

**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E  
INORGÁNICA  
FACULTAD DE QUÍMICA

**REACTIVIDAD DE COMPLEJOS AGÓSTICOS  
[Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ-CH<sub>3</sub>)(μ-P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(CO)<sub>x</sub>](x=1,2) FRENTE A  
ADUCTOS DE BORANO.**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**MIGUEL MARTÍN DE VIDALES GARCÍA**

2018



## Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

### *Trabajo Fin de Máster*

*Curso 2017-2018*

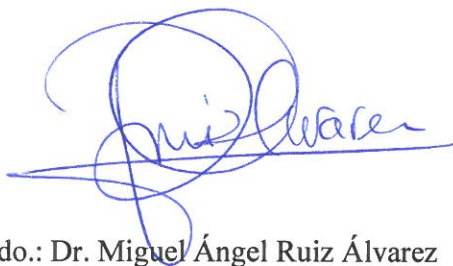
D. Miguel Martín de Vidales García, Graduado en Química, ha realizado la Memoria titulada “**REACTIVIDAD DE COMPLEJOS AGÓSTICOS  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{CO})_x](x=1,2)$  FRENTE A ADUCTOS DE BORANO**” bajo la dirección del Prof. D. Miguel Ángel Ruiz Álvarez, Catedrático de Química Inorgánica, y del Dr. D. Daniel García Vivó, ambos del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

Los directores certifican que la citada Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del *Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible* correspondiente al Curso 2017-2018.

Oviedo, Julio 2018



Fdo.: Miguel Martín de Vidales García



Fdo.: Dr. Miguel Ángel Ruiz Álvarez



Fdo.: Dr. Daniel García Vivó

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO	2
1.2. LA QUÍMICA DE LOS ENLACES MÚLTIPLES METAL–METAL	6
1.2.1. Síntesis de complejos organometálicos con enlaces múltiples metal-metal	8
1.2.2. Reactividad de complejos dinucleares con enlaces múltiples metal–metal.	11
1.2.2.1. <i>Reacciones con bases de Lewis</i>	11
1.2.2.2. <i>Reacciones de adición y oxidación de elementos del     bloque p</i>	12
1.2.2.3. <i>Reacciones de protonación</i>	13
1.2.2.4. <i>Reacciones de formación de agregados metálicos</i>	14
1.3. COMPLEJOS AGÓSTICOS	16
1.3.1. Compuestos dinucleares con uniones M–H–C de tipo agóstico	17
<b>2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>22</b>
2.1. PREPARACIÓN DE PRECURSORES	23
2.1.1. Preparación de $\text{dmpm}\cdot\text{BH}_3$ (1)	24
2.1.2. Preparación de $[\text{HgMo}_4\text{Cp}_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\text{CO})_4]$ (2)	27
2.2. REACCIONES DEL COMPUESTO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-CO})]$ (II) CON ADUCTOS AMINA- Y FOSFINA- BORANO.	33

2.3.	REACCIONES CON EL COMPUESTO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-CO})_2]$ ( <b>1</b> )	35
2.3.1.	Reacciones con aductos de borano	35
2.3.2.	Reacción con CO	36
<b>3.</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>39</b>
3.1.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS	40
3.1.1.	Espectroscopia de infrarrojo	40
3.1.2.	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	40
3.1.3.	Difracción Rayos X	41
3.2.	CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN	42
3.3.	MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS	44
3.3.1.	Síntesis de $\text{dmpm}\cdot\text{BH}_3$ ( <b>1</b> )	44
3.3.2.	Síntesis del compuesto $[\text{HgMo}_4\text{Cp}_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\text{CO})_4]$ ( <b>2</b> )	45
3.3.3.	Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-C(O)CH}_3\}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{CO})_3]$ ( <b>3</b> )	46
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>47</b>
<b>5.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>50</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

<b>Bu</b>	Butilo, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
<b><sup>t</sup>Bu</b>	<i>tert</i> -butilo, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>Cp</b>	Ciclopentadienilo, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
<b>Cy</b>	Ciclohexilo, C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
<b>dmpm·BH<sub>3</sub></b>	1,1-bis(dimetilfosfino)metano borano, Me <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub> (BH <sub>3</sub> )
<b>dmpm</b>	1,1-bis(dimetilfosfino)metano, Me <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>
<b>dppm·BH<sub>3</sub></b>	1,1-bis(difenilfosfino)metano borano, Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> (BH <sub>3</sub> )
<b>dppm</b>	1,1-bis(difenilfosfino)metano, Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>L</b>	Ligando
<b>M</b>	Metal
<b>Me</b>	Metilo, CH <sub>3</sub>
<b>M–C</b>	Enlace metal–carbono
<b>M–M</b>	Enlace metal–metal
<b>M–P</b>	Enlace metal–fósforo
<b>Ph</b>	Fenilo, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b><sup>i</sup>Pr</b>	<i>iso</i> -propilo, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>Pr</b>	Propilo, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
<b>R</b>	Sustituyente monovalente (Alquilo)
<b>RMN</b>	Resonancia magnética nuclear
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>vis-UV</b>	Visible-ultravioleta
<b>X</b>	Halógeno
<b>Xyl</b>	Xililo, 2,6-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub>

### **En los espectros de infrarrojo**

<b>d</b>	Débil
<b>h</b>	Hombro
<b>m</b>	Media
<b>mf</b>	Muy fuerte
<b>v</b>	Frecuencia

### **En los espectros de resonancia magnética nuclear**

$\delta$	Desplazamiento químico
<b>c</b>	Cuadruplete
<b>cd</b>	cuadruplete de dobletes
<b>d</b>	Doblete
<b>dd</b>	Doblete de dobletes
<b>J</b>	Constante de acoplamiento
<b>s</b>	Singulete
<b>t</b>	Triplete

## **1. INTRODUCCIÓN**



## 1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.

El trabajo desarrollado que se recoge en la presente Memoria se encuentra enmarcado dentro de la química organometálica de especies dinucleares de metales de transición que poseen enlaces múltiple metal – metal. Este tipo de compuestos son de gran interés debido a su estructura geométrica y electrónica, además de su típicamente alta reactividad química, derivada de su naturaleza insaturada. En general, la presencia de enlaces múltiples metal–metal permite a estas especies reaccionar con un gran número de moléculas, lo que permite obtener nuevos compuestos organometálicos que resultan inaccesibles mediante otras vías preparativas. Ello les otorga un gran valor como intermedios sintéticos dentro de la química organometálica. Debido a estas características, a lo largo de los últimos años, nuestro grupo de investigación viene realizando un amplio estudio sobre especies carbonílicas dinucleares insaturadas, principalmente de los grupos 6 y 7.

Los compuestos estudiados por nuestro grupo de investigación poseen generalmente ligandos fósforo-dadores puente. Estos ligandos proporcionan una mayor estabilidad al centro dimetálico insaturado, ya que los enlaces M–P presentan una gran fortaleza. Además la presencia de estos ligandos permite realizar un seguimiento rápido y sencillo de las reacciones por técnicas de RMN de fósforo-31 en disolución. Así, se han podido aislar y caracterizar compuestos con órdenes de enlace formales superiores a 1 con cargas netas comprendidas entre  $-2$  y  $+2$ , como se recoge en la figura 1.<sup>1,2,3,4,5,6</sup>

---

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> Liu, X–Y; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 4500.

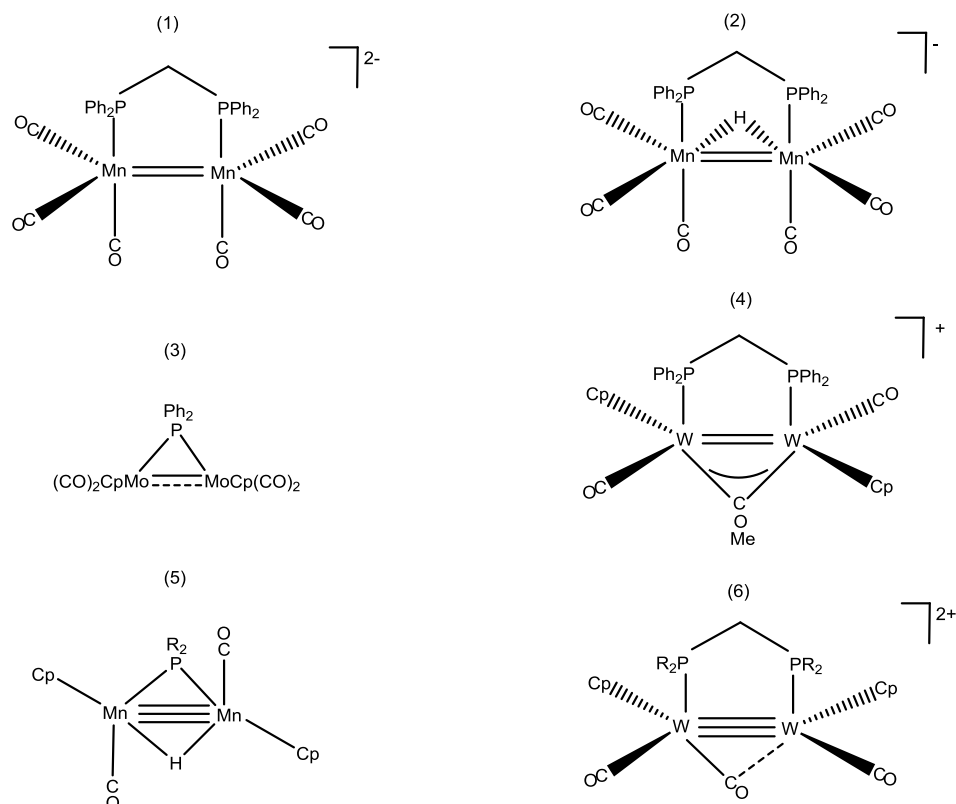


Figura 1

La presente Memoria se sitúa en el contexto más general del estudio del comportamiento químico de los complejos metilo insaturados  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{CO})_x]$  [ $x = 2$  (**I**),  $1$  (**II**)] (Figura 2), iniciado recientemente por nuestro grupo.<sup>7</sup> Aunque anteriormente habíamos preparado complejos similares con ligandos puente

<sup>3</sup> García, M. E.; Riera, V.; Rueda, M. T.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4060.

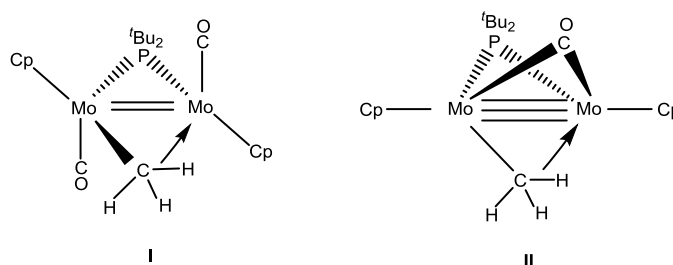
<sup>4</sup> a) Alvarez, M. A.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **1999**, *18*, 634. b) Alvarez, M. A.; Bois, C.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 102.

<sup>5</sup> García, M. E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Dalton Trans.* **2009**, 8171.

<sup>6</sup> Alvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2003**, *22*, 456.

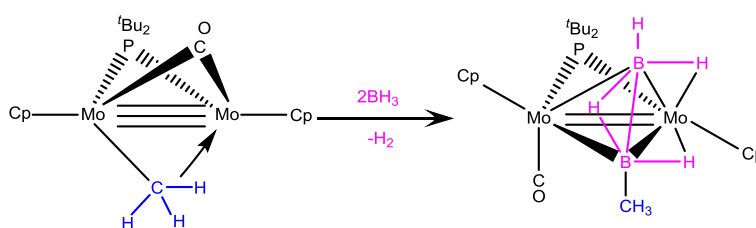
<sup>7</sup> Alvarez, M.A.; Casado-Ruano, M.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 9504.

PCy<sub>2</sub> en nuestro laboratorio,<sup>8</sup> en el caso de la especie monocarbonílica **II** el uso del puente P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> resulta ser esencial para que dicho compuesto permanezca estable durante un tiempo suficiente para poder llevar a cabo estudios de reactividad.



**Figura 2.** Complejos de partida **I** y **II**.

En particular, en experimentos previos se ha encontrado que el complejo insaturado **II** reacciona a temperatura ambiente con el aducto BH<sub>3</sub>·THF, generándose dos nuevos compuestos con ligandos puente diborano de tipo BH<sub>2</sub>(μ-H)BHR, como se puede observar en el siguiente esquema:



**Esquema 1:** Reacción de formación de productos con ligandos de tipo BH<sub>3</sub>-BHR.

Esta reacción resulta sumamente interesante por cuanto supone el primer ejemplo de doble inserción de borano en el enlace M-C de un ligando alquilo y

<sup>8</sup> Alvarez, M. A.; García-Vivó, D.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Organometallics*, **2008**, *27*, 1973.

deshidrogenación del nuevo ligando formado. Además, el grupo metildiboranilo generado tampoco cuenta con precedentes bibliográficos. Teniendo en cuenta estos precedentes, para el presente Trabajo nos planteamos llevar a cabo el estudio de la reactividad de los complejos **I** y **II** frente a diferentes aductos del borano, tanto en condiciones estequiométricas como catalíticas, para lo cual hemos empleado diferentes aductos amina-borano ( $\text{NR}_x\text{H}_{3-x}\cdot\text{BH}_3$ ) y el nuevo aducto difosfina-borano  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2(\text{BH}_3)$  ( $\text{dmpm}\cdot\text{BH}_3$ ), que no había sido descrito en la literatura científica. Además, también hemos estudiado las reacciones del complejo **I** con diferentes moléculas dadoras, entre las que destaca el monóxido de carbono (CO).

Con el fin de establecer el marco general en el que se engloba el presente Trabajo, en este primer capítulo de introducción aportaremos una visión general de la química de complejos con enlaces múltiples metal-metal, así como del comportamiento de los compuestos con ligandos alquilo puente con coordinación agóstica, con el fin de poder facilitar el entendimiento del capítulo 2 de la Memoria (discusión de resultados). En el tercer capítulo se recogen las distintas operaciones que se han llevado a cabo para preparar los nuevos compuestos presentados en este Trabajo, incluyendo además los datos espectroscópicos necesarios para la caracterización estructural de las nuevas especies. El cuarto capítulo contiene las conclusiones extraídas del trabajo realizado, y finalmente, en el quinto capítulo se recogen las referencias bibliográficas que han sido consultadas para la elaboración de la presente Memoria.

## 1.2. LA QUÍMICA DE LOS ENLACES MÚLTIPLES METAL–METAL.

La química de los complejos de metales de transición estaba basada en el modelo establecido por Werner, en el que los iones metálicos se rodeaban de una serie de ligandos. No fue hasta mediados de los 60 del siglo pasado cuando se comenzó a desarrollar otro tipo de química de coordinación, con la síntesis del complejo  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ ,<sup>9,10</sup> donde los átomos de renio forman un triángulo con distancias metal-metal más cortas que en el propio renio metálico. Desde entonces, el estudio de la química de complejos con enlaces múltiples metal–metal se ha desarrollado espectacularmente y, hoy en día, el estudio de los compuestos que presentan enlaces múltiples metal–metal es un campo muy activo y de gran interés tanto desde el punto de vista teórico como práctico, por sus aplicaciones en la síntesis de nuevos compuestos. La tendencia general encontrada es que la presencia de dichos enlaces múltiples se encuentra favorecida para elementos de los primeros grupos de la tabla periódica y con bajos estados de oxidación; esto se debe a la mayor fortaleza que presenta la interacción metálica en estos casos debido al mayor solapamiento de los orbitales de simetría d.<sup>11</sup>

Un grupo particularmente relevante de complejos organometálicos para los que la presencia de enlaces múltiples metal–metal está ampliamente documentada es de los complejos ciclopentadienílicos,<sup>12</sup> siendo los elementos que mayor tendencia exhiben los del grupo 6, y es a este tipo de complejos a los que no referiremos principalmente en lo sucesivo. Estas especies suelen ser bastantes reactivas, y resultan más estables cuando el

<sup>9</sup> Bertrand, J. A.; Cotton, F. A.; Dollase, W.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1349.

<sup>10</sup> Robinson, W. I.; Fergusson, J. E.; Penfold, B. R.; *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 116.

<sup>11</sup> Porterfield, W. W. *"Inorganic Chemistry. A Unified Approach"*, 2<sup>nd</sup> Ed., Academic Press, Inc., New York, **1993**, 678.

<sup>12</sup> Winter, M. J. *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 29, 101.

centro dimetálico se encuentran rodeado de ligandos voluminosos, o por un gran número de ellos, lo que confiere una elevada protección estérica. Típicamente, la asignación del orden formal de enlace en las especies binucleares organometálicas se realiza mediante la aplicación de la regla de los 18 electrones o N.A.E (Número Atómico Efectivo);<sup>13</sup> esta regla se cumple para un amplio número de compuestos organometálicos, sobre todo en aquellos que tienen un bajo estado de oxidación de los átomos metálicos y que además presenten en la esfera de coordinación ligandos  $\pi$ -aceptores. Los resultados obtenidos mediante la aplicación de la regla de los 18 electrones deben traducirse en unos parámetros estructurales compatibles con la asignación formal del orden de enlace. En concreto, la medida directa de distancias metal-metal mediante técnicas de difracción de rayos X debe corroborar la asignación teórica. Sin embargo, aunque por lo general la distancia de enlace disminuye al aumentar el orden de enlace, este análisis presenta limitaciones, puesto que dicha distancia depende además de otros factores como la naturaleza del metal, del número y naturaleza de los ligandos puente y del estado de oxidación de los centros metálicos. Debido a estas circunstancias, el valor de las distancias intermetálicas no es una indicación exacta del orden formal del enlace metal-metal, pero debe existir una correlación coherente para compuestos con estructura similar.<sup>13</sup>

---

<sup>13</sup> a) Lukehart, C. M. “*Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*”, Brooks/Cole Publishing Company, **1985**, 10. b) Crabtree, R. H. “*The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*”, John Wiley & Sons, New York, 2ª Ed., **1994**.

### 1.2.1. Síntesis de complejos organometálicos con enlaces múltiples metal-metal.

En la bibliografía aparecen un gran número de métodos de síntesis para compuestos organometálicos que presentan enlaces múltiples metal-metal. El método que más ampliamente se suele utilizar es la eliminación de ligandos de la esfera de coordinación de los metales, de modo que se genera una insaturación electrónica y coordinativa, lo que incrementa el orden de enlace de la unión intermetálica.<sup>14</sup>

Entre todos los ligandos fáciles de desplazar destaca el monóxido de carbono, que se elimina de la esfera de coordinación a través de reacciones de descarbonilación, dada la facilidad de su desplazamiento a través de tratamientos térmicos o fotoquímicos, utilizando los precursores adecuados, como se puede observar en los ejemplos expuestos en el esquema 2.<sup>15, 16</sup>

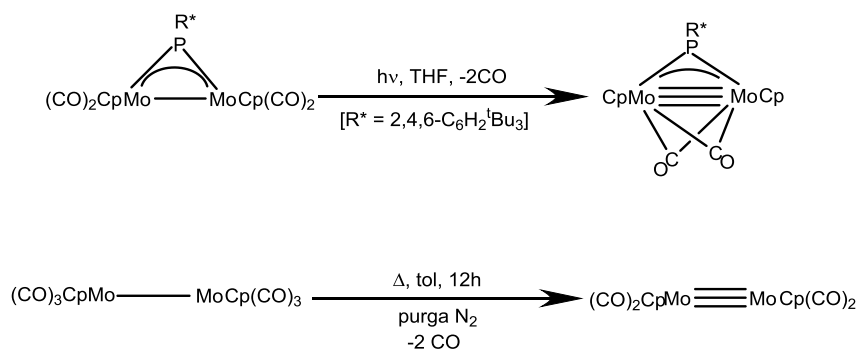
Existen otros métodos alternativos para la síntesis de especies organometálicas con enlaces múltiples metal-metal, aunque resultan menos utilizados, como son las reacciones de oxidación y de reducción de precursores adecuados.

---

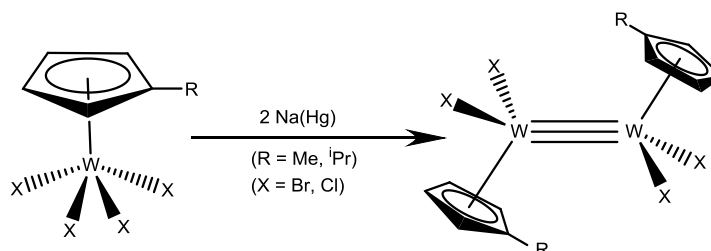
<sup>14</sup> Meyer, T. J.; Caspar, J. V. *Chem. Rev.* **1985**, 85, 187.

<sup>15</sup> a) Kingler, R. J.; Butler, W.; Curtis, M.D. *J. Am. Chem.Soc.* **1975**, 97, 3535. b) Curtis, M.D.; Kingler, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 161, 23.

<sup>16</sup> a) García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14304. b) García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Hamidov, H; Jeffery, J. C.; Riis-Johannessen, T. *J. Am. Chem.Soc.* **2003**, 125, 13044. c) Amor, I; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Hamidov, H; Jeffery, J. C. *Organometallics*, **2006**, 25, 4857.

**Esquema 2**

En general, las reacciones de reducción resultan un método menos efectivo ya que suponen un aumento en el número de electrones del complejo. Sin embargo, en la bibliografía aparecen ejemplos en los que mediante este tipo de reacciones, y empleando especies mononucleares en altos estados de oxidación, se obtienen complejos con enlaces múltiples metal-metal, como se muestra en el siguiente ejemplo (esquema 3).<sup>17</sup>

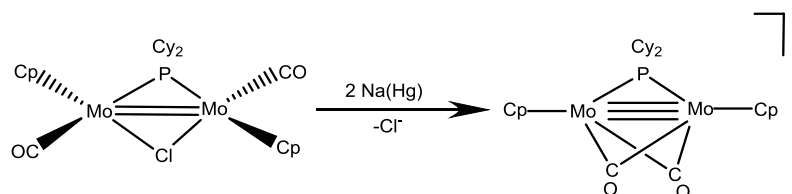
**Esquema 3**

En especies de partida que ya poseen un enlace intermetálico, la reducción conlleva típicamente la ruptura de dicho enlace, formándose entonces en la mayoría de

<sup>17</sup> Green, M. L. H.; Hubert, J. D.; Mountford, P. J. *Chem. Soc., Dalton Trans* **1990**, 3793.



los casos especies mononucleares.<sup>18</sup> Por el contrario, esta ruptura del enlace no tiene lugar si la especie reactiva presenta ligandos de tipo puente y si la reacción va acompañada de la pérdida de ligandos de la esfera de coordinación, liberando así el exceso de densidad electrónica generada (esquema 4).<sup>19</sup>



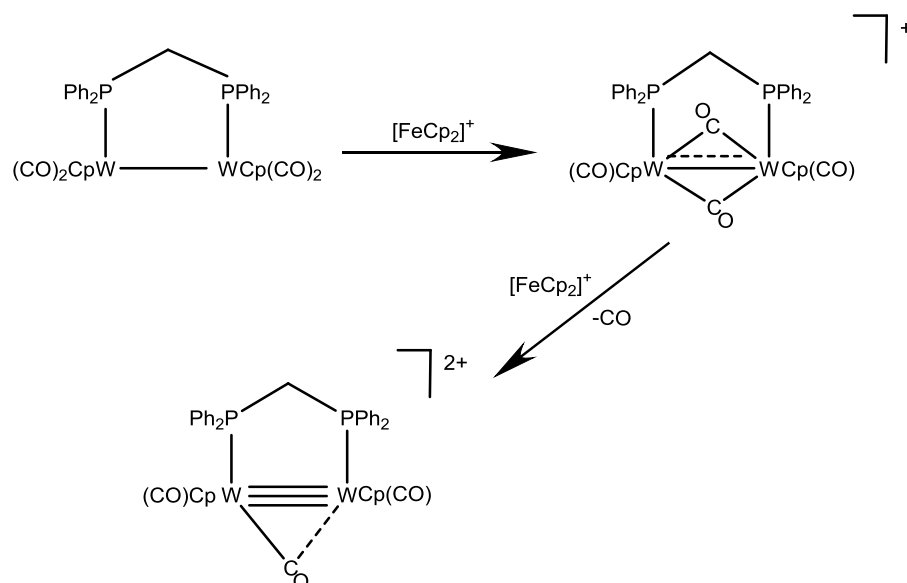
**Esquema 4**

En las reacciones de oxidación ocurre lo contrario: los complejos binucleares con enlace metal-metal presentan una mayor deficiencia electrónica en los centros metálicos tras la oxidación, lo que favorece la formación de enlaces múltiples metal-metal. El uso de reacciones de oxidación permite así generar una insaturación electrónica sin alterar, en principio, la esfera de coordinación de los átomos metálicos. Además, la oxidación de los complejos dinucleares, estabilizados por ejemplo con puentes fosfuro<sup>3</sup> o difosfina<sup>20</sup>, pueden conducir a especies con un orden de enlace intermetálico no entero (esquema 5).

<sup>18</sup> a) Kadish, K.M.; Lacombe, D.A.; Anderson, J. E. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2246. b) Moulton, R.; Weidman, T. W.; Vollhardt, C. P. K.; Bard, A. J. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1846.

<sup>19</sup> García, M. E.; Melón, S.; Ramos, A.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Belletti, D.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, 22, 1983.

<sup>20</sup> Alvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics*, **2003**, 22, 456.



Esquema 5

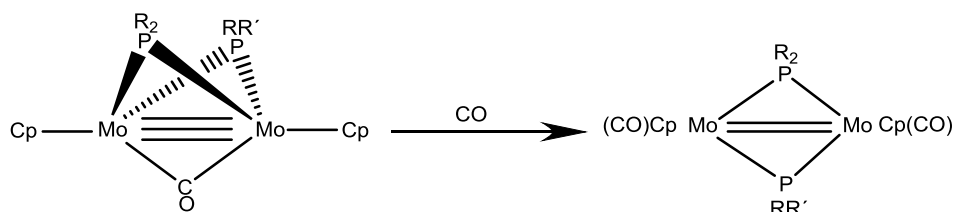
## 1.2.2 Reactividad de complejos dinucleares con enlaces múltiples metal–metal.

### 1.2.2.1. Reacciones con bases de Lewis.

Como ya se ha comentado en el apartado anterior, este tipo de compuestos poseen una alta insaturación coordinativa y electrónica, lo que les permite experimentar con facilidad reacciones de adición con moléculas dadoras tales como  $\text{CO}$ ,  $\text{CNR}$ , fosfinas o fosfitos, típicamente a temperatura ambiente o inferior (Esquema 6).<sup>21,22</sup>

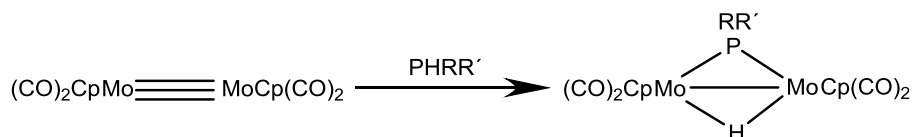
<sup>21</sup> Curtis, M. D. *Polyhedron* **1987**, 6, 759.

<sup>22</sup> Adams H.; Bailey, N. A.; Bannister, C.; Faers, M. A.; Fedorko, P.; Osborn, V. A.; Winter, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 341.



Esquema 6

En ocasiones, la elevada insaturación del centro dimetálico posibilita la existencia de reacciones de adición oxidante de diferentes enlaces, donde la activación intramolecular de ligandos hace que disminuya la insaturación tanto electrónica como coordinativa, generando así especies más estables (esquema 7).<sup>23</sup>



Esquema 7

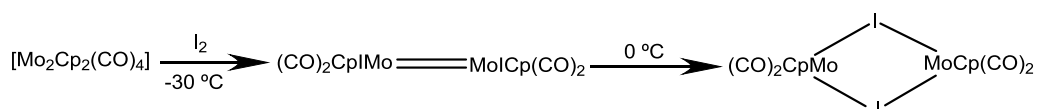
### 1.2.2.2. Reacciones de adición y oxidación de elementos del bloque p.

Otros ejemplos clásicos de activación molecular por complejos con enlaces múltiples metal-metal aparecen en las reacciones de complejos de tipo  $[M_2L_2(CO)_4]$  ( $M = Mo, W$ ;  $L = Cp, Cp^*$ ) frente a moléculas pequeñas de elementos del bloque p. Por ejemplo, dichas especies reaccionan fácilmente con diferentes halógenos ( $X_2$ ),<sup>24</sup> azufre

<sup>23</sup> Alvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2010**, 695, 36.

<sup>24</sup> Curtis, M. D.; Fotinos, N. A.; Han, K. R.; Butler, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2686.

elemental (S<sub>8</sub>)<sup>25</sup> o fósforo blanco, en reacciones que pueden generar nuevos complejos dinucleares mediante reacciones de adición oxidante, como el ejemplo que se recoge en el esquema 8.



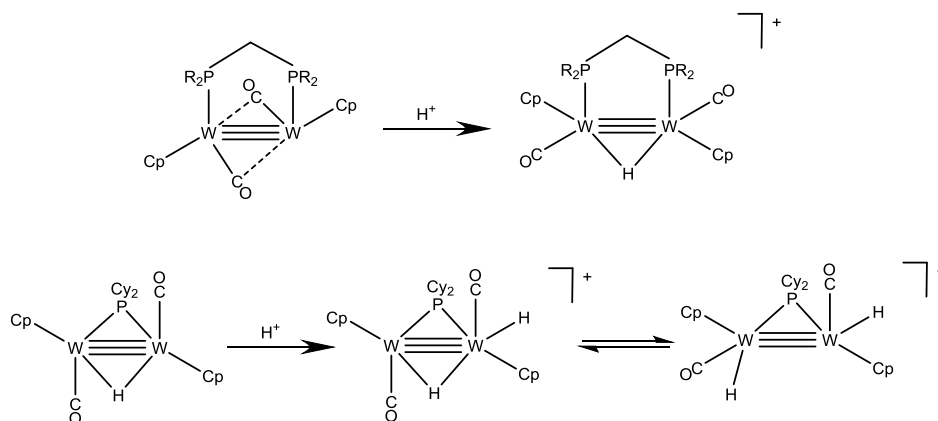
**Esquema 8**

### 1.2.2.3. Reacciones de protonación.

Los complejos con enlace múltiple metal–metal son especies de carácter electrofílico, como se ha demostrado en los apartados anteriores, pero también pueden presentar un comportamiento nucleofílico debido a la densidad electrónica que presentan en la zona intermetálica. De este modo, algunos de estos compuestos pueden ser protonados fácilmente para generar nuevos complejos que contienen enlaces múltiples metal–metal (esquema 9).<sup>4, 26</sup>

<sup>25</sup> Brunner, H.; Meier, W.; Watcher, J.; Guggolz, E.; Zahn, T.; Ziegler, M. L. *Organometallics* **1982**, *1*, 1107.

<sup>26</sup> Alvarez, M. A.; García-Vivó, D.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F. *Dalton Trans.* **2004**, *43*, 16044.



Esquema 9

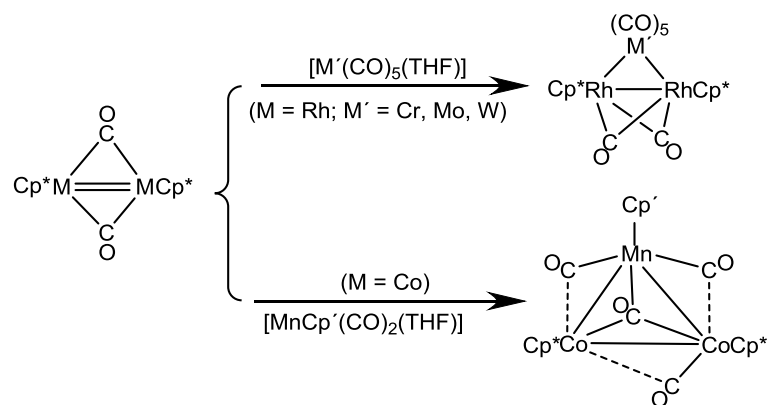
#### 1.2.2.4. Reacciones de formación de agregados metálicos.

Este tipo de complejos son buenos precursores de agregados metálicos. Observando las relaciones isolobulares de fragmentos metálicos con fragmentos orgánicos,<sup>27</sup> se puede trazar una relación entre los alquenos y los complejos de tipo  $[M_2Cp^*_2(\mu-CO)_2]$  ( $M = Co, Rh$ ). Esta relación isolobular queda reflejada en la reactividad de dichos complejos insaturados frente a otros fragmentos metálicos; por ejemplo, en el esquema 10 se aprecia cómo estos complejos insaturados son capaces de adicionar fragmentos “ $M(CO)_5$ ” ( $M = Cr, Mo, W$ )<sup>28</sup> y “ $MnCp'(CO)_2$ ”,<sup>29</sup> en lo que formalmente corresponde a un proceso análogo a la reacción de ciclopropanación orgánica.

<sup>27</sup> Hoffmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.

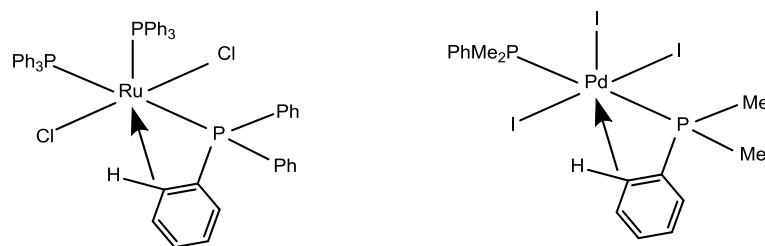
<sup>28</sup> a) Barr, R. D.; Green, M.; Marsden.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 507. b) Barr, R. D.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B.; Orpen, A. G.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2757.

<sup>29</sup> Cirjak, L. M.; Huang, J-S; Xhu, Z-H; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6623.

**Esquema 10**

### 1.3. COMPLEJOS AGÓSTICOS.

A mediados de la década de los 60 Ibers<sup>30</sup> y Manson<sup>31</sup>, independientemente, obtuvieron los primeros compuestos de Ru y Pd respectivamente (figura 3), en los que un enlace C–H de un fragmento orgánico de un ligando se coordinaba adicionalmente a un centro metálico. Desde entonces, este tipo de interacciones de enlaces C–H con metales ha sido observado en un gran número de compuestos, que generalmente se denominan agósticos, de acuerdo con la nomenclatura desarrollada por Green y Brookhart en 1983.<sup>32</sup>



**Figura 3**

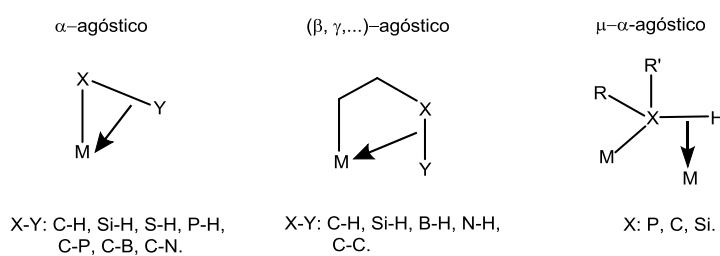
Los complejos agósticos se encuentran dentro del grupo de los denominados complejos sigma ( $\sigma$ ), que son aquellos que presentan ligandos que interaccionan con el metal no a través de un par de electrones no compartido, sino a través del par de electrones correspondiente a un enlace sencillo X–Y, lo que se traduce en una interacción de 3 centros y 2 electrones. En la actualidad los complejos agósticos son

<sup>30</sup> La Placa, S. J.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778.

<sup>31</sup> Bailey, N. A.; Jenkins, J. M.; Mason, R.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 232.

<sup>32</sup> Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.

considerados un caso particular de complejos de tipo  $\sigma$ , donde un ligando unido al metal de modo convencional interacciona adicionalmente con el átomo metálico a través de un enlace sencillo X–Y, que típicamente (pero no exclusivamente) es un enlace C–H.<sup>33</sup>



**Figura 4**

Este tipo de interacciones también se pueden dar en complejos dinucleares con enlaces metal–metal. Tales interacciones con ligandos alquilo están relacionadas con importantes transformaciones químicas, incluidas la activación del enlace C–H,<sup>34</sup> como es el caso de los complejos de partida **I** y **II** que se han empleado en esta investigación

### 1.3.1. Compuestos dinucleares con uniones M–H–C de tipo agóstico.

Los complejos metálicos con ligandos alquilo son el ejemplo más representativo de compuestos con enlaces directos M–C. Este tipo de compuestos presentan un gran interés, tanto desde el punto de vista académico, por la relevancia de sus transformaciones químicas, como desde el aplicado, ya que estas especies aparecen

<sup>33</sup> Kubas, G. J. “*Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes*”, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**.

<sup>34</sup> M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 6908.



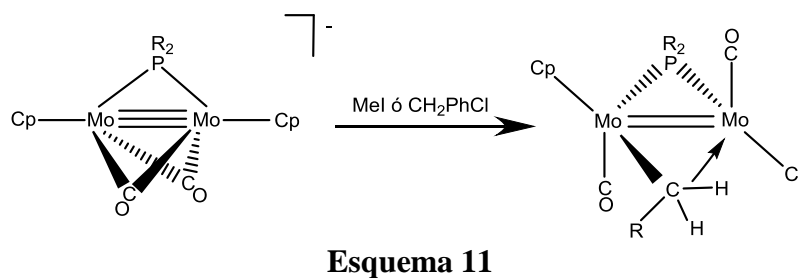
implicadas en diferentes procesos de relevancia industrial. Aunque en la actualidad existe un gran número de ejemplos de complejos mononucleares con ligandos alquilo, el número de compuestos dinucleares es mucho más limitado, y extremadamente escaso en el caso de compuestos dinucleares con ligandos alquilo puente sobre enlaces múltiples metal-metal. En este apartado haremos un breve resumen del conocimiento actual de la síntesis y reactividad de complejos dinucleares con ligandos alquilo puente, con especial atención a las especies insaturadas, tales como los complejos **I** y **II** previamente preparados en nuestro laboratorio. Típicamente, los ligandos alquilo en estas especies presentan interacciones de tipo agóstico M-H-C, que reducen en cierto grado la insaturación del centro dimetálico (Figura 2).

En la actualidad existen descritos diferentes métodos de síntesis para preparar compuestos con ligandos alquilo puente. Entre ellos destacan por su versatilidad la protonación de complejos con ligandos alquilideno puente,<sup>35</sup> o la sustitución nucleofílica de ligandos puente halogenuro mediante tratamiento con compuestos organolitados.<sup>36</sup> Nuestro grupo de investigación ha desarrollado un método para la obtención de complejos de este tipo que se basa en la alquilación de complejos aniónicos del tipo  $[M_2Cp_2(\mu-PR_2)(\mu-CO)_2]^-$  (M = Mo, W; R = Ph, Cy, Et, OEt, <sup>t</sup>Bu). La reacción de algunos de estos aniones con electrófilos hidrocarbonados ha permitido preparar selectivamente diferentes complejos dinucleares insaturados con grupos alquilo puente, de tipo  $[Mo_2Cp_2(\mu-\kappa^1:\eta^2-CH_2R)(\mu-P'R_2)(CO)_2]$  (R = H, Ph) (Esquema 11).<sup>9</sup>

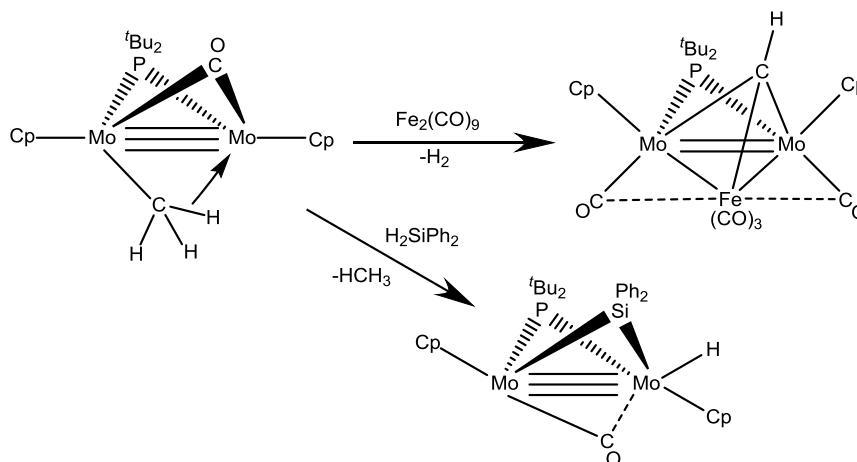
---

<sup>35</sup> Casey, C.P.; Fagan, P. J.; Miles, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1134.

<sup>36</sup> Park, J. W.; Mackenzie, P. B.; Schaefer, W. P.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6402.

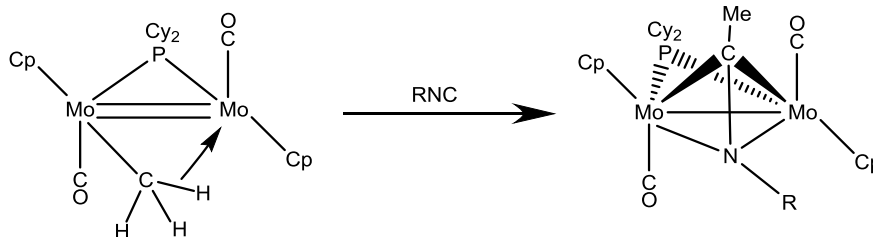


Respecto al comportamiento químico de estos complejos, debemos señalar que las interacciones de tipo agóstico M–H–C no suelen ser muy estables, y típicamente la adición de reactivos nucleofílicos conduce a la destrucción de dicha interacción. Sin embargo, en otros casos dicha adición desencadena procesos más complejos, en los que el grupo alquilo puede verse involucrado mediante reacciones de migración, inserción, deshidrogenación o desmetilación, como se ilustra los esquemas (esquema 12 y 13).<sup>37, 38</sup>



<sup>37</sup> Alvarez, M.A.; Casado-Ruano, M.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1.

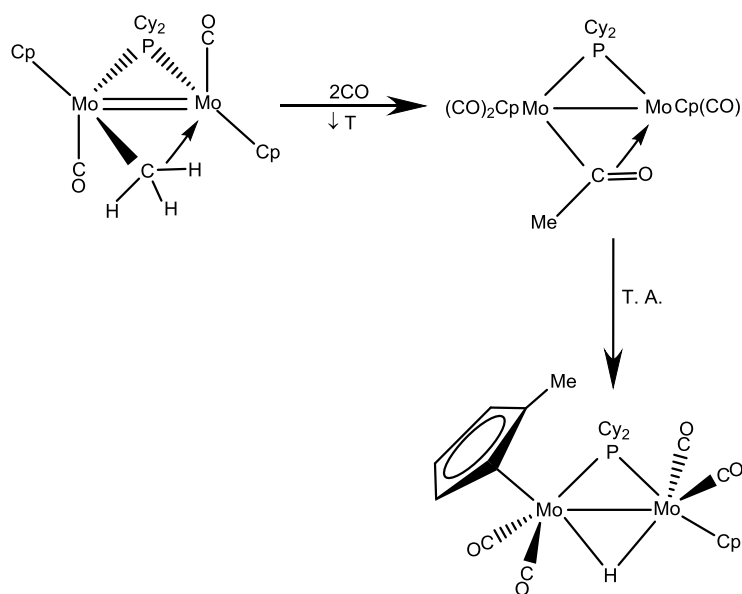
<sup>38</sup> Alvarez, M.A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7780.



Esquema 13

Además, nuestro grupo de investigación ha comprobado que este tipo de compuestos agósticos insaturados pueden experimentar fácilmente reacciones de carbonilación debido a la deficiencia electrónica que presentan. Un ejemplo de estas reacciones se muestra en el esquema 14, donde se produce la carbonilación de un compuesto con interacción agóstica dinuclear dando lugar a una mezcla de isómeros de tipo acilo, que a su vez puede evolucionar de modos más complejos con resultado final de migración del grupo metilo a los grupos ciclopentadienilo.<sup>39</sup>

<sup>39</sup> Alvarez, M.A.; Casado-Ruano, M.; García, M. E.; Ramos, A; Ruiz, M. A. *Organometallics*, **2009**, 28, 6293.

**Esquema 14**

## **2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

## 2.1. PREPARACIÓN DE PRECURSORES.

Como se ha discutido en la Introducción, el punto de partida de este trabajo de investigación ha sido el reciente desarrollo de métodos de síntesis selectivos para la preparación de los complejos alquilo  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{CO})_x]$  [ $x = 2$  (**I**), 1 (**II**)],<sup>7</sup> lo que nos ha permitido realizar un estudio de su reactividad. De hecho, la presencia de un puente  $\text{P}^t\text{Bu}_2$  resulta ser crítica en términos de estabilidad en el caso del complejo **II**, dado que su análogo con puentes  $\text{PCy}_2$  resultaba muy inestable y, por tanto, no pudieron realizarse estudios de reactividad.

En este primer apartado presentaremos la preparación de algunos de los precursores que hemos utilizado en este trabajo de investigación, siendo el primero el aducto difosfina–borano  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2\cdot\text{BH}_3$  (**1**), el cual no había sido descrito en la bibliografía científica. En segundo lugar, describiremos la síntesis del complejo  $[\text{HgMo}_4\text{Cp}_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\text{CO})_4]$  (**2**), que ha sido obtenido como subproducto en las reacciones de preparación del complejo metilo **I**, y que no había sido identificado previamente por nuestro grupo de investigación.

### 2.1.1. Preparación de $\text{dmpm}\cdot\text{BH}_3$ (**1**).

Los aductos de fosfinas y boranos constituyen un grupo de compuestos que han despertado el interés de la comunidad científica debido a sus aplicaciones en síntesis química, como materiales de almacenamiento de hidrógeno e incluso como precursores de materiales poliméricos o cerámicos.<sup>40</sup> La mayoría de dichas aplicaciones se basan en la facilidad que tienen dichos aductos para experimentar reacciones de deshidrogenación. Dentro de esta familia de moléculas, un grupo particularmente relevante en química de la coordinación por el tipo de complejos que pueden generar son los aductos difosfina–borano, en los que se combina la presencia de un grupo fosfina libre, típicamente buen dador, con un grupo  $\text{P–BH}_3$  que puede participar en interacciones débiles  $\text{B–H–M}$  o bien sufrir reacciones de deshidrogenación.<sup>41</sup> El ligando de este tipo más ampliamente utilizado es el aducto  $\text{dppm}\cdot\text{BH}_3$  ( $\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ), que en nuestro caso hemos utilizado recientemente para preparar complejos dinucleares heterometálicos.<sup>42</sup> Como discutiremos más adelante, en el caso de nuestros complejos dicho ligando no dio lugar a la obtención de nuevas especies organometálicas, por lo que decidimos llevar a cabo la síntesis del aducto  $\text{dmpm}\cdot\text{BH}_3$  (**1**, Figura 5), que presenta un grupo fosfina libre  $\text{PMe}_2$ , presumiblemente más básico y mejor dador que el grupo  $\text{PPh}_2$  del ligando  $\text{dppm}\cdot\text{BH}_3$ . Dado que el ligando  $\text{dmpm}\cdot\text{BH}_3$  no parece haber sido descrito en la literatura científica, decidimos desarrollar un método de síntesis partiendo del empleado en la preparación de  $\text{dppm}\cdot\text{BH}_3$ .<sup>43</sup>

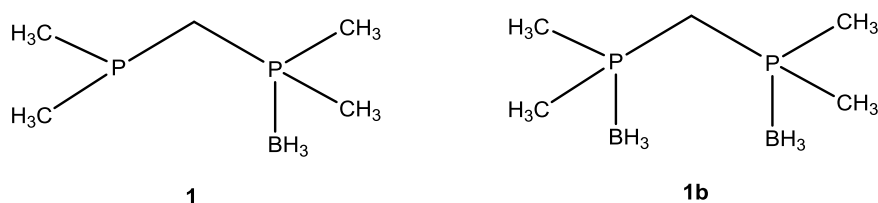
<sup>40</sup> Staubitz, A.; Robertson, A. P. M.; Sloan, M. E.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023.

<sup>41</sup> Ingleson M.; Patmore, N. J.; Ruggiero, G. D.; Frost, C. G.; Mahon, M. F.; Willis, M. C.; Weller, A. S. *Organometallics*, **2001**, *20*, 4436.

<sup>42</sup> Huergo, E. *Tesis Doctoral*, Universidad de Oviedo, 2018.

<sup>43</sup> Martin, D. R.; Merkel, C. M.; Ruíz, J. P. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *115*, L29.

De este modo, la preparación de **1** se lleva a cabo mediante la reacción a baja temperatura entre la difosfina dmpm con  $\text{BH}_3$  generado *in situ* mediante la reacción entre  $\text{NaBH}_4$  y  $\text{I}_2$  en THF.



**Figura 5**

Los espectros  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de los brutos de reacción así obtenidos muestran la formación del compuesto **1** como producto mayoritario, aunque siempre aparece acompañado de cantidades apreciables del correspondiente producto de doble adición  $\text{dmpm}\cdot(\text{BH}_3)_2$  (**1b**, Figura 5) y otras especies, presumiblemente oxofosfinas. Afortunadamente, mediante extracción selectiva se han podido aislar ambas especies, lo que nos ha permitido completar la caracterización estructural de ambas mediante técnicas espectroscópicas.

El compuesto **1** muestra dos señales en el espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\delta_{\text{P}} = 4.3$  y  $-56.4$  ppm) de acuerdo con la presencia de dos átomos de fósforo inequivalentes. La señal más desapantallada resulta ser un multiplete ancho, lo que es coherente con la coordinación del borano sobre este átomo fósforo, dado que la naturaleza cuadrupolar del boro produce un ensanchamiento evidente de la señal. Por el contrario, la segunda señal es un doblete de anchura normal debido, en este caso, al acoplamiento entre los dos átomos de fósforo, que queda enmascarado en la señal del fósforo unido a boro. Además, el desplazamiento químico de esta señal es casi coincidente con el observado



para la dmpm libre. La formación del aducto **1** también resulta evidente en el espectro  $^1\text{H}$  RMN, que presenta una señal a 1.3 ppm correspondiente a los tres protones del grupo  $\text{BH}_3$ . La asimetría generada por la coordinación de un grupo  $\text{BH}_3$  a un único átomo de fósforo es también consecuente con la presencia de señales separadas para los dos grupos  $\text{PMe}_2$  no equivalentes presentes. Por último, el espectro  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN de **1** presenta una única señal a  $-36.0$  ppm, que resulta comparable con la encontrada para el aducto  $\text{dppm}\cdot\text{BH}_3$  ( $\delta_{\text{B}} = -37.6$  ppm).<sup>43</sup>

En cuanto a la especie **1b**, la diferencia fundamental con **1** radica en la alta simetría de la molécula que ahora posee dos grupos  $\text{BH}_3$ , uno en cada uno de los dos átomos de fósforo. De este modo, el espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de **1b** presenta una única señal multiplete por acoplamiento con el boro (6.1 ppm). Por su parte, el espectro  $^1\text{H}$  RMN presenta una señal a 1.20 ppm correspondiente a los seis protones de los grupos  $\text{BH}_3$ , mientras que los cuatro metilos dan lugar a una única señal que aparece como un doblete por acoplamiento con fósforo (0.90 ppm).

### 2.1.2. Preparación de $[\text{HgMo}_4\text{Cp}_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\text{CO})_4]$ (**2**).

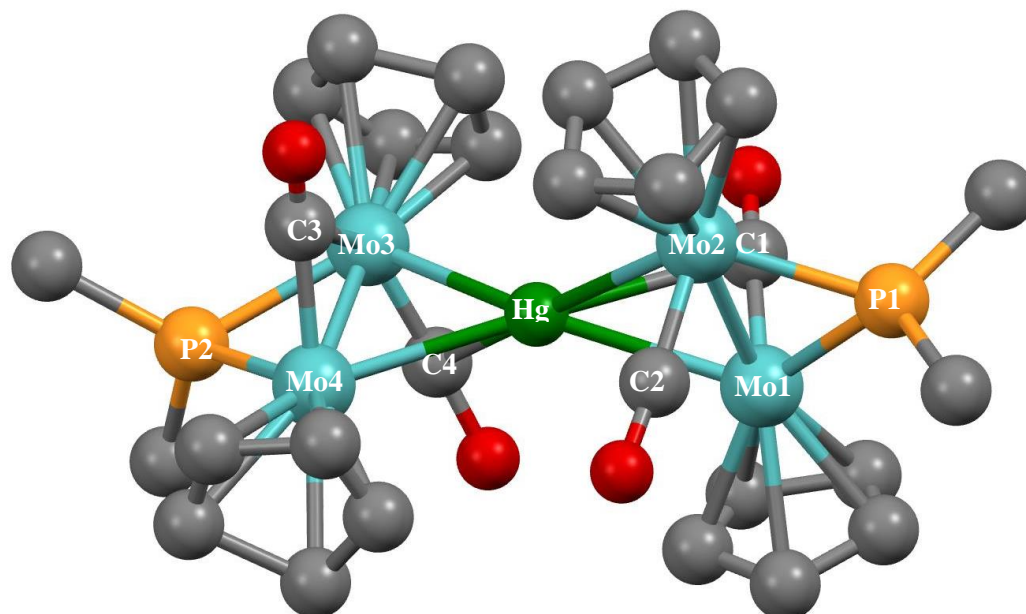
Como hemos comentado anteriormente, durante el proceso experimental de preparación del compuesto **I**, de acuerdo con el método previamente descrito por nuestro grupo,<sup>7</sup> se observó la aparición de una nueva especie organometálica, **2**, en cantidades significativas y que no había sido identificada previamente. Dicha especie aparecía siempre acompañando al compuesto **I** tras la reacción del anión insaturado  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$  con MeI y en cantidades variables que dependían de las condiciones particulares de reacción empleadas. Afortunadamente, el compuesto **2** se puede aislar fácilmente de estas mezclas de reacción mediante cromatografía, e identificarle mediante técnicas espectroscópicas; además, hemos podido obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X, lo que nos ha permitido caracterizarlo como el cluster pentanuclear de molibdeno y mercurio  $[\text{HgMo}_4\text{Cp}_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\text{CO})_4]$  (**2**).

Obviamente, una vez determinada la composición del compuesto **2** mediante el estudio difractométrico pudimos diseñar una ruta sintética racional adecuada para su preparación selectiva. En este caso dicha síntesis implica la reacción del anión insaturado  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$  con medio equivalente de  $\text{HgI}_2$  en THF, lo que conduce de modo prácticamente cuantitativo a la formación del complejo **2**. Debemos también señalar que un procedimiento análogo fue utilizado previamente por nuestro grupo de investigación en la preparación del complejo análogo  $[\text{HgMo}_4\text{Cp}_4(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{CO})_4]$ , aunque la baja solubilidad de dicho compuesto no permitió completar su caracterización espectroscópica ni obtener cristales adecuados para llevar a cabo estudios por difracción de rayos-X.<sup>23</sup>

A continuación se muestran las distancias y los ángulos de enlace correspondientes al compuesto **2** (tabla 1), así como el diagrama obtenido mediante el programa MERCURY (figura 6).

**Tabla 1.** Selección de distancias y ángulos de enlace del compuesto **2**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Hg–Mo(1)	2.830(2)	Mo(1)–P(1)–Mo(2)	63.5(15)
Hg–Mo(2)	2.819(2)	Mo(3)–P(2)–Mo(4)	53.4(16)
Hg–Mo(3)	2.846(19)	Mo(1)–Hg–Mo(4)	142.9(7)
Hg–Mo(4)	2.792(18)	Mo(2)–Hg–Mo(3)	138.4(7)
Mo(1)–Mo(2)	2.550(3)		
Mo(3)–Mo(4)	2.552(2)		
Mo(1)–P(1)	2.417(7)		
Mo(2)–P(1)	2.432(6)		
Mo(3)–P(2)	2.422(5)		
Mo(4)–P(2)	2.406(6)		
Mo(1)–C(1)	1.861(2)		
Mo(2)–C(2)	1.864(3)		
Mo(3)–C(3)	1.999(3)		
Mo(4)–C(4)	1.762(3)		



**Figura 6.** Diagrama MERCURY del compuesto **2**. Los grupos  $t$ Bu (excepto los átomos C<sup>1</sup>) y los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad.

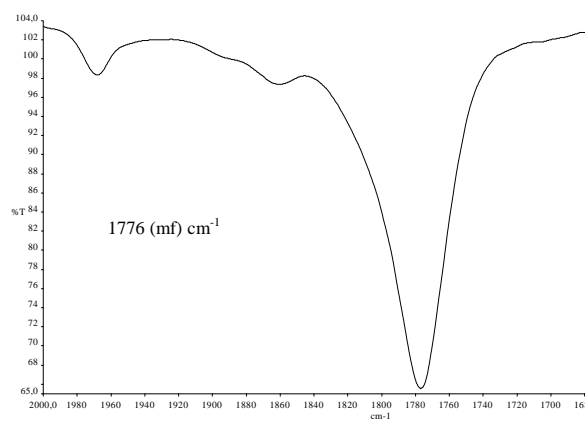
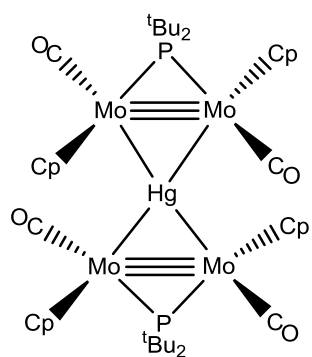
En primer lugar, debemos señalar que la celda unidad presenta cuatro moléculas del complejo. La baja calidad de los datos de difracción no ha permitido localizar todos los átomos de las cuatro moléculas presentes; sin embargo, la molécula representada en la figura 6 sí que ha podido completarse con los datos de difracción y sus parámetros resultan muy similares a los datos parciales encontrados para las otras tres moléculas del complejo presentes en el cristal. Obviamente, dada la baja calidad de los datos de difracción no discutiremos en profundidad los parámetros de distancias y ángulos de enlace, que presentan una alta incertidumbre numérica. Sin embargo, el análisis difractométrico sí que proporciona una información estructural acerca de la conformación global de la molécula. Como se puede apreciar en la figura 6, el compuesto **2** está formado por dos unidades dimolibdeno que retienen puentes *ditertbutilfosfuro* y que se unen a un mismo átomo de mercurio constituyendo un esqueleto metálico de tipo “pajarita” distorsionado. La esfera de coordinación de los átomos de molibdeno se completa con un ligando carbonilo, presentando alguno de estos ligandos interacciones de tipo semipunte con un segundo molibdeno o incluso con el átomo de mercurio. Las distancias de enlace entre los átomos de molibdeno son del orden de 2.55 Å, lo que es coherente con la retención de enlaces triples Mo–Mo en **2**, siendo significativamente más cortas que las medidas, por ejemplo, en el complejo cloruro de 32-electrones  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]$  [2.632(1) Å].<sup>7</sup> Las distancias entre el átomo de mercurio y los átomos de Mo (2.82 Å) pueden considerarse adecuadas para enlaces tricéntricos si tenemos en cuenta que la distancia medida para el complejo  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Hg})(\text{CO})_6]$  es algo inferior a 2.746(2) Å, como corresponde a enlaces sencillos convencionales.<sup>44</sup> Finalmente, debemos señalar que las dos unidades  $\text{Mo}_2$  no resultan coplanares, sino que están dispuestas de modo que los dos planos  $\text{Mo}_2\text{Hg}$

---

<sup>44</sup> Mickiewicz, M. M.; Raston, C. L.; White, A. H.; Wild, S. B. *Aust. J. Chem.* **1977**, *30* 1685.

forman un ángulo cercano a los 90°, lo que posiblemente minimiza las repulsiones entre estas dos unidades.

Los datos espectroscópicos de **2** son coherentes con la estructura en estado sólido que acabamos de discutir. Así el espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN muestra una única señal fuertemente desapantallada a 276 ppm, lo que supone que en disolución los dos fragmentos dimolibdeno resultan equivalentes. Además, el desplazamiento químico tan elevado de esta señal está de acuerdo con la presencia de ligandos fósforo puente sobre enlaces triple metal-metal, siendo de hecho próximo al encontrado para otros complejos de 30-electrones, tales como el hidruro  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\text{H}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{CO})_2]$  ( $\delta_{\text{P}} = 287$  ppm).<sup>7</sup> La alta simetría del complejo **2** también se refleja en los espectros  $^1\text{H}$  RMN, que presentan sólo dos señales, una correspondiente a los cuatro ligandos Cp (5.20 ppm) y otra para los cuatro grupos  $^t\text{Bu}_2$  (1.40 ppm). Por último, el espectro infrarrojo del compuesto **2** (figura 7) muestra una banda a  $1776\text{ cm}^{-1}$  que indica que los fragmentos *trans*-dicarbonílicos presentan entornos similares. La posición de esta banda es relativamente baja y podría ser indicativa de la retención de disposiciones semipunte de los carbonilos. Sin embargo, el espectro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN presenta una única señal a 248.3 ppm para todos los ligandos carbonilo, posición que resulta ser más adecuada para grupos CO con coordinación esencialmente terminal. Parece claro que se deberán realizar estudios de resonancia a baja temperatura para terminar de caracterizar completamente la disposición de los ligandos carbonilo de esta especie.



**Figura 7**

## 2.2. REACCIONES DEL COMPUESTO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-CO})]$ (II) CON ADUCTOS AMINA- Y FOSFINA-BORANO.

Como habíamos comentado en la Introducción, el compuesto **II** reacciona en condiciones suaves con una gran variedad de moléculas debido a la alta insaturación coordinativa y electrónica que presenta. Un ejemplo de esta elevada reactividad del complejo **II** se vio en su reacción a temperatura ambiente con el aducto  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ , que genera nuevos complejos con ligandos metildiboranilo como consecuencia del acoplamiento de dos grupos  $\text{BH}_3$ , la migración del metilo y la deshidrogenación del nuevo ligando. Por ello, en primer lugar decidimos estudiar la reactividad del complejo **II** frente a diferentes aductos amina- y fosfina-borano.

Desafortunadamente, el complejo **II** no reacciona con los aductos amina-borano  $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$ ,  $\text{NMe}_2\text{H}\cdot\text{BH}_3$  ni con el aducto fosfina-borano  $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H}\cdot\text{BH}_3$  a temperatura ambiente. Cuando dichas reacciones se llevan a cabo bajo activación térmica (70-80 °C), lo que se observa es la transformación progresiva del complejo **II** en el complejo metilidino  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CH})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-CO})]$ ,<sup>7</sup> como consecuencia de la deshidrogenación del ligando metilo. Dicha transformación ya había sido descrita previamente por nuestro grupo de investigación como resultado del calentamiento de disoluciones de **II** en ausencia de otros reactivos, y representa una limitación importante en los estudios de reactividad del complejo **II** que hemos realizado.

Dada la falta de reactividad de **II** frente a los aductos de borano que acabamos de comentar, decidimos llevar a cabo reacciones con diferentes aductos difosfina-borano, esperando que la presencia de un grupo fosfina libre pudiera facilitar la coordinación inicial del ligando al centro dimetálico insaturado. En primer lugar se ensayó la reacción con el aducto  $\text{dppm}\cdot\text{BH}_3$ , pero, al igual que en los casos anteriores, la



reacción a temperatura ambiente no tiene lugar, y cuando dichas mezclas se calentaron solo se observó la formación del complejo metilidino.

Inicialmente achacamos dicha falta de reactividad a la elevada congestión estérica del centro dimetálico en **II**, que impediría la coordinación del grupo fosfina de la dppm, que tiene dos sustituyentes fenilo. Por ello, decidimos preparar el aducto de borano con la difosfina dmpm, que presumiblemente podría presentar una menor congestión estérica dada la presencia de sustituyentes metilo y no fenilo en el átomo de fósforo libre. Sin embargo, la reacción de **II** con el aducto **1** tampoco tiene lugar a temperatura ambiente, y el calentamiento de nuevo sólo conduce a la deshidrogenación del grupo metilo, para generar el correspondiente derivado metilidino.

## 2.3 REACCIONES CON EL COMPUESTO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{CO})_2]$ (I).

Teniendo en cuenta la falta de reactividad del complejo **II**, decidimos extender nuestros estudios al complejo dicarbonílico **I**, con el fin de comprobar si éste presenta un centro dimetálico más accesible que pudiera permitirle reaccionar con algunos de los aductos con los que el complejo **II** no mostraba reactividad. A continuación se expondrán las reacciones más relevantes del estudio llevado a cabo sobre la reactividad de dicho compuesto.

### 2.3.1. Reacciones con aductos de borano.

Al igual que ocurría con el complejo **II**, el compuesto dicarbonílico **I** no reacciona con los aductos amina- o fosfina-borano estudiados. Sí que se observaron reacciones con los aductos difosfina-borano, bajo condiciones de activación térmica (116 °C); sin embargo, dichas reacciones condujeron a la obtención de mezclas de productos de las que no pudimos aislar ningún producto organometálico.

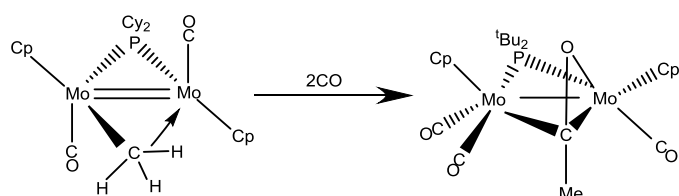
A la vista de los resultados obtenidos, se decidió estudiar las reacciones de **I** con las difosfinas libres, con el fin de comprobar si alguna de las especies generadas en las reacciones con los correspondientes aductos podrían provenir realmente de la reacción con dichas especies. El compuesto **I** reacciona con dppm y con dmpm a reflujo de tolueno y en presencia de exceso de reactivo. Típicamente estas reacciones conducen a la formación de un complejo caracterizado por presentar una única banda de tensión C–O sobre  $1742\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, en ambos casos las especies generadas resultaron ser muy inestables, y no han podido ser aisladas ni caracterizadas. La reacción con

dppm se llevó a cabo también por calentamiento dentro de un tubo de resonancia magnética nuclear equipado con cierre de tipo Young, lo que permitió registrar algunos datos espectroscópicos adicionales, aunque la presencia de exceso del reactivo empleado dificulta mucho la identificación de todas las señales. El espectro  $^{31}\text{P}$  RMN de la nueva especie generada muestra una señal a 209 ppm, que es casi coincidente con la del compuesto de partida **I**. Sorprendentemente dicha señal no muestra acoplamiento con P, lo que resulta muy inusual para un compuesto en el que presumiblemente se ha incorporado una molécula de dppm. El espectro de  $^1\text{H}$  muestra aparentemente una señal apantallada (-0.81 ppm) que corresponde al grupo metilo, que por tanto no se habría eliminado en dicha reacción, y cuyo desplazamiento químico sugiere que se encuentra unido a los átomos metálicos. Desafortunadamente, hasta la fecha no hemos logrado obtener datos adicionales para dicha especie, ni hemos podido obtenerla de forma pura, por lo que parece necesario recoger nuevos datos espectroscópicos de cara a poder establecer definitivamente su composición y estructura química.

### 2.3.2. Reacción con CO.

Finalmente, y dadas las dificultades para obtener compuestos aislables en las reacciones del complejo **I** con difosfinas, decidimos estudiar su reacción con otros dadores aún más simples, como el monóxido de carbono. El borboteo de CO a través de disoluciones del compuesto **I** conduce a la formación del complejo acilo  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3\}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{CO})_3]$  (**3**) (Esquema 15) (Figura 8). Dicho producto puede ser aislado y purificado mediante cromatografía, lo que nos ha permitido completar su caracterización. Debemos señalar que el resultado de esta reacción es esencialmente idéntico al observado para la carbonilación a baja temperatura del complejo análogo a **I**

con puentes  $\text{PCy}_2$ , ya que esta conduce efectivamente a la formación del correspondiente complejo acilo; sin embargo esta última reacción puede generar también otros productos dependiendo de las condiciones de reacción.<sup>39</sup>



Esquema 15

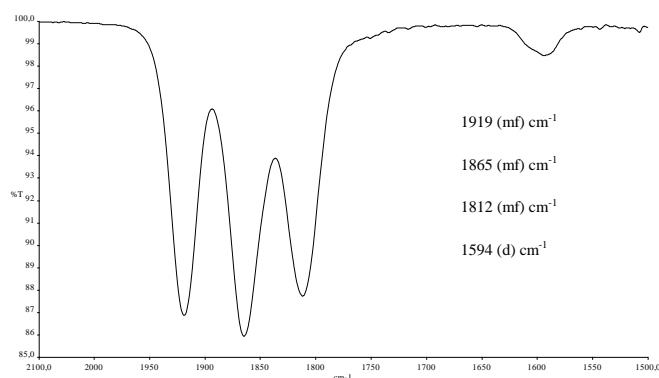


Figura 8

Los datos espectroscópicos del compuesto **3** resultan análogos a los previamente descritos para el complejo  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_3]$ ,<sup>39</sup> por lo que se ha propuesto la misma estructura para ambos. Así, el espectro infrarrojo de **3** (Figura 8) presenta cuatro bandas, siendo tres de ellas correspondientes a las tensiones de los ligandos carbonilo del compuesto [1919 (mf), 1865 (mf), 1812 (mf)], y una cuarta banda a frecuencias inferiores [1594 (d)  $\text{cm}^{-1}$ ] que es asignada a la banda de tensión

C–O del ligando acilo puente. El espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN presenta una única señal fuertemente desapantallada a 299 ppm, un desplazamiento 90 ppm superior al correspondiente del complejo **I**, y que resulta coherente con la presencia de un enlace sencillo Mo–Mo en este complejo tricarbónico. En el espectro  $^1\text{H}$  RMN se observan señales separadas para los ligandos Cp, como corresponde a unos entornos de coordinación diferentes para los dos centros metálicos, mientras que la migración del grupo metilo desde el centro metálico a uno de los carbonilos se hace evidente a la vista del desapantallamiento de la correspondiente señal, que pasa de aparecer a desplazamientos negativos en **I** (–0.74 ppm) a aparecer como un singulete a 2.08 ppm en **3**. Finalmente, el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN corrobora la presencia de tres ligandos carbonilo en coordinación terminal [241.4, 240.8 y 240.4 ppm] mientras que la formación del ligando acilo da lugar a una señal característica fuertemente desapantallada (274.3 ppm). El resto de señales es compatible con la alta asimetría de la molécula, que presenta dos centros metálicos inequivalentes y una ausencia total de elementos de simetría.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

### 3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.

#### 3.1.1. Espectroscopia infrarroja.

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en el espectrofotómetro PERKIN-ELMER SPECTRUM 100T del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo. Los espectros de infrarrojo en disolución se registraron en la zona comprendida entre 2400 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ , donde aparecen las absorciones debidas a la tensión C–O de los ligandos carbonilo. Para ello, se utilizaron ventanas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm.

#### 3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de RMN fueron realizados en los espectrómetros BRUKER AMX-400, BRUKER AV-400, BRUKER AV-300 y BRUKER DPX-300 de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm y la señal del deuterio del disolvente para el mantenimiento y homogeneidad del campo magnético. Los valores del desplazamiento químico ( $\delta$ ) en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  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 hercios (Hz). Para los registros de  $^{31}\text{P}$  se ha tomado como referencia externa la señal del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  acuoso al 85% contenido en un capilar inmerso a su vez en el disolvente pertinente; en cambio para los espectros de  $^{11}\text{B}$  se ha tomado como referencia la señal de  $\text{BF}_3$ . El criterio de signos es el mismo que el empleado para los espectros de  $^1\text{H}$ . Todos los espectros  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{11}\text{B}$  se efectuaron con

desacoplamiento total de protón y a temperatura ambiente salvo que se especifique lo contrario, y se expresan como  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  respectivamente.

### 3.1.3. Difracción de Rayos X.

La toma de datos, reducción y corrección de absorción para el compuesto **2** se realizó en la Unidad de Rayos X de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, empleando el difractor Oxford Diffraction Xcalibur Nova y radiación  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). La determinación estructural en estado sólido de este compuesto, fue realizada por la Dra. M<sup>a</sup> de los Ángeles Álvarez Fidalgo, del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.



### 3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.

Todas las reacciones se han llevado a cabo en matraces tipo Schlenck o matraces dotados con válvulas de cierre tipo Young, bajo atmósfera de Ar (99,995%). Se ha evitado en todo momento el contacto con el aire y la humedad atmosférica. Los disolventes han sido purificados previamente, de acuerdo con los métodos establecidos en la bibliografía,<sup>45</sup> y han sido destilados bajo atmósfera de argón antes de ser utilizados. El término éter se refiere a éter dietílico y el término hexano se refiere a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en un intervalo de temperaturas de 60–65°C.

Para las reacciones que necesitan tratamiento térmico se han utilizado matraces Schlenck provistos de media camisa de refrigeración externa por la que circula agua ( $T^a \approx 15^\circ\text{C}$ ); además, estas han sido llevadas a cabo en baños termostataados, para garantizar una mayor homogeneidad térmica en la mezcla de reacción. Cuando ha sido necesario llevar a cabo una reacción por debajo de los 0 °C se han utilizado baños de acetona enfriada con nitrógeno líquido.

Las reacciones fotoquímicas con luz visible-UV se llevaron a cabo con una lámpara de Hg de 400 W (Applied Photophysics), utilizando matraces de tipo Schlenck provistos de camisa por donde circula agua que permite la refrigeración externa. Durante la reacción se hace pasar una corriente de N<sub>2</sub> (99,9995%) sobre la disolución para eliminar los productos gaseosos generados durante la reacción (generalmente monóxido de carbono).

---

<sup>45</sup> Amarego, W.L.F.; Chai, C.L.L. *“Purification of Laboratory Chemicals”*. 5ª Ed., Elsevier, Oxford **2003**.

Las operaciones de purificación como la cromatografía y la cristalización se han llevado a cabo bajo atmósfera de argón. Las cromatografías, salvo que se indique lo contrario, se han llevado a cabo utilizando columnas provistas de camisa externa con circulación de una corriente de isopropanol a una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$ , que se mantiene gracias a la utilización de un criostato. Como fase estacionaria se ha empleado alúmina de actividad IV empaquetada con éter de petróleo. La desactivación de la alúmina se consigue con mediante la adicción de la cantidad necesaria de agua destilada y desoxigenada sobre alúmina comercial previamente desoxigenada (Scharlau, actividad I, 70–290 mesh).

La preparación de las muestras para los estudios de RMN fueron realizadas bajo atmósfera de argón, utilizando disolventes deuterados previamente desoxigenados.

Los compuestos de partida  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{CO})_x]$  [ $x = 2$  (**I**);  $x = 1$  (**II**)] se sintetizaron siguiendo procedimientos descritos en la bibliografía.<sup>46</sup> El resto de reactivos, salvo que se indique lo contrario, fueron adquiridos de fuentes comerciales convencionales.

---

<sup>46</sup> Alvarez, M. A.; Casado-Ruano, M.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11336.

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

#### 3.3.1. Síntesis de $\text{dmpm}\cdot\text{BH}_3$ (**1**).

Sobre un matraz Schlenck que contiene 80  $\mu\text{L}$  de  $(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  ( $\text{dmpm}$ ) (0.51 mmol) y 38 mg de  $\text{NaBH}_4$  (1 mmol) disueltos en 20 ml de THF, y que se encuentra inmerso en un baño con hielo, se gotea desde un embudo de adición una disolución que contiene 64 mg de  $\text{I}_2$  (0.25 mmol) en 10 mL de THF. Tras 10 minutos de adición, la disolución resultante se deja agitar durante 2 horas dentro del baño de hielo, tras lo que se evapora el disolvente a vacío y el sólido resultante se extrae con tolueno (3 x 3 ml) usando una cánula provista de papel de filtro. Tras evaporar el disolvente a vacío, el producto sólido resultante se lava con hexano (3 x 3 ml) y se seca a vacío, obteniéndose el compuesto **1** como un sólido blanco (35 mg, 46%). Tras evaporar el hexano empleado en los lavados se obtiene el compuesto **1b** como un sólido blanco (31 mg, 37%).

#### Datos espectroscópicos de **1**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (162.14 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  4.3 (m,  $J_{\text{PP}} = 47$ ,  $J_{\text{PB}} = 58$ ,  $\text{PBH}_3$ ),  $-56.4$  (d,  $J_{\text{PP}} = 47$ ,  $\text{PMe}_2$ ) ppm.

$^1\text{H}$  RMN (400.54 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.3 (cd,  $J_{\text{HB}} = 95$ ,  $J_{\text{HP}} = 15$ , 3H,  $\text{BH}_3$ ) 1.08 (d,  $J_{\text{HP}} = 10$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91 (d,  $J_{\text{HP}} = 10$ , 6H, Me), 0.84 (d,  $J_{\text{HP}} = 2$ , 6H, Me) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  RMN (400.54 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.27 (d,  $J_{\text{HP}} = 15$ , 3H,  $\text{BH}_3$ ), 1.09 (d,  $J_{\text{HP}} = 10$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91 (d,  $J_{\text{HP}} = 10$ , 6H, Me), 0.84 (d,  $J_{\text{HP}} = 2$ , 6H, Me) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN (128.51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -36.0 (d,  $J_{\text{BP}} = 58$ ,  $\text{BH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100.72 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  29.3 (dd,  $J_{\text{CP}} = 31$ , 30,  $\text{CH}_2$ ), 16.1 (dd,  $J_{\text{CP}} = 31$ , 6, Me), 12.2 (dd,  $J_{\text{CP}} = 37$ , 6, Me) ppm.

#### Datos espectroscópicos de **1b**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (162.17 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  6.1 (c,  $J_{\text{PB}} = 58$ ,  $\text{PBH}_3$ ) ppm.

$^1\text{H}$  RMN (400.54 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.20 (cd,  $J_{\text{HB}} = 95$ ,  $J_{\text{HP}} = 15$ , 6H,  $\text{BH}_3$ ), 1.05 (t,  $J_{\text{HP}} = 11$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (d,  $J_{\text{HP}} = 10$ , 12H, Me).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  RMN (400.54 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.21 (d,  $J_{\text{HP}} = 15$ , 6H,  $\text{BH}_3$ ), 1.05 (t,  $J_{\text{HP}} = 11$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (d,  $J_{\text{HP}} = 10$ , 12H, Me).

#### **3.3.2. Síntesis del compuesto $[\text{HgMo}_4\text{Cp}_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\text{CO})_4]$ (2).**

Se prepara una disolución que contiene aproximadamente 0.1 mmol del complejo  $\text{Na}[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-CO})_2]$  en 10 mL de THF, empleando el procedimiento descrito en la bibliografía.<sup>45</sup> A continuación, se añaden 18.5 mg de  $\text{HgI}_2$  (0.04 mmoles), y la mezcla resultante se deja agitar durante 15 minutos. Tras evaporar el disolvente a vacío, el sólido resultante se extrae con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :hexano 1:4 y la disolución resultante se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción de color marrón oscuro de la que,

tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **2** como un sólido de color marrón oscuro (73 mg, 58%).

La obtención de cristales del compuesto **2** se llevó a cabo mediante difusión a temperatura ambiente de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

#### Datos espectroscópicos de **2**:

**IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1776 (mf) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN** (121.52 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 276.2 (s, μ-P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H RMN** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 5.20 (s, 20H, Cp), 1.40 (d, *J*<sub>HP</sub> = 14, 36H, <sup>t</sup>Bu) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN** (75.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 248.3 (d, *J*<sub>CP</sub> = 12, CO), 88.6 (s, Cp), 47.0 [d, *J*<sub>CP</sub> = 10, C<sup>1</sup>(<sup>t</sup>Bu)], 33.7 [d, *J*<sub>CP</sub> = 3, C<sup>2</sup>(<sup>t</sup>Bu)] ppm.

#### **3.3.3. Síntesis del compuesto [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>-C(O)CH<sub>3</sub>}(μ-P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] (**3**).**

Sobre una disolución del compuesto **I** (20 mg, 0.04 mmol) en 20 ml de tolueno se borbotea CO durante 5 minutos, y a continuación se deja agitar la mezcla durante 30 minutos con la llave cerrada. Tras evaporar el disolvente, el sólido resultante se extrae con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexano 1:4, y la dilución resultante se cromatografía en una columna de alúmina IV. Con la misma mezcla se eluye una fracción de color marrón oscuro de la que, tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **3** como un sólido marrón (12 mg, 55%).

Datos espectroscópicos de 3:

**IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1919 (mf), 1865 (mf), 1812 (mf), 1594 (d) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN** (121.50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 299.1 (sa) ppm.

**<sup>1</sup>H RMN** (300.09 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 4.74 (s, 5H, Cp), 4.73 (s, 5H, Cp), 2.08 (s, 3H, Me), 1.54, 1.32 (2d, *J*<sub>HP</sub> = 14, 2 x 9H, <sup>t</sup>Bu) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN** (75.47 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 274.3 [d, *J*<sub>CP</sub> = 4, C(O)Me], 241.4 (d, *J*<sub>CP</sub> = 25, CO), 240.8 (d, *J*<sub>CP</sub> = 2, CO), 240.4 (d, *J*<sub>CP</sub> = 26, CO), 91.3, 89.6 (2 x s, Cp), 48.2 [d, *J*<sub>CP</sub> = 14, C<sup>1</sup>(<sup>t</sup>Bu)], 45.2 [d, *J*<sub>CP</sub> = 5, C<sup>1</sup>(<sup>t</sup>Bu)], 33.6 [d, *J*<sub>CP</sub> = 5, C<sup>2</sup>(<sup>t</sup>Bu)], 33.0 [d, *J*<sub>CP</sub> = 3, C<sup>2</sup>(<sup>t</sup>Bu)], 31.8 (s, Me) ppm.

#### **4. CONCLUSIONES**

En la presente investigación se ha realizado un estudio de la reactividad de los complejos metilo  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{CO})_x]$  [ $x = 2$  (**I**), 1 (**II**)], que presentan enlaces múltiples metal-metal e interacciones agósticas de los grupos alquilo, frente a diferentes aductos amina- y fosfina-borano, así como frente a dadores tales como difosfinas y monóxido de carbono. El análisis de los resultados obtenidos nos permite obtener las siguientes conclusiones:

- 1) El aducto  $\text{dmpm}\cdot\text{BH}_3$  (**1**) se puede preparar en buen rendimiento usando una metodología sintética prácticamente idéntica a la desarrollada para llevar a cabo la síntesis del aducto  $\text{dppm}\cdot\text{BH}_3$ . Su síntesis abre la puerta al estudio de la química de coordinación de este nuevo ligando.
- 2) La preparación del complejo **I** mediante la ruta sintética descrita previamente en la literatura conduce a la formación como subproducto de un nuevo complejo organometálico, que ha podido ser caracterizado como el cluster pentanuclear de molibdeno y mercurio  $[\text{HgMo}_4\text{Cp}_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\text{CO})_4]$  (**2**). Dicho compuesto puede prepararse en rendimientos prácticamente cuantitativos mediante la reacción del anión insaturado  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$  con medio equivalente de  $\text{HgI}_2$ , una reacción que ya había sido empleada para la síntesis del complejo análogo con puente  $\text{PCy}_2$ . La mayor solubilidad del derivado con puente  $\text{P}^t\text{Bu}_2$ , así como la facilidad para aislarlo de forma pura, permite obtener cristales adecuados para llevar a cabo un estudio por difracción de rayos-X, que corrobora la propuesta estructural realizada para estas especies por primera vez.



3) Los compuestos **I** y **II** presentan una nula reactividad frente a diferentes aductos amina- y fosfina-borano. En el caso del complejo **II**, este hecho contrasta con su reacción a temperatura ambiente con el aducto THF·BH<sub>3</sub>, poniendo de manifiesto que la presencia de un enlace más fuerte en el aducto (B-N ó B-P frente a B-O) imposibilita su reacción con **II**.

4) El complejo **I** reacciona con dadores simples tales como difosfinas o monóxido de carbono, aunque dichas reacciones solo han permitido aislar nuevos productos organometálicos en el caso de la carbonilación, que conduce a la formación selectiva del complejo acilo [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-C(O)CH<sub>3</sub>}(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] (**3**). Dicha reacción es análoga, aunque más selectiva, que la observada en la carbonilación del complejo análogo con puente PCy<sub>2</sub>.

## **5. BIBLIOGRAFÍA**

1. 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.
2. Liu, X–Y; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 4500.
3. García, M. E.; Riera, V.; Rueda, M. T.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4060.
4. a) Alvarez, M. A.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **1999**, *18*, 634. b) Alvarez, M. A.; Bois, C.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 102.
5. García, M. E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Dalton Trans.* **2009**, 8171.
6. Alvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2003**, *22*, 456.
7. Alvarez, M.A.; Casado-Ruano, M.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 9504.
8. Alvarez, M. A.; García-Vivó, D.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Organometallics*, **2008**, *27*, 1973.
9. Bertrand, J. A.; Cotton, F. A.; Dollase, W.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1349.
10. Robinson, W. I.; Fergusson, J. E.; Penfold, B. R.; *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 116.
11. Porterfield, W. W. “*Inorganic Chemistry. A Unified Approach*”, 2<sup>nd</sup> Ed., Academic Press, Inc., New York, **1993**, 678.
12. Winter, M. J. *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 101.
13. a) Lukehart, C. M. “*Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*”, Brooks/Cole Publishing Company, **1985**, 10. b) Crabtree, R. H. “*The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*”, John Wiley & Sons, New York, 2<sup>a</sup> Ed., **1994**.
14. Meyer, T. J.; Caspar, J. V. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 187.
15. a) Kingler, R. J.; Butler, W.; Curtis, M.D. *J. Am. Chem.Soc.* **1975**, *97*, 3535. b) Curtis, M.D.; Kingler, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, 23.
16. a) García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304. b) García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Hamidov, H; Jeffery, J. C.; Riis-Johannessen, T. *J. Am. Chem.Soc.* **2003**, *125*, 13044. c) Amor, I; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Hamidov, H; Jeffery, J. C. *Organometallics*, **2006**, *25*, 4857.

17. Green, M. L. H.; Hubert, J. D.; Mountford, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1990**, 3793.
18. a) Kadish, K.M.; Lacombe, D.A.; Anderson, J. E. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2246. b) Moulton, R.; Weidman, T. W.; Vollhardt, C. P. K.; Bard, A. J. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1846.
19. García, M. E.; Melón, S.; Ramos, A.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Belletti, D.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, 22, 1983.
20. Alvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics*, **2003**, 22, 456.
21. Curtis, M. D. *Polyhedron* **1987**, 6, 759.
22. Adams H.; Bailey, N. A.; Bannister, C.; Faers, M. A.; Fedorko, P.; Osborn, V. A.; Winter, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 341.
23. Alvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2010**, 695, 36.
24. Curtis, M. D.; Fotinos, N. A.; Han, K. R.; Butler, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2686.
25. Brunner, H.; Meier, W.; Watcher, J.; Guggolz, E.; Zahn, T.; Ziegler, M. L. *Organometallics* **1982**, 1, 1107.
26. Alvarez, M. A.; García-Vivó, D.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F. *Dalton Trans.* **2004**, 43, 16044.
27. Hoffmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.
28. a) Barr, R. D.; Green, M.; Marsden.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 507. b) ) Barr, R. D.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B.; Orpen, A. G.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2757.
29. Cirjak, L. M.; Huang, J-S; Xhu, Z-H; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6623.
30. La Placa, S. J.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 778.
31. Bailey, N. A.; Jenkins, J. M.; Mason, R.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 232.
32. Brookhart, M; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* 1983, 250, 395.
33. Kubas, G. J. “*Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes*”, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**.
34. M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 6908.

35. Casey, C.P.; Fagan, P. J.; Miles, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1134.
36. Park, J. W.; Mackenzie, P. B.; Schaefer, W. P.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6402.
37. Alvarez, M.A.; Casado-Ruano, M.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1.
38. Alvarez, M.A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7780.
39. Alvarez, M.A.; Casado-Ruano, M.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Organometallics*, **2009**, *28*, 6293.
40. Staubitz, A.; Robertson, A. P. M.; Sloan, M. E.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023.
41. Ingleson M.; Patmore, N. J.; Ruggiero, G. D.; Frost, C. G.; Mahon, M. F.; Willis, M. C.; Weller, A. S. *Organometallics*, **2001**, *20*, 4436.
42. Huergo, E. *Tesis Doctoral*, Universidad de Oviedo, 2018.
43. Martin, D. R.; Merkel, C. M.; Ruíz, J. P. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *115*, L29.
44. Mickiewicz, M. M.; Raston, C. L.; White, A. H.; Wild, S. B. *Aust. J. Chem.* **1977**, *30* 1685.
45. Amarego, W.L.F.; Chai, C.L.L. *“Purification of Laboratory Chemicals”*. 5<sup>a</sup> Ed., Elsevier, Oxford **2003**.
46. Alvarez, M. A.; Casado-Ruano, M.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11336.