 mg, 24%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2036 (m, h), 2025 (f), 1680 (mf), 1610 (d) cm^{-1} .

IR (THF): 2034 (m, h), 2020 (f), 1701 (d, h), 1674 (mf), 1610 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **RMN** (162.14 MHz, CD_2Cl_2): δ 282.9 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

$^1\text{H RMN}$ (400.54 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 5.87 (s, 10H, Cp), 3.00–0.30 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.12. Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BAr}'_4]$ (VIIIb**)**

En un matraz que contiene 177 mg (0.197 mmol) del compuesto **VIIIb**, se añaden 30 ml de CH_2Cl_2 y 180 mg (0.203 mmol) de NaBAr'_4 , y la mezcla se agita durante 5 minutos, obteniéndose una disolución marrón. Después de evaporar el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada con agua. Con CH_2Cl_2 se eluye una fracción amarilla anaranjada de la

que se obtiene, tras eliminar disolventes a vacío, el compuesto **VIIIb'** como un sólido amarillo (110 mg, 34%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2030 (m, h), 2018 (f), 1667 (mf), 1610 (d) cm⁻¹.

IR (THF): 2026 (m, h), 2013 (f), 1685 (m, h), 1661 (mf), 1610 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 206.5 (s, J_{PW} = 182, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.73 (s, 8H, Ar'), 7.57 (s, 4H, Ar'), 5.95 (s, 10H, Cp), 3.10–0.20 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.13. Síntesis de [W₂Cp₂(μ-PCy₂)(μ-κ¹:η²-CO)(CO)(NO)] (1.1)

En un matraz de cuarzo provisto de camisa se disuelven 80 mg (0.099 mmol) del compuesto **VII.1** en 15 ml de tolueno. Esta disolución, de color naranja, se irradia durante 18 minutos a 15 °C con luz visible-UV, dejando pasar un flujo de N₂ (99.9999 %) a través de la disolución, con lo que se obtiene una disolución de color marrón. Una vez eliminado el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV a – 20 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:2) se eluye una fracción naranja del compuesto **VII.1** (5 mg, 6%). Con la misma mezcla se eluye otra fracción naranja del compuesto [W₂Cp₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₄] (2 mg, 3%). Con diclorometano se eluye una fracción amarilla anaranjada de la que se obtiene, después de evaporar disolventes a vacío, el compuesto **1.1** como un sólido amarillo (25 mg, 32%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1849 (mf), 1578 (f), 1551 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 162.6 (s, J_{PW} = 326, 260, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.88, 5.48 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 2.50–1.00 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (75.46 MHz, CD₂Cl₂): δ 226.1 (d, J_{CP} = 2, WCO), 207.6 (s, μ-κ¹:η²-CO), 99.7, 87.5 (2s, Cp), 54.8 (d, J_{CP} = 19, C¹-Cy), 54.0 (d, J_{CP} = 20, C¹-Cy), 39.3 (s, C²-Cy), 35.6 (d, J_{CP} = 4, C²-Cy), 34.8 (d, J_{CP} = 6, C²-Cy), 34.6 (d,

$J_{CP} = 3$, C²-Cy), 29.4 (d, $J_{CP} = 13$, C³-Cy), 29.0 (d, $J_{CP} = 12$, C³-Cy), 28.6 (d, $J_{CP} = 12$, C³-Cy), 28.6 (d, $J_{CP} = 9$, C³-Cy), 26.7, 26.6 (2s, C⁴-Cy) ppm.

3.3.14. Síntesis de $[W_2Cp_2(\mu-PPh_2)(\mu-\kappa^1:\eta^2-CO)(CO)(NO)]$ (**1.2**)

En un matraz de cuarzo provisto de camisa de refrigeración externa se disuelven 15 mg (0.019 mmol) del compuesto **VII.2** en 15 ml de THF. Esta disolución de color naranja se irradia durante 10 minutos a 15 °C con luz visible-UV, dejando pasar un flujo de N₂ (99.9999 %) a través de la disolución, obteniéndose una disolución de color marrón que se filtra. Tras eliminar el disolvente a vacío del filtrado, se obtiene el compuesto **1.2** como un sólido marrón impurificado con otros compuestos (5 mg, 34%).

Datos espectroscópicos:

IR (THF): 1864 (mf), 1593 (f), 1557 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.14 MHz, C₆D₆): δ 145.5 (s, $J_{PW} = 352, 288$, μ -PPh₂) ppm.

¹H RMN (300.13 MHz, C₆D₆): δ 8.00–6.80 (m, 10H, Ph), 5.01 (d, $J_{PH} = 1$, 5H, Cp), 4.77 (d, $J_{PH} = 1$, 5H, Cp) ppm.

3.3.15. Síntesis de $[W_2Cp_2(\mu-PCy_2)(CO)_2(NO)\{P(OMe)_3\}]$ (**2.1**)

En un matraz que contiene aproximadamente 0.037 mmol del compuesto **1.1**, preparado “in situ” a partir de 30 mg (0.037 mmol) del compuesto **VII.1**, se añaden 14 ml de tolueno y 20 µl (0.170 mmol) de P(OMe)₃, y la mezcla se agita durante 20 minutos, obteniéndose una disolución marrón. Una vez eliminado el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:1) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada por agua. Con una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (2:1) se eluye una fracción naranja de la que se obtiene, tras evaporar disolventes a vacío, el compuesto **2.1** como un sólido naranja (15 mg, 45 %).

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico del compuesto **2.1** se obtuvieron por difusión lenta de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en tolueno, a -20 °C.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1882 (mf), 1781 (f), 1571 (m) cm⁻¹.

3.3.17. Reacción de 1.1 con Propiolato de Metilo

En un matraz que contiene 22 mg (0.029 mmol) del compuesto **1.1** se añaden 10 ml de tolueno y 25 μ l (0.281 mmol) de propiolato de metilo, y la mezcla se agita durante 10 minutos, obteniéndose una disolución naranja. Tras eliminar disolventes a vacío, se obtiene el compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)\{\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\eta^2\text{-C(O)CHCCO}_2\text{Me}\}(\text{CO})(\text{NO})]$ (**3.1A**) como un sólido naranja impurificado con compuestos minoritarios (10 mg, 40%). Este sólido se disuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:1) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV a -20 °C. Con una mezcla CH_2Cl_2 :THF (4:1) se eluye una fracción marrón amarillenta de la que se obtiene, una vez evaporado el disolvente a vacío, el compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)\{\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\eta^2\text{-C(O)C(CO}_2\text{Me)CH}\}(\text{CO})(\text{NO})]$ (**3.1B**) como un sólido amarillo (5 mg, 20 %).

Datos espectroscópicos del compuesto 3.1A:

IR (CH_2Cl_2): 1932 (mf), 1709 (d), 1676 (d), 1572 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, C_6D_6): δ 151.8 (s, $J_{\text{PW}} = 326, 235, \mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, C_6D_6): δ 5.15, 4.70 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 5.64 (s, $^2J_{\text{HW}} = 10, ^3J_{\text{HW}} = 7, 1\text{H}, \text{CH}$), 3.69 (s, 3H, OMe), 2.80–0.80 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.46 MHz, C_6D_6): δ 224.7 (d, $J_{\text{CP}} = 7, \text{WCO}$), 215.1 [d, $J_{\text{CP}} = 2, \text{WC(O)CH}$], 177.1 (s, CO_2Me), 144.9 [s, $\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})$], 95.7, 87.8 (2s, Cp), 53.0 (d, $J_{\text{CP}} = 19, \text{C}^1\text{-Cy}$), 52.1 (s, OMe), 50.8 (d, $J_{\text{CP}} = 21, \text{C}^1\text{-Cy}$), 43.4 [s, CHC(O)], 38.5 (d, $J_{\text{CP}} = 2, \text{C}^2\text{-Cy}$), 36.6 (d, $J_{\text{CP}} = 5, \text{C}^2\text{-Cy}$), 36.1 (d, $J_{\text{CP}} = 3, \text{C}^2\text{-Cy}$), 34.4 (d, $J_{\text{CP}} = 5, \text{C}^2\text{-Cy}$), 29.0 (d, $J_{\text{CP}} = 12, \text{C}^3\text{-Cy}$), 28.3 (d, $J_{\text{CP}} = 11, \text{C}^3\text{-Cy}$), 28.2 (d, $J_{\text{CP}} = 12, \text{C}^3\text{-Cy}$), 28.1 (d, $J_{\text{CP}} = 10, \text{C}^3\text{-Cy}$), 26.6, 26.5 (2s, $\text{C}^4\text{-Cy}$) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto 3.1B:

IR (CH_2Cl_2): 1937 (mf), 1706 (m), 1680 (d, h), 1563 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, C_6D_6): δ 150.1 (s, $J_{\text{PW}} = 323, 235, \mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, C_6D_6): δ 9.27 (s, $J_{\text{HW}} = J_{\text{HW}} = 5, 1\text{H}, \text{CH}$), 5.09, 4.62 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 3.43 (s, 3H, OMe), 2.80–0.80 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.46 MHz, C_6D_6): 139.9 (s, HCCCO_2Me) 95.4, 86.8 (2s, Cp) 51.5 (s, OMe); el resto de señales no se han podido identificar.

3.3.18. Reacción de 1.2 con Propiolato de Metilo

En un matraz que contiene aproximadamente 0.019 mmol del compuesto **1.2**, preparado “in situ” a partir de 15 mg (0.019 mmol) del compuesto **VII.2**, se añaden 9 ml de THF y 20 μ l (0.225 mmol) de propiolato de metilo, y la mezcla se agita durante 30 minutos, obteniéndose una disolución marrón. Después de eliminar disolventes a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV a -20 °C. Con una mezcla CH_2Cl_2 :THF (9:1) se eluye una fracción amarilla verdosa de la que se obtiene, tras evaporar disolventes a vacío, el compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)\{\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\eta^2\text{-C(O)C(CO}_2\text{Me)CH}\}(\text{CO})(\text{NO})]$ (**3.2**) como un sólido amarillo impurificado con otras especies (4 mg, 25 %).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1954 (mf), 1701 (d), 1683 (d), 1566 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, C_6D_6): δ 128.0 (s, $J_{\text{PW}} = 357, 257, \mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, C_6D_6): δ 9.47 (d, $J_{\text{HP}} = 1, J_{\text{HW}} = J_{\text{HW}} = 5, 1\text{H, CH}$), 4.76 (s, 5H, Cp), 4.30 (d, $J_{\text{PH}} = 1, 5\text{H, Cp}$), 3.46 (s, 3H, OMe), 7.80–6.60 (m, 10H, Ph) ppm.

3.3.19. Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^5\text{-Cp})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})(\text{NO})_2]$ (**4**)

En un matraz de media camisa que contiene aproximadamente 0.247 mmol del compuesto **VIIIb** preparado “in situ” a partir de 200 mg (0.247 mmol) de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$, se añaden 25 ml de diglimes, y la disolución se calienta a reflujo durante 1 hora y media, obteniéndose una disolución marrón. Una vez evaporado el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada con agua. Con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:1) se eluye una fracción amarilla anaranjada de la que se obtiene, tras eliminar los disolventes, el compuesto **4** como un sólido amarillo anaranjado (44 mg, 23 %).

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico del compuesto **4** se obtuvieron por difusión lenta de capas de Et_2O y hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 , a -20 °C.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1967 (f), 1614 (d), 1576 (mf) cm^{-1} .

No se han podido obtener datos espectroscópicos de esta especie.

3.3.22. Preparación de Disoluciones de $\text{Na}_3[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (7)

A una disolución naranja del compuesto **VI** (30 mg, 0.034 mmol) en 10 ml de THF se le añade con una pipeta Pasteur un exceso de amalgama de sodio (0.5%, 1 ml), y la mezcla se agita vigorosamente durante 25 minutos para obtener una disolución de color verde oscura, que se decanta mediante una cánula para eliminar el exceso de amalgama. De este modo se obtiene una disolución que presumiblemente contiene la sal **7**, entre otros productos.

Datos espectroscópicos:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, THF/D₂O): δ 116.8 (s, $J_{\text{PW}} = 307, 229, \mu\text{-PPh}_2$) ppm.

3.3.23. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\text{H}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$ (8)

Sobre una disolución de **6**, preparada “in situ” a partir del compuesto *trans*-**V** (90 mg, 0.146 mmol), se añaden 84 mg (0.515 mmol) de NH_4PF_6 , y la mezcla se agita durante 5 minutos. Una vez eliminado el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada por agua. Con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:1) se eluye una fracción amarilla de la que se obtiene, tras evaporar disolventes a vacío, el compuesto **8** como un sólido amarillo (6 mg, 8 %).

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico del compuesto **8** se obtuvieron por difusión lenta de capas de tolueno y hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 , a -20°C .

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1592 (d, h), 1561 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 215.0 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.57 (s, 10H, Cp), 2.50–0.80 (m, 22H, Cy), -2.36 (s, 3H, MoH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 183K): δ 214.8 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

$^1\text{H RMN}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 183K): δ 5.62 (s, 10H, Cp), 2.50–0.80 (m, 22H, Cy), –2.26 (s, 3H, MoH) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{23}\text{Cl}_2\text{H}_{37}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ ($\mathbf{8} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$) %C = 41.40, %H = 5.59,
%N = 4.20

Encontrado %C = 41.84, %H = 3.94, %N = 5.04

3.3.24. Síntesis de *cis,trans*-[W₂Cp₂(μ -H)H₂(μ -PPh₂)(NO)₂] (*cis,trans*-9**)**

Sobre una disolución de **7**, preparada “in situ” a partir del compuesto **VI** (30 mg, 0.034 mmol), se añaden 20 mg de NH_4PF_6 (0.123 mmol), y la mezcla se agita durante 10 minutos, obteniéndose una disolución amarilla. El residuo se evapora a vacío y se filtra con tolueno a través de tierra de diatomeas. Después de eliminar el disolvente del filtrado a vacío, se obtiene el compuesto *cis,trans*-**9** como un sólido amarillo (10 mg, 39 %).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1593 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **RMN** (121.48 MHz, C_6D_6): δ 76.4 (s, $J_{\text{PW}} = 179, 234$, μ -PPh₂) ppm.

$^1\text{H RMN}$ (300.09 MHz, C_6D_6): δ 8.00–6.80 (m, 10H, Ph), 5.13, 4.89 (2 x s, 2 x 5H, Cp), –0.86 (d, $J_{\text{HP}} = 13$, $J_{\text{HW}} = 76$, 1H, WH *trans*), –1.51 (dd, $J_{\text{HH}} = 11$, $J_{\text{HP}} = 40$, $J_{\text{HW}} = 99$, 1H, WH *cis*), –7.48 (dd, $J_{\text{HH}} = 11$, $J_{\text{HP}} = 19$, $J_{\text{HW}} = 53$, 1H, μ -H) ppm.

3.3.25. Preparación de Disoluciones de Na[W₂Cp₂(μ -PPh₂)(NO)₂] (10**)**

A una suspensión naranja del compuesto **VI** (250 mg, 0.287 mmol) en 20 ml de CH_3CN se le añade con una pipeta Pasteur un exceso de amalgama de sodio (0.5%, 1 ml), y la mezcla se agita vigorosamente durante 10 minutos para obtener una disolución de color marrón, que se decanta mediante una cánula para eliminar el exceso de amalgama. De este modo se obtiene una disolución esencialmente pura de la sal **10**. Los intentos de aislar como un sólido este compuesto, muy sensible al aire, resultaron infructuosos.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_3CN): 1463 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$): δ 207.8 (s, $J_{\text{PW}} = 360$, $\mu\text{-PPh}_2$) ppm.

3.3.26. Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (11)

Sobre una disolución de **10** preparada “in situ” a partir del compuesto **VI** (250 mg, 0.287 mmol), se añaden 70 mg de NH_4PF_6 (0.429 mmol), y la mezcla se agita durante 10 minutos, obteniéndose una disolución roja. El residuo se lleva a sequedad, se redissuelve en tolueno y se evapora el disolvente a vacío para eliminar las trazas de acetonitrilo. Tras redissolver el residuo en tolueno la disolución se filtra a través de tierra de diatomeas, obteniéndose una disolución morada. Una vez eliminado el disolvente a vacío de este filtrado, se aísla el compuesto **11** como un sólido marrón rojizo (142 mg, 66 %). Este compuesto se puede purificar mediante cromatografía en alúmina IV a -20 °C, eluyéndose una fracción morada del compuesto **11** con CH_2Cl_2 .

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico del compuesto **11** se obtuvieron por difusión lenta de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en tolueno/ciclohexano (10:1), a 4 °C.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1580 (d, h), 1552 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 212.8 (s, $J_{\text{PW}} = 375$, $\mu\text{-PPh}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.80–7.10 (m, 10H, Ph), 5.63 (s, 10H, Cp), -10.79 (s, $J_{\text{HW}} = 145$, 1H, $\mu\text{-H}$) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{PW}_2$ %C = 35.51, %H = 2.84, %N = 3.76

Encontrado %C = 35.15, %H = 2.45, %N = 3.42

3.3.27. Síntesis de $[\text{AuW}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$ (12)

Sobre una disolución de **10** preparada “in situ” a partir del compuesto **VI** (50 mg, 0.057 mmol), enfriada a 0 °C, se añaden 31 mg de $[\text{AuCIP}(p\text{-tol})_3]$ (0.058 mmol), y la mezcla se agita durante 15 minutos, obteniéndose una disolución verdosa. A continuación de evaporar el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:1) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV a -20 °C. Con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (2:1)

Datos espectroscópicos:

IR (CH₃CN): 1496 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CH₃CN/D₂O): δ 121.9 ppm.

3.3.31. Preparación de Disoluciones de Na[W₂Cp₂(μ-PPh₂)(μ-S)(NO)₂] (14)

Sobre una disolución de **10** preparada “in situ” a partir del compuesto **VI** (40 mg, 0.046 mmol) se añaden 2.5 mg de S₈ (0.010 mmol), y la disolución se agita durante 5 minutos, obteniéndose una disolución marrón de la sal **14** esencialmente pura.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₃CN): 1485 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CH₃CN/D₂O): δ 119.5 (s, J_{PW} = 362, μ-PPh₂) ppm.

3.3.32. Síntesis de [W₂Cp₂(μ-OMe)(μ-PPh₂)(NO)₂] (15)

Sobre una disolución de la sal **13**, preparada “in situ” a partir del compuesto **VI** (30 mg, 0.034 mmol), se añaden 5 μl de Me₂SO₄ (0.053 mmol), y la mezcla se agita durante 10 minutos, obteniéndose una disolución marrón. Después de eliminar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con CH₂Cl₂ y la disolución se filtra a través de tierra de diatomeas. Una vez evaporado el disolvente de nuevo, el residuo se redissuelve en una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:2) y se cromatografía en alúmina IV a -20 °C. Con CH₂Cl₂ se eluye una fracción amarilla de la que se obtiene, tras evaporar disolventes, el compuesto **15** como un sólido amarillo (10 mg, 38 %).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1554 (d, h), 1532 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 135.2 (s, J_{PW} = 400, μ-PPh₂) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.70–7.30 (m, 10H, Ph), 5.53 (d, J_{PH} = 1, 5H, Cp), 5.52 (s, 5H, Cp), 4.55 (s, 3H, OMe) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $C_{24}Cl_2H_{25}N_2O_3PW_2$ ($15 \cdot CH_2Cl_2$) %C = 33.56, %H = 2.93, %N = 3.26

Encontrado %C = 33.37, %H = 2.23, %N = 3.76

3.3.33. Síntesis de $[W_2Cp_2(\mu-PPh_2)(\mu-SMe)(NO)_2]$ (16**)**

Sobre una disolución de la sal **14**, preparada “in situ” a partir del compuesto **VI** (40 mg, 0.046 mmol), se añaden 5 μ l de Me_2SO_4 (0.053 mmol), y la mezcla se agita durante 5 minutos, obteniéndose una disolución marrón verdosa. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:2) y se cromatografía en alúmina IV a -20 °C. Con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (2:1) se eluye una fracción amarilla de la que se obtiene, una vez eliminado el disolvente a vacío, el compuesto **16** como un sólido amarillo (16 mg, 44 %).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1581 (d, h), 1554 (mf) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 125.6 (s, $J_{PW} = 365$, $\mu-PPh_2$) ppm.

1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.65–7.25 (m, 10H, Ph), 5.42, 5.36 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 2.50 (s, 3H, SMe) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $C_{23}H_{23}N_2O_2PSW_2$ %C = 34.96, %H = 2.93, %N = 3.55, %S = 4.05

Encontrado %C = 34.90, %H = 3.01, %N = 3.54, %S = 3.53

3.3.34. Síntesis de $[W_2Cp_2(\mu-PPh_2)(\mu-SMe)(\mu-NO)(\mu-NOH)][BAR'4]$ (17**)**

En un matraz Schlenk se disuelven 25 mg (0.032 mmol) del compuesto **16** en 10 ml de tolueno, se añaden 37 mg (0.039 mmol) de $[H(OEt_2)_2]BAR'4$ y la mezcla se agita durante 10 minutos, generándose una disolución amarilla anaranjada. Después de eliminar el disolvente a vacío, el residuo se lava con éter (4 x 5 ml), con lo que se obtiene el compuesto **17** como un sólido amarillo anaranjado (45 mg, 86 %).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1615 (m), 1364 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, C₆D₆): δ 126.6 (s, J_{PW} = 343, μ-PPh₂) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz, C₆D₆): δ 8.00–7.00 (m, 10H, Ph), 7.97 (s, 8H, Ar'), 7.82 (s, 1H, OH), 7.75 (s, 4H, Ar'), 4.67 (s, 10H, Cp), 1.72 (s, 3H, SMe) ppm.

3.3.35. Reacción de 11 con BH₃·THF

En un matraz se disuelven 30 mg (0.040 mmol) del compuesto **11** en 10 ml de tolueno, se adicionan 250 μl de BH₃·THF (0.250 mmol) (disolución 1M en THF), y la mezcla se agita durante 10 minutos, generándose una disolución amarilla que contiene una mezcla 2:1 de los isómeros *cis,trans-9* y *trans,trans-9* [W₂Cp₂(μ-H)H₂(μ-PPh₂)(NO)₂] (*trans,trans-9*) como productos mayoritarios. Estos productos no se pudieron separar mediante cromatografía, pero si se pueden determinar los datos espectroscópicos del isómero *trans,trans-9*, dado que se dispone de los datos espectroscópicos del otro isómero.

Datos espectroscópicos del compuesto *trans,trans-9*:

IR (CH₂Cl₂): 1593 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 50.5 (s, J_{PW} = 231, μ-PPh₂) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.95–7.00 (m, 10H, Ph), 5.56 (s, 10H, Cp), -0.29 (dd, J_{HH} = 2, J_{HP} = 12, J_{HW} = 73, 2H, WH), -4.50 (dt, J_{HH} = 2, J_{HP} = 26, J_{HW} = 51, 1H, μ-H) ppm.

3.3.36. Síntesis de [W₂Cp₂H(μ-PPh₂)(CO)(NO)₂] (18**)**

En un matraz se disuelven 25 mg (0.034 mmol) del compuesto **11** en 10 ml de CH₂Cl₂, se borbotea a través de la disolución una corriente de CO y se agita durante 5 minutos, obteniéndose una disolución amarilla anaranjada. Después de evaporar el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada por agua. Con CH₂Cl₂:Hexano (1:1) se eluye una fracción amarilla anaranjada de la que se obtiene, tras eliminar disolventes a vacío, el compuesto **18** como un sólido amarillo anaranjado (12 mg, 46 %).

3.3.38. Síntesis de $[W_2Cp_2(\mu-H)H(\mu-PPh_2)(NO)_2(SnPh_3)]$ (**20**)

En un matraz se disuelven 35 mg (0.047 mmol) del compuesto **11** en 10 ml de tolueno, se añaden 25 mg de Ph_3SnH (0.071 mmol) y la mezcla se agita durante 20 minutos, formándose una disolución naranja. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo se redisuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV a -20 °C. Con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:1) se eluye una fracción amarilla de la que se obtiene, después de eliminar disolventes a vacío, el compuesto **20** como un sólido amarillo (24 mg, 46 %).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1597 (mf) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 57.2 (s, $J_{PW} = J_{PW} = 233$, $J_{PSn}^{119} \sim J_{PSn}^{117} = 68$, $\mu-PPh_2$) ppm.

1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.95–6.55 (m, 25H, Ph), 5.32, 4.98 (2 x s, 2 x H, Cp), -0.52 (dd, $J_{HH} = 3$, $J_{HP} = 13$, $J_{HW} = 68$, $J_{HSn}^{119} \sim J_{HSn}^{117} = 81$, 1H, WH), -5.23 (dd, $J_{HH} = 3$, $J_{HP} = 26$, $J_{HW} = 55$, 50, $J_{HSn}^{119} = 100$, $J_{HSn}^{117} = 96$, 1H, $\mu-H$) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $C_{40}H_{37}N_2O_2PSnW_2$ %C = 43.87, %H = 3.41, %N = 2.56

Encontrado %C = 44.40, %H = 3.39, %N = 2.61

3.3.39. Reacción de **11** con CN^tBu

A una disolución del compuesto **11** (30 mg, 0.040 mmol) en 10 ml de CH_2Cl_2 a 0 °C se le añade lentamente con un embudo de adición compensada una disolución de 12 μl de CN^tBu (0.106 mmol) en 10 ml de CH_2Cl_2 . Una vez terminada la adición, la mezcla se agita durante 10 minutos, obteniéndose una disolución naranja. Después de evaporar el disolvente a vacío, el residuo se redisuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada por agua. Con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (2:1) se eluye una fracción naranja de la que se obtiene, tras eliminar disolventes a vacío, una mezcla 1:3 de los compuestos $[W_2Cp_2\{\mu-\kappa^1:\eta^2-CHN^tBu\}(\mu-PPh_2)(NO)_2]$ (**21**) y $[W_2Cp_2\{\mu-CN^tBu\}(\mu-PPh_2)(NO)_2]$ (**22**) (20 mg, 60 %). Los compuestos **21** y **22** se separan mediante cristalización

fraccionada por difusión lenta de capas de hexano y tolueno sobre una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, con lo que se obtiene el compuesto **21** como un sólido amarillo (5 mg, 15 %) y el compuesto **22** como un sólido naranja (15 mg, 45 %).

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico de los compuestos **21** y **22** se obtuvieron por difusión lenta de capas de hexano y tolueno sobre una disolución concentrada de los mismos en CH_2Cl_2 , a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Datos espectroscópicos del compuesto 21:

IR (CH_2Cl_2): 1572 (d, h), 1550 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 127.8 (s, $J_{\text{PW}} = 350, 272, \mu\text{-PPh}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 10.02 (d, $J_{\text{PH}} = 1$, 1H, CH), 7.90–7.00 (m, 10H, Ph), 5.64 (d, $J_{\text{PH}} = 1$, 5H, Cp), 5.53 (s, 5H, Cp), 1.43 (s, 9H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.46 MHz, CD_2Cl_2): δ 198.4 (s, CH), 142.1 (d, $J_{\text{CP}} = 45$, $\text{C}^1\text{-Ph}$), 137.4 (d, $J_{\text{CP}} = 50$, $\text{C}^1\text{-Ph}$), 135.9 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^2\text{-Ph}$), 133.1 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^2\text{-Ph}$), 130.7 (d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^4\text{-Ph}$), 129.5 (d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3\text{-Ph}$), 129.2 (d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^4\text{-Ph}$), 128.5 (d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3\text{-Ph}$), 101.8, 97.1 (2s, Cp), 66.3 (s, $\text{C}^1\text{-}^t\text{Bu}$), 31.5 (s, $\text{C}^2\text{-}^t\text{Bu}$) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_2\text{PW}_2$ %C = 39.20, %H = 3.66, %N = 5.08

Encontrado %C = 38.98, %H = 3.40, %N = 4.80

Datos espectroscópicos del compuesto 22:

IR (CH_2Cl_2): 1558 (d, h), 1541 (mf) cm^{-1} .

IR (Nujol): 3210 (d, N–H), 1585 (m), 1571 (f), 1567 (f), 1527 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 113.6 (s, $J_{\text{PW}} = 362, \mu\text{-PPh}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 9.99 (sa, 1H, NH), 7.90–7.20 (m, Ph, 10H), 5.26, 5.19 (2 x d, $J_{\text{PH}} = 1$, 2 x 5H, Cp), 1.66 (s, 9H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.46 MHz, CD_2Cl_2): δ 336.0 (s, $\mu\text{-C}$), 145.6 (d, $J_{\text{CP}} = 44$, $\text{C}^1\text{-Ph}$), 141.9 (d, $J_{\text{CP}} = 44$, $\text{C}^1\text{-Ph}$), 135.5 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^2\text{-Ph}$), 134.1 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^2\text{-Ph}$).

Ph), 129.2 (d, $J_{CP} = 2$ C⁴-Ph), 128.6 (d, $J_{CP} = 3$, C⁴-Ph), 128.6 (d, $J_{CP} = 11$, C³-Ph), 128.3 (d, $J_{CP} = 11$, C³-Ph), 95.7, 95.6 (2s, Cp), 62.6 (s, C¹-Bu), 30.9 (s, C²-Bu) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado C_{27.5}ClH₃₁N₃O₂PW₂ (**22**·1/2CH₂Cl₂) %C = 37.98, %H = 3.59,
%N = 4.83

Encontrado %C = 38.23, %H = 4.47, %N = 3.94

3.3.40. Síntesis de [W₂Cp₂{μ-OCH₂(*p*-tol)}(μ-PPh₂)(NO)₂] (23**)**

En un matraz de 100 ml se disuelven 30 mg (0.040 mmol) del compuesto **11** en 10 ml de tolueno, se añaden 120 μl de (*p*-tolil)aldehído (1.018 mmol) y la mezcla se calienta a reflujo de tolueno durante 15 minutos, generándose una disolución naranja. Una vez evaporado el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada por agua. Con una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (2:1) se eluye una fracción amarilla de la que se obtiene, tras eliminar disolventes a vacío, el compuesto **23** como un sólido amarillo (18 mg, 51 %).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1557 (d, h), 1532 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 135.9 (s, $J_{PW} = 399$, μ-PPh₂) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.70–7.30 (m, 14H, Ph, *p*-tol), 5.44 (d, $J_{HH} = 11$, 1H, CH₂O), 5.28, 5.28 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 4.86 (d, $J_{HH} = 11$, 1H, CH₂O), 2.46 (s, 3H, CH₃) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado C₃₀H₂₉N₂O₃PW₂ %C = 41.69, %H = 3.38, %N = 3.24

Encontrado %C = 41.44, %H = 2.93, %N = 3.33

3.3.41. Reacción de 11 con N₂CHSiMe₃

A una disolución del compuesto **11** (40 mg, 0.054 mmol) en 10 ml de CH₂Cl₂ se añaden 30 μl de N₂CHSiMe₃ (disolución 2M en hexano, 0.06 mmol),

y la mezcla se agita durante 5 minutos, obteniéndose una disolución amarilla anaranjada. Una vez eliminados disolventes a vacío, se obtiene el compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-NHNCHSiMe}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**24**) como un sólido amarillo (25 mg, 54 %). Este producto se redissuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada por agua. Con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (2:1) se eluye una fracción roja de la que se obtiene, tras evaporar disolventes a vacío, el compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-N}_2\text{CH}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**25**) como un sólido rojo (11 mg, 26 %).

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico de los compuestos **24** y **25** se obtuvieron por difusión lenta de capas de hexano y tolueno sobre una disolución concentrada de los compuestos correspondientes en CH_2Cl_2 , a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ para **24** y a $4\text{ }^\circ\text{C}$ para **25**.

Datos espectroscópicos del compuesto **24**:

IR (CH_2Cl_2): 1574 (m, h), 1543 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 125.6 (s, $J_{\text{PW}} = 387$, $\mu\text{-PPh}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.23 (sa, 1H, NH), 8.11 (s, 1H, CH), 8.00–7.20 (m, 10H, Ph), 5.39 (d, $J_{\text{PH}} = 1$, 10H, Cp), 0.25 (s, 9H, SiMe₃) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2\text{PSiW}_2$ %C = 36.38, %H = 3.64, %N = 6.53

Encontrado %C = 35.97, %H = 3.43, %N = 5.97

Datos espectroscópicos del compuesto **25**:

IR (CH_2Cl_2): 1582 (d, h), 1554 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 126.7 (s, $J_{\text{PW}} = 381$, $\mu\text{-PPh}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.90–7.25 (m, 10H, Ph), 5.42, 5.41 (2 x d, $J_{\text{PH}} = 1$, 2 x 5H, Cp), 4.29 (s, 3H, CH₃) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2\text{PW}_2$ %C = 35.14, %H = 2.95, %N = 7.13

Encontrado %C = 35.12, %H = 3.18, %N = 6.36

3.3.42. Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-CH}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**26**)

En un matraz se disuelven 30 mg (0.040 mmol) del compuesto **11** en 10 ml de tolueno, se añade 1 ml de N_2CH_2 (disolución 0.7 M en Et_2O , 0.7 mmol) y la mezcla se agita durante 5 minutos, obteniéndose una disolución amarilla anaranjada. Tras evaporar disolventes a vacío, el residuo se redisuelve en tolueno y se filtra a través de tierra de diatomeas. Una vez eliminado el disolvente del filtrado, se obtiene el compuesto **26** como un sólido amarillo (16 mg, 52 %).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1571 (m, h), 1546 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 130.7 (s, $J_{\text{PW}} = 364$, $\mu\text{-PPh}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.95–7.20 (m, 10H, Ph), 5.35 (s, 10H, Cp), –2.09 (s, $J_{\text{HC}} = 113$, $J_{\text{HW}} = 8$, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.46 MHz, CD_2Cl_2): δ 143.4 (d, $J_{\text{CP}} = 50$, $\text{C}^1\text{-Ph}$), 134.6 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^2\text{-Ph}$), 129.5 (d, $J_{\text{CP}} = 2$, $\text{C}^4\text{-Ph}$), 128.7 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3\text{-Ph}$), 95.8 (s, Cp), 5.8 (s, $J_{\text{CW}} = 71$, $\mu\text{-CH}_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 177 K): δ 130.3 (s, $\mu\text{-PPh}_2$) ppm.

^1H RMN (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 173 K): δ 8.05–7.10 (m, 20H, Ph), 5.43 (s, 10H, Cp), –1.92 (s, 3H, CH_3) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $\text{C}_{23.5}\text{ClH}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{PW}_2$ (**26**·1/2 CH_2Cl_2) %C = 35.26, %H = 3.02,
%N = 3.50

Encontrado %C = 34.88, %H = 2.73, %N = 3.59

3.3.43. Síntesis de $[\text{FeW}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4(\text{NO})_2]$ (**27**)

A una disolución del compuesto **11** (40 mg, 0.054 mmol) en 10 ml de tolueno se añaden 40 mg de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (0.110 mmol), y la mezcla se agita durante 1 hora, obteniéndose una disolución roja. Después de eliminar el disolvente a vacío, el residuo se redisuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:3) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV a -20 °C. Con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:1) se eluye una fracción roja de la que se obtiene, tras

evaporar disolventes a vacío, el compuesto **27** como un sólido rojo (20 mg, 41%).

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico del compuesto **27** se obtuvieron por difusión lenta de capas de hexano y tolueno sobre una disolución concentrada del compuesto en CH₂Cl₂, a -20 °C.

Datos espectroscópicos:

IR (Hexano): 2056 (f), 2001 (f), 1986 (f), 1968 (m), 1611 (m, h), 1598 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 161.3 (s, J_{PW} = 310, μ-PPh₂) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.50–7.37 (m, 10H, Ph), 5.28 (d, J_{PH} = 1, 10H, Cp), -11.95 (d, J_{HP} = 9, J_{HW} = 32, 1H, μ-H) ppm.

³¹P{¹H} RMN (242.95 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ 163.0 (s, J_{PW} = 310, μ-PPh₂) ppm.

¹H RMN (600.15 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ 7.90–7.11 (m, 20H, Ph), 5.31 (s, 10H, Cp), -12.63 (s, 1H, μ-H) ppm.

¹³C{¹H} RMN (150.91 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ 210.8 (sa, 4CO), 142.5 (d, J_{CP} = 48, C¹-Ph), 134.0 (d, J_{CP} = 9, C²-Ph), 130.0 (s, C⁴-Ph), 129.0 (d, J_{CP} = 10, C³-Ph), 95.7 (s, Cp) ppm.

¹H RMN (600.15 MHz, CD₂Cl₂, 184 K): δ 7.80–7.20 (m, 20H, Ph), 5.33 (s, 10H, Cp), -12.75 (s, 1H, μ-H) ppm.

¹³C{¹H} RMN (150.91 MHz, CD₂Cl₂, 184 K): δ 211.6 (sa, 4CO), 142.3 (d, J_{CP} = 48, C¹-Ph), 134.0 (s, C²-Ph), 130.0 (s, C⁴-Ph), 129.1 (s, C³-Ph), 95.7 (s, Cp) ppm.

³¹P{¹H} RMN (161.98 MHz, CD₂Cl₂, 173 K): δ 163.5 (s, J_{PW} = 307, μ-PPh₂) ppm.

¹H RMN (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 173 K): δ 7.95–7.15 (m, 20H, Ph), 5.35 (s, 10H, Cp), -12.80 (s, 1H, μ-H) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado C₂₆H₂₁FeN₂O₆PW₂

%C = 34.24, %H = 2.32, %N = 3.07

Encontrado

%C = 33.98, %H = 2.33, %N = 2.86

3.3.44. Síntesis de $[\text{W}_3\text{Cp}_2(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_5(\text{NO})_2]$ (28**)**

Irradiando con luz visible–UV y refrigerada por agua una disolución de 15 mg (0.043 mmol) de $[\text{W}(\text{CO})_6]$ en 5 ml de THF, contenida en un matraz de vidrio, se obtiene una disolución del complejo $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$. Esta disolución se añade sobre 25 mg del compuesto **11** (0.034 mmol) y se evapora el disolvente a vacío. El residuo se redissuelve en tolueno y la mezcla se agita 5 minutos, obteniéndose una disolución roja. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada con agua. Con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:1) se eluye una fracción rosa de la que se obtiene, después de eliminar disolventes, el compuesto **28** como un sólido rojo (21 mg, 60%).

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico del compuesto **28** se obtuvieron por difusión lenta de capas de hexano y tolueno sobre una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 , a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2056 (f), 1965 (m, h), 1949 (mf), 1926 (f), 1606 (d, h), 1588 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.98 MHz, CD_2Cl_2): δ 143.4 (s, $J_{\text{PW}} = 320$, $\mu\text{-PPh}_2$) ppm.

^1H RMN (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.62–7.30 (m, 10H, Ph), 5.43 (d, $J_{\text{PH}} = 1$, 10H, Cp), -5.69 (d, $J_{\text{HP}} = 7$, $J_{\text{HW}} = 74$, 74, 40, 1H, $\mu_3\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2): δ 200.9 [s, W(CO-ax)], 198.8 [s, W(CO-ec)], 140.2 (d, $J_{\text{CP}} = 50$, $\text{C}^1\text{-Ph}$), 134.1 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^2\text{-Ph}$), 130.4 (d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^4\text{-Ph}$), 129.3 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3\text{-Ph}$), 98.1 (s, Cp) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 166 K): δ 140.8 (s, $J_{\text{PW}} = 312$, $\mu\text{-PPh}_2$) ppm.

^1H NMR (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 166 K): δ 7.90–6.80 (m, 20H, Ph), 5.50 (s, 10H, Cp), -5.23 (d, $J_{\text{HP}} = 8$, $J_{\text{HW}} = 71$, 71, 40, 1H, $\mu_3\text{-H}$) ppm.

Análisis Elemental:Calculado $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_7\text{PW}_3$

%C = 30.37, %H = 1.98, %N = 2.62

Encontrado

%C = 32.00, %H = 2.13, %N = 2.67

3.3.45. Reacción de 11 con [Mo(CO)₆]

Irradiando con luz visible–UV y refrigerada por agua una disolución de 13 mg (0.049 mmol) de [Mo(CO)₆] en 5 ml de THF, contenida en un matraz de vidrio, se obtiene una disolución del complejo [Mo(CO)₅(THF)]. Esta disolución se añade sobre 30 mg del compuesto **11** (0.040 mmol) y se evapora el disolvente a vacío. El residuo se redissuelve en tolueno y la mezcla se agita 5 minutos, obteniéndose una disolución roja que contiene una mezcla 2:1 del compuesto **18** y [MoW₂Cp₂(μ₃-H)(μ-PPh₂)(CO)₅(NO)₂] (**28a**) como productos mayoritarios. El compuesto **28a** no se puede purificar por cromatografía, pero si se pudieron determinar sus datos espectroscópicos, dado que se dispone de los datos espectroscópicos del compuesto **18**.

Datos espectroscópicos del compuesto **28a**:

IR (CH₂Cl₂): 2058 (m) cm⁻¹. El resto de bandas no se pudieron asignar debido a la presencia del compuesto **18** y de grandes cantidades de [Mo(CO)₆].

³¹P{¹H} **RMN** (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 149.7 (s, J_{PW} = 325, μ-PPh₂) ppm.

¹H **RMN** (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.95–6.65 (m, 10H, Ph), 5.31 (s, 10H, Cp), -7.05 (d, J_{HP} = 5, J_{HW} = 82, 1H, μ₃-H) ppm.

3.3.46. Síntesis de [MnW₂Cp₂Cp'(μ₃-H)(μ-PPh₂)(CO)₂(NO)₂] (29**)**

Irradiando con luz visible–UV y refrigerada por agua una disolución de 15 μl (0.095 mmol) de [MnCp'(CO)₃] en 5 ml de THF, contenida en un matraz de vidrio, se obtiene una disolución del complejo [MnCp'(CO)₂(THF)]. Esta disolución se añade sobre 30 mg del compuesto **11** (0.040 mmol) y se evapora el disolvente a vacío. El residuo se redissuelve en tolueno y la mezcla se agita 5 minutos, obteniéndose una disolución roja. Una vez eliminado el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada con agua. Con una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:1) se eluye una fracción roja de la que se obtiene, tras eliminar disolventes, el compuesto **29** como un sólido rojo (15 mg, 40%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1916 (mf), 1861 (m), 1588 (m, h), 1560 (f) cm⁻¹.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 138.6 (s, $J_{\text{PW}} = 342, 318, \mu\text{-PPh}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.70–7.25 (m, 10H, Ph), 5.46, 5.28 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 5.25, 4.81, 4.42, 4.29 (4 x m, 4 x 1H, C_5H_4), 2.29 (s, 3H, CH_3), -7.67 (d, $J_{\text{PH}} = 2, J_{\text{HW}} = 80, 1\text{H}, \mu_3\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.46 MHz, CD_2Cl_2): δ 232.4, 230.4 (2s, MnCO), 144.5 (d, $J_{\text{CP}} = 40, \text{C}^1\text{-Ph}$), 135.0 (d, $J_{\text{CP}} = 9, \text{C}^2\text{-Ph}$), 133.5 (d, $J_{\text{CP}} = 11, \text{C}^2\text{-Ph}$), 130.2 (s, $\text{C}^4\text{-Ph}$), 129.4 (s, $\text{C}^4\text{-Ph}$), 129.2 (d, $J_{\text{CP}} = 11, \text{C}^3\text{-Ph}$), 128.7 (d, $J_{\text{CP}} = 10, \text{C}^3\text{-Ph}$), 98.6, 95.8 (2s, Cp), 84.7, 84.5, 83.1, 82.0 [4s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 14.0 (s, CH_3) ppm. La señal del $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$ y una señal del $\text{C}^1\text{-Ph}$ no pudo ser identificada.

Análisis Elemental:

Calculado $\text{C}_{30.5}\text{ClH}_{29}\text{MnN}_2\text{O}_4\text{PW}_2$ ($29 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$) %C = 37.51, %H = 2.99,
%N = 2.87

Encontrado %C = 37.74, %H = 2.77, %N = 3.04

3.3.47. Reacción de 11 con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$

En un matraz provisto de válvula de cierre tipo Young se prepara una disolución de 30 mg (0.040 mmol) del compuesto **11** en 10 ml de tolueno y se congela a 178 K. A continuación, se adicionan 14 mg (0.041 mmol) de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ y, a dicha temperatura, se hace vacío. Con la llave Young cerrada, se deja que la disolución alcance -20°C y se agita durante 30 minutos. Después de evaporar el disolvente a vacío, el residuo se lava con hexano (4 x 5ml) para eliminar subproductos de cobalto. El residuo resultante se redisuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:3) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV a -20°C . Con esta mezcla se eluye una fracción naranja de la que se obtiene, tras eliminar disolventes, el compuesto $[\text{CoWCp}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4(\text{NO})]$ (**30**) como un sólido naranja (5 mg, 20 %). Con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:1) se eluye una fracción roja de la que se obtiene, análogamente, el compuesto $[\text{CoW}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4(\text{NO})_2]$ (**31**) como un sólido rojo (10 mg, 27 %).

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico del compuesto **30** se obtuvieron por difusión lenta de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en tolueno, a 4°C .

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico del compuesto **31** se obtuvieron por difusión lenta de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en diclorometano, a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Datos espectroscópicos del compuesto **30**:

IR (CH_2Cl_2): 2036 (mf), 1974 (mf), 1965 (mf), 1928 (d, h), 1643 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **RMN** (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 195.3 (s, $J_{\text{PW}} = 408$, $\mu\text{-PPh}_2$) ppm.

^1H **RMN** (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.65–7.35 (m, 10H, Ph), 5.40 (s, 5H, Cp) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $\text{C}_{22.5}\text{Cl}_3\text{CoH}_{18}\text{NO}_5\text{PW}$ ($30 \cdot 3/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$) %C = 35.44, %H = 2.38,
%N = 1.84

Encontrado %C = 35.11, %H = 1.73, %N = 3.63

Datos espectroscópicos del compuesto **31**:

IR (CH_2Cl_2): 2037 (mf), 1987 (m), 1838 (d), 1795 (d), 1608 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **RMN** (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 163.4 (s, $J_{\text{PW}} = 288$, $\mu\text{-PPh}_2$) ppm.

^1H **RMN** (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.65–7.30 (m, 10H, Ph), 5.26 (s, 10H, Cp) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $\text{C}_{26.5}\text{ClCoH}_{21}\text{N}_2\text{O}_6\text{PW}_2$ ($31 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$) %C = 33.28, %H = 2.21,
%N = 2.93

Encontrado %C = 33.42, %H = 2.12, %N = 2.97

3.3.48. Síntesis de *trans*-[Mo₂Cp₂($\mu\text{-PCy}_2$)($\mu\text{-NO}$)(NO)₂] (*trans*-32a**)**

En un matraz provisto de media camisa se disuelven 210 mg (0.291 mmol) del compuesto **VIIIa** en 25 ml de THF, se añaden 210 mg (3.044 mmol) de NaNO_2 y la mezcla se calienta a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos, obteniéndose una disolución azul verdosa. Después de evaporar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con CH_2Cl_2 y la disolución se filtra a través de tierra de diatomeas. Una vez evaporado el disolvente del filtrado, el residuo se redissuelve en una mezcla

CH₂Cl₂:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada con agua. Con una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:1) se eluye una fracción azul marino, de la que se obtiene, tras eliminar disolventes, el compuesto **trans-32a** como un sólido azul (111 mg, 63 %). Los datos espectroscópicos coinciden con los descritos previamente en la bibliografía.¹⁵

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico del compuesto **trans-32a** se obtuvieron por difusión lenta de capas de Et₂O y hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en CH₂Cl₂, a -20 °C.

3.3.49. Síntesis de *cis*-[Mo₂Cp₂(μ-PCy₂)(μ-NO)(NO)₂] (*cis*-32a)

En un matraz de vidrio provisto de camisa de refrigeración externa se disuelven 45 mg (0.074 mmol) del compuesto **trans-32a** en 10 ml de tolueno. Esta disolución, de color azul, se irradia durante 1 hora y 20 minutos a 15 °C con luz visible-UV, obteniéndose una disolución de color verde azulada. Tras eliminar el disolvente, el residuo se redissuelve en una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada con agua. Con una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:1) se eluye una fracción azul verdosa, de la que se obtiene, después de evaporar disolventes a vacío, el compuesto **cis-32a** como un sólido azul (30 mg, 67 %).

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico del compuesto **cis-32a** se obtuvieron por difusión lenta de capas de tolueno y hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en CH₂Cl₂, a -20 °C.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1645 (mf), 1583 (m) cm⁻¹.

IR (KBr): 1643 (mf), 1581 (f), 1393 (m, μ-NO) cm⁻¹.

³¹P{¹H} **RMN** (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 221.5 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H **RMN** (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.42 (s, 10H, Cp), 3.10–1.20 (m, 22H, Cy) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado C₂₄Cl₄H₃₆Mo₂N₃O₃P (**cis-32a**·2CH₂Cl₂) %C = 36.99, %H = 4.66,
%N = 5.39

Encontrado %C = 36.21, %H = 5.06, %N = 4.39

3.3.50. Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2]$ (**32b**)

En un matraz provisto de media camisa se disuelven 183 mg (0.204 mmol) del compuesto **VIIIb** en 20 ml de THF, se añaden 140 mg (2.029 mmol) de NaNO_2 , y la mezcla se calienta a 50 °C durante 1 hora y 20 minutos, obteniéndose una disolución verdosa. Una vez evaporado el disolvente a vacío, el residuo se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:10) y se filtra a través de tierra de diatomeas. Tras eliminar los disolventes del filtrado se obtiene el compuesto **32b**, impurificado con $\text{P}(\text{O})\text{HCy}_2$, como un sólido azul (78 mg, 49 %). Este compuesto se puede purificar mediante cromatografía en alúmina IV a -20 °C, eluyéndose una fracción azul del compuesto **32b** con una mezcla CH_2Cl_2 :THF (4:1), pero el rendimiento disminuye considerablemente en esta operación.

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico del compuesto **32b** se obtuvieron por difusión lenta de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en tolueno, a -20 °C.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1611 (d), 1568 (mf) cm^{-1} .

IR (THF): 1609 (d), 1579 (mf) cm^{-1} .

IR (KBr): 1616 (m), 1566 (mf), 1360 (d, $\mu\text{-NO}$) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 143.5 (s, $J_{\text{PW}} = 340$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.79 (s, 10H, Cp), 2.35–1.00 (m, 22H, Cy) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_3\text{PW}_2$ %C = 33.65, %H = 4.11, %N = 5.35

Encontrado %C = 34.79, %H = 4.14, %N = 4.81

3.3.51. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-HNO})(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$ (**33a**)

Método A:

En un matraz se disuelven 25 mg (0.041 mmol) del compuesto *trans*-**32a** en 10 ml de CH_2Cl_2 , se añaden 7 μl (0.051 mmol) de HBF_4 y la mezcla se agita durante 5 minutos, obteniéndose una disolución roja que se filtra a través de tierra de diatomeas y se concentra a vacío hasta 2 ml de CH_2Cl_2 . Se añaden entonces 10 ml de hexano y se eliminan los disolventes a vacío. El residuo resultante se lava con éter (4 x 5 ml) para quitar el exceso de ácido y se seca a vacío, con lo que se obtiene el compuesto **33a** como un sólido rojo (24 mg, 84 %).

Método B:

En un matraz se disuelven 40 mg (0.066 mmol) del compuesto *trans*-**32a** en 10 ml de CH_2Cl_2 , se añaden 18 mg (0.066 mmol) de $[\text{FeCp}_2][\text{BF}_4]$ y la mezcla se agita durante 5 minutos, obteniéndose una disolución roja. Tras eliminar el disolvente, el residuo se lava con hexano (4 x 7 ml) para eliminar el ferroceno y se seca a vacío. A continuación, éste se redissuelve en CH_2Cl_2 y se filtra a través de tierra de diatomeas. Después de evaporar el disolvente del filtrado se obtiene el compuesto **33a** como un sólido rojo (38 mg, 83 %).

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico del compuesto **33a** se obtuvieron por difusión lenta de una capa de tolueno sobre una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 , a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1689 (m, h), 1662 (mf) cm^{-1} .

IR (Nujol): 3304 (d, N–H), 1656 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 258.1 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 12.19 (sa, 1H, NH), 6.17, 5.76 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 2.50–1.20 (m, 22H, Cy) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $\text{BC}_{22.5}\text{ClF}_4\text{H}_{34}\text{Mo}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ (**33a** · 1/2 CH_2Cl_2) %C = 36.54, %H = 4.63, %N = 5.68

Encontrado

%C = 36.30, %H = 5.03, %N = 4.41

3.3.52. Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-HNO})(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$ (33b**)**

En un matraz se disuelven 15 mg (0.019 mmol) del compuesto **32b** en 10 ml de CH_2Cl_2 , se añaden 6 mg (0.022 mmol) de $[\text{FeCp}_2][\text{BF}_4]$ y la mezcla se agita durante 5 minutos, obteniéndose una disolución marrón. Después de evaporar el disolvente, el residuo se lava con hexano (4 x 7 ml), se extrae con CH_2Cl_2 y se filtra a través de tierra de diatomeas. Tras eliminar el disolvente del filtrado se obtiene el compuesto **33b** como un sólido marrón (14 mg, 84 %).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1668 (d, h), 1640 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 167.0 (s, $J_{\text{PW}} = 312, 222, \mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 10.98 (sa, 1H, NH), 5.85, 5.81 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 2.30-1.00 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.53. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-MeNO})(\text{NO})_2][\text{BAr}'_4]$ (34a'**)**

En un matraz se disuelven 40 mg (0.066 mmol) del compuesto *trans*-**32a** en 10 ml de CH_2Cl_2 a 0 °C, se añaden 15 mg (0.101 mmol) de $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ previamente lavado con éter, y la mezcla se agita durante 1 hora, obteniéndose una disolución roja que contiene una mezcla de tres compuestos, el compuesto **33a** y dos isómeros del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-MeNO})(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$ **34a**, en proporciones 5:6:2. Tras dejar a la disolución alcanzar temperatura ambiente, se añaden 59 mg (0.067 mmol) de NaBAr'_4 y la mezcla se agita durante 5 minutos, dando lugar a una disolución roja. Una vez eliminado el disolvente, el residuo se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV a -20 °C. Con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:1) se eluye una fracción azul de la que se obtiene, después de evaporar el disolvente a vacío, el compuesto *trans*-**32a** (2 mg, 5 %). Con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (2:1) se eluye una fracción rosa de la que se obtiene análogamente el compuesto **34a'** como un sólido rosa (10 mg, 10 %). En esta fracción, se encuentran dos isómeros **A'** y **B'** en una proporción $\text{A}'/\text{B}' = 2$ que no se encuentran en equilibrio.

Datos espectroscópicos del isómero A:

IR (CH₂Cl₂): 1683 (d, h), 1661 (mf) cm⁻¹

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CH₂Cl₂/D₂O): δ 256.1 (s, μ-PCy₂) ppm.

Datos espectroscópicos del isómero B:

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CH₂Cl₂/D₂O): δ 251.1 (s, μ-PCy₂) ppm.

Datos espectroscópicos del isómero A':

IR (CH₂Cl₂): 1677 (m, h), 1662 (mf), 1610 (d, Ar') cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 256.7 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 6.04, 5.75 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 4.00 (d, J_{PH} = 2, 3H, NMe), 2.80–0.60 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (75.46 MHz, CD₂Cl₂): δ 162.2 (c, J_{CB} = 50, C¹-Ar'), 135.2 (s, C²-Ar'), 129.3 (cc, J_{CF} = 31, J_{CB} = 3, C³-Ar'), 125.0 (c, J_{CF} = 272, CF₃), 117.9 (sp, J_{CF} = 3, C⁴-Ar'), 103.0, 102.8 (2s, Cp), 68.1 (s, NMe), 50.2 (d, J_{CP} = 13, C¹-Cy), 49.8 (d, J_{CP} = 10, C¹-Cy), 35.1 (d, J_{CP} = 6, C²-Cy), 35.0 (d, J_{CP} = 5, 2C²-Cy), 34.4 (d, J_{CP} = 2, C²-Cy), 28.4, 28.3 (d, J_{CP} = 12, 2C³-Cy), 28.2 (d, J_{CP} = 13, C³-Cy), 28.0 (d, J_{CP} = 11, C³-Cy), 25.8 (s, 2C⁴-Cy) ppm.

Datos espectroscópicos del isómero B':

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 251.1 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.72 (s, 8H, Ar'), 7.56 (s, 4H, Ar'), 6.27, 6.21 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 3.79 (d, J_{PH} = 3, 3H, NMe), 2.80–0.60 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C {¹H} RMN (75.46 MHz, CD₂Cl₂): δ 162.2 (c, J_{CB} = 50, C¹-Ar), 135.2 (s, C²-Ar'), 129.3 (cc, J_{CF} = 31, J_{CB} = 3, C³-Ar'), 125.0 (c, J_{CF} = 272, CF₃), 117.9 (sp, J_{CF} = 3, C⁴-Ar'), 105.1, 102.9 (2s, Cp), 67.3 (s, NMe), 49.5 (d, J_{CP} = 14, C¹-Cy), 43.7 (d, J_{CP} = 11, C¹-Cy), 36.6 (d, J_{CP} = 2, C²-Cy), 34.6 (d, J_{CP} = 4, C²-Cy), 33.2 (d, J_{CP} = 6, C²-Cy), 29.5 (s, C²-Cy), 28.1 (d, J_{CP} = 17, 2C³-Cy), 27.3 (d, J_{CP} = 11, C³-Cy), 27.1 (d, J_{CP} = 14, C³-Cy), 25.8, 25.4 (2s, C⁴-Cy) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $\text{BC}_{55}\text{F}_{24}\text{H}_{47}\text{Mo}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ %C = 44.41, %H = 3.18, %N = 2.82

Encontrado %C = 44.20, %H = 3.12, %N = 2.67

3.3.54. Síntesis de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-MeNO})(\text{NO})_2][\text{OTf}]$ (34b'**)**

En un matraz se disuelven 15 mg (0.019 mmol) del compuesto **32b** en 10 ml de CH_2Cl_2 , se añaden 20 μl (0.182 mmol) de MeOTf, y la mezcla se agita durante 5 minutos, obteniéndose una disolución rojo cereza. Tras eliminar el disolvente, el residuo se lava con hexano (4 x 7 ml) y se seca a vacío, obteniéndose el compuesto **34b'**, como un sólido rojo cereza (10 mg, 57%). Este sólido está constituido por una mezcla de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-HNO})(\text{NO})_2][\text{OTf}]$ (**33b'**) y dos isómeros **A** y **B** del compuesto **34b'** en una proporción relativa **33b'**:**A**:**B** de 5:6:2. Esta mezcla no pudo ser purificada adicionalmente.

Datos espectroscópicos del isómero **A**:

IR (CH_2Cl_2): 1658 (d, h), 1639 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 167.3 (s, $J_{\text{PW}} = 311, 220, \mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.28, 6.28 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 4.08 (d, $J_{\text{PH}} = 1, 3\text{H}, \text{NMe}$), 2.75–1.20 (m, 22H, Cy) ppm.

Datos espectroscópicos del isómero **B**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 157.2 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.49, 6.30 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 3.75 (d, $J_{\text{PH}} = 2, 3\text{H}, \text{NMe}$), 2.75–1.20 (m, 22H, Cy) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto **33b'**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 166.4 (s, $J_{\text{PW}} = 313, 219, \mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 12.83 (sa, 1H, NH), 5.91, 5.87 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 2.75–1.20 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.55. Síntesis de *trans*-[Mo₂Cp₂(μ-NH₂)(μ-PCy₂)(NO)₂] (*trans*-35a)

Método A:

En un matraz se disuelven 40 mg (0.066 mmol) del compuesto *trans*-32a en 10 ml de THF, se añade con una pipeta Pasteur un exceso de amalgama de zinc (0.5%, 1 ml) y 0.1 ml (5.555 mmol) de H₂O previamente desoxigenada, y la mezcla se agita vigorosamente durante 1 hora y 30 minutos, obteniéndose una disolución amarilla que se decanta mediante una cánula a otro matraz para eliminar el exceso de amalgama. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada con agua. Con una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (2:1) se eluye una fracción amarilla de la que se obtiene, una vez eliminados los disolventes a vacío, el compuesto *trans*-35a como un sólido amarillo (25 mg, 64 %).

Método B:

En un matraz se disuelven 50 mg (0.082 mmol) del compuesto *trans*-32a en 10 ml de THF, se añade con una pipeta Pasteur un exceso de amalgama de sodio (0.5%, 1 ml), y la mezcla se agita vigorosamente durante 10 minutos, obteniéndose una disolución marrón que se decanta mediante una cánula a otro matraz para eliminar el exceso de amalgama. Tras un tratamiento análogo al descrito en el método A, se obtiene el compuesto *trans*-35a como un sólido amarillo (15 mg, 31 %).

Los cristales utilizados para el estudio difractométrico del compuesto *trans*-35a se obtuvieron por difusión lenta de una capa de THF sobre una disolución concentrada del compuesto en CH₂Cl₂, a -20 °C.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1573 (d, h), 1553 (mf) cm⁻¹.

IR (Nujol): 3382 (d, N-H), 3325 (d, N-H), 1563 (mf), 1551 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 208.7 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.63 (s, 10H, Cp), 3.44 (sa, 2H, NH₂), 2.55–1.10 (m, 22H, Cy) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $C_{23}Cl_2H_{36}Mo_2N_3O_2P$ (*trans*-**35a**·CH₂Cl₂) %C = 40.61, %H = 5.33, %N = 6.18

Encontrado %C = 40.97, %H = 5.74, %N = 5.51

3.3.56. Síntesis de *cis*-[Mo₂Cp₂(μ-NH₂)(μ-PCy₂)(NO)₂] (*cis*-35a**)**

En un matraz se disuelven 20 mg (0.033 mmol) del compuesto *cis*-**32a** en 10 ml de THF, se añade con una pipeta Pasteur un exceso de amalgama de sodio (0.5%, 1 ml), y la mezcla se agita vigorosamente durante 20 minutos, obteniéndose una disolución amarilla que se decanta mediante una cánula a otro matraz para eliminar el exceso de amalgama. Después de eliminar el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH₂Cl₂:Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada con agua. Con CH₂Cl₂ se eluye una fracción amarilla de la que se obtiene, tras evaporar disolventes a vacío, el compuesto *cis*-**35a** como un sólido amarillo (10 mg, 51 %).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1594 (mf), 1556 (m) cm⁻¹.

IR (Nujol): 3368 (d, N-H), 3270 (d, N-H), 1578 (mf), 1536 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, CD₂Cl₂): δ 214.9 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 5.45 (s, 10H, Cp), 3.84 (sa, 1H, NH₂), 3.21 (sa, 1H, NH₂), 2.45–1.10 (m, 22H, Cy) ppm.

Análisis Elemental:

Calculado $C_{22}H_{34}Mo_2N_3O_2P$ %C = 44.38, %H = 5.76, %N = 7.06

Encontrado %C = 43.95, %H = 5.49, %N = 6.84

3.3.57. Síntesis de [W₂Cp₂(μ-NH₂)(μ-PCy₂)(NO)₂] (35b**)**

En un matraz se disuelven 15 mg (0.019 mmol) del compuesto **32b** en 10 ml de THF, se añade con una pipeta Pasteur un exceso de amalgama de sodio (0.5%, 1 ml), y la mezcla se agita vigorosamente durante 5 minutos, obteniéndose una disolución amarilla que se decanta mediante una cánula a otro

matraz para eliminar el exceso de amalgama. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con tolueno y se filtra a través de tierra de diatomeas. Una vez eliminado el disolvente del filtrado, se obtiene el compuesto **35b** como un sólido amarillo (5 mg, 34 %).

Datos espectroscópicos:

IR (THF): 1542 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz, CD_2Cl_2): δ 135.1 (s, $J_{\text{PW}} = 363$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.69 (s, 10H, Cp), 3.19 (sa, 2H, NH_2), 2.25–1.10 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.58. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-NP(OEt)}_3\}\{\mu\text{-PCy}_2\}(\text{NO})_2]$ (36**)**

En un matraz de media camisa se disuelven 30 mg (0.049 mmol) del compuesto *trans*-**32a** en 10 ml de tolueno, se añaden 300 μl (1.749 mmol) de P(OEt)_3 , y la mezcla se calienta a reflujo de tolueno durante 20 horas. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (1:2) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV a -20 °C. Con una proporción CH_2Cl_2 :Hexano (1:2) se eluye una fracción amarilla brillante de la que se obtiene, una vez eliminado el disolvente, el compuesto **36** como un aceite amarillo brillante (20 mg, 53 %).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1560 (d, h), 1534 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz, CD_2Cl_2): δ 215.3 (s, $\mu\text{-PCy}_2$), 26.9 [s, NP(OEt)_3] ppm.

^1H RMN (300.09 MHz, CD_2Cl_2): δ 5.59 (s, 10H, Cp), 4.03 (m, 3H, OCH_2), 3.83 (m, 3H, OCH_2), 2.55–1.15 (m, 22H, Cy), 0.98 (t, $J_{\text{HH}} = 7$, 9H, CH_3) ppm.

3.3.59. Síntesis de *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-NP(OPh)}_3\}\{\mu\text{-PCy}_2\}(\text{NO})_2]$ (*trans*-37**)**

En un matraz de media camisa se disuelven 30 mg (0.049 mmol) del compuesto *trans*-**32a** en 10 ml de tolueno, se añaden 125 μl (0.477 mmol) de P(OPh)_3 , y la mezcla se calienta a reflujo de tolueno durante 6 horas. Después de evaporar el disolvente a vacío, el residuo se redissuelve en una mezcla

4. CONCLUSIONES

En la presente investigación se han puesto a punto varios procedimientos sintéticos para formar compuestos real o potencialmente insaturados con ligandos nitrosilo, tales como los complejos neutros $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-}\kappa^1:\eta^2\text{-CO})(\text{CO})(\text{NO})]$ ($\text{R} = \text{Cy}, \text{Ph}$), el catión $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{CO})(\text{NO})]^+$, el hidruro $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ o el anión $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]^-$. Ello ha permitido estudiar la reactividad de la mayoría de estos complejos. Además, se han estudiado procesos de activación del enlace N–O en el ligando nitrosilo puente de los complejos trinitrosilo $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). El análisis de los resultados obtenidos permite extraer las siguientes conclusiones:

1. La descarbonilación de las especies $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_3(\text{NO})]$ ($\text{R} = \text{Cy}, \text{Ph}$) por vía fotoquímica representa una mejor vía de síntesis que la llevada a cabo anteriormente para la formación de los complejos $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-}\kappa^1:\eta^2\text{-CO})(\text{CO})(\text{NO})]$. Esto ha permitido estudiar la reactividad de estos complejos coordinativamente insaturados frente a especies como trimetilfosfito y propiolato de metilo, generándose productos de adición sin participación de los ligandos nitrosilo. Los estudios teóricos de estas especies revelan una gran preferencia termodinámica del ligando CO, frente al NO, para la coordinación $\mu\text{-}\kappa^1:\eta^2$ de estos ligandos.

2. La descarbonilación de las especies $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BX}_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{F}, \text{Ar}'$), tanto por vía térmica como fotoquímica, no permiten obtener los correspondientes compuestos catiónicos insaturados de tipo $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{CO})(\text{NO})][\text{BX}_4]$ y de tipo $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})_2][\text{BX}_4]$. Solo en el caso de la descarbonilación del compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{NO})_2][\text{BF}_4]$ a reflujo de diglime se genera un producto de descarbonilación estable, el complejo ciclopentadienilideno $[\text{W}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})(\text{NO})_2]$. Su protonación genera selectivamente el compuesto catiónico insaturado $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{CO})(\text{NO})][\text{BF}_4]$, cuyo comportamiento químico, sin embargo, no pudo ser explorado, dado el bajo rendimiento con que se obtiene su precursor neutro.

3. Los procesos de reducción de las especies $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_2]$ y $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-I})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ con Na/Hg en THF no conducen a la formación de las especies insaturadas monoaniónicas, sino presumiblemente a las correspondientes trianiónicas $\text{Na}_3[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\text{NO})_2]$, pues su posterior protonación da lugar a la formación de los complejos trihidruros saturados $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\text{H}_2(\mu\text{-PR}_2)(\text{NO})_2]$. Sin embargo, la reducción del complejo de wolframio en acetonitrilo genera selectivamente la sal $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$, primer complejo nitrosílico aniónico insaturado con un enlace doble intermetálico.

La protonación de esta especie monoaniónica genera el hidruro insaturado $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$.

4. El anión $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]^-$ posee un solo centro nucleofílico que se encuentra localizado en la región intermetálica, a diferencia de los aniones insaturados con ligandos carbonilo $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) que poseen dos, uno en la región intermetálica y otro en los átomos de oxígeno de los ligandos carbonilo. Este hecho hace de la especie aniónica $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]^-$ un intermedio de menor potencial sintético que los aniones con ligandos carbonilo. A pesar de ello, este anión incorpora electrófilos al centro metálico, lo que permite obtener el clúster heterometálico insaturado $[\text{AuW}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$ o los aniones $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]^-$ ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$). De acuerdo con la orientación espacial del HOMO de este anión, de carácter $\pi_{\text{W-W}}$ enlazante, los electrófilos tienden a incorporarse en disposición *trans* con respecto al ligando fosforo.

5. El hidruro insaturado $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{NO})_2]$ (**11**) actúa como un sustrato dador a algunos fragmentos metálicos, utilizando la densidad electrónica enlazante que posee en la región intermetálica. Sin embargo, su comportamiento dominante es el de un sustrato aceptor, y adiciona en condiciones suaves todo tipo de moléculas dadoras, para dar los productos de adición de fórmula $[\text{W}_2\text{Cp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)\text{L}(\text{NO})_2]$ u otros compuestos derivados de procesos adicionales más complejos.

6. La reactividad del hidruro **11** frente a complejos metálicos le permite formar agregados heterometálicos a través de dos posibles caminos de reacción: en primer lugar, a través de procesos que implican la coordinación del complejo **11**, que se comporta como una base al poner en juego la densidad electrónica que acumula en la región intermetálica, a un fragmento metálico de $16 e^-$ que se comporta como un aceptor, dando lugar a la formación de clústeres trimetálicos como $[\text{FeW}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4(\text{NO})_2]$ y $[\text{MW}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_5(\text{NO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). El segundo camino de reacción es de tipo radicalario y supone la sustitución formal del ligando hidruro por el fragmento entrante de $17 e^-$, formándose agregados trinucleares como $[\text{CoW}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4(\text{NO})_2]$. Desafortunadamente, estos clústeres heterometálicos no sufren procesos de activación de los ligandos nitrosilo en condiciones térmicas ni fotoquímicas.

7. En las reacciones del hidruro **11** con $t\text{BuNC}$, $(p\text{-tol})\text{C}(\text{O})\text{H}$ y $\text{N}_2\text{CHSiMe}_3$ se produce la inserción del ligando en el enlace W-H para formar grupos

formimidoilo y aminocarbino en el caso del isocianuro, alcóxido para el aldehído e hidrazonuro para el diazocompuesto. En otras reacciones se produce la deshidrogenación o desnitrogenación, como es el caso de las reacciones con HSPPh y N₂CH₂, para dar productos con ligandos puente tiolato y metilo, respectivamente.

8. Los compuestos [M₂Cp₂(μ-PCy₂)(μ-NO)(NO)₂] (**32**) poseen un ligando nitrosilo puente con una sustancial piramidalización en el átomo de nitrógeno, con ángulos de torsión M–M–N–O < 165° en el cristal, que no son debidos a factores de empaquetamiento del cristal pues los cálculos teóricos revelan la presencia de una distorsión análoga en la molécula aislada. Esta piramidalización en el átomo de nitrógeno, que disminuye la energía electrónica respecto a una hipotética geometría no distorsionada, parece tener un origen electrónico, permitiendo disipar hacia el ligando nitrosilo puente parte de la densidad electrónica del centro metálico.

9. La piramidalización en el átomo de nitrógeno de los compuestos **32** incrementa la basicidad en ese átomo, permitiendo la entrada de electrófilos (H⁺, Me⁺) en esa posición, dando lugar a los compuestos catiónicos [M₂Cp₂(μ-PCy₂)(μ-κ¹:η²-RNO)(NO)₂][BF₄] (R = Me, H). Este hecho contrasta con el habitualmente encontrado para complejos con ligandos con nitrosilo puente, que adicionan electrófilos sobre el átomo de oxígeno. Por otro lado, se incrementa la capacidad para transferir el oxígeno incluso con agentes reductores suaves como CO y Zn/Hg, en cuyo caso se generan los complejos amiduro [M₂Cp₂(μ-NH₂)(μ-PCy₂)(NO)₂] (M = Mo, W), y P(OR)₃ (R = Et, Ph), produciéndose en este caso los complejos fosforaniminato [Mo₂Cp₂{μ-NP(OR)₃}(μ-PCy₂)(NO)₂] correspondientes. Esta última reacción no había sido descrita previamente para ligandos nitrosilo puente.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. a) Hayton, T. W.; Legzdins, P.; Sharp, W. B., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 935. b) Baillie, R. A.; Legzdins, P., *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *309*, 1.
2. Richter-Addo, G. B.; Legzdins, P. *Metal Nitrosyls*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1992.
3. *Nitrosyl Complexes in Inorganic Chemistry, Biochemistry and Medicine. Struct. Bonding*; Mingos, D.M.P., Ed., 2014; Vols. *153* y *154*.
4. a) Hunt, A.P.; Lehnert, N., *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2117. b) Tsai, M. L.; Tsou, C. C.; Liaw, W. F., *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1184. c) Tran, C. T.; Skodje, K.M.; Kim, E., *Prog. Inorg. Chem.* **2014**, *59*, 339. d) Doctorovich, F.; Bikiel, D. E.; Pellegrino, J.; Suarez, S. A.; Marti, M. A., *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2907. e) Franke, A.; van Eldik, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 460. f) Berto, T. C.; Speelman, A. M.; Zheng, S.; Lehnert, N., *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 244.
5. a) *Reduction of Nitrogen Oxide Emissions*; Ozkan, U. S., Agarwal, S. K., Marcelin, G., Eds., American Chemical Society: Washington, DC, 1995. b) *Environmental Catalysis*; Armor, J. M., Ed., American Chemical Society: Washington, DC, 1994. c) *Catalytic Control of Air Pollution*; Silver, R. G., Sawyer, J. E., Summers, J. C., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1992.
6. a) Liu, F.; Yu, Y.; He, H., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8445. b) Granger, P.; Parvulescu, V. I., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3155. c) Basu, S., *Chem. Eng. Commun.* **2007**, *194*, 1374. d) Tayyeb, J. M.; Naseem, I.; Gibbs, B. M., *J. Environ. Manage.* **2007**, *83*, 251. e) Wallington, T. J.; Kaiser, E. W.; Farrell, J. T., *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 335.
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. Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Toyos, A.; Vega, M. F., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3942.
10. Álvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Vaissermann, J., *Organometallics* **2003**, *22*, 456.

11. a) Liu, X. Y.; Riera, V.; Ruiz, M. A., *Organometallics* **1994**, *13*, 2925. b) Liu, X. Y.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C., *Organometallics* **2001**, *20*, 3007.
12. a) Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F., *Organometallics* **2010**, *29*, 512. b) Vega, M. F., *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo. **2011**. c) García, M. E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Dalton Trans.* **2009**, 8171. d) Álvarez, C. M.; Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A., *Organometallics* **2005**, *24*, 7. e) Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Martínez, M. E.; Ruiz, M. A., *Organometallics* **2011**, *30*, 2189.
13. García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Rueda, M. T.; Sáez, D., *Organometallics* **2002**, *21*, 5515.
14. García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2143.
15. Álvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Organometallics* **2009**, *28*, 6293.
16. a) Schoonover, M. W.; Baker, E. C.; Eisenberg, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1880. b) Bottomley, F.; Darkwa, J.; White, S. P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1435. c) Bottomley, F.; Darkwa, J.; White, S. P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1039.
17. Mingos, D. M. P., *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 293-294, 2.
18. Coppens, P.; Novozhilova, I.; Kovalevsky, A., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 861.
19. a) Fomitchev, D. V.; Furlani, T. R.; Coppens, P., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1519. b) Cormary, B.; Malfant, I.; Bouron-Le Cointe, M.; Toupet, L.; Delley, B.; Schaniel, D.; Mockus, D.; Woike, T.; Fejfarova, K.; Petricek, V.; Dusek, M., *Acta Crystallogr., Sect. B*: **2009**, *65*, 612. c) Khadeeva, L.; Kaszub, W.; Lorenc, M.; Malfant, I.; Buron-LeCointe, M., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4117. d) Kostin, G. A.; Borodin, A. O.; Mikhailov, A. A.; Kuratieva, N. V.; Kolesov, B. A.; Pishchur, D. P.; Woike, T.; Schaniel, D., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4905.
20. a) Delgado, E.; Jeffery, J. C.; Simmons, N. D.; Stone, F. G. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 869. b) Ghedini, M.; Neve, F.; Mealli, C.; Tiripicchio, A.; Ugozzoli, F.; *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *178*, 5.

21. a) Jacobsen, H.; Heinze, K.; Llamazares, A.; Schmale, H. W.; Artus, G.; Berke, H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1717. b) Zhou, H. B.; Zhang, W.; Yoshimura, K.; Ouyang, Y.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Yan, S. P.; Cheng, P., *Chem. Commun.*, **2005**, 4979. c) Kirik, S. D.; Mulagaleev, R. F.; Blokhin, A. I., *Acta Crystallogr., Sect. C*: **2005**, *61*, m445.
22. a) Legzdins, P.; Sayers, S. F., *Organometallics* **1996**, *15*, 3907. b) Legzdins, P.; Sayers, S. F., *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1579. c) Klee, K. E.; Arif, M. A.; Gladysz, J. A., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2885.
23. Takenaka, Y.; Shima, T.; Baldamus, J.; Hou, Z., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7888.
24. Gladfelter, W. L., *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 41.
25. Beringhelli, T.; Ciani, G.; D'Alfonso, G.; Molinari, H.; Sironi, A.; Freni, M. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1327.
26. a) Ellis, D.; Farrugia, L. J., *J. Cluster Sci.* **2001**, *12*, 243 b) Kyba, E. P.; Kerby, M. C.; Kashyap, R. P.; Mountzouris, J. A.; Davis, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 905.
27. a) Legzdins, P.; Rettig, S. J.; Veltheer, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6922. b) Legzdins, P.; Rettig, S. J.; Veltheer, J. E.; Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B., *Organometallics* **1993**, *12*, 3575.
28. Ipaktschi, J.; Mohseni-Ala, J.; Dülmer, A.; Steffens, S.; Wittenburg, C.; Heck, J., *Organometallics* **2004**, *23*, 4902.
29. Casey, C. P.; Widenhoefer, R. A.; Hayashi, R. K., *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 81.
30. Clamp, S.; Connelly, N. G.; Howard, J. A. K.; Manners, I.; Payne, D.; Geiger, W. E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1659.
31. Tam, W.; Lin, G. Y.; Wong, W. K.; Kiel, W. A.; Wong, V. K.; Gladysz, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 141.
32. Hoyano, J. K.; Legzdins, P.; Malito, J. T., *Inorg. Synth.* **1978**, *18*, 126.
33. Bladon, P. Dekker, M.; Knox, G. R.; Willison, D.; Jaffari, G. A., *Organometallics*, **1993**, *12*, 1725.

34. Stevens, R. E.; Gladfelter, W. L., *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2034.
35. Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Melón, S.; Ruiz, M. A.; Toyos, A., *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4739.
36. *Activation of small molecules*; Tolman, W. B., Ed., Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006.
37. Laplaza, C. E.; Odom, A. L.; Davis, W. M.; Cummins, C. C.; Protasiewicz, J. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4999.
38. Feltham, R. D.; Kriege, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5064.
39. Doughty, D. T.; Stewart, R. P. J.; Gordon, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3388.
40. Curtis, M. D.; Fortinos, N. A.; Messerle, L.; Sattelberger, A. P., *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1559.
41. García M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304.
42. García, M. E.; Riera, V.; Rueda, M. T.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4060.
43. Álvarez, M. A.; Bois, C.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 102.
44. Álvarez, C. M.; Álvarez, M. A.; García-Vivó, D.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Saéz, D.; Falvello, L. R.; Soler, T.; Herson, P., *Dalton Trans.* **2004**, 4168.
45. Heinekey, D. M.; Fine, D. A.; Barnhart, D., *Organometallics* **1997**, *16*, 2530.
46. a) García, M. E.; Melón, S.; Ramos, A.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Belletti, D.; Graiff, C.; Tiripicchio, A., *Organometallics* **2003**, *22*, 1983. b) García, M. E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Dalton Trans.*, **2009**, 8171. c) Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3864.
47. García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Marchiò, L., *Organometallics* **2007**, *26*, 6197.

48. a) Liu, X. Y.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A., *Organometallics* **2003**, *22*, 4500. b) Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F., *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 16044.
49. Seyferth, D.; Brewer, K. S.; Wood, T. G.; Cowie, M.; Hiltz, R. W., *Organometallics*, **1992**, *11*, 2570.
50. Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11061.
51. a) Carreño, R.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C.; Jeannin, Y., *Organometallics* **1993**, *12*, 1946. b) Carreño, R.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Jeannin, Y.; Philoche-Levisalles, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 15.
52. Ramos, A., *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo, **2005**.
53. Kubas, G. J., *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2001, cap. 11.
54. a) Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F., *Organometallics* **2013**, *32*, 4543. b) Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Organometallics* **2007**, *26*, 1461. c) García-Alonso, F. J.; García-Sanz, M.; Riera, V.; Anillo-Abril, A.; Tiripicchio, A.; Ugozzoli, F., *Organometallics* **1992**, *11*, 801.
55. a) García-Alonso, F. J.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M., *Organometallics* **1992**, *11*, 370. b) Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F., *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 5274. c) Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A., *Organometallics* **2007**, *26*, 5454.
56. Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F., *Organometallics* **2015**, *34*, 3833.
57. Álvarez, C. M.; Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Graiff, C.; Tiripicchio, A., *Organometallics* **2007**, *26*, 321.
58. Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Toyos, A.; Vega, M. F., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7068.
59. Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Menendez, S.; Ruiz, M. A., *Organometallics*, **2013**, *32*, 218.

60. a) Pearsal, M.; Gembicky, M.; Dominiak, P.; Larsen, A.; Coppens, P., *Acta Crystallogr., Sect. E*: **2007**, *63*, m2596. b) Chang, J.; Bergman, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4298.
61. a) Brunner, H., *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 173. b) Herrmann, W. A.; Flöel, M.; Weber, C.; Hubbard, J. L.; Schäfer, A., *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 369.
62. Herberhold, M.; Reinhard, K., *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 477.
63. Ara, I.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A., *J. Cluster Sci.* **1992**, *3*, 83.
64. Manowong, M.; Han, B.; McAloon, T. R.; Shao, J.; Guzei, I. A.; Ngubane, S.; Van Caemelbecke, E.; Bear, J. L.; Kadish, K. M., *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7416.
65. Ara, I.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1973.
66. Legzdins, P.; Martin, J. T.; Einstein, F. W. B.; Willis, A. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7971.
67. Jin, X.; Legzdins, P.; Buschhaus, M. S. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6928.
68. Brumaghin, J. L.; Priepot, J. G.; Giromali, G. S., *Organometallics* **1999**, *18*, 2139.
69. a) Treichel, P. M.; Pitcher, E.; King, R. B.; Stone, F. G. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2593. b) Wang, H.; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer, H. F., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10849.
70. Kubat-Martin, K. A.; Barr, M. E.; Spencer, B.; Dahl, L. F., *Organometallics* **1987**, *6*, 2570.
71. Diel, B. N., *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, 257.
72. Seldler, M. D.; Bergman, R. B., *Organometallics* **1983**, *2*, 1897.
73. Müller, J.; Hirsch, C., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1478.
74. Legzdins, P.; Martin, J. T.; Einstein, F. W. B.; Jones, R. H., *Organometallics* **1987**, *6*, 1826.

75. Legzdins, P.; Martin, J. T.; Oxley, J. C., *Organometallics* **1985**, *4*, 1263.
76. Hubbard, J. L.; Morneau, A.; Burns, R. M.; Zoch, C. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9176.
77. Kubat-Martin, K. A.; Spencer, B.; Dahl, L. F., *Organometallics* **1987**, *6*, 2580.
78. Müller, J.; Sonn, I.; Akhnoukh, T., *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 381.
79. Müller, J.; Sonn, I.; Akhnoukh, T., *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 113.
80. Nakajima, T.; Shimizu, I.; Kobayashi, K.; Wakatsuki, Y., *Organometallics* **1998**, *17*, 262.
81. Herrmann, W. A.; Bauer, C., *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 14.
82. Melenkivitz, R.; Hillhouse, G. L., *Chem. Commun.* **2002**, 660.
83. Wilson, R. D.; Ibers, J. A., *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 336.
84. García, M. E.; Melón, S.; Ruiz, M. A.; Marchiò, L.; Tiripicchio, T., *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 559.
85. Stevens, R. E.; Gladfelter, W. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6454.
86. Barr, M. E.; Bjarnason, A.; Dahl, L. F., *Organometallics*, **1994**, *13*, 1981.
87. Legzdins, P.; Nurse, C. R.; Rettig, S. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3727.
88. Ball, R. G.; Hames, B. W.; Legzdins, P.; Trotter, J., *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3626.
89. Müller, J.; De Oliveira, G. M.; Pickardt, J., *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 241.
90. Müller, J.; Schmitt, S., *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 109.
91. Hames, B. W.; Legzdins, P.; Oxley, J. C., *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1565.
92. Müller, J.; Sonn, I.; Strampfer, M., *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, C15.
93. Fjare, D. E.; Gladfelter, W. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *104*, 4799.

94. Legzdins, P.; Young, M. A.; Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8798.
95. a) Schröder, D.; Müller, J.; Schwarz, H., *Organometallics* **1993**, *12*, 1792. b) Müller, J., *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, C38.
96. a) Mronga, N.; Weller, F.; Dehnicke, K. Z., *Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 35. b) Sellmann, D.; Keller, J.; Moll, M.; Beck, H. P.; Milius, W., *Z. Naturforsch., B:* **1986**, *41*, 1551. c) Sellmann, D.; Keller, J.; Moll, M.; Campana, C. F.; Haase, M., *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 243.
97. McPhail, A. T.; Knox, G. R.; Robertson, C. G.; Sim, G. A., *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 205.
98. 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.
99. Álvarez, C. M.; García, M. E.; Rueda, M. T.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Connelly, N. G., *Organometallics* **2005**, *24*, 650.
100. Sáez, D., *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo, **2005**.
101. Rueda, M. T., *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo, **1999**.
102. Melón, S., *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo, **1999**.
103. Carty, A. J.; McLaughlin, S. A.; Nucciarone, D., *Phosphorous-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*; Verkade, J. G.; Quin, L. D., Eds., VCH: Deerfield Beach, FL., 1987, cap 16.
104. Jameson, C. J., *Phosphorous-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*; Verkade, J. G.; Quin, L. D., Eds., VCH: Deerfield Beach, FL., 1987, cap 6.
105. Braterman, P. S., *Metal Carbonyl Spectra*; Academic Press: London, 1975.
106. Toyos, A., *Trabajo Fin de Máster*. Universidad de Oviedo, **2012**.
107. Hooker, R. H.; Rest, A. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1221.
108. a) Carriedo, G. A.; Hodgson, D.; Howard, J. A. K.; Marsden, K.; Stone, F. G. A.; Went, M. J.; Woodward, P., *Chem. Commun.* **1982**, 1006. b) Carriedo,

- G. A.; Howard, J. A. K.; Marsden, K.; Stone, F. G. A.; Woodward, P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1589.
- 109.** Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8294.
- 110.** Shapley, J. R.; Park, J. T.; Churchill, M. R.; Bueno, C.; Wasserman, H. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7387.
- 111.** Álvarez, M. A.; Álvarez, C.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C., *Organometallics* **1997**, 16, 2581.
- 112.** a) González-López, V.; Leyva, M. A.; Rosales-Hoz, M. J., *Dalton Trans.* **2013**, 42, 5401. b) Boni, A.; Funaioli, T.; Marchetti, F.; Pampaloni, G.; Pinzino, C.; Zacchini, S., *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3551. c) Johnson, K. A.; Gladfelter, W. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5097.
- 113.** Takagi, Y.; Matsuzaka, H.; Ishii, Y.; Hidai, M., *Organometallics* **1997**, 16, 4445.
- 114.** Finnimore, S. R.; Knox, S. A. R.; Taylor, G. E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1783.
- 115.** Álvarez, M. A.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C.; Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1324.
- 116.** Álvarez, M. A.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A., *Organometallics* **1999**, 18, 634.
- 117.** Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Toyos, A., *Dalton Trans.* **2016**, 45, 13300.
- 118.** Álvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Vaissermann, J., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6965.
- 119.** a) Adams, R. D.; Dhull, P.; Rassolov, V.; Wong, Y. O., *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10475. b) Churchill, M. R.; Hollander, F. J.; Hutchinson, J. P., *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2697. c) Burgess, K.; Johnson, B. F. G.; Kaner, D. A.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Azman, S. N.; Syed-Mustaffa, B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 455. d) Johnson, B. F. G.; Kaner, D. A.; Lewis, J.; Raithby, P. R., *J. Organomet. Chem.* **1981**, 215, C33.

120. Adatia, T.; McPartlin, M.; Mays, M. J.; Morris, M. J.; Raithby, P. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1555.
121. Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Martínez, M. E.; Ruiz, M. A., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9767.
122. Pethe, J.; Maichle-Mössmer, C.; Strähle, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1413.
123. Nishio, M.; Umezawa, Y.; Hirota, M.; Takeuchi, Y., *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665.
124. a) Álvarez, C. M.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Connelly, N. G., *Organometallics* **2004**, *23*, 4750. b) Delgado, E.; Donnadieu, B.; García, M. E.; García, S.; Ruiz, M. A.; Zamora, F., *Organometallics* **2002**, *21*, 780.
125. Carreño, R.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M., *Organometallics* **1994**, *13*, 993.
126. Ojo, W. S.; McGrady, J. E.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J., *Organometallics* **2011**, *30*, 649.
127. Shore, S. G.; Jan, D. Y.; Hsu, L. Y.; Hsu, W. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5923.
128. Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Organometallics*, **2006**, *25*, 5374.
129. a) Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 6^a Ed., Wiley: New York, 2009, Capítulo 1. b) Malatesta, L.; Bonati, F., *Isocyanide Complexes of Metals*; Wiley: New York, 1969, Capítulo 2. c) Singleton, E.; Oosthuizen, H. E., *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 209.
130. Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7780.
131. a) Evans, W. J.; Maedows, J. H.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L., *Organometallics* **1983**, *2*, 1252. b) Zhang, J.; Yi, W.; Zhan, Z.; Chen, Z.; Zhou, X., *Organometallics* **2011**, *30*, 4320.

132. Beringhelli, T.; D'Alfonso, G.; Freni, M.; Ciani, G.; Moret, M.; Sironi, A. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 291.
133. Hogarth, G.; Lavender, M. H.; Shukri, K., *Organometallics* **1995**, *14*, 2325.
134. Álvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Menéndez, S.; Ruiz, M. A., *Organometallics*, **2010**, *29*, 710.
135. Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7780.
136. García-Alonso, F. J.; García-Sanz, M.; Liu, X. Y.; Oliveira, A.; Ruiz, M. A.; Riera, V.; Bois, C., *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 93.
137. a) Dartiguenave, M.; Menu, J. M.; Dyedier, E.; Dartiguenave, Y.; Siebald, H., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 623. b) Mizobe, Y.; Ishii, Y.; Hidai, M., *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *139*, 281.
138. a) Doyle, M. P., *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919. b) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H., *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
139. Herrmann, W. A., *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 159.
140. Dilworth, J. R., *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *330*, 53.
141. Ahmed, K. J.; Chisholm, M. H.; Folting, K.; Huffman, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 989.
142. Churchill, M. R.; Wasserman, H. J., *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2905.
143. a) Burgess, K.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 263. b) Carlucci, L.; Ciani, G.; Gudenberg, D. W. V.; D'Alfonso, G., *J. Organomet. Chem.* **1997**, *534*, 233.
144. Churchill, M. R.; Wasserman, H. J., *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1580.
145. Casey, C. P.; Widenhoefer, R. A.; Hayashi, R. K., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2258.
146. Herrmann, W. A.; Biersack, H., *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 896.
147. Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F., *Organometallics* **2015**, *34*, 870.

148. a) Calvert, R. B.; Shapley, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5225. b) Carlucci, L.; Proserpio, D. M.; D'Alfonso, G., *Organometallics* **1999**, *18*, 2091. c) Dawkins, G. M.; Green, M.; Orpen, A. G.; Stone, F. G. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, *41*. d) Rowsell, B. D.; McDonald, R.; Cowie, M., *Organometallics* **2004**, *23*, 3873. e) Trepanier, S. J.; McDonald, R. Cowie, M., *Organometallics* **2003**, *22*, 2638. f) Gao, Y.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J., *Organometallics* **2001**, *20*, 1882. g) Davies, D. L.; Gracey, B. P.; Guerchais, V.; Knox, S. A. R.; Orpen, A. C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 841. h) Casey, C. P.; Fagan, P. J.; Miles, W. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1134.
149. Calvert, R. B.; Shapley, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7726.
150. Brookhart, M.; Green, M. L. H., *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.
151. Álvarez, M. A.; García, M. E.; Menéndez, S.; Ruiz, M. A., *J. Organomet. Chem.* **2015**, *799*, 147.
152. Adams, K. V.; Choi, N.; Conole, G.; Davies, J. E.; King, J. D.; Mays, M. J.; McPartlin, M.; Raithby, P. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3679.
153. Álvarez, B.; Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A., *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1937.
154. Zhang, W.; Watson, W. H.; Richmond, M. G., *J. Chem. Crystallogr.* **2008**, *38*, 9.
155. Davies, J. E.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Sarveswaran, K.; Shields, G. P., *J. Organomet. Chem.* **1999**, *573*, 180.
156. Carr, N.; Fernández, J. R.; Stone, F. G. A., *Organometallics* **1991**, *10*, 2718.
157. Crabtree, R. H.; Lavin, M., *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 805.
158. Werner, H.; Thometzek, P.; Krüger, C.; Kraus, H. J., *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2777.
159. Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Toyos, A., *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10536.

160. a) Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Mace, J. M.; Raithby, P. R.; Stevens, R. E.; Gladfelter, W. L., *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1600. b) Varonka, M. S.; Warren, T. H., *Organometallics* **2010**, *29*, 717.
161. García, M. E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M. A., *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *330*, 1.
162. García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Herson, P., *Organometallics* **2008**, *27*, 3879.
163. Connelly, N. G.; Geiger, W. E., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
164. Schumann, H., *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 341.
165. a) Connelly, N. G., *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 153. b) Sun, S.; Sweigart, D. A., *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *40*, 171. c) Geiger, W. E., *Organometallics* **2007**, *26*, 5738. d) Pombeiro, A. J. L.; Guedes da Silva, M. F. C.; Lemos, M. A. N. D. A., *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 53.
166. Sellmann, D.; Gottschalk-Goudig, T.; Haussinger, D.; Heinemann, F. W.; Hess, B. A., *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 2099.
167. Hoard, D. W.; Sharp, P. R., *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 612.
168. Graham, T. W.; Kickham, J.; Courtenay, S.; Wei, P.; Stephan, D. W., *Organometallics* **2004**, *23*, 3309.
169. Scepianiak, J. J.; Margarit, C. G.; Harvey, J. N.; Smith, J. M., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9508.
170. Drover, M. W.; Johnson, H. C.; Schafer, L. L.; Love, J. A.; Weller, A. S., *Organometallics* **2015**, *34*, 3849.
171. Liu, X. Y.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M., *Organometallics* **1996**, *15*, 974.
172. Hoover, J. M.; DiPasquale, A.; Mayer, J. M.; Michael, F. E., *Organometallics* **2007**, *26*, 3297.
173. Gaussian 03, Revision B.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.;

- Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Lui, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- 174.** Becke, A. D. J., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- 175.** Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
- 176.** Hay, P. J.; Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- 177.** a) Hariharan, P. C.; Pople, J. A., *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213. b) Petersson, G. A.; Al-Laham, M. A., *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081. c) Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J., *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193.
- 178.** Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F., *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- 179.** Portmann, S.; Lüthi, H. P.; MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool. *CHIMIA* **2000**, *54*, 766.
- 180.** Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L., *Purification of Laboratory Chemicals*; 7^a Ed., Elsevier: Oxford, UK, 2003.
- 181.** Vogel, A. I., *Textbook of Practical Organic Chemistry*; 4^a Ed., Longman: London, **1978**, 291.
- 182.** Braunstein, P.; Lehrer, H.; Matt, D., *Inorg. Synth.* **1990**, 218.
- 183.** Hermann, W. W., *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 345.
- 184.** Strohmeier, W., *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 873.

- 185.** Yakelis, N. A.; Bergman, R. G., *Organometallics* **2005**, *25*, 3579.
- 186.** Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe Jr., A. F., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.

6. ÍNDICE DE ESQUEMAS, FIGURAS Y TABLAS

Índice de esquemas			
Esquema 1	4	Esquema 30	33
Esquema 2	5	Esquema 31	34
Esquema 3	5	Esquema 32	34
Esquema 4	12	Esquema 33	35
Esquema 5	12	Esquema 34	35
Esquema 6	12	Esquema 35	35
Esquema 7	13	Esquema 36	36
Esquema 8	13	Esquema 37	36
Esquema 9	14	Esquema 38	37
Esquema 10	14	Esquema 39	37
Esquema 11	15	Esquema 40	38
Esquema 12	16	Esquema 41	38
Esquema 13	17	Esquema 42	39
Esquema 14	17	Esquema 43	39
Esquema 15	18	Esquema 44	40
Esquema 16	19	Esquema 45	41
Esquema 17	20	Esquema 46	41
Esquema 18	21	Esquema 47	42
Esquema 19	21	Esquema 48	42
Esquema 20	22	Esquema 49	43
Esquema 21	23	Esquema 50	43
Esquema 22	23	Esquema 51	44
Esquema 23	24	Esquema 52	44
Esquema 24	25	Esquema 53	45
Esquema 25	26	Esquema 54	47
Esquema 26	27	Esquema 55	47
Esquema 27	28	Esquema 56	48
Esquema 28	29	Esquema 57	48
Esquema 29	30	Esquema 58	49

Esquema 59	49	Esquema 74	121
Esquema 60	50	Esquema 75	123
Esquema 61	50	Esquema 76	126
Esquema 62	51	Esquema 77	129
Esquema 63	52	Esquema 78	137
Esquema 64	52	Esquema 79	139
Esquema 65	53	Esquema 80	146
Esquema 66	53	Esquema 81	148
Esquema 67	54	Esquema 82	155
Esquema 68	54	Esquema 83	159
Esquema 69	63	Esquema 84	161
Esquema 70	65	Esquema 85	169
Esquema 71	113	Esquema 86	189
Esquema 72	114	Esquema 87	203
Esquema 73	115		

Índice de figuras			
Figura 1	7	Figura 30	95
Figura 2	9	Figura 31	96
Figura 3	26	Figura 32	98
Figura 4	32	Figura 33	102
Figura 5	58	Figura 34	103
Figura 6	60	Figura 35	104
Figura 7	61	Figura 36	105
Figura 8	62	Figura 37	109
Figura 9	63	Figura 38	110
Figura 10	66	Figura 39	111
Figura 11	66	Figura 40	112
Figura 12	68	Figura 41	112
Figura 13	70	Figura 42	116
Figura 14	71	Figura 43	117
Figura 15	72	Figura 44	118
Figura 16	75	Figura 45	119
Figura 17	77	Figura 46	120
Figura 18	78	Figura 47	124
Figura 19	80	Figura 48	126
Figura 20	80	Figura 49	127
Figura 21	81	Figura 50	128
Figura 22	84	Figura 51	130
Figura 23	85	Figura 52	132
Figura 24	86	Figura 53	133
Figura 25	87	Figura 54	134
Figura 26	88	Figura 55	135
Figura 27	90	Figura 56	136
Figura 28	92	Figura 57	138
Figura 29	94	Figura 58	140

Figura 59	141	Figura 78	179
Figura 60	142	Figura 79	180
Figura 61	144	Figura 80	181
Figura 62	145	Figura 81	182
Figura 63	146	Figura 82	186
Figura 64	150	Figura 83	187
Figura 65	153	Figura 84	188
Figura 66	156	Figura 85	188
Figura 67	157	Figura 86	190
Figura 68	158	Figura 87	192
Figura 69	160	Figura 88	194
Figura 70	162	Figura 89	196
Figura 71	163	Figura 90	197
Figura 72	164	Figura 91	198
Figura 73	166	Figura 92	200
Figura 74	167	Figura 93	202
Figura 75	171	Figura 94	204
Figura 76	174	Figura 95	205
Figura 77	177		

Índice de tablas			
Tabla 1	66	Tabla 21	151
Tabla 2	67	Tabla 22	153
Tabla 3	71	Tabla 23	154
Tabla 4	73	Tabla 24	157
Tabla 5	76	Tabla 25	163
Tabla 6	84	Tabla 26	166
Tabla 7	91	Tabla 27	171
Tabla 8	97	Tabla 28	173
Tabla 9	98	Tabla 29	173
Tabla 10	99	Tabla 30	174
Tabla 11	99	Tabla 31	175
Tabla 12	100	Tabla 32	178
Tabla 13	102	Tabla 33	180
Tabla 14	105	Tabla 34	183
Tabla 15	106	Tabla 35	186
Tabla 16	109	Tabla 36	193
Tabla 17	131	Tabla 37	196
Tabla 18	134	Tabla 38	201
Tabla 19	142	Tabla 39	213
Tabla 20	144		

