

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

Programa de Doctorado: "Síntesis y Reactividad Química"

**SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS
CARBONÍLICOS CON ENLACES
MÚLTIPLES Mo–W, Mo–Mn Y Mo–Re**

TESIS DOCTORAL

Estefanía Huergo Iglesias

2018

Memoria presentada en la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo por Dña. Estefanía Huergo Iglesias para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Oviedo.

Oviedo, Junio de 2018



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Síntesis y Reactividad de Complejos Carbonílicos con Enlaces Múltiples Mo–W, Mo–Mn y Mo–Re	Inglés: Synthesis and Reactivity of Carbonyl Complexes with Mo–W, Mo–Mn and Mo–Re Multiple Bonds
2.- Autor	
Nombre: ESTEFANÍA HUERGO IGLESIAS	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: SÍNTESIS Y REACTIVIDAD QUÍMICA	
Órgano responsable: QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA	

RESUMEN (en español)

El trabajo de investigación que se recoge en la presente Memoria comprende un amplio estudio de la síntesis y reactividad de complejos heterometálicos estabilizados por ligandos puente dialquilfosfuro. Los precedentes más inmediatos son los aniones homonucleares $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]^-$ y los hidruros insaturados $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), preparados previamente por nuestro grupo de investigación, los cuales al cambiar de molibdeno a wolframio presentan diferencias de reactividad, estructura y estabilidad de los productos de sus reacciones, lo que indica que la naturaleza del centro metálico tiene una gran influencia en estas especies. A partir de estos resultados, se propuso preparar nuevos complejos heterometálicos con un enlace múltiple entre dos átomos metálicos diferentes, concretamente de los grupos 6 y 7. La síntesis de nuevos complejos heterometálicos es un tema de interés actual, debido al gran potencial de estas especies en cuanto a su reactividad química y actividad catalítica, lo que podría ser debido a la intrínseca polaridad de los enlaces heterometálicos y/o a los diferentes entornos de coordinación de los metales.

En primer lugar, se ha preparado el anión insaturado $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ (**4**) a partir del fosfuro-hidruro $[\text{MoWCp}_2(\text{H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$, mediante un proceso de varias etapas análogo al empleado para generar el anión homonuclear de W. El estudio de su reactividad pone de manifiesto la presencia de dos centros nucleofílicos: los átomos metálicos, lo que permite obtener derivados alquilo agósticos $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-}1\eta^2\text{:}2\kappa^1\text{-CH}_2\text{R})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, y el átomo de oxígeno de los carbonilos, lo que permite formar el complejo metoxicarbino $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$. Al protonar el anión **4** con $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$, se obtiene el hidruro insaturado $[\text{MoWCp}_2(\text{H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**5**) que en disolución está presente como una mezcla de dos isómeros que se diferencian en la coordinación del ligando hidruro, en posición puente o terminal al átomo de W. Los experimentos de reactividad del hidruro **5** ponen de manifiesto su elevada reactividad frente a distintos tipos de sustratos, siendo capaz de adicionar moléculas dadoras en condiciones suaves de reacción. En algunos casos, además de la adición, la molécula entrante se inserta en el enlace M–H, como ocurre con los isocianuros, los cuales generan ligandos formimidoilo que pueden actuar como dadores de tres o cinco electrones. Incluso, pueden incorporarse varias moléculas de isocianuro, induciéndose el acoplamiento C–N entre dos de estas moléculas.

Por otra parte, se estudió la síntesis y reactividad de complejos heterometálicos que combinan un metal del grupo 6 y otro del 7; en concreto MoMn y MoRe. La reducción de los correspondientes complejos yoduro $[\text{MMoCp}(\mu\text{-I})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_5]$ o del complejo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5(\text{NCMe})]$ (**25**) ha permitido preparar los aniones insaturados $[\text{MMoCp}(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_5]^-$ [$\text{M} = \text{Mn}, \text{R} = \text{Ph}$ (**26a**), $\text{M} = \text{Re}, \text{R} = \text{Cy}$ (**26b**)], que son los primeros aniones heterometálicos con enlace doble Mo–M descritos en la literatura. Estos aniones presentan un comportamiento tanto nucleofílico como electrofílico. Su protonación con $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ no conduce a la formación de los correspondientes hidruros insaturados, sino a los aminocomplejos $[\text{MMoCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_5(\text{NH}_3)]$, que resultaron ser equivalentes sintéticos de los anteriores, al reaccionar rápidamente con diferentes moléculas dadoras en condiciones suaves con el desplazamiento de NH_3 , proceso también observado para el complejo **25**. El comportamiento



electrofílico del anión **26b** se ha analizado a través de sus reacciones frente a moléculas dadoras sencillas L (CO, fosfinas secundarias, tioles, alquinos), que generan inicialmente aniones saturados $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5\text{L}]^-$ con el ligando L unido al renio. La activación del enlace E–H en el ligando L únicamente ocurre en los derivados neutros que se forman tras la protonación de los aniones anteriores. Los productos obtenidos dependen de dicho ligando; así, cuando L = HSPH la deshidrogenación ocurre a temperatura ambiente para dar el derivado tiolato $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SPh})(1\kappa\text{-CO})_2(2\kappa\text{-CO})_3]$, con tres ligandos CO en el renio, mientras que cuando L = HPPH₂ es necesaria la activación fotoquímica para inducir la deshidrogenación, lo que genera el complejo bisfosfuro $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPH}_2)(1\kappa\text{-CO})(2\kappa\text{-CO})_4]$ con una estructura distinta (cuatro carbonilos sobre el renio). Los estudios teóricos realizados para complejos de tipo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_5]$ revelan que el primer tipo de estructura se estabiliza al reducir el volumen y aumentar la electronegatividad de X. En el caso de X = SPh ambas estructuras son de energía similar y es posible transformar una en la otra térmica o fotoquímicamente.

También se estudiaron las reacciones del complejo **25** con moléculas dadoras similares a las anteriores. Los resultados dependen de la naturaleza del reactivo empleado y generalmente involucran al ligando hidruro a través de procesos como la inserción en los enlaces M–H (alquinos), la eliminación de H₂ (fosfinas secundarias y aductos fosfina-borano) o reacciones más complejas. En ausencia de reactivo, el complejo **25** muestra un proceso de descomposición térmica y fotoquímica, posiblemente a través de intermedios radicalarios, que finalmente conduce a la formación del clúster insaturado $[\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{CO})_8]$.

RESUMEN (en Inglés)

The current research involves a wide study on the synthesis and reactivity of heterometallic complexes stabilized by bridging dialkylphosphanyl ligands (PR₂). Our research group recently prepared the 30-electron anions $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]^-$ and the unsaturated hydrides $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (M = Mo, W). When replacing molybdenum with tungsten, these complexes display differences in the reactivity and stability of the products of their reactions, so the nature of the metallic center has a great influence on these species. As an extension of this work, we aimed at the preparation of related heterometallic complexes bearing multiple bonds between two different transition metals, specifically of groups 6 and 7. The synthesis of new heterometallic complexes is a topic of current interest due to the great potential of these systems in terms of chemical reactivity and catalytic activity, which could derive from the intrinsic polarity of the heterometallic bonds and/or differences in the coordination environments of the two different metals.

First we prepared the anion $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ (**4**) starting from the hydride $[\text{MoWCp}_2(\text{H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$, through a multi-stage process similar to that developed for the related ditungsten anion. The study of the reactivity of **4** revealed the presence of two nucleophilic sites: the metal center, which allows the preparation of agostic alkyl derivatives $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-}1\eta^2\text{:}2\kappa^1\text{-CH}_2\text{R})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, and the oxygen of the carbonyl, this allowing the preparation of the metoxycarbyne derivative $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$. The protonation of anion **4** leads to the formation of the hydride $[\text{MoWCp}_2(\text{H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**5**), which exists in solution as a mixture of two isomers in equilibrium. These isomers differ mainly in the coordination of the hydride ligand, either in a bridging or a terminal position. The hydride **5** displays a high reactivity against different types of substrates, it being able to add different donor molecules under mild conditions. In some cases, the incoming molecule inserts into the M–H bond, as is the case of isocyanides, to yield formimidoyl ligands which can act as three- or five-electron donors. Besides, several isocyanide molecules can be incorporated in some cases, inducing C–C coupling between two of these molecules.

On the other hand, we studied the synthesis and reactivity of heterometallic complexes having a group 6 metal and a group 7 metal, specifically MoMn and MoRe. Reduction of iodide complexes $[\text{MMoCp}(\mu\text{-I})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_5]$ or the acetonitrile complex $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5(\text{NCMe})]$ (**25**) led to the formation of the unsaturated anions $[\text{MMoCp}(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_5]^-$ [M = Mn, R = Ph (**26a**), M = Re, R = Cy (**26b**)], these being the first heterometallic anions with Mo–M double bonds being described in literature. These anions display electrophilic and nucleophilic behavior. Their protonation with $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ did not lead to the corresponding unsaturated hydride-bridged complexes, but instead to the ammonia complexes $[\text{MMoCp}(\mu\text{-$



$H)(\mu-PR_2)(CO)_5(NH_3)]$, which are synthetic equivalent of the desired unsaturated species, due to their rapid reaction with donor molecules under mild conditions with displacement of NH_3 . This process has been observed also for complex **25**. We analyzed the electrophilic behavior of anion **26b** by examining its reactions with simple donor molecules L (CO, secondary phosphines, thiols, alkynes), which yield initially saturated anions $[MoReCp(\mu-PCy_2)(CO)_5L]^-$ having the ligand L bound to Re. E–H bond activation in the added ligand L only takes place in the neutral derivatives formed upon protonation of these anions. The products obtained depend on the ligand L, so when L = HSPH dehydrogenation occurs at room temperature to give the thiolate derivative $[MoReCp(\mu-PCy_2)(\mu-SPh)(1\kappa-CO)_2(2\kappa-CO)_3]$, with three carbonyl ligands at Re. In contrast, when L = HPPH₂ dehydrogenation has to be induced photochemically to give a bis(phosphanide) complex $[MoReCp(\mu-PCy_2)(\mu-PPh_2)(1\kappa-CO)(2\kappa-CO)_4]$ which has a different structure, with four carbonyls at Re. DFT calculations of complexes $[MoReCp(\mu-PCy_2)(\mu-X)(CO)_5]$ indicate that the first structure is stabilize by reducing the volume and increasing the electronegativity of X. In the case of X = SPh, both structures have similar energy, and they can be converted one into other thermally or photochemically.

We also studied the reactions of complex **25** with donor molecules similar to those mentioned above. The outcome of these reactions depends on the nature of the added reagent and usually involves the hydride ligand through processes such as insertion into the M–H bond (alkyne), H_2 elimination (secondary phosphines and phosphine-borane adducts) or more complex reactions. In the absence of added ligands, complex **25** undergoes a thermal and photochemical decomposition process that leads to the formation of the unsaturated cluster $[Mo_2Re_2Cp_2(\mu-PCy_2)_2(CO)_8]$.

ÍNDICE

ÍNDICE

Lista de abreviaturas empleadas	XI
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO	3
1.2. LA QUÍMICA DE LOS ENLACES MÚLTIPLES HOMOMETÁLICOS	8
1.2.1. Complejos carbonilo homodinucleares con enlaces múltiples metal-metal	9
1.2.1.1. Aniones carbonílicos insaturados dinucleares de metales de transición	11
1.2.1.1.1. Reacciones con electrófilos hidrocarbonados	14
1.2.1.1.2. Reacciones frente a electrófilos metálicos	15
1.2.1.2. Compuestos homonucleares con ligandos hidruro puente sobre enlaces múltiples metal-metal	16
1.3. LA QUÍMICA DE LOS ENLACES MÚLTIPLES HETEROMETÁLICOS	21
1.3.1. Complejos heterodinucleares sin ligandos fuertemente π -aceptores	22
1.3.2. Complejos heterodinucleares con ligandos fuertemente π -aceptores	28
2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	37
2.1. COMPLEJOS DINUCLEARES CON ENLACES TRIPLES Mo–W	39
2.1.1. Síntesis de precursores heterometálicos	39
2.1.1.1. Obtención del complejo [MoWCp ₂ (μ -H)(μ -PCy ₂)(CO) ₄]	39
2.1.1.2. Obtención del complejo [MoWCp ₂ (μ -PCy ₂)(CO) ₄][BF ₄]	42
2.1.1.3. Preparación del complejo [MoWCp ₂ (μ -I)(μ -PCy ₂)(CO) ₂]	44
2.1.2. Síntesis del anión heterometálico [MoWCp ₂ (μ -PCy ₂)(μ -CO) ₂] ⁻ y del hidruro [MoWCp ₂ H(μ -PCy ₂)(CO) ₂]	46
2.1.2.1. Preparación del compuesto Na[MoWCp ₂ (μ -PCy ₂)(μ -CO) ₂]	46

2.1.2.2. Preparación del hidruro insaturado [MoWCp ₂ H(μ-PCy ₂)(CO) ₂]	48
2.1.3. Reactividad del anión [MoWCp ₂ (μ-PCy ₂)(μ-CO) ₂] ⁻ frente a electrófilos hidrocarbonados	55
2.1.3.1. Caracterización estructural de los compuestos 6.1 y 6.2	56
2.1.3.2. Caracterización estructural del compuesto 7	61
2.1.3.3. Reacción de descarbonilación fotoquímica de los compuestos 6	62
2.1.3.3.1. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 8</i>	63
2.1.3.3.2. <i>Caracterización estructural del compuesto 9</i>	65
2.1.4. Reactividad del hidruro [MoWCp ₂ H(μ-PCy ₂)(CO) ₂]	66
2.1.4.1. Reacción de carbonilación	66
2.1.4.2. Reacciones con isocianuros	66
2.1.4.2.1. <i>Reacciones estequiométricas</i>	67
2.1.4.2.1.1. <i>Caracterización estructural de los compuestos 10.3 y 10.4</i>	69
2.1.4.2.1.2. <i>Caracterización estructural del compuesto 11</i>	72
2.1.4.2.1.3. <i>Caracterización estructural del compuesto 12</i>	74
2.1.4.2.2. <i>Reacciones con exceso de isocianuro</i>	75
2.1.4.2.2.1. <i>Caracterización estructural del compuesto 13</i>	75
2.1.4.2.2.2. <i>Caracterización estructural de los compuestos 14 y 15</i>	77
2.1.4.3. Reacciones con diazoalcanos	79
2.1.4.3.1. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 16</i>	81
2.1.4.3.2. <i>Caracterización estructural de los compuestos 17A,B</i>	83
2.1.4.4. Reacción con (<i>p</i> -tolil)aldehído	84
2.1.4.5. Reacciones con (<i>p</i> -tolil)acetileno	87
2.1.4.5.1. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 19 y 20</i>	88
2.1.4.5.2. <i>Mecanismos de reacción propuestos para las reacciones del hidruro 5 con (<i>p</i>-tolil)acetileno</i>	93
2.1.4.6. Reacciones con complejos metálicos	94

2.1.4.6.1. Reacciones con precursores de fragmentos de 16 electrones	95
2.1.4.6.1.1. Caracterización estructural del compuesto 21	95
2.1.4.6.2. Reacciones con precursores de fragmentos de 17 electrones	98
2.1.4.6.2.1. Caracterización estructural del compuesto 22	100
2.1.4.6.2.2. Caracterización estructural del compuesto 23	101
2.2. COMPLEJOS HETEROMETÁLICOS CON ENLACES Mo–M (M = Mn, Re)	103
2.2.1. Síntesis de precursores heterometálicos	103
2.2.1.1. Síntesis de complejos hidruro [MM'Cp(μ -H)(μ -PR ₂)(CO) ₆]	103
2.2.1.2. Síntesis de complejos [MMoCp(μ -I)(μ -PR ₂)(CO) ₅]	106
2.2.1.2.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo II y III	108
2.2.1.2.2. Caracterización estructural de los compuestos de tipo IV	109
2.2.1.3. Síntesis del compuesto [MoReCp(μ -H)(μ -PCy ₂)(CO) ₅ (2 κ -NCMe)]	110
2.2.2. Síntesis y reactividad de los aniones insaturados heterometálicos [MMoCp(μ -PR ₂)(CO) ₅] ⁻	113
2.2.2.1. Caracterización estructural de los aniones insaturados 26a,b	114
2.2.2.2. Reacciones de protonación	123
2.2.2.3. Reactividad de los aniones frente a electrófilos metálicos	127
2.2.2.3.1. Reacciones con [AuCl{P(<i>p</i> -tol) ₃ }]	127
2.2.2.3.1.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 28	128
2.2.2.3.1.2. Caracterización estructural del compuesto 29	131
2.2.2.3.2. Reacciones con SnPh ₃ Cl	132
2.2.2.3.2.1. Caracterización estructural del compuesto 30	133
2.2.2.3.2.2. Caracterización estructural del compuesto 31	136
2.2.2.4. Reacción del anión 26b con diazald	136
2.2.2.4.1. Reacción del compuesto 32 con [NO][BF ₄]	139

2.2.2.5. Reactividad del anión 26b frente a moléculas con enlaces E–H	141
2.2.2.5.1. <i>Reacción con difenilfosfina</i>	142
2.2.2.5.1.1. <i>Protonación del anión 34 con [NH₄][PF₆]</i>	143
2.2.2.5.2. <i>Reacción con tiofenol</i>	145
2.2.2.5.2.1. <i>Caracterización estructural del compuesto 36</i>	146
2.2.2.5.2.2. <i>Caracterización estructural del compuesto 37</i>	147
2.2.2.5.2.3. <i>Isomerización del compuesto 37 y estudios DFT de los compuestos de tipo [MoReCp(μ-PCy₂)(μ-X)(CO)₅] (X = SPh, PPh₂, Cl, I)</i>	150
2.2.2.5.3. <i>Reacciones con alquinos</i>	156
2.2.2.5.3.1. <i>Caracterización estructural del complejo aniónico 39</i>	158
2.2.2.5.3.2. <i>Caracterización estructural del compuesto 40</i>	160
2.2.2.5.3.3. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 41</i>	164
2.2.2.5.3.4. <i>Mecanismo propuesto para la formación de los compuestos de tipo 41</i>	168
2.2.3. Reactividad de los aminocomplejos [MMoCp(μ-H)(μ-PR ₂)(CO) ₅ (NH ₃)]	171
2.2.3.1. Reacciones de carbonilación	171
2.2.3.2. Reacción del compuesto 27a con isocianuros	171
2.2.3.3. Reacción del compuesto 27a con P(OMe) ₃	174
2.2.4. Reactividad del complejo [MoReCp(μ-H)(μ-PCy ₂)(CO) ₅ (2κ-NCMe)]	176
2.2.4.1. Estabilidad térmica y fotoquímica del compuesto 25	176
2.2.4.2. Reacción de carbonilación	179
2.2.4.3. Reacción con isocianuros	179
2.2.4.4. Reacciones frente a moléculas con enlaces E–H	180
2.2.4.4.1. <i>Reacciones con fosfinas secundarias</i>	180
2.2.4.4.1.1. <i>Deshidrogenación de los compuestos de tipo 35</i>	181
2.2.4.4.1.1.1. <i>Caracterización estructural del compuesto 45</i>	182

2.2.4.4.1.1.2. <i>Caracterización estructural del compuesto 46</i>	184
2.2.4.4.1.2. <i>Reacción del complejo hexacarbonílico Ib con HPPh₂</i>	188
2.2.4.4.2. <i>Reacción con el aducto dppm·BH₃</i>	192
2.2.4.4.2.1. <i>Caracterización estructural del compuesto 48</i>	194
2.2.4.4.2.2. <i>Caracterización estructural del compuesto 49</i>	194
2.2.4.4.2.3. <i>Caracterización estructural del compuesto 50</i>	201
2.2.4.4.3. <i>Reacción con tiofenol</i>	205
2.2.4.4.4. <i>Reacción con (p-tolil)aldehído</i>	208
2.2.4.4.5. <i>Reacciones con alquinos</i>	212
2.2.4.4.5.1. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 53 y 54</i>	215
2.2.4.4.5.2. <i>Caracterización estructural de los compuestos 55 y 56</i>	217
3. PARTE EXPERIMENTAL	221
3.1. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS	223
3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo	223
3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	223
3.1.3. Análisis elemental	224
3.1.4. Difracción de rayos X	224
3.1.5. Cálculos teóricos	224
3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.	226
3.3. FORMULACIÓN DE LOS COMPUESTOS	228
3.4. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTRÓSCOPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS	230
3.4.1. Síntesis de [MoWCp ₂ (μ-H)(μ-PCy ₂)(CO) ₄] (1)	230
3.4.2. Síntesis de [MoWCp ₂ (μ-PCy ₂)(CO) ₄][BF ₄] (2)	231
3.4.3. Síntesis de [MoWCp ₂ (μ-I)(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (3)	231

3.4.4. Preparación de suspensiones de Na[MoWCp ₂ (μ-PCy ₂)(μ-CO) ₂] (4)	232
3.4.5. Síntesis de [MoWCp ₂ H(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (5)	232
3.4.6. Reacción del compuesto 4 con CH ₃ I	234
3.4.7. Síntesis de [MoWCp ₂ (μ-1η ² :2κ ¹ -CH ₂ Ph)(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (6.2)	235
3.4.8. Síntesis de [MoWCp ₂ (μ-COMe)(μ-PCy ₂)(μ-CO)] (7)	236
3.4.9. Síntesis de [MoWCp ₂ (μ-CH)(μ-PCy ₂)(μ-CO)] (8.1)	237
3.4.10. Reacción de descarbonilación de 6.2	238
3.4.11. Síntesis de [MoWCp ₂ (μ-η ² :η ² -CHN ^t Bu)(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (10.3)	240
3.4.12. Síntesis de [MoWCp ₂ {μ-η ² :η ² -CHN(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe)}(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (10.4)	241
3.4.13. Reacción de 5 con CNXyl	242
3.4.14. Síntesis de [MoWCp ₂ (μ-H)(μ-PCy ₂)(1κ-CN ^t Bu)(2κ-CN ^t Bu)(CO) ₂] (13)	244
3.4.15. Reacción de 5 con exceso de CN(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe)	245
3.4.16. Síntesis [MoWCp ₂ (2κ-H)(μ-PCy ₂)(1κ-CO) ₂ {2κ-N ₂ CH(SiMe ₃)}] (16.5)	246
3.4.17. Reacción de 5 con N ₂ CPh ₂	247
3.4.18. Síntesis de [MoWCp ₂ {μ-1η ² :2κ ¹ _C -C(O)CH ₂ (<i>p</i> -tol)}(2κ-O)(μ-PCy ₂)(CO)] (18)	250
3.4.19. Reacción de 5 con HC ₂ (<i>p</i> -tol) en tolueno a temperatura ambiente	251
3.4.20. Reacción de 5 con HC ₂ (<i>p</i> -tol) a reflujo de tolueno	252
3.4.21. Síntesis de [MoW ₂ Cp ₂ (μ ₃ -H)(μ-PCy ₂)(CO) ₇] (21)	254
3.4.22. Síntesis de [MoRuWCp ₃ (μ-PCy ₂)(CO) ₄] (22)	255
3.4.23. Síntesis de [Co ₂ MoWCp ₂ (μ ₃ -H)(μ-PCy ₂)(CO) ₆] (23)	256
3.4.24. Síntesis de [MnMoCp(μ-H)(μ-PPh ₂)(CO) ₆] (Ia)	257
3.4.25. Síntesis de [MoReCp(μ-H)(μ-PCy ₂)(CO) ₆] (Ib)	258
3.4.26. Síntesis de [MnMoCp(μ-I)(μ-PPh ₂)(CO) ₅] (IVa)	258
3.4.27. Síntesis de los compuestos [MoReCp(μ-I)(μ-PCy ₂)(CO) ₆] (IIb) y [MoReCpI(μ-PCy ₂)(CO) ₆] (IIIb)	259
3.4.28. Síntesis de [MoReCp(μ-I)(μ-PCy ₂)(CO) ₅] (IVb)	260
3.4.29. Irradiación del compuesto Ib en NCMe	261

3.4.30. Preparación de disoluciones de Na[MnMoCp(μ -PPh ₂)(CO) ₅] (26a)	262
3.4.31. Preparación de suspensiones de Na[MoReCp(μ -PCy ₂)(CO) ₅] (26b)	263
3.4.32. Síntesis de [MnMoCp(μ -H)(μ -PPh ₂)(CO) ₅ (NH ₃)] (27a)	264
3.4.33. Síntesis de [MoReCp(μ -H)(μ -PCy ₂)(CO) ₅ (NH ₃)] (27b)	265
3.4.34. Reacción de 26a con [AuCl{P(<i>p</i> -tol) ₃ }]	265
3.4.35. Síntesis de [AuMoReCp(μ -PCy ₂)(CO) ₅ {P(<i>p</i> -tol) ₃ }] (28b)	267
3.4.36. Síntesis de [MoReCp(μ -PCy ₂)(2 κ -SnPh ₃)(CO) ₅ (2 κ -NCMe)] (30)	268
3.4.37. Síntesis de [MoReCp(μ -PCy ₂)(2 κ -SnPPh ₃)(CO) ₆] (31)	269
3.4.38. Síntesis de [MoReCp(μ -PCy ₂)(CO) ₅ (1 κ -NO)] (32)	270
3.4.39. Síntesis de [MoReCp(μ -PCy ₂)(CO) ₅ (1 κ -NO) ₂][BF ₄] (33)	271
3.4.40. Síntesis de Na[MoReCp(μ -H)(μ -PCy ₂)(CO) ₅ (2 κ -PPh ₂)] (34)	271
3.4.41. Reacción de 34 con [NH ₄][PF ₆]	272
3.4.42. Síntesis de [MoReCp(μ -H)(μ -PCy ₂)(2 κ -SPh)(CO) ₅] (36)	273
3.4.43. Síntesis de [MoReCp(μ -PCy ₂)(μ -SPh)(1 κ -CO) ₂ (2 κ -CO) ₃] (37)	273
3.4.44. Síntesis de [MoReCp(μ -PCy ₂)(μ -SPh)(1 κ -CO)(2 κ -CO) ₄] (38)	275
3.4.45. Síntesis de Na[MoReCp{2 η^2 -CHC(<i>p</i> -tol)}(μ -PCy ₂)(CO) ₅] (39)	275
3.4.46. Reacción de 39 con [NH ₄][PF ₆]	276
3.4.47. Síntesis de [MoReCp{ μ -1 η^2 :2 κ^2 _{C,O} -C(CO ₂ Me)CHC(O)H}(μ - PCy ₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO) ₃] (41.2)	279
3.4.48. Síntesis de [MnMoCp(μ -H)(μ -PPh ₂)(2 κ -CNXyl)(CO) ₅] (42.4a)	280
3.4.49. Síntesis de [MnMoCp(μ -H)(μ -PPh ₂){2 κ -CN(<i>p</i> - C ₆ H ₄ OMe)}(CO) ₅] (42.5)	281
3.4.50. Síntesis de [MnMoCp(μ -H)(μ -PPh ₂)(CO) ₅ {2 κ -P(OMe) ₃ }] (43)	282
3.4.51. Síntesis de [Mo ₂ Re ₂ Cp ₂ (μ -PCy ₂) ₂ (CO) ₈] (44)	283
3.4.52. Síntesis de [MoReCp(μ -H)(μ -PCy ₂)(2 κ -CNXyl)(CO) ₅] (42.4b)	284
3.4.53. Síntesis de <i>fac</i> -[MoReCp(μ -H)(μ -PCy ₂)(CO) ₅ (2 κ -PPh ₂)] (<i>fac</i> - 35)	285

3.4.54. Síntesis de [MoReCp(μ -PCy ₂)(μ -PPh ₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO) ₄] (45)	285
3.4.55. Síntesis de [MoReCp(μ -O)(μ -PCy ₂)(μ -PPh ₂)(2 κ -CO) ₃] (46)	286
3.4.56. Síntesis de [MoReCp(μ -H)(μ -PCy ₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO) ₄ (1 κ - PPh ₂)] (47)	288
3.4.57. Síntesis de [MoReCp(μ -H)(μ -PCy ₂)(CO) ₅ (2 κ _P -dppm·BH ₃)] (48)	289
3.4.58. Síntesis de [MoReCp(μ -H)(μ -PCy ₂)(CO) ₄ (2 κ ² _{P,B} -dppm·BH ₃)] (49)	289
3.4.59. Síntesis de [MoReCp(μ -PCy ₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO) ₃ (μ -1 η ² :2 κ ² _{P,B} - dppm·BH ₂)] (50)	291
3.4.60. Síntesis de [MoReCp(2 κ -H)(μ -SPh)(1 κ -CO) ₂ (2 κ -CO) ₃ (2 κ - PHCy ₂)] (51)	293
3.4.61. Síntesis de [MoReCp{ μ - κ _O : κ _O -O ₂ C(<i>p</i> -tol)}](μ -PCy ₂)(1 κ - CO) ₂ (2 κ -CO) ₃] (52)	294
3.4.62. Reacción de 25 con HC ₂ (<i>p</i> -tol)	295
3.4.63. Reacción de 25 con HC ₂ (CO ₂ Me)	297
3.4.64. Síntesis de los compuestos <i>syn</i> - 53.2 y <i>syn</i> - 54.2	298
3.4.65. Reacción de 25 con C ₂ (CO ₂ Me) ₂	300
4. CONCLUSIONES	303
5. BIBLIOGRAFÍA	309

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

Ar	Arilo
Ar'	3,5-bis(trifluorometil)fenilo; 3,5-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂
^tBu	<i>tert</i> -butilo, C(CH ₃) ₃
ca.	Aproximadamente
cf.	Compárese con
Cb	Carbaborano
col.	Colaboradores
Cp	Ciclopentadienilo, C ₅ H ₅
Cp'	Metilciclopentadienilo, C ₅ H ₄ CH ₃
Cp*	Pentametilciclopentadienilo, C ₅ (CH ₃) ₅
Cy	Ciclohexilo, C ₆ H ₁₁
d	Distancia
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, C ₉ H ₁₆ N ₂
DFT	Density Functional Theory
Diazald	N-metil-N-nitroso-paratoluensulfonamida, CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N(CH ₃)NO
Diglime	<i>bis</i> (2-metoxietil)éter, (CH ₃ OCH ₂ CH ₂) ₂ O
dppm	1,2-bis(difenilfosfino)metano, Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂
Et	Etilo, C ₂ H ₅
hmp	2-hidroxi-6-metilpiridina
HOMO	Orbital Molecular ocupado de mayor energía
IR	Infrarrojo
L	Ligando dador de 2 electrones
L₂	Ligando bidentado dador de 4 electrones
LUMO	Orbital Molecular desocupado de menor energía
M	Metal
Me	Metilo, CH ₃
nbd	Norbornadieno
por	Porfirina
Ph	Fenilo, C ₆ H ₅

<i>i</i>Pr	iso-propilo, CH(CH ₃) ₂
<i>p</i>-tol	para-tolilo, <i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃
R	Sustituyente monovalente (alquilo o arilo)
RMN	Resonancia magnética nuclear
T	Temperatura
t.a.	Temperatura ambiente
tedip	Tetraetilpirofosfito, (C ₂ H ₅ O) ₂ POP(OC ₂ H ₅) ₂
tol	Tolueno
THF	Tetrahidrofurano, C ₄ H ₈ O
TMS	Tetrametilsilano
UV	Ultravioleta
Xyl	2,6-C ₆ H ₃ Me ₂

En los espectros de infrarrojo

d	Débil
f	Fuerte
h	Hombro
m	Media
md	Muy débil
mf	Muy fuerte
<i>v</i>	Frecuencia

En los espectros de resonancia magnética nuclear

δ	Desplazamiento químico
a	Señal ancha
d	Doblete
dd	Doblete de dobletes
ddd	Doblete de dobletes de dobletes
fd	Falso doblete
ft	Falso triplete
<i>J</i>	Constante de acoplamiento

m	Multiplete
s	Singulete
t	Triplete
td	Triplete de dobles

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

La presente investigación se encuentra enmarcada dentro de la Química Organometálica de complejos carbonílicos dinucleares de elementos de transición que poseen enlaces múltiples metal-metal. La presencia de una multiplicidad en el enlace intermetálico confiere a estos sistemas una elevada reactividad en condiciones suaves. Ello a su vez permite obtener compuestos químicos no accesibles a través de rutas sintéticas convencionales (de alta energía), a menudo con estructuras inusuales y novedosas. En general, los compuestos estudiados previamente por nuestro grupo de investigación poseen ligandos fósforo-dadores puente, ya sean difosfinas $[R_2PCH_2PR_2]$, $R = Me, Ph$, pirofosfitos $[(EtO)_2POP(OEt)_2]$, fosfuros (PR_2) o fosfinidenos (PR). Estos ligandos poseen una gran importancia debido a que aportan estabilidad y robustez al sistema, evitando posibles reacciones de escisión del enlace metal-metal. Otra de las ventajas del empleo de estos ligandos es que permiten ajustar la estabilidad y densidad electrónica del centro bimetálico, lo que supone modular la estabilidad y reactividad del mismo.¹

En particular, en nuestro laboratorio se ha llevado a cabo un extenso estudio sobre la síntesis y reactividad de complejos carbonílicos insaturados de metales de los grupos 6 y 7, bien de tipo aniónico o con ligandos hidruro puente. Por ejemplo, se ha realizado un extenso estudio de reactividad de los complejos dihidruro insaturados $[Mn_2(\mu-H)_2(\mu-L_2)(CO)_6]$ $[\mu-L_2 = (EtO)_2POP(OEt)_2$ y $Ph_2PCH_2PPh_2]$.^{2,3} Una de las reacciones estudiadas fue la reducción mediante el empleo de distintos agentes reductores, que generan los aniones insaturados

¹ García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 2143.

² (a) Riera, V.; Ruiz, M.A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1505. (b) Riera, V.; Ruiz, M.A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *Organometallics* **1993**, 12, 2962.

³ (a) García-Alonso, F.J.; García-Sanz, M.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1167. (b) García-Alonso, F.J.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *Organometallics* **1992**, 11, 370.

$\text{Li}[\text{Mn}_2(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-H})(\text{CO})_6]$ y $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_6]^{4-}$ (Figura 1). Estas especies presentan una gran versatilidad química, al reaccionar frente a un elevado número de sustratos en condiciones suaves de reacción, gracias a la combinación en la misma molécula de un enlace múltiple metal-metal y de una carga negativa.

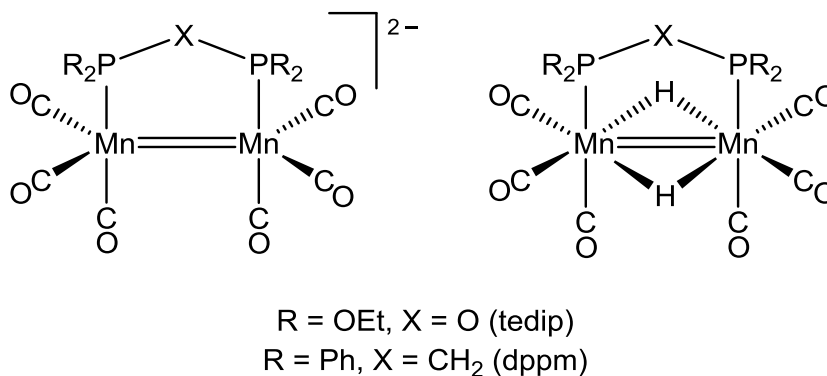


Figura 1. Complejos insaturados de manganeso

Como una extensión de estos resultados con complejos de manganeso, se abordó posteriormente el estudio de la química de aniones e hidruros insaturados de metales del grupo 6. En concreto, se han estudiado en profundidad los complejos aniónicos de 30 electrones $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $\text{R} = \text{Cy}, \text{Ph}, \text{OEt}, \text{Et}, \text{tBu}$; $\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{Cy}$) (Figura 2).¹ La mayoría de estos aniones de Mo y W resultaron ser difíciles de preparar o altamente inestables frente a la oxidación, y solo los compuestos con los ligandos puente *di-tert*butilfosfuro (Mo) y dicitclohexilfosfuro (Mo y W) resultaron ser suficientemente estables para realizar un amplio análisis de su comportamiento químico, el cual ha revelado que estos aniones son muy reactivos. Además, se ha observado que estos complejos aniónicos presentan dos posiciones nucleofílicas bien diferenciadas, una localizada en los átomos metálicos y otra en los átomos de oxígeno de los ligandos carbonilo.

⁴ (a) Liu, X.-Y.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 4500. (b) Liu, X.-Y.; Riera, V.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **1994**, *13*, 2925.

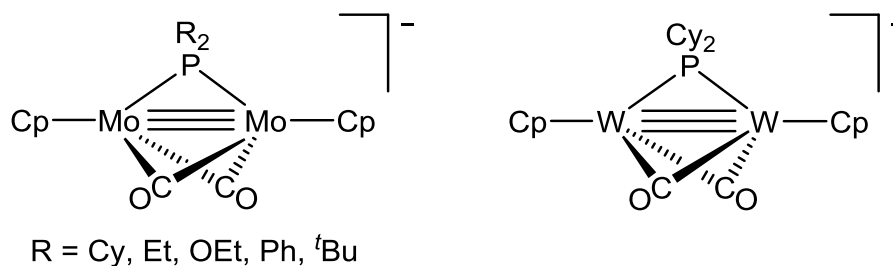


Figura 2. Complejos aniónicos insaturados de molibdeno y wolframio

La protonación de estos aniones insaturados da lugar a la formación de los correspondientes complejos hidruro de 30 electrones $[M_2Cp_2H(\mu-PR_2)(CO)_2]$, los cuales también resultaron ser intermedios sintéticos con gran versatilidad, ya que reaccionan en condiciones suaves con una gran cantidad de sustratos.¹ Cabe destacar que los aniones y los hidruros insaturados con el grupo PCy_2 presentan diferencias al cambiar de molibdeno a wolframio, tanto en su reactividad, como en la estructura y estabilidad de los productos de sus reacciones, lo que indica que la naturaleza del centro metálico tiene una gran influencia en la estructura y reactividad de estas especies. De hecho, estos hidruros presentan diferencias en su estructura: mientras que en el compuesto de molibdeno el ligando hidruro está en posición puente entre los dos metales, el complejo de wolframio existe en disolución como una mezcla de dos isómeros, uno análogo al complejo de Mo y otro con una disposición terminal del hidruro y ligandos carbonilo semipuentes.⁵

Teniendo en cuenta todos estos antecedentes, resultaba interesante intensificar los esfuerzos en estas líneas de trabajo introduciendo un elemento adicional que permitiera incrementar aún más la reactividad de estas especies insaturadas. En particular, la idea básica de la presente investigación es analizar el cambio de reactividad, así como las posibles aplicaciones derivadas de ello, que se induce en una molécula con un enlace múltiple entre dos átomos metálicos diferentes, concretamente de los grupos 6 y 7. Cabe destacar, a modo de ejemplo reciente relativo a compuestos organometálicos con enlaces múltiples

⁵ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2010**, 29, 512.

heterometálicos, el complejo $[\text{RuOsCp}^*_2(\mu\text{-H})_4]$ ($\text{Ru}\equiv\text{Os}$) que reacciona con $\text{P}(\text{OMe})_3$ a una velocidad muy superior a la de sus análogos homonucleares ($k_{\text{RuOs}} = 65k_{\text{RuRu}} = 1900k_{\text{OsOs}}$).⁶

En particular, para la presente investigación se plantearon los siguientes objetivos generales:

1. Síntesis del complejo aniónico heterometálico con enlace triple metal-metal ($\text{Mo}\equiv\text{W}$) $\text{Na}[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]$, análogo a los complejos homometálicos de molibdeno y wolframio preparados anteriormente por nuestro grupo de investigación, y estudio de su reactividad general frente a distintos electrófilos.
2. Preparación del correspondiente derivado hidruro de 30 electrones $[\text{MoWCp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ y estudio de su reactividad frente a distintos tipo de reactivos, tanto nucleofílicos como electrofílicos.
3. Preparación de nuevos complejos insaturados con enlaces heterometálicos MoM ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$), tanto neutros como aniónicos, estabilizados por puentes dialquilfosfuro, y estudio de su reactividad general.

Una vez establecidos los objetivos de la presente investigación y el contexto en el que se plantea, parece razonable, en primer lugar, realizar una introducción sobre el conocimiento actual de los complejos organometálicos binucleares que exhiben enlaces múltiples metal-metal (Capítulo 1), con consideraciones generales acerca de su síntesis y reactividad, y con especial interés en los complejos heterometálicos y, dentro de estos, aquellos que incorporan ligandos carbonilo, por su mayor proximidad a las especies que contempla la presente investigación. En el segundo capítulo se recoge la discusión de los resultados obtenidos en la investigación realizada, donde se analizarán con detalle tanto las transformaciones químicas observadas como la estructura de los nuevos compuestos sintetizados. En el tercer capítulo (Parte Experimental) se describen con detalle los métodos preparativos seguidos para la obtención de los

⁶ Kameo, H.; Nakahima, Y.; Suzuki, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 10159.

compuestos anteriormente discutidos, así como los datos espectroscópicos y analíticos que permiten establecer su pureza y en los que se ha basado su identificación estructural. En el cuarto capítulo se recogen las principales conclusiones derivadas de la investigación desarrollada y, finalmente, en el último capítulo se enumeran las referencias bibliográficas utilizadas durante la elaboración de la presente Memoria.

1.2. LA QUÍMICA DE LOS ENLACES MÚLTIPLES HOMOMETÁLICOS

Desde comienzos del siglo XX hasta los años sesenta, la química de los complejos de metales estaba basada en el esquema planteado por Werner, que consistía en un único metal rodeado de una serie de ligandos. Aunque durante este período de tiempo se produjo un gran desarrollo de la teoría inicial, como el descubrimiento de los complejos carbonílicos o la importancia de los ligandos coordinados al metal, fue el estudio de los compuestos binucleares de los metales de transición el que permitió el inicio de una química de coordinación “multicéntrica” totalmente distinta a la planteada hasta el momento. Uno de los hitos más importantes fue el descubrimiento de órdenes de enlace superiores a tres (límite convencional para los compuestos del bloque p), al formularse en 1964 por Cotton y colaboradores el primer enlace cuádruple en el complejo $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.⁷

Desde ese momento, se comienza a estudiar con detalle la química de compuestos con enlaces múltiples metal-metal. Dentro de este grupo se incluyen las especies organometálicas, que presentan diferencias estructurales significativas respecto a los compuestos de coordinación de tipo L_4MML_4 , ya que suelen poseer ligandos puente, como carbonilos o hidruros, que estabilizan la estructura, con lo que es más complicado cuantificar el grado exacto de la interacción metal-metal.⁸ Alternativamente, la estabilización del centro binuclear se puede conseguir mediante ligandos muy voluminosos, siendo el ejemplo más notable el complejo $[\text{Cr}_2\text{Ar}'_2]$ [$\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2$; $^i\text{Pr} = \text{isopropilo}$], primer compuesto químico estable con enlace quintuple metal-metal.⁹ Este nuevo complejo abrió nuevas posibilidades en la química de los compuestos organometálicos con enlaces múltiples metal-metal.

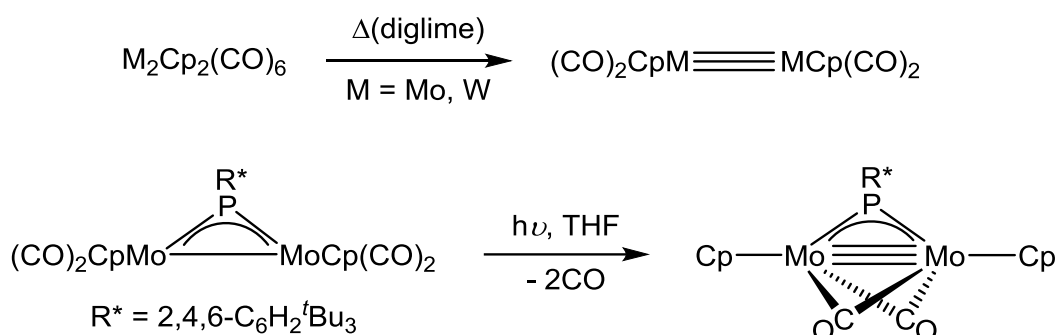
⁷ Cotton, F.A.; Curtis, N.F.; Harris, C.B.; Jonson, B.F.G.; Lippard, S.J.; Mague, J.T.; Robinson, W.R.; Wood, J.S. *Science* **1964**, *145*, 1305.

⁸ Cotton, F.A.; Murillo, C.A.; Walton, R.A. “*Multiple Bonds between Metal Atoms*”, 3rd Ed., Springer Science and Business Media, Inc., New York, **2005**.

⁹ Nguyen, T.; Sutton, A.D.; Brynda, M.; Fettingler, J.C.; Long, G.J.; Power, P.P. *Science* **2005**, *310*, 844.

1.2.1. COMPLEJOS CARBONILO HOMODINUCLEARES CON ENLACES MÚLTIPLES METAL-METAL

Existen numerosos métodos preparativos para obtener especies carbonílicas con enlaces múltiples metal-metal. Uno de los más utilizados es la eliminación de ligandos de la esfera de coordinación de los metales, de manera que se genera una insaturación electrónica y coordinativa que se compensa aumentando el orden de enlace intermetálico. Esta reacción puede llevarse a cabo térmica¹⁰ o fotoquímicamente,¹¹ siendo el ligando carbonilo uno de los más empleados para este fin (reacciones de descarbonilación).



Esquema 1.

Un segundo método de síntesis consiste en reducir especies mononucleares con ligandos haluro en altos estados de oxidación¹² o especies binucleares con ligandos haluro puente, empleando distintos agentes reductores como, por ejemplo, metales alcalinos. 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 diamagnéticas¹³ como

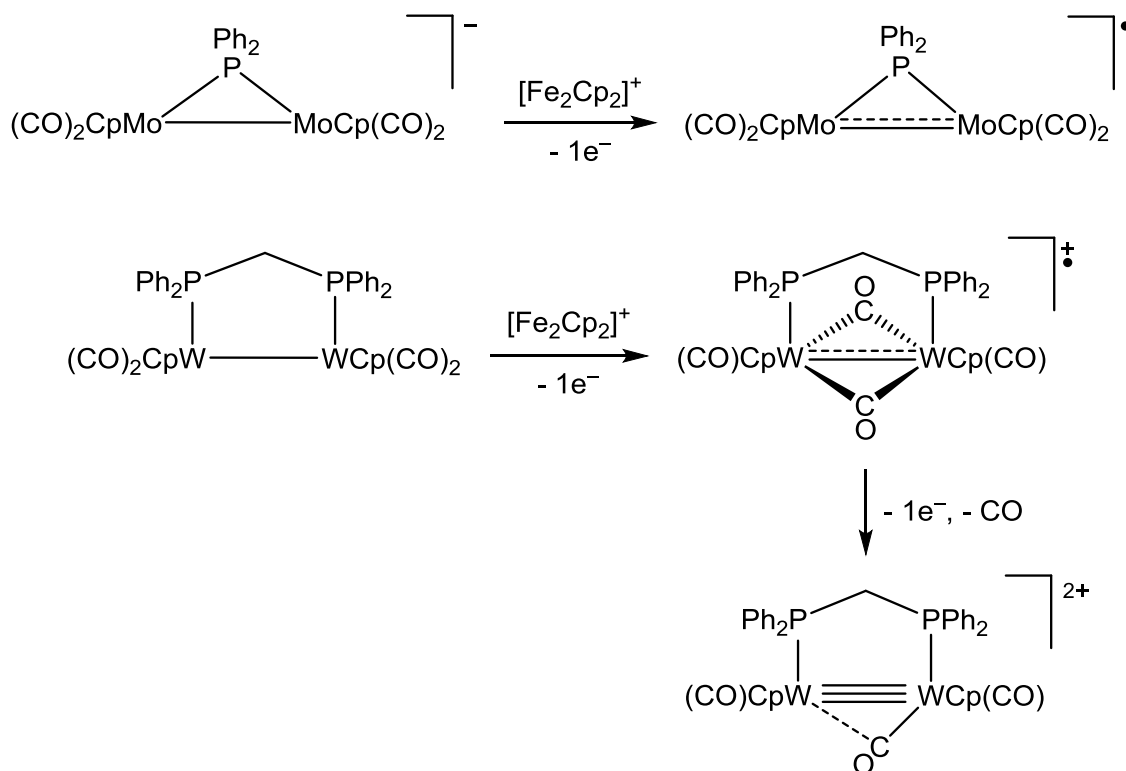
¹⁰ Curtis, M.D.; Fotinos, N.A.; Messerle, L.; Sattelberger, A.P. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1559.

¹¹ García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14304.

¹² Green, M.L.H.; Hubert, J.D.; Mountford, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3793.

¹³ Álvarez, M.A.; Anaya, Y.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Vaissermann, J. *Organometallics* **2003**, 22, 456.

paramagnéticas.¹⁴ Por ejemplo, nuestro grupo ha demostrado que las especies dinucleares con ligandos puente fosfuro¹⁴ o difosfina,¹⁵ pueden oxidarse dando lugar a la formación de especies con un orden de enlace intermetálico no entero, evitándose en ambos casos la escisión en dos fragmentos mononucleares.



Esquema 2.

Por último, otros procesos que pueden provocar la salida de ligandos en sistemas dinucleares, formándose enlaces múltiples intermetálicos, son las reacciones de protonación, que pueden inducir procesos de descarbonilación¹⁶ o deshidrogenación.¹⁷ Cabe destacar que estas reacciones son uno de los métodos más utilizados para la síntesis de hidruros insaturados.¹⁸

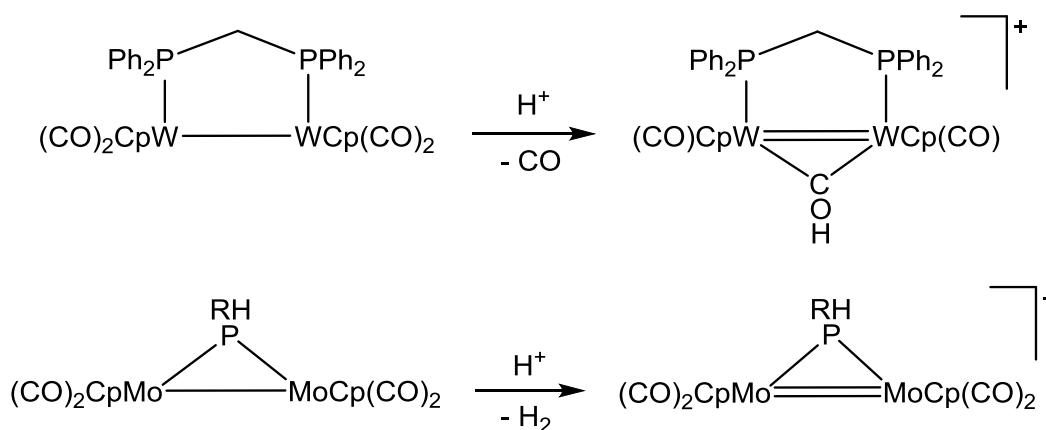
¹⁴ García, M.E.; Riera, V.; Rueda, M.T.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4060.

¹⁵ Álvarez, M.A.; Anaya, Y.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2004**, *23*, 3950.

¹⁶ Álvarez, M.A.; Bois, C.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 102.

¹⁷ Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Falvello, L.R.; Soler, T.; Herson, P. *Dalton Trans.* **2004**, 4168.

¹⁸ Heinekey, D.M.; Fine, D.A.; Barnhart, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 2530.



Esquema 3.

1.2.1.1. Aniones carbonílicos insaturados dinucleares de metales de transición

Los aniones carbonílicos de los metales de transición son especies que, gracias a su elevada nucleofilia, reaccionan con una amplia variedad de electrófilos en condiciones suaves. Hasta la fecha, en la literatura se encuentra un menor número de aniones carbonílicos dinucleares que de especies mononucleares y polinucleares. En particular, existen pocos ejemplos de aniones dinucleares saturados, y aún menos cuando los átomos metálicos se encuentran unidos a través de un enlace múltiple, como es el caso de los aniones objeto de la presente investigación. Algunos de los aniones insaturados destacables son los complejos de hierro $[\text{Fe}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\text{CO})_5]^-$ y $[\text{Fe}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]^-$,¹⁹ los complejos hexacarbonilos de manganeso $[\text{Mn}_2(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-H})(\text{CO})_6]^-$ y $[\text{Mn}_2(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_6]^{2-}$,⁴ y los dihidruros del grupo 6 $[\text{M}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8]^-$ (M = Cr, Mo, W).²⁰ Sin embargo, los principales referentes para la presente investigación son los aniones de 30 electrones $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ (M = Mo,²¹ W)⁵ preparados previamente por nuestro grupo de investigación, por lo que, a

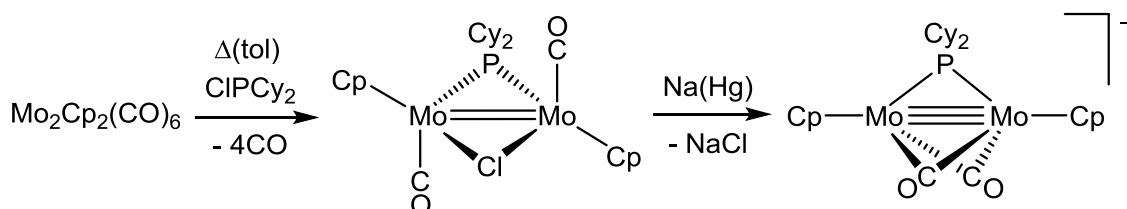
¹⁹ (a) Van der Linden, J.G.M.; Heck, J.; Walther, B.; Böttcher, H.-C. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *217*, 29. (b) Seyferth, D.; Brewer, K.S.; Wood, T.G.; Cowie, M.; Hiltz, R.W. *Organometallics* **1992**, *11*, 2570.

²⁰ Lin, J.T.; Hagen, G.P.; Ellis, J.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2296.

²¹ García, M.E.; Melón, S.; Ramos, A.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Belletti, D.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 1983.

continuación, se pasará a hacer un breve repaso sobre la síntesis y reactividad de ambas especies.

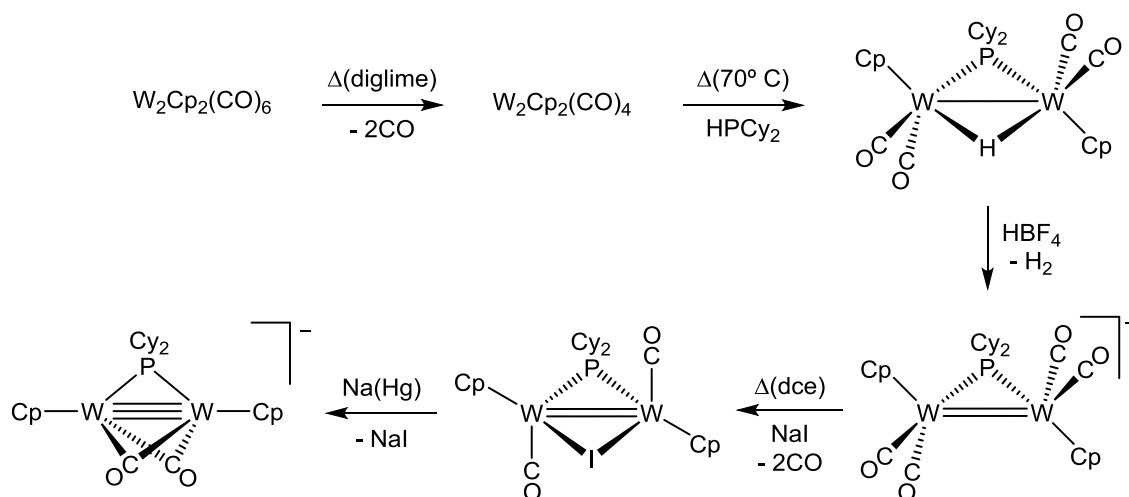
Estos aniones insaturados de molibdeno y wolframio se han conseguido preparar mediante la reducción de los halocomplejos $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_2]$, empleando como agentes reductores amalgamas de metales alcalinos $[\text{Li}(\text{Hg}), \text{Na}(\text{Hg})]$ o diferentes borohidruros de metales alcalinos, formándose en cada caso la correspondiente sal, las cuales han sido ampliamente estudiadas. Cabe destacar que la síntesis de los halocomplejos es diferente para cada metal. El complejo de molibdeno se prepara mediante la reacción térmica del compuesto comercial $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ con la clorofosfina ClPCy_2 a reflujo de tolueno,²¹ como se puede observar en el siguiente esquema:



Esquema 4. Formación del complejo aniónico de molibdeno

Este método no es válido para el correspondiente complejo de wolframio, por lo que es necesario emplear un camino de reacción más largo, que comienza con la preparación del fosfuro-hidruro saturado $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ mediante el calentamiento del complejo tetracarbonilo insaturado $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ con la fosfina HPCy_2 .²² A continuación, este complejo se protona con ácido tetrafluorobórico para generar un catión insaturado tras la eliminación de hidrógeno. Finalmente, la reacción de este catión con distintos haluros alcalinos bajo condiciones térmicas permite la obtención de los correspondientes haluros insaturados $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_2]$, siendo el complejo con ioduro el que permite una reducción más selectiva (Esquema 5).⁵

²² García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Rueda, M.T.; Sáez, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5515.



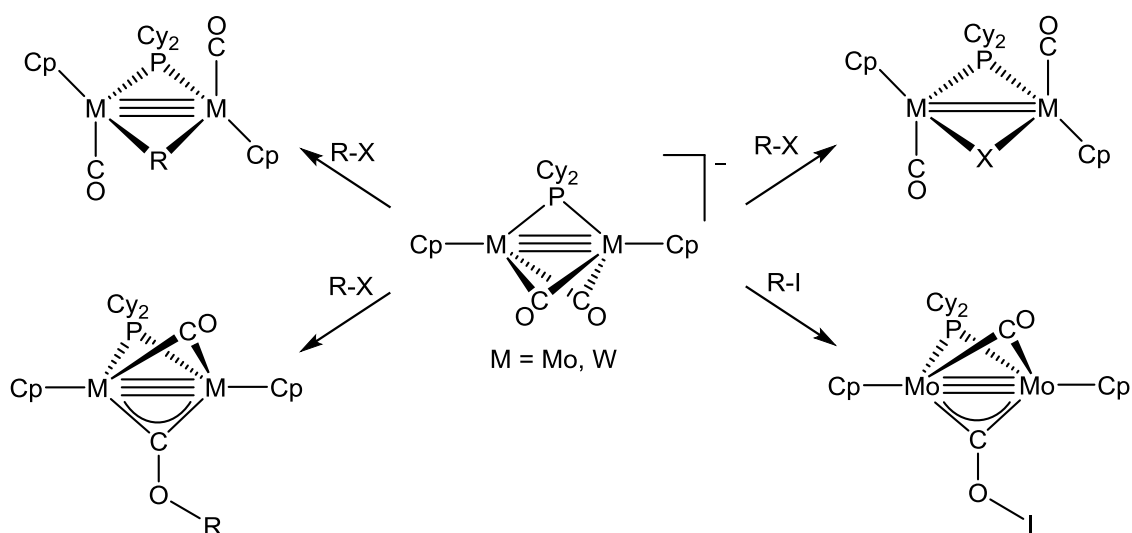
Esquema 5. Formación del complejo aniónico de wolframio

Estas especies aniónicas de molibdeno y wolframio presentan dos centros nucleofílicos bien diferenciados, localizados en la región intermetálica y en los átomos de oxígeno de los ligandos carbonilo puente, respectivamente, lo que les convierte en intermedios con gran potencial sintético a través de sus reacciones con un gran número de electrófilos de distinta naturaleza. En ambos tipos de reacciones, el resultado es la formación de complejos aún insaturados cuya síntesis no sería posible empleando rutas sintéticas convencionales.

Por otro lado, el cambio de molibdeno por wolframio en estos aniones tiene un efecto significativo en la reactividad y en la estructura de los derivados obtenidos. Experimentalmente se ha observado para el anión de W una mayor tendencia (respecto al anión de Mo) a la unión con electrófilos a través del átomo de oxígeno de los carbonilos, lo que podría estar relacionado con la distinta interacción anión-cation para estos aniones, constatable espectroscópicamente. En cualquier caso, ambos aniones insaturados $[M_2Cp_2(\mu-PCy_2)(\mu-CO)_2]^-$ permiten también la incorporación de electrófilos al centro metálico, en concreto en posición puente entre los átomos metálicos, como se verá a continuación con algunos ejemplos de su reactividad.

1.2.1.1.1. Reacciones con electrófilos hidrocarbonados

La reactividad de los aniones de Mo y W ha sido estudiada frente a un gran número de electrófilos hidrocarbonados (R-X), lo que ha puesto de manifiesto la posibilidad de obtener diferentes productos de reacción, según el reactivo y las condiciones empleadas. La sustitución nucleofílica del haluro puede tener lugar a través del centro dimetálico (formación de derivados alquilo μ -R) o sobre un átomo de oxígeno de un ligando carbonilo, dando lugar en este caso alcoxicarbinos (μ -COR) o, excepcionalmente, a un yodoxicarbino (μ -COI); éste último compuesto solo se obtiene en las reacciones de los complejos de molibdeno. Además, en la mayoría de los casos también se forman cantidades variables de los correspondientes halogenoderivados (μ -X), presumiblemente tras un proceso de transferencia electrónica. De estos estudios se puede concluir que, en el caso del anión de molibdeno, se encuentra favorecida la incorporación del electrófilo en el átomo de oxígeno para los electrófilos más duros, y en el centro metálico para los electrófilos más blandos,²³ mientras que para el anión de wolframio la reacción tiene lugar preferentemente a través del oxígeno, incluso cuando se emplean electrófilos blandos como el CH₃I.²⁴



Esquema 6. Reactividad de los aniones de Mo y W con electrófilos hidrocarbonados

²³ García, M.E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2009**, 8171.

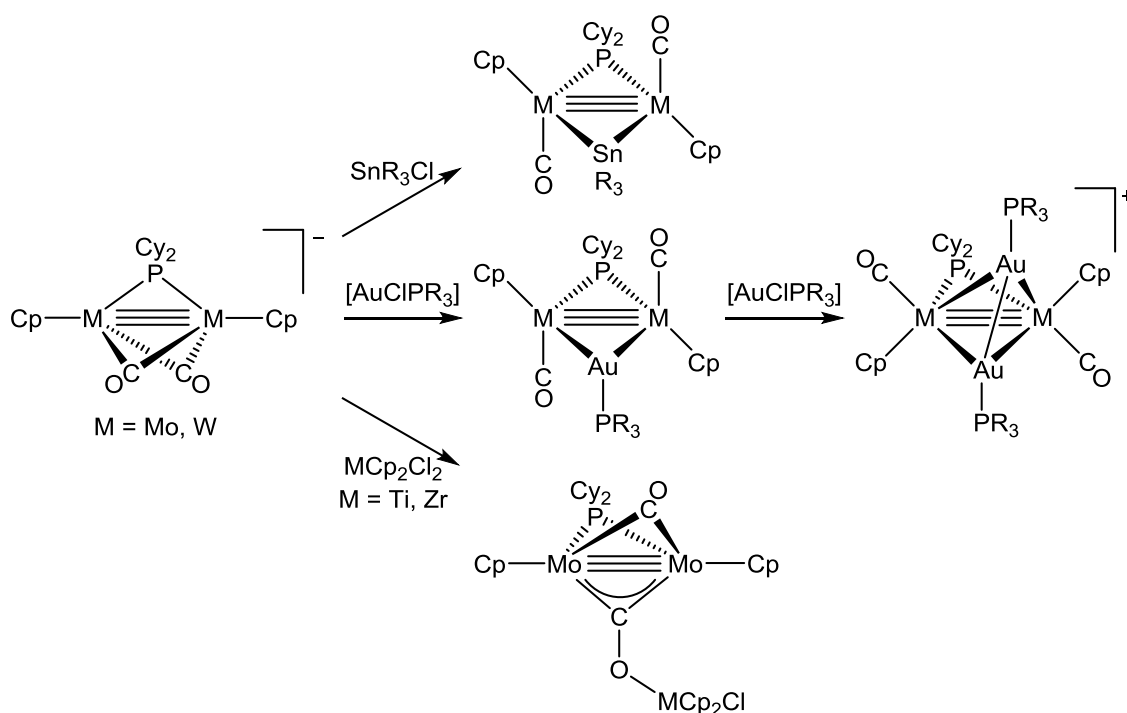
²⁴ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2015**, *34*, 870.

1.2.1.1.2. Reacciones frente a electrófilos metálicos

El carácter nucleofílico de estos aniones insaturados permite estudiar su reactividad frente halocomplejos metálicos como método de preparación de clústeres heterometálicos. Por ejemplo, las reacciones de estos aniones con $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = p\text{-tol}, ^i\text{Pr}$) dan lugar a la formación de los clústeres trinucleares $[\text{AuM}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Estos productos son poco estables y se transforman en los cationes $[\text{Au}_2\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_2]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), a través de un proceso que involucra la doble adición de un fragmento catiónico $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$ sobre los aniones de partida.^{21a,25,26} Por otra parte, en la reacción de ambos aniones con SnR_3Cl se produce la incorporación del fragmento de estaño al centro metálico, dando lugar a los correspondientes complejos $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SnR}_3)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo},^{25} \text{W}$)²⁶ (Esquema 7). Cabe destacar la disposición puente del grupo SnR_3 en estos compuestos, ya que habitualmente estos grupos se localizan en posiciones terminales, lo que puede ser debido a la alta insaturación electrónica de ambos complejos. En estos ejemplos, los electrófilos metálicos se incorporan en la región intermetálica; sin embargo, los fragmentos metálicos también se pueden incorporar en el átomo de oxígeno de uno de los ligandos carbonilo puente, como ocurre en la reacción del anión de Mo con los complejos $[\text{MCp}_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$), en la que se forman los correspondientes derivados $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMClCp}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$. Sin embargo, estos complejos son bastante inestables y se hidrolizan fácilmente con la manipulación, para formar el hidruro insaturado de Mo.²⁵

²⁵ Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 36.

²⁶ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16044.

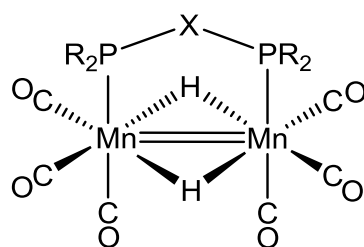


Esquema 7. Reacciones de los aniones de Mo y W con electrófilos metálicos

1.2.1.2. Compuestos homonucleares con ligandos hidruro puente sobre enlaces múltiples metal-metal

En este apartado haremos un breve repaso de los ejemplos de los compuestos insaturados de metales de los grupos 6 y 7 con ligandos hidruro puente más representativos para la presente investigación, principalmente los hidruros de molibdeno y wolframio $[M_2Cp_2H(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ ($M = Mo, W$), precedentes más inmediatos para la misma.

Entre el grupo de complejos con ligandos hidruro puente sobre enlaces múltiples, ocupan un lugar destacado los dihidruros con enlaces formalmente dobles $[Mn_2(\mu-H)_2(\mu-L)(CO)_6]$ ($L = tedip, dppm$)^{2,3} (Figura 3). Debido a su capacidad para reaccionar en condiciones suaves frente a gran variedad de sustratos con diferentes características ácido-base, estos complejos han sido ampliamente estudiados por nuestro grupo de investigación.



R = OEt, X = O (tedip)
R = Ph, X = CH₂ (dppm)

Figura 3.

Cabe destacar otros complejos isoelectrónicos con los anteriores, como son los hidruros de renio $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8]^{27}$ y $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{CO})_6]^{28}$ y el dihidruro de manganeso $[\text{Mn}_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{CO})_4]^{29}$. La reactividad de los dihidruros de renio ha sido ampliamente estudiada, en cambio el dihidruro de manganeso ha sido menos estudiado, posiblemente debido a sus mayores limitaciones estéricas.

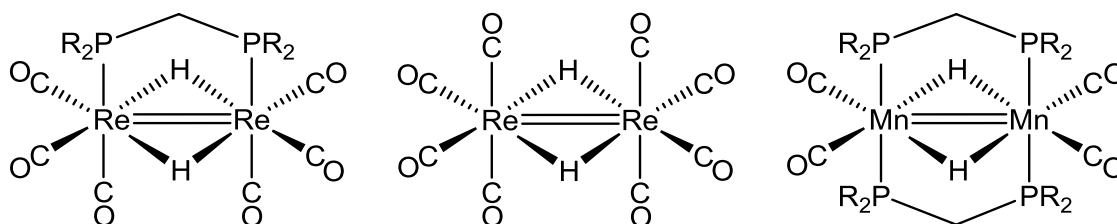


Figura 4.

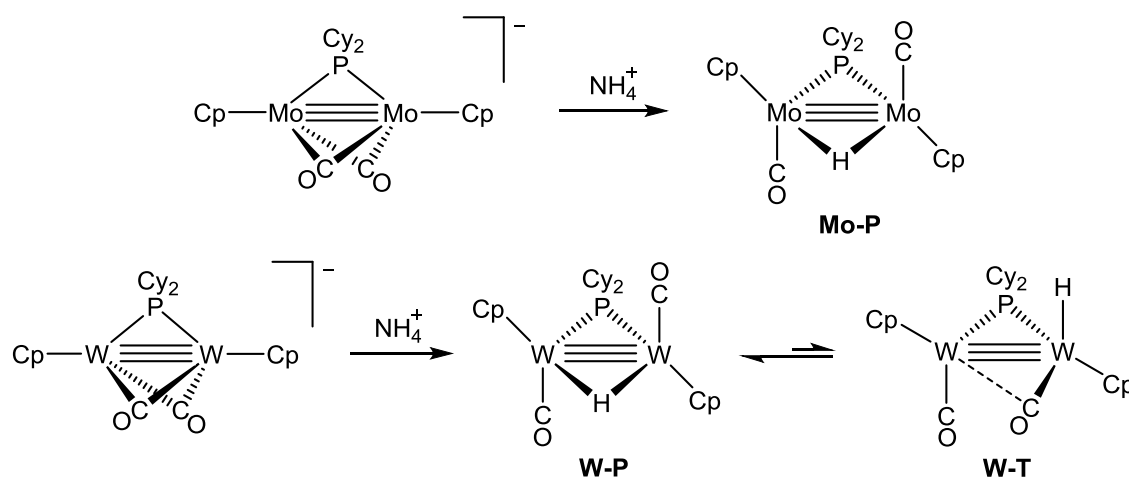
El número de hidruros binucleares insaturados del grupo 6 es bastante reducido y su química no ha sido estudiada con detalle salvo por nuestro grupo de investigación, que ha desarrollado una extensa investigación alrededor de los hidruros binucleares insaturados de molibdeno y wolframio $[\text{M}_2\text{Cp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (M = Mo,²¹ W).⁵ Estos se preparan mediante protonación de los aniones insaturados $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ con ácidos débiles, tales como

²⁷ (a) Bennett, M.J.; Graham, W.A.G.; Hoyano, J.K.; Hutcheon, W.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6232. (b) Comstock, M.C.; Sharpley, J.R.; Adams, R.D.; Perrin, J.R.; *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 208.

²⁸ Prest, D.W.; Mays, M.J.; Raithby, P.R.; Orpen, A.G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 737.

²⁹ Aspinall, H.C.; Deeming, A.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 838.

$[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$, y pueden ser purificados y aislados de modo convencional. Al contrario de lo que ocurriría con los aniones insaturados, estos hidruros presentan diferencias estructurales entre sí, lo que es debido al cambio del centro metálico. El complejo de molibdeno tiene dos ligandos puente entre los dos metales: el hidruro y el fósforo (PCy_2), con los fragmentos $\text{MCp}(\text{CO})$ en disposición *trans*, lo que implica un posicionamiento antiparalelo de los ligandos carbonilo (**Mo-P** en Esquema 8). En cambio, el complejo de wolframio se encuentra en disolución como una mezcla de dos isómeros en equilibrio, un isómero con el hidruro puente (**W-P** en Esquema 8), análogo estructuralmente al compuesto de molibdeno, y un isómero minoritario con el ligando hidruro en posición terminal y los dos carbonilos semipuentes (**W-T** en Esquema 8), que ha resultado ser análogo al compuesto de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\text{H}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{CO})_2]$, recientemente descrito por nuestro grupo de investigación.³⁰

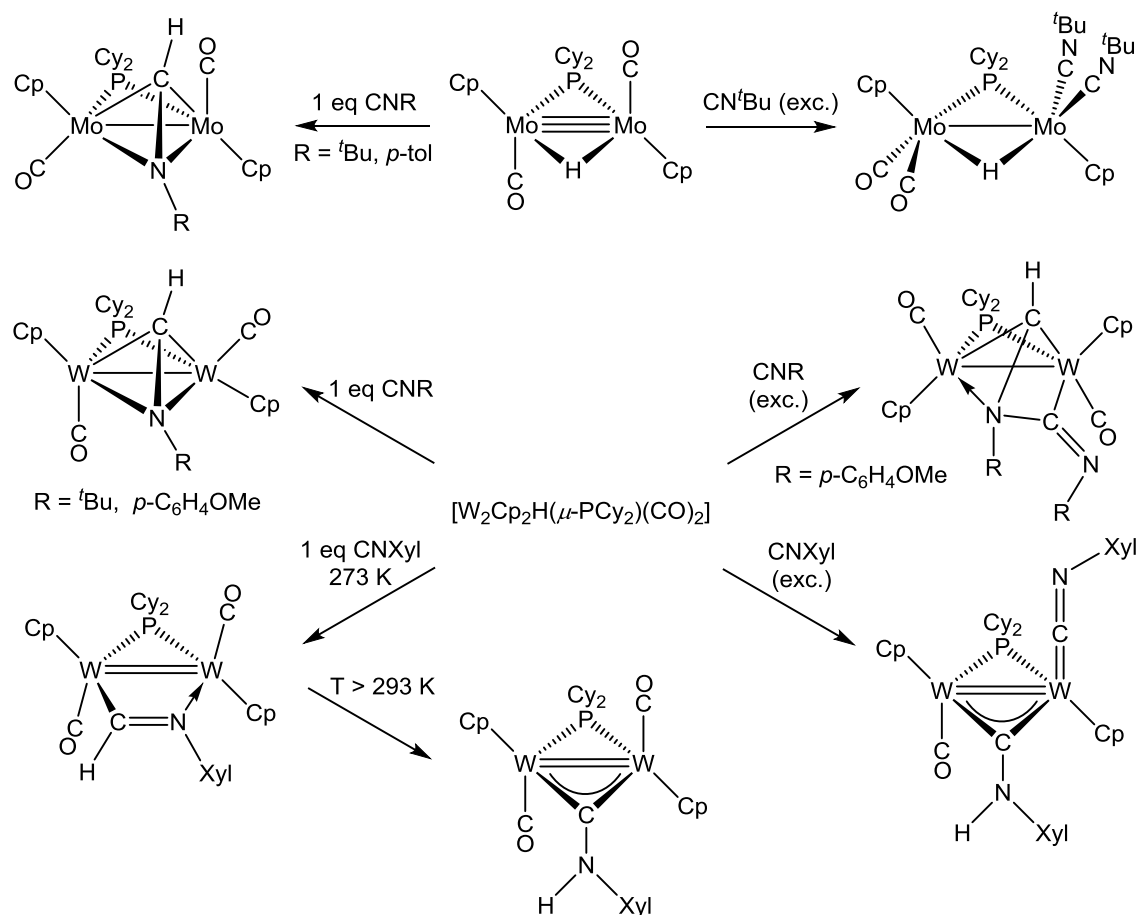


Esquema 8. Protonación de los aniones insaturados de Mo y W

Para determinar la influencia del centro metálico (Mo vs W) en el comportamiento químico de este tipo de compuestos, se ha llevado a cabo un estudio de reactividad comparado, observándose que, además de diferencias estructurales, estos complejos también presentan diferencias notables en su comportamiento químico. Cabe destacar que las reacciones del hidruro de

³⁰ Álvarez, M.A.; Casado-Ruano, M.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11336.

wolframio con diferentes moléculas orgánicas insaturadas, como alquinos³¹ o isocianuros,³² ponen de manifiesto su capacidad para adicionar dos moléculas de reactivo, dando lugar a reacciones de acoplamiento C–C o C–N a temperatura ambiente, procesos que no tienen lugar en el complejo de molibdeno, el cual adiciona habitualmente una única molécula de este tipo de reactivos.^{33,34}



Esquema 9. Reactividad de los hidruros insaturados de molibdeno y wolframio con isocianuros

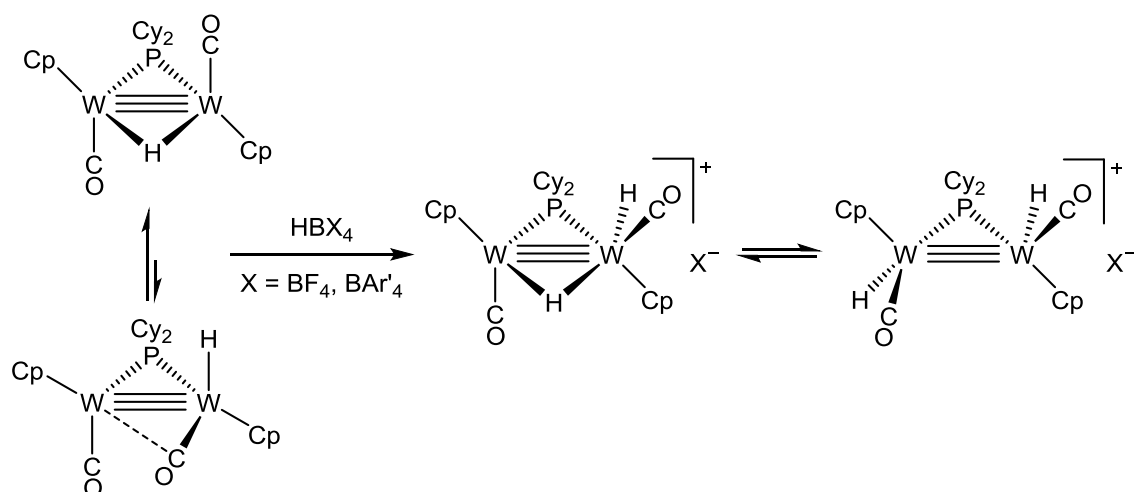
³¹ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 5274.

³² Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2013**, 32, 4543.

³³ Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2007**, 26, 5454.

³⁴ Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2007**, 26, 1461.

También se observó, en algunos casos, un efecto estabilizador del átomo de wolframio frente al molibdeno, como ocurre en las reacciones con diazoalcanos³⁵ o de protonación. En este último caso, el hidruro de Mo reacciona dando lugar a mezclas, mientras que la reacción del hidruro de W con ácidos fuertes, como $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ o $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAr}'_4$, conduce selectivamente a dihidruros del tipo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{H})_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^+$, que permanecen estables respecto a la deshidrogenación en ausencia de aniones coordinantes.²⁶



Esquema 10. Reactividad del hidruro insaturado de W frente a ácidos

³⁵ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2015**, *34*, 3833.

1.3. LA QUÍMICA DE LOS ENLACES MÚLTIPLES HETEROMETÁLICOS

Tal como se ha comentado, desde hace décadas la química de los enlaces múltiples metal-metal es un área de gran interés. Sin embargo, se ha dedicado relativamente poca atención a los complejos con enlaces múltiples entre metales diferentes (complejos heterometálicos),³⁶ en parte debido a la dificultad de su preparación y a su degradación, en el transcurso de sus reacciones, en compuestos mononucleares. Los primeros compuestos organometálicos con enlace múltiple metal-metal heterometálico fueron sintetizados a mediados de los años 70, entre los que cabe destacar el complejo con enlace triple intermetálico $[\text{MoW}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_4]\text{I}$, que a su vez puede reducirse para dar el complejo con enlace cuádruple $[\text{MoW}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_4]$.³⁷ Al mismo tiempo Garner y col. sintetizaron el complejo con enlace cuádruple de cromo y molibdeno $[\text{CrMo}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_4]$,³⁸ mientras que Cotton y Han prepararon el compuesto $[\text{MoW}(\text{hmp})_4]$ (hmp = 2-hidroxi-6-metilpiridina).³⁹

En los últimos años, los complejos dinucleares heterometálicos han recibido una creciente atención, gracias al gran potencial de estos sistemas en cuanto a su reactividad química y a su actividad catalítica.⁴⁰ Esto es debido a la polaridad intrínseca de los enlaces heterometálicos y la posibilidad de disponer de entornos de coordinación diferentes en cada uno de los metales implicados.³⁶ Cabe mencionar que se puede conseguir una polaridad en el enlace metal-metal aún más elevada cuando estos complejos presentan enlace múltiple intermetálico, así como al combinar fragmentos con metales de extremos del bloque d de la tabla periódica (complejos heterometálicos “early-late”). En este último tipo de

³⁶ (a) Collman, J.P.; Boulatov, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *114*, 3948. (b) Collman, J.P.; Boulatov, R. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4120.

³⁷ Katovic, V.; Templeton, J.L.; Hoxmeier, R.J.; McCarley, R.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5300.

³⁸ (a) Garner, C.D.; Senior, R.G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 580. (b) Garner C.D.; Senior, R.G.; King, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3526.

³⁹ Cotton, F.A.; Hanson, B.E. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3237.

⁴⁰ (a) Powers, I.G.; Uyeda, C. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 936. (b) Buchwalter, P.; Rosé, J.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 28.

compuestos, un átomo metálico rico en electrones d (“late”) se encuentra unido a otro centro metálico pobre en electrones d (“early”).⁴¹

Aunque se han conseguido preparar moléculas heterodiatómicas con metales de transición en fase gas,⁴² para generar especies aislables estos centros dinucleares deben estabilizarse mediante ligandos auxiliares. Dependiendo del tipo de ligandos unidos al centro dimetálico, los complejos heteronucleares se pueden clasificar en dos grupos, según contengan o no ligandos π -aceptores. En complejos en los que sólo se encuentran ligandos con débil o nulo carácter π -aceptor, los orbitales d del metal interaccionan débilmente con los orbitales del ligando, por lo que, en una primera aproximación, el enlace metal-metal puede considerarse aislado de las interacciones del enlace metal-ligando. Por el contrario, los ligandos π -aceptores (como los ligandos carbonilo o nitrosilo) afectan significativamente a la interacción metal-metal debido a la amplia combinación entre los orbitales del metal y del ligando de simetría π .⁴³ Aunque los compuestos de estos dos grupos difieren en la naturaleza del enlace metal-metal, ambos tipos presentan rasgos estructurales similares, como distancias intermetálicas cortas, e incluso patrones de reactividad que permiten establecer ciertas analogías.

⁴¹ (a) Gade, L.H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2658. (b) Wheatley, N.; Kalck, P. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3379.

⁴² Morse, M.D. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 1049.

⁴³ Winter, M.J. *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 29, 101.

1.3.1. COMPLEJOS HETERODINUCLEARES SIN LIGANDOS FUERTEMENTE π -ACETORES

Algunos ejemplos de complejos heterodinucleares con enlaces múltiples metal-metal sin ligandos π -aceptores o con ligandos de modesta capacidad π -aceptora están representados en la Figura 5.^{44,45,46}

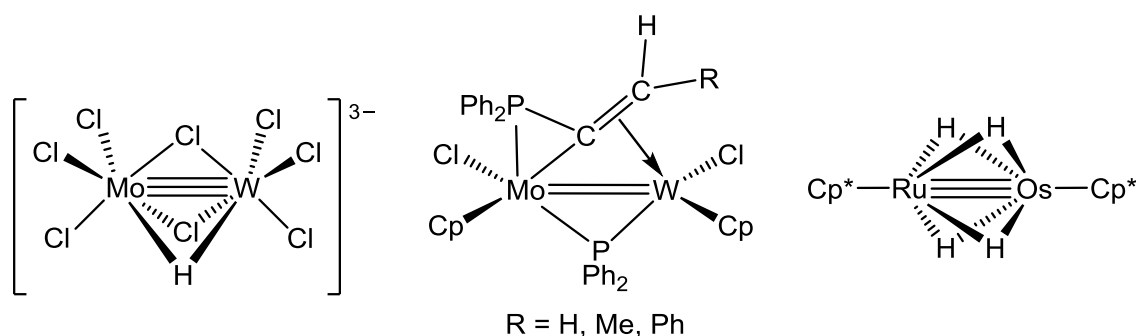


Figura 5. Complejos heterometálicos sin ligandos fuertemente π -aceptores

Un tipo de ligandos ampliamente empleados son las porfirinas, gracias a sus propiedades únicas como ligandos auxiliares para estabilizar centros metálicos dinucleares (Figura 6). Para la síntesis de este tipo de complejos con enlaces heterometálicos múltiples y ligandos porfirina, Collman y col. han desarrollado un método general de preparación basado en la pirólisis en estado sólido de alto vacío de las metaloporfirinas mononucleares estabilizadas mediante ligandos axiales térmicamente lábiles. La pérdida de estos ligandos a altas temperaturas (180-220 °C) genera fragmentos de metaloporfirinas, que al recombinarse aleatoriamente dan lugar a una mezcla de compuestos homo- y heterodinucleares. A continuación, el complejo heterometálico se consigue aislar de la mezcla de reacción mediante ciclos selectivos de oxidación y reducción, basados en los diferentes potenciales redox de los compuestos y en las distintas solubilidades de las metaloporfirinas neutras y catiónicas en disolventes no polares.⁴⁷

⁴⁴ Katovic, V.; McCarley, R.E. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1268.

⁴⁵ Acum, G.A.; Mays, M.J.; Raithby, P.R.; Solan, G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3049.

⁴⁶ Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2005**, *24*, 3939.

⁴⁷ (a) Collman, J.P.; Arnold, H.J.; Fitzgerald, J.P.; Weissman, K.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9309. (b) Collman, J.P.; Arnold, H.J. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 586.

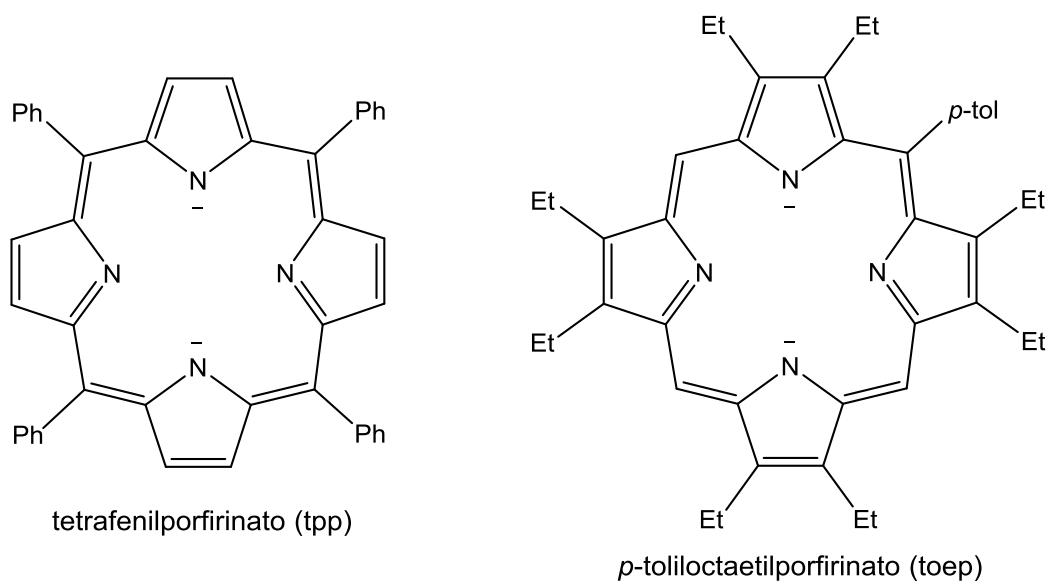


Figura 6. Estructuras de algunos ligandos aniónicos porfirina empleados para estabilizar centros heterodinucleares de metales de transición

El grupo de Collman ha sintetizado un gran número de estos complejos con distintas porfirinas (por) y combinaciones de metales de transición de fórmula general [(por)MM'(por)].⁴⁸ Esto ha permitido realizar un estudio sistemático de los enlaces múltiples metal-metal, ya que al no contener ligandos en posiciones puente, la mayor interacción entre los monómeros reside en el enlace intermetálico. Además, presentan una alta simetría, y mediante un simple diagrama de orbitales moleculares se pueden realizar predicciones experimentales acerca de sus propiedades físicas. Dentro de este grupo, cabe destacar los complejos con enlace cuádruple [(por)MoW(por)] [por = oep (octaetilporfirina), toep (*p*-tolilactaetilporfirina)]⁴⁹ y [(tpp)MoRe(oep)][PF₆] (tpp = tetrafenilporfirina),⁵⁰ el primer compuesto con enlace cuádruple entre metales de transición de distintos grupos de la tabla periódica.

⁴⁸ (a) Collman, J.P.; Harford, S.T.; Franzen, S.; Shreve, A.P.; Woodruff, W.H. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2093. (b) Collman, J.P.; Harford, S.T.; Franzen, S.; Marchon, J.-C.; Maldivi, P.; Shreve, A.P.; Woodruff, W.H. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2085. (c) Collman, J.P.; Arnold, H.J.; Weissman, K.J.; Burton, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9761.

⁴⁹ Collman, J.P.; Harford, S.T.; Franzen, S.; Eberspacher, T.A.; Shoemaker, R.K.; Woodruff, W.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1456.

⁵⁰ Collman, J.P.; Boulatov, R.; Jameson, G.B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1271.

En este tipo de complejos heteronucleares están incluidos gran parte de los complejos “early-late” con enlace múltiple heterometálico preparados hasta la fecha. En 1978 Schmid y col. sintetizaron el primer compuesto “early-late” con enlace sencillo intermetálico, el complicado sistema $[\text{Cp}\{\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})\}_2\text{Ti-Co}(\text{CO})_4]$.⁵¹ Sin embargo, una gran contribución en esta área de investigación fue la preparación del complejo con enlace triple metal-metal $[\text{TiRh}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$ sintetizado por Slaughter y Wolczanski (Figura 7),⁵² que presenta un simetría C_3 en la que el ligando alcoxifosfina se encuentra específicamente unido al metal “early” a través del alcóxido (dador duro) y al metal “late” a través de la fosfina (dador blando).

Más recientemente, los grupos de Thomas,⁵³ Lu⁵⁴ y Tonks⁵⁵ han descrito los primeros ejemplos de enlaces múltiples con una gran variedad de combinaciones “early-late” de metales de transición incluyendo metales de la primera serie de transición (Ti/M, V/M y Cr/M) y la combinación de metales de todos los períodos con Zr y Co. Los estudios de este tipo de compuestos han puesto de manifiesto una reactividad inusual que involucra a ambos metales actuando cooperativamente, además de un gran potencial en distintos procesos catalíticos.

En concreto, el grupo de Thomas ha realizado un extenso estudio de la síntesis de este tipo de compuestos, en los que los metales se encuentran unidos a través de ligandos fosfinoamiduro, de fórmula general $[\text{R}'\text{NPR}_2]^-$,⁵³ y de su

⁵¹ Schmid, G.; Stutte, B.; Boese, R. *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1239.

⁵² Slaughter, L.M.; Wolczanski, P.T. *Chem. Commun.* **1997**, 2109.

⁵³ (a) Wu, B.; Wilding, M.J.T.; Kuppaswamy, S.; Bezpalko, M.W.; Foxman, B.M.; Thomas, C.M. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12137. (b) Wu, B.; Bezpalko, M.W.; Foxman, B.M.; Thomas, C.M. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2044. (c) Wu, B.; Gramigma, K.M.; Bezpalko, M.W.; Foxman, B.M.; Thomas, C.M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10909. (d) Krogman, J.P.; Thomas, C.M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5115. (e) Thomas, C.M. *Comments Inorg. Chem.* **2011**, *32*, 14.

⁵⁴ (a) Eisenhart, R.J.; Clouston, L.J.; Lu, C.C. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2885. (b) Clouston, L.J.; Bernales, V.; Cammarota, R.C.; Carlson, R.K.; Bill, E.; Gagliardi, L.; Lu, C.C. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11669. (c) Clouston, L.J.; Siedschlag, R.B.; Rudd, P.A.; Planas, N.; Hu, S.; Miller, A.D.; Gagliardi, L.; Lu, C.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13142.

⁵⁵ (a) Dunn, P.L.; Carlson, R.K.; Tonks, I.A. *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *460*, 43. (b) Dunn, P.L.; Carlson, R.K.; Gagliardi, L.; Tonks, I.A. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9892.

actividad catalítica frente a moléculas pequeñas, en procesos tales como el acoplamiento reductivo entre cetonas y alquenos^{53b} o la escisión N–N.^{53c} Estos compuestos presentan una simetría C_3 análoga a la observada para el complejo [TiRh(OCMe₂CH₂PPh₂)₃] anteriormente mencionado, como se representa en la Figura 7. Entre las especies preparadas por Thomas y col., cabe destacar el compuesto con enlace triple Nb≡Fe [Nb(ⁱPrNPPH₂)₃FePMe₃],⁵⁶ el primer ejemplo de un enlace múltiple entre el Nb y otro metal de transición. Antes de llevar a cabo este estudio, tan solo se conocían unos pocos complejos con enlace múltiple Nb–Nb,⁵⁷ posiblemente debido a la alta reactividad del átomo de niobio en sus estados de oxidación más bajos.⁸

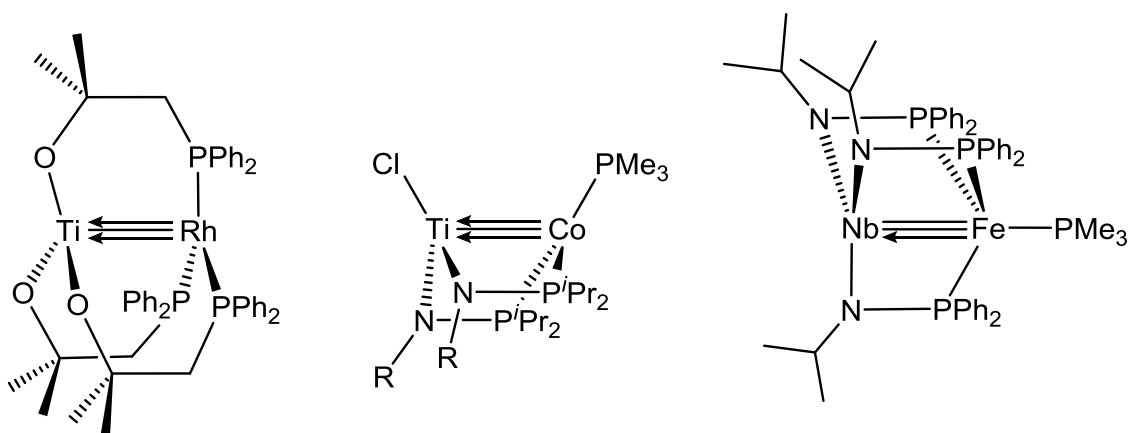


Figura 7. Complejos heterometálicos “early-late” con simetría C_3

De manera similar, el grupo de investigación de Lu ha sintetizado un gran número de complejos “early-late” con ligandos dadores heptadentados, que se enlazan a los dos átomos metálicos.⁵⁴ Estos ligandos favorecen las interacciones metal-metal formando anillos quelato de cinco miembros que incluyen a ambos metales. Una ventaja de los complejos con este tipo de ligandos es que en gran medida son isoestructurales y se pueden realizar comparaciones sistemáticas entre ellos, lo que ha permitido llevar a cabo diversos estudios. Además, gracias

⁵⁶ Culcu, G.; Iovan, D.A.; Krogman, J.P.; Wilding, M.J.T.; Bezpalko, M.W.; Foxman, B.M.; Thomas, C.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9627.

⁵⁷ (a) Tayebani, M.; Feghali, K.; Gambarotta, S.; Yap, G.P.A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1399. (b) Cotton, F.A.; Matonic, J.H.; Murillo, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7889.

a estos ligandos se ha conseguido sintetizar el único compuesto con enlace quíntuple heterometálico conocido hasta la fecha, el complejo de manganeso y cromo $[\text{MnCr}\{o\text{-(NCH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2\text{)C}_6\text{H}_4\}_3]$.^{54c}

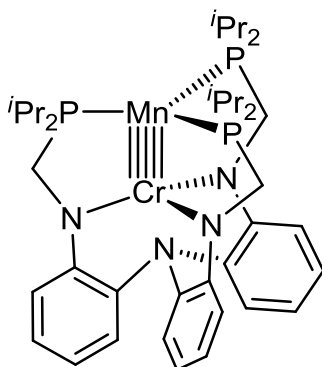


Figura 8. Primer complejo con enlace quíntuple heterometálico

Finalmente, Tonks y col. han preparado una serie de complejos “early-late” empleando metales “early” del grupo 4. Para ello han empleado ligandos de tipo fosfinopirrolato polidentados, como se puede observar en el ejemplo de la Figura 9, con los átomos de fósforo unidos al metal “late” y el nitrógeno enlazado al metal “early”.⁵⁵ Estos estudios han puesto de manifiesto que en los sistemas TiFe pasar de una geometría tetragonal a pseudo-trigonal en el átomo de Fe, implica un aumento en el orden de enlace metálico, debido a que este cambio en la geometría del Fe permite un solapamiento significativamente mejor de sus orbitales atómicos con los del titanio.

También existen ejemplos en la literatura de complejos “early-late” con enlaces múltiples metal-metal con otro tipo de ligandos, como el complejo preparado por el grupo de Suzuki con doble enlace metal-metal $[\{\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Cp}^*\text{IrH}_2)]$ (Figura 9). Esta especie es capaz de inducir la adición oxidante de enlaces C–H, N–H y O–H sin que se produzca una descomposición apreciable de dicho complejo metálico.⁵⁸

⁵⁸ Oishi, M.; Kino, M.; Saso, M.; Oshima, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 4658.

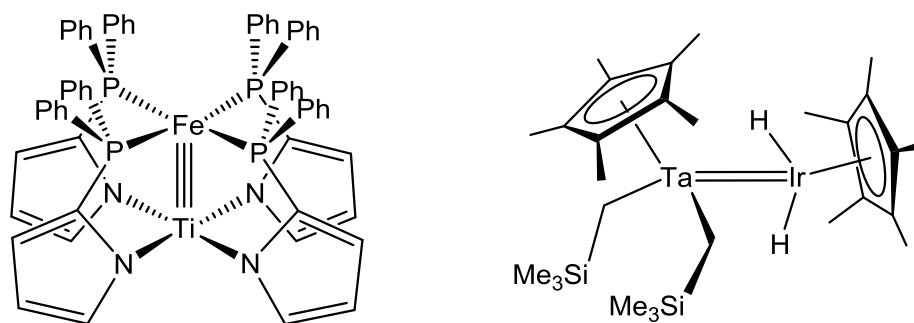


Figura 9. Ejemplos de complejos heterometálicos “early-late” sintetizados por los grupos de Tonks y de Suzuki

1.3.2. COMPLEJOS HETERODINUCLEARES CON LIGANDOS FUERTEMENTE π -ACEPTORES

Actualmente, los compuestos heterodinucleares con ligandos fuertemente π -aceptores y enlaces múltiples metal-metal son significativamente más numerosos que sus equivalentes sin tales ligandos. Sin embargo, en un centro dimetálico estabilizado por ligandos π -aceptores, como el carbonilo, el enlace metal-metal se encuentra afectado por las interacciones entre los metales y dichos ligandos, de manera que estas interacciones no conllevan necesariamente a la concentración de la densidad electrónica en el espacio inmediato entre los metales.⁴³ Por tanto, identificar los orbitales moleculares del enlace intermetálico no es posible en todos los casos, y es necesario que al menos uno de los metales cumpla la regla de los 18 electrones para poder asignar el orden de enlace metal-metal. Se debe mencionar que los compuestos recogidos en la presente Memoria están incluidos en este grupo de complejos con ligandos fuertemente π -aceptores, ya que presentan ligandos carbonilo unidos al centro metálico.

Por otra parte, aunque estos compuestos pueden tener en su esfera de coordinación una gran variedad de ligandos, la mayoría presentan al menos un ligando polihapto para estabilizar el centro metálico, siendo los más empleados los ligandos ciclopentadiénilo (Cp) o relacionados, como indenilo (In) y carbaboranos (Cb). En la Figura 10 están recogidos algunos ejemplos de

complejos heterometálicos insaturados con ligandos carbonilo descritos en la literatura.^{59,60}

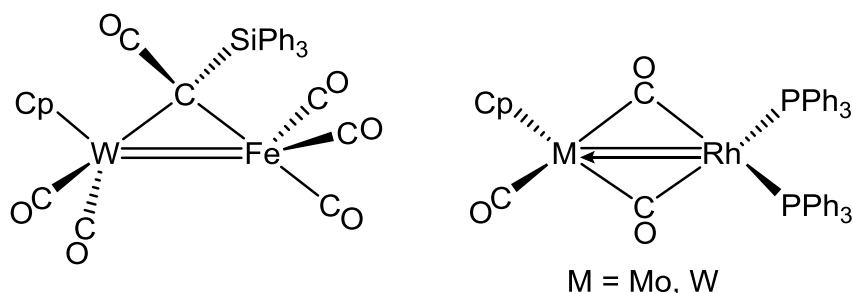


Figura 10. Compuestos heterometálicos insaturados con ligandos carbonilo

Cabe destacar dentro de este tipo de complejos insaturados los sintetizados por el grupo de F.G.A. Stone, una gran cantidad de complejos heterometálicos insaturados estabilizados mediante ligandos auxiliares de tipo carbaborano,⁶¹ particularmente carbaboranos dianiónicos $[\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{R}_2]^{2-}$ ($\eta^6\text{-Cb}$) y $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{R}_2]^{2-}$ ($\eta^5\text{-Cb}$), siendo este último el más empleado debido a que su química de coordinación es análoga a la del el anión ciclopentadienilo (Figura 11). De este modo se consiguieron sintetizar complejos con una amplia combinación de metales de transición y con una gran variedad de ligandos coordinados a estos metales.⁶² Algunos de los más empleados son ligandos puente de tipo carbeno, carbino y fosforo. Para la presente investigación, los complejos más relevantes

⁵⁹ Jeffery, J.C.; Ruiz, M.A.; Stone, F.G.A. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 231.

⁶⁰ (a) Hoskins, S.V.; James, A.P.; Jeffery, J.C.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1709. (b) Carlton, L.; Lindsell, W.E.; McCullough, K.J.; Preston, P.N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1693.

⁶¹ Grimes, R.N. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 5939.

⁶² (a) Anderson, S.; Jeffery, J.C.; Liao, Y.-H.; Mullica, D.F.; Sappenfield, E.L.; Stone, F.G.A. *Organometallics* **1997**, 16, 958. (b) Dossett, S.J.; Mullica, D.F.; Sappenfield, E.L.; Stone, F.G.A.; Went, M.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 281. (c) Jeffery, J.C.; Mortimer, M.D.; Stone, F.G.A. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198, 593. (d) Dossett, S.J.; Hart, I.J.; Pilotti, M.U.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 511. (e) Brew, S.A.; Carr, N.; Mortimer, M.D.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 811. (f) Stone, F.G.A. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 31, 53. (g) Brew, S.A.; Dossett, S.J.; Jeffery, J.C.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3709. (h) Jeffery, J.C.; Ruiz, M.A.; Sherwood, P.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1845.

son los que presentan ligandos fosforo puente entre los dos metales, como el complejo con enlace doble $[\text{MoW}(\eta^5\text{-Cb})(\text{In})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_3]^{62g}$

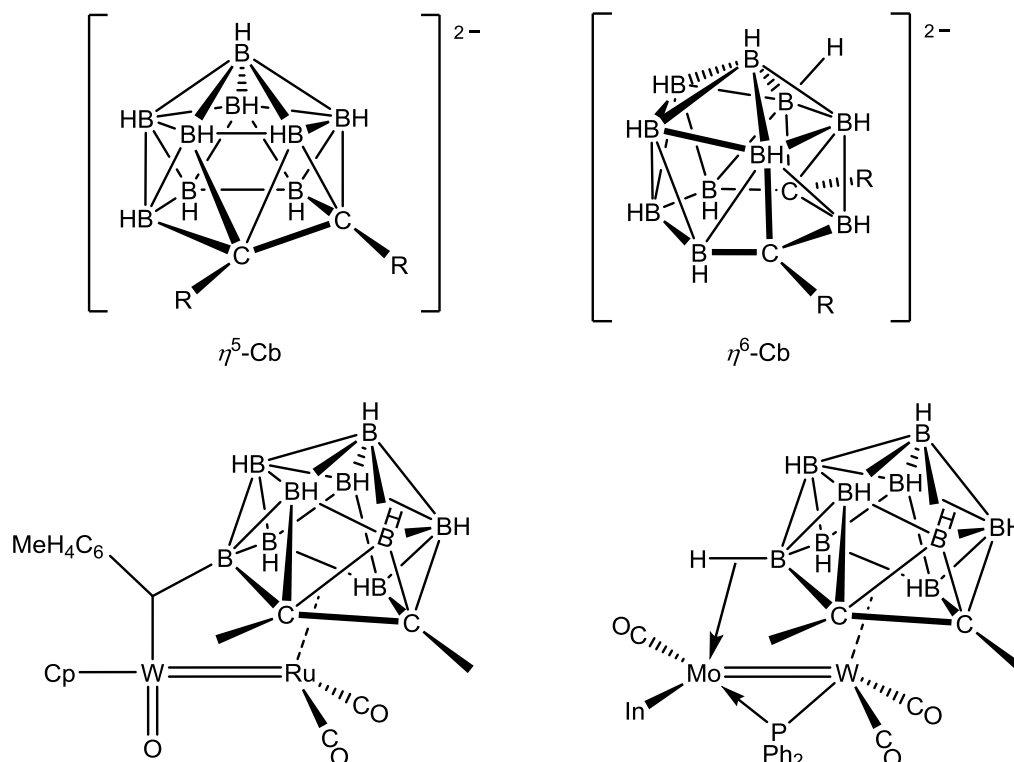


Figura 11. Ligandos carbaborano empleados para estabilizar centros heterodimetálicos insaturados y algunos ejemplos de este tipo de compuestos

Cabe mencionar que se ha observado que estos ligandos carbaborano participan en una gran variedad de reacciones. Esto incluye la posibilidad durante las reacciones de formar una interacción *exopoliédrica* de tres centros y dos electrones B–H–metal, a través de un fragmento BH del ligando implicado en la interacción polihapto con el otro metal. Además, en algunas reacciones otros grupos o ligandos presentes en el complejo se pueden unir al ligando carbaborano, llegando incluso a transferirse completamente al poliedro B_nC_m .

Aunque los complejos insaturados organometálicos homodinucleares más estudiados son los derivados carbonílicos ciclopentadienílicos, siendo el dímero de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]^{63}$ uno de los compuestos más estudiados, los complejos heterometálicos de este tipo no han sido ampliamente estudiados, pues

⁶³ Curtis, M.D. *Polyhedron* **1987**, 6, 759.

el número de especies de este tipo descritas es relativamente reducido y a menudo incluye especies muy inestables.⁶⁴ Algunos ejemplos se encuentran representados en la Figura 12, entre los que cabe destacar el complejo con enlace doble $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_7]$.^{64c} Este complejo se obtiene al irradiar con luz visible-UV el compuesto $[\text{MnMoCp}(\text{CO})_8]$ en disolución a baja temperatura, junto con un isómero mayoritario que contiene un carbonilo puente actuando como dador de cuatro electrones (coordinación $\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2$). Ambos compuestos son inestables y al subir la temperatura se transforman en el compuesto saturado de partida o, si se añade al medio una fosfina (L), se forman los complejos $[\text{MnMoCp}(\text{CO})_7\text{L}]$. También los complejos $[\text{CoMnCp}(\text{CO})_7]$ ⁶⁵ y $[\text{FeMn}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_6]$ ⁶⁶ se obtienen al irradiar a baja temperatura los correspondientes complejos saturados.

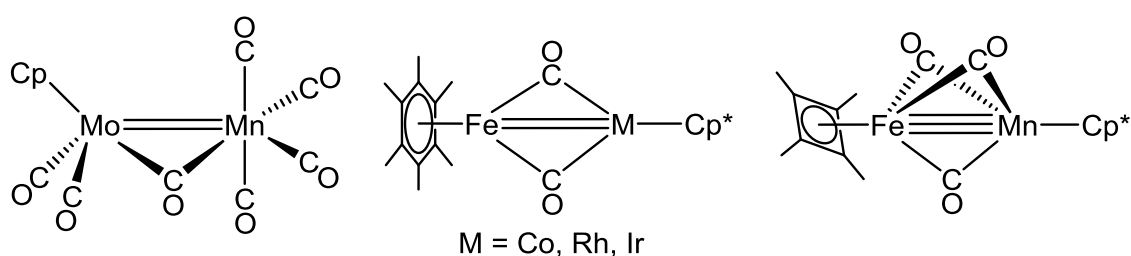


Figura 12. Complejos heterometálicos carbonílicos con ligandos Cp o similares

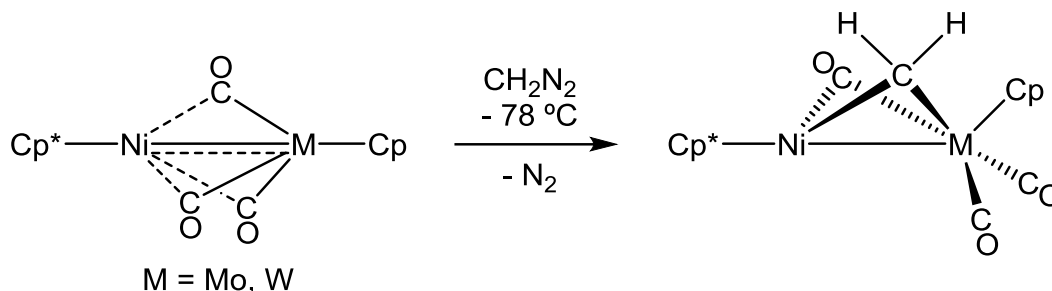
La reactividad general de este tipo de complejos, aunque ha sido poco estudiada, pone de manifiesto la insaturación del centro dimetálico. Una de las reacciones más estudiadas con estos complejos insaturados es la incorporación de un grupo alquilideno (CR_2) del respectivo diazoalcano precursor. Un ejemplo de

⁶⁴ (a) Amevor, S.F.; Hund, H.-U.; Salzer, A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 79. (b) Chetcuti, M.J.; Grant, B.E.; Fanwick, P.E.; Geselbracht, M.J.; Stacy, A.M. *Organometallics* **1990**, 9, 1343. (c) Pope, K.R.; Wrighton, M.S. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2321. (d) Hörlein, R.; Herrmann, W.A.; Barnes, C.E.; Weber, C.; Krüger C.; Ziegler, M.L.; Zahn, T. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 2, 257. (e) Hörlein, R.; Herrmann, W.A. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, C38. (f) Fotheringham, J.D.; Stephenson, T.A. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 1, C12. (g) Herrmann, W.A.; Barnes, C.E.; Zahn, T.; Ziegler, M.L. *Organometallics* **1985**, 4, 172. (h) Herrmann, W.A.; Barnes, C.E.; Serrano, R.; Koumbouris, B. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 256, C30.

⁶⁵ Song, X.; Brown, T.L. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3220.

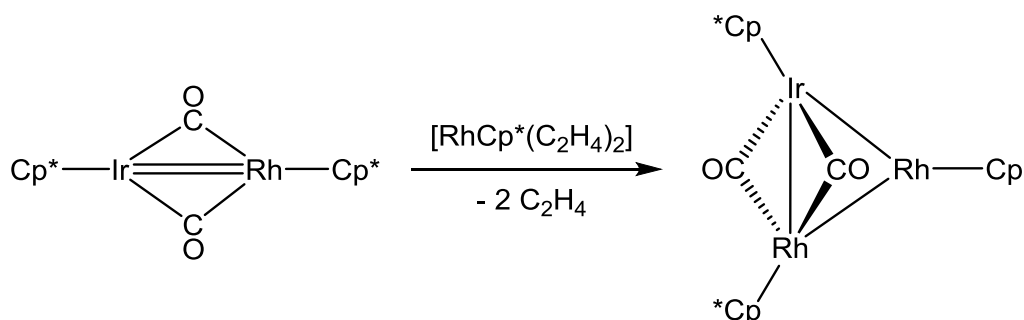
⁶⁶ Pope, K.R.; Wrighton, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4545.

este tipo de reactividad se puede observar con los complejos $[\text{NiMCpCp}^*(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$),^{64b} que reaccionan con diazometano en condiciones suaves.⁶⁷



Esquema 11.

Otras reacciones de interés llevadas a cabo con estas especies son las reacciones con complejos metálicos análogos al fragmento CH_2 , como el ejemplo que se representa en el Esquema 12.^{64d}



Esquema 12.

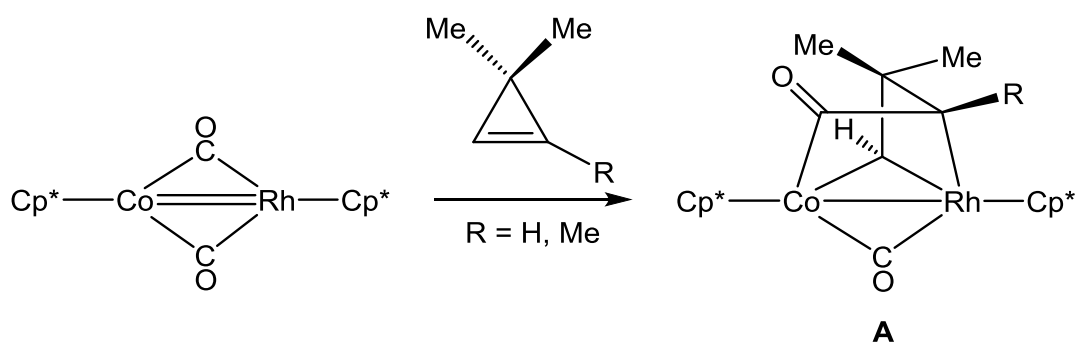
También se han estudiado algunas reacciones de estos complejos con alquenos, de las que cabe destacar las reacciones de los compuestos con doble enlace metal-metal $[\text{MM}'\text{Cp}^*_2(\mu\text{-CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{M}' = \text{Rh}$;⁶⁸ $\text{M} = \text{Co}, \text{M}' = \text{Ir}$; $\text{M} = \text{Rh}, \text{M}' = \text{Ir}$)^{64d} con 3,3-dimetilciclopropeno, en las que se forman los derivados de tipo **A** representados en el Esquema 13.⁶⁹ En estas especies se encuentran unidos a los metales el ciclopropeno y un ligando μ -carbeno derivado

⁶⁷ Chetcuti, M.J.; Grant, B.E.; Fanwick, P.E.; Geselbracht, M.J.; Stacy, A.M. *Organometallics* **1990**, *9*, 1343.

⁶⁸ Green, M.; Hankey, D.R.; Howard, J.A.K.; Louca, P.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 757.

⁶⁹ Green, M.; Orpen, A.G.; Schaverien, C.J.; Williams, I.D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2483.

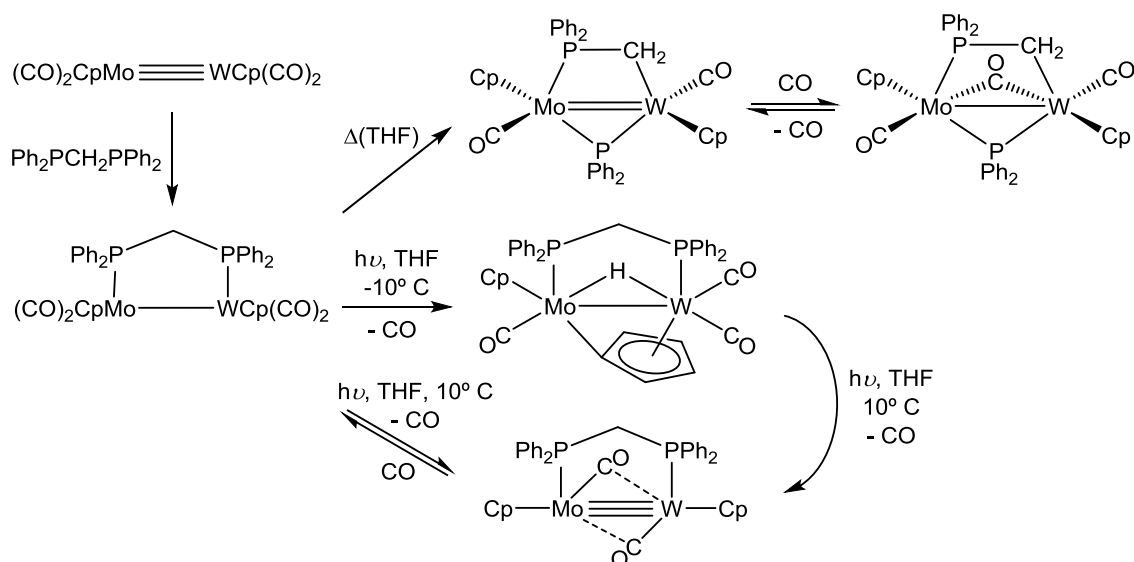
de la inserción de un carbonilo. Estudios comparativos de estas reacciones de los complejos heterometálicos $[MM' Cp^*_2(\mu-CO)_2]$ y los complejos homometálicos análogos de Rh y Co establecen un orden de reactividad: $CoRh > RhRh > RhIr > CoIr > CoCo$, de lo que se deduce que el cambio de los metales tiene un efecto en su reactividad. En cambio, al emplear 1,3,3-trimetilciclopropeno solo se observa reacción con los complejos más reactivos, los compuestos de CoRh y de RhRh, formándose productos análogos a la reacción anterior. En el caso del complejo CoRh se forma un producto donde la inserción del carbonilo se ha producido regioselectivamente en un enlace de un carbono sustituido con un metilo, como se puede observar en la Esquema 13.⁶⁹



Esquema 13.

De estos complejos carbonílicos, un compuesto destacable para la presente investigación es el complejo con enlace triple metálico $[MoWCp_2(CO)_4]$, que se obtiene al calentar en reflujo de diglime una mezcla de los complejos $[Mo_2Cp_2(CO)_6]$ y $[W_2Cp_2(CO)_6]$,¹⁰ y en el que tiene lugar el intercambio simultáneo de los cuatro ligandos carbonilo semipunte (dos en cada metal) entre ambos centros metálicos. Nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo la reacción de este complejo insaturado con $Ph_2PCH_2PPh_2$ (dppm) para dar el complejo con enlace sencillo $[MoWCp_2(\mu-dppm)(CO)_4]$, precursor de distintos complejos insaturados. Dependiendo de las condiciones de reacción (fotoquímica o térmica), la descarbonilación puede dar lugar a la adición oxidante de los enlaces C–H del ligando ciclopentadienilo o P–C de la difosfina al centro metálico, generándose en ambas reacciones complejos insaturados (Esquema

14).⁷⁰ En efecto, al calentar el complejo $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_4]$ a reflujo de THF se forma el complejo insaturado $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-CH}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2]$ con formación específica de enlace W–C. Este producto puede adicionar rápidamente CO para dar el complejo saturado $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-CH}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$, inestable en ausencia de CO. En cambio, si el complejo heterometálico MoW se irradia con luz visible-UV a baja temperatura, también ocurre la descarbonilación, pero se forma inicialmente el complejo $[\text{MoW}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Cp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_3]$, cuya descarbonilación adicional a temperaturas superiores a 0° C provoca la regeneración del ligando ciclopentadienilo, dando lugar al complejo con enlace triple $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_2]$.



Esquema 14. Síntesis y reacciones de descarbonilación del complejo heterometálico $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_4]$

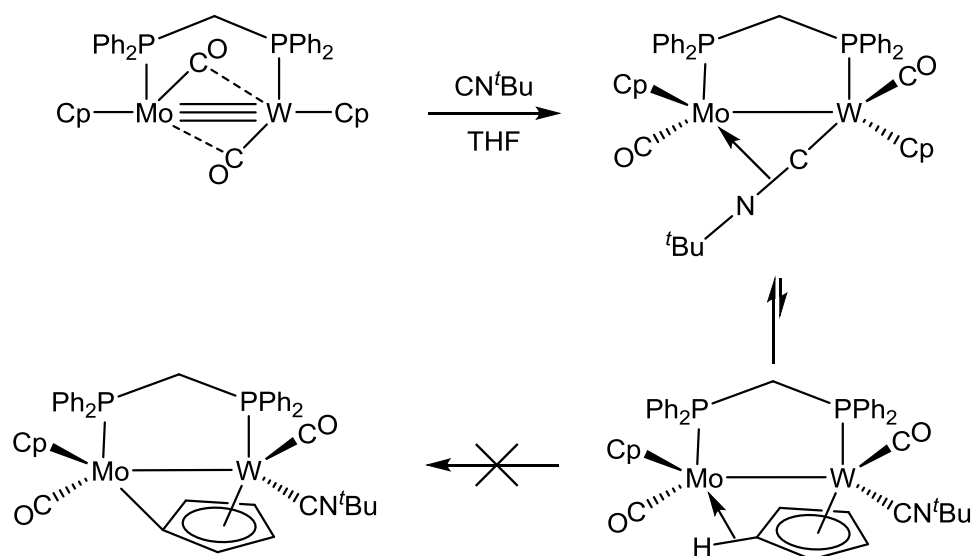
Gracias a estos estudios se ha observado que los procesos de escisión P–C y C–H ocurren con distinta facilidad en los átomos de molibdeno o wolframio, ya que cuando estas reacciones se llevan a cabo con el complejo homólogo de Mo_2 , solo se observa la activación del enlace P–C,⁷¹ mientras que para el complejo de

⁷⁰ Celedonio, A.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **1997**, *16*, 1378.

⁷¹ García, G.; García, M.E.; Melón, S.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Villafañe, F. *Organometallics* **1997**, *16*, 624.

W_2 domina la activación del enlace C–H.⁷² Parece, pues, que la presencia del W estabiliza los productos derivados de la escisión C–H, mientras que el Mo parece reducir la temperatura necesaria para inducir la escisión P–C del ligando dppm. El estudio de la descarbonilación del sistema MoW, en definitiva, ha ayudado en este caso a clarificar las reacciones de escisión de enlaces P–C y C–H, y su reversibilidad, procesos de gran interés en la química de complejos organometálicos.

Aunque no se ha estudiado la reactividad de estos complejos insaturados MoW en un sentido amplio, sí que se ha llevado a cabo la reacción de $[MoWCp_2(\mu-dppm)(CO)_2]$ con $tBuCN$, obteniéndose el complejo con enlace sencillo $[MoWCp_2(\mu-\eta^1:\eta^2-CN^tBu)(\mu-dppm)(CO)_2]$. En este compuesto el ligando isocianuro se encuentra en posición puente entre los dos metales, mediante un enlace π al molibdeno y un enlace σ al wolframio,⁷⁰ lo que es coherente con que los enlaces σ C–W son habitualmente más fuertes que los correspondientes C–Mo. A diferencia de su análogo homometálico de wolframio, este compuesto no experimenta la adición oxidante del enlace C–H del ciclopentadienilo, lo que se explica por la menor eficacia del átomo de Mo (*vs* W) para la inducción de estos procesos.



Esquema 15. Reactividad del compuesto $[MoWCp_2(\mu-dppm)(CO)_2]$ con CN^tBu

⁷² Álvarez, M.A.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Falvello, L.R.; Bois, C. *Organometallics* **1997**, *16*, 354.

Un último complejo heterometálico a destacar en esta sección es el compuesto con enlace doble Mo=W $[\text{MoWCp}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-SPh})_2(\text{SPh})_2(\text{CO})_2]$, que presenta un ligando fosforo puente y un carbonilo terminal en cada uno de los metales, y cuya estructura se ha determinado mediante difracción de rayos X.⁷³ La síntesis de este compuesto se consigue mediante las reacciones térmicas del complejo saturado $[\text{MoWCp}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_7]$ ⁷⁴ con Ph_2S_2 o PhSH . Estos estudios muestran la posibilidad de que la formación de este complejo pase por el intermedio con enlace sencillo metal-metal $[\text{MoWCp}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-SPh})_2(\text{SPh})_2(\text{CO})_4]$. Sin embargo, hasta la fecha no se ha llevado a cabo un estudio de la reactividad de este compuesto insaturado.

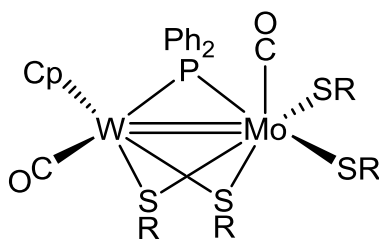


Figura 13. Estructura del complejo heterometálico $[\text{MoWCp}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-SPh})_2(\text{SPh})_2(\text{CO})_2]$

⁷³ (a) Hossain, M.M.; Lin, H.-M.; Zhu, J.; Lin, Z.; Shyu, S.-G. *Organometallics* **2006**, 25, 440. (b) Hossain, M.M.; Lin, H.-M.; Shyu, S.-G. *Organometallics* **2003**, 22, 3262.

⁷⁴ Shyu, S.-G.; Hsu, J.-Y.; Lin, P.-J.; Wu, W.-J.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H.; Wen, Y.-S. *Organometallics* **1994**, 13, 1699.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1. COMPLEJOS DINUCLEARES CON ENLACES TRIPLES Mo–W

Como se ha comentado en la Introducción, uno de los objetivos de este trabajo es desarrollar un buen método de síntesis para el complejo heterometálico de molibdeno y wolframio $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ (**4**), con el objetivo de realizar posteriormente un estudio de su reactividad, siendo una de sus reacciones la protonación, en la que se obtiene el correspondiente hidruro insaturado $[\text{MoWCp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**5**). Como se ha visto, la preparación de los aniones homonucleares $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ (M = Mo, W) tiene lugar a partir de los correspondientes halocomplejos $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_2]$ (X = Cl, I); sin embargo, la obtención de estos haloderivados depende del átomo metálico, siendo la ruta más sencilla la del complejo de molibdeno, puesto que dicha especie se prepara mediante reacción directa del dímero $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ con la clorofosfina bajo condiciones de activación térmica. En cambio, este procedimiento no da lugar al correspondiente complejo heterometálico, por lo que ha sido necesario emplear una ruta sintética similar a la seguida para el complejo análogo de wolframio, que arranca desde el complejo tetracarbonílico $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ (**1**).

2.1.1. SÍNTESIS DE PRECURSORES HETEROMETÁLICOS

En este apartado se discutirá la puesta a punto de los métodos de síntesis de nuevos complejos heterometálicos MoW que serán empleados como compuestos de partida para obtener complejos insaturados heterometálicos, comenzando con la preparación del fosfuro-hidruro $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ (**1**) análogo a los complejos homonucleares de molibdeno y wolframio descritos en la literatura. Este complejo se ha conseguido obtener empleando una ruta de síntesis diferente de la empleada anteriormente para este tipo de compuestos.

2.1.1.1. Obtención del complejo $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$

Los complejos fosfuro-hidruro de molibdeno y wolframio de fórmula general $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PRR}')(\text{CO})_4]$ se sintetizan utilizando principalmente dos métodos

generales, en los que tiene lugar la adición de fosfinas primarias o secundarias a especies dinucleares con diferentes órdenes de enlace M–M.²² El primero de ellos se basa en la reacción mediante activación térmica del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ con la correspondiente fosfina HPRR'. En cambio, en el segundo método se añade la fosfina sobre el complejo con enlace triple metal-metal $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ (M = Mo, W), y se forman las especies intermedias $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4(\text{PHRR}')_2]$. En una segunda etapa, ya sea de manera espontánea o con un calentamiento suave, se produce la eliminación de una molécula de fosfina y la adición oxidante del enlace P–H de la otra molécula de fosfina, generándose el correspondiente complejo fosfuro-hidruro.

Ninguno de estos métodos permite obtener el complejo fosfuro-hidruro heterometálico **1** con un rendimiento adecuado, por lo que se exploraron otros caminos de síntesis. En un primer lugar, se consiguió preparar este compuesto en un proceso de varias etapas, comenzando con la reacción a reflujo de diglime de los dímeros $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ y $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$, lo que genera una mezcla estadística de los complejos insaturados $[\text{MM}'\text{Cp}(\text{CO})_4]$. A continuación, esta mezcla se filtra a 0 °C sobre LiPCy_2 y, una vez finalizada la reacción, se añade un exceso de H_3PO_4 , obteniéndose una mezcla de las especies $[\text{MM}'\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$. Aunque el complejo heterometálico se consigue separar de la mezcla de reacción mediante técnicas cromatográficas, se obtiene con un bajo rendimiento. Afortunadamente, una adaptación del método desarrollado por Haupt y col. para la obtención de los complejos heterometálicos $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_6]$ (R = Ph,⁷⁵ Cy)⁷⁶ ha permitido acceder al complejo **1** con un rendimiento adecuado. En efecto, la reacción de la mezcla de dímeros $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ y $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ con exceso de HPCy_2 en xileno a 180 °C, en un matraz cerrado con válvula Young, da lugar a la formación de una disolución naranja en la que se encuentra como producto mayoritario el compuesto $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ (**1**), junto con los complejos homonucleares $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ (M = Mo, W) en proporción estadística (2:1:1).

⁷⁵ Haupt, H.-J.; Flörke, U.; Disse, G.; Heinekamp, C. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2191.

⁷⁶ Haupt, H.-J.; Merla, A.; Flörke, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 999.

Estos compuestos se pueden separar mediante técnicas cromatográficas, por lo que el complejo **1** se ha podido aislar y caracterizar completamente, lo que ha permitido que se pueda emplear como precursor sintético de nuevos complejos heterometálicos MoW.

Las estructuras en estado sólido de los complejos fosfuro-hidruro homometálicos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PRR}')(\text{CO})_4]$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$,⁷⁷ *t*Bu;⁷⁸ $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Et}$)⁷⁹ han sido estudiadas mediante difracción de rayos X. Por tanto, la comparación de los datos espectroscópicos del complejo **1** con estos complejos, en concreto con los análogos $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ (Tabla 1), permite deducir que presentan una estructura análoga. Como se observa en la Figura 14, el espectro IR en disolución de la especie **1** muestra dos bandas en la zona de tensión C–O características de complejos dinucleares tetracarbonílicos con una disposición *trans* de los ligandos Cp.⁸⁰

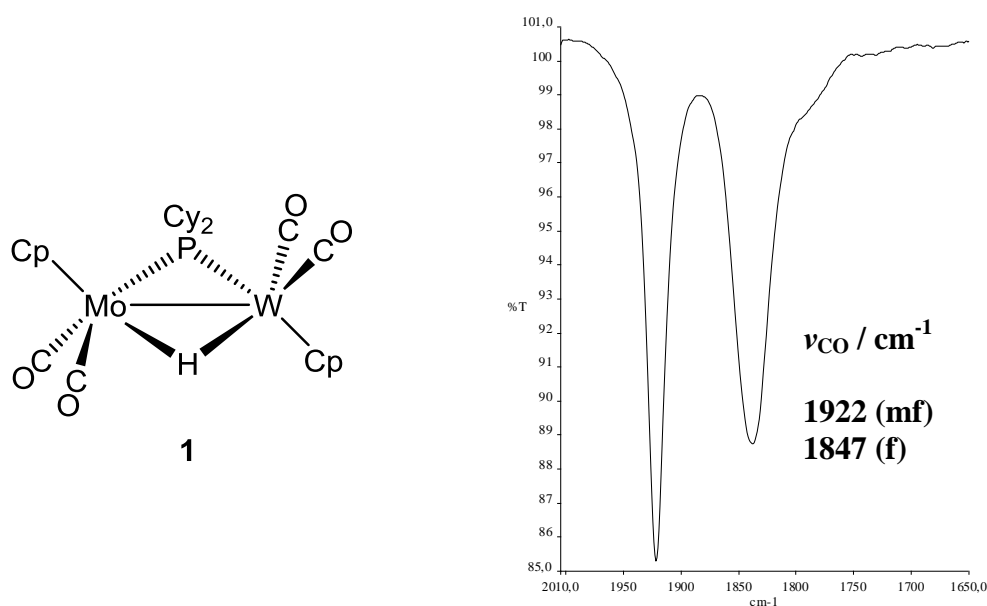


Figura 14. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **1**

⁷⁷ Pertersen, J.L.; Dahl, L.F.; Willians, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6610.

⁷⁸ Jones, R.A.; Schwab, S.T.; Stuart, A.L.; Whittlesey, B.R.; Wright, T.C. *Polyhedron* **1985**, *4*, 1689.

⁷⁹ Bridgeman, A.J.; Mays, M.J.; Woods, A. D. *Organometallics* **2001**, *20*, 2076.

⁸⁰ Braterman, P.S. “*Metal Carbonyl Spectra*” Academic Press, London, **1975**.

Tabla 1. Datos espectroscópicos más relevantes de los compuestos de tipo $[\text{MM}'\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ [$\text{M} = \text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$;²² $\text{M} = \text{Mo}, \text{M}' = \text{W}$ (**1**)]

M	M'	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$ [J_{PW}/Hz]	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ [J_{HP}/Hz] (J_{HW}/Hz)
Mo	Mo	1945 (h, d), 1928 (mf), 1860 (f) ^a	218.8 ^c	-13.20 [34] ^c
W	W	1918 (mf), 1841 (f) ^a	139.6 [182] ^d	-16.40 [24] (40) ^d
Mo	W	1922 (mf), 1847 (f) ^b	178.9 [197] ^d	-14.56 [30] (40) ^d

^a Tolueno. ^b CH_2Cl_2 . ^c Tolueno- d_8 . ^d CD_2Cl_2 .

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **1** muestra una señal a 178.9 ppm, desplazamiento químico inferior al del correspondiente complejo de molibdeno (218.8 ppm) y superior al análogo de wolframio (139.6 ppm), tal como se muestra en la Tabla 1. Esta observación está de acuerdo con la tendencia esperable al descender en un grupo, de manera que al pasar de molibdeno a wolframio los desplazamientos de ^{31}P disminuyen, por lo que al sustituir uno de los dos átomos metálicos, el valor esperado se encontraría comprendido entre los desplazamientos de los análogos homometálicos.⁸¹ Además, dicha señal exhibe una pareja de satélites ($J_{\text{PW}} = 197$ Hz) como resultado del acoplamiento del ^{31}P con un único núcleo de ^{183}W , siendo su magnitud comparable a la constante de acoplamiento que presenta el complejo homometálico de W ($J_{\text{PW}} = 182$ Hz). Cabe destacar en el espectro ^1H RMN la señal de -14.56 ppm, posición correcta para un hidruro puente entre los dos metales, también en una posición intermedia relativa a los correspondientes complejos homometálicos.

2.1.1.2. Obtención del complejo $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4][\text{BF}_4]$

La protonación del complejo **1** se efectúa mediante la adición de un ligero exceso de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, obteniéndose como único producto de la reacción el compuesto catiónico $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4][\text{BF}_4]$ (**2**), tras la eliminación de

⁸¹ Carty, A.J.; McLaughlin, S.A.; Nucciarone, D. en “*Methods in Stereochemical Analysis. Phosphorous-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*” Vol. 8, A.P. Marchand (Ed.); VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**, Capítulo 16.

H₂. Este compuesto es bastante inestable y no ha podido ser aislado de las mezclas de reacción, pero dada la alta selectividad de la reacción se puede emplear sin purificación adicional para posteriores reacciones.

Cabe destacar que en las reacciones de protonación de los complejos homonucleares de Mo y W de tipo [M₂Cp₂(μ-H)(μ-PRR')(CO)₄], la selectividad de la reacción y las características de los productos dependen del metal y de las propiedades estéricas de los sustituyentes del ligando fosforo. La protonación de los complejos [M₂Cp₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₄], cuando el metal es molibdeno, conduce a un catión insaturado poco estable; sin embargo, cuando el metal es wolframio se obtiene como único producto de reacción el complejo catiónico [W₂Cp₂(μ-PCy₂)(CO)₄][BF₄], con un enlace doble metal-metal.⁸² Estas diferencias de comportamiento entre los complejos de Mo y los de W se deben a la mayor estabilidad de los enlaces M–M al bajar en un grupo.

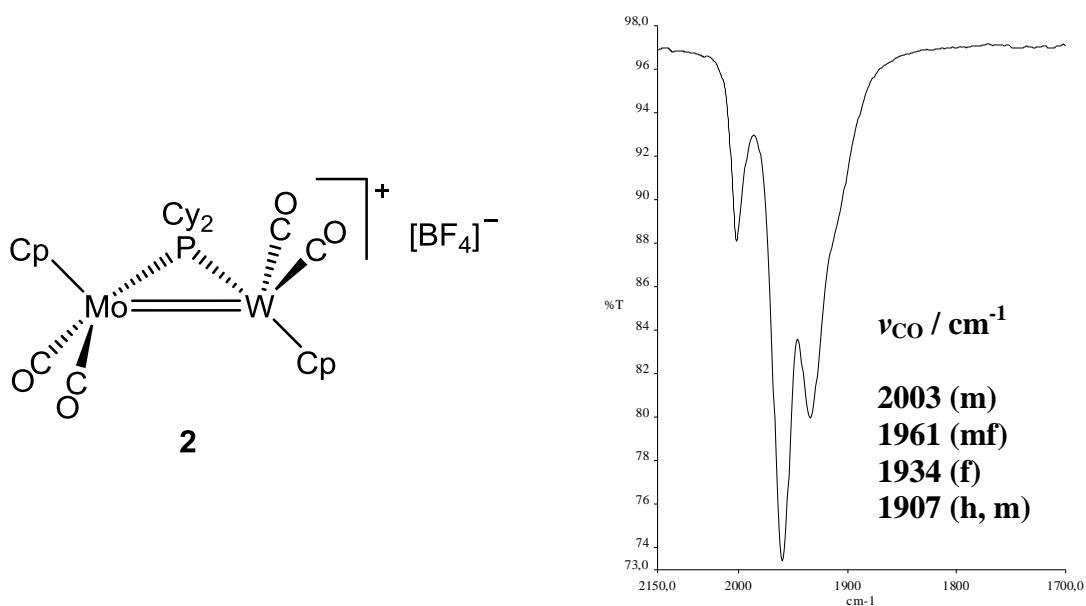


Figura 15. Estructura propuesta y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **2**

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **2** indican que presenta una estructura similar a la propuesta para el complejo análogo de wolframio.^{5,82b} En el espectro ³¹P{¹H} RMN se muestra una señal a 170.1 ppm

⁸² (a) Álvarez, C.M.; García, M.E.; Rueda, M.T.; Ruiz, M.A.; Sáez, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 650. (b) Sáez, D. *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo **2005**.

($J_{PW} = 255$ Hz), unas 30 ppm superior al valor de dicho catión de W_2 (138.7 ppm, $J_{PW} = 222$ Hz), como es de esperar debido al cambio de uno de los dos metales, mientras que la constante de acoplamiento $^{31}P-^{183}W$ es del mismo orden.

2.1.1.3. Preparación del complejo $[MoWCp_2(\mu-I)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$

El método seguido para sintetizar el complejo $[MoWCp_2(\mu-I)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ (**3**) consiste en calentar a reflujo de dicloroetano el compuesto catiónico **2** con un exceso de NaI, obteniéndose una disolución verde oscuro que contiene mayoritariamente la especie **3**. Aunque este compuesto es bastante inestable y no ha podido ser aislado de la mezcla de reacción, se ha podido emplear “*in situ*” sin purificación adicional gracias a la elevada selectividad de la reacción.

El seguimiento de esta reacción mediante espectroscopia IR permite detectar la formación a temperatura ambiente de una especie intermedia que presumiblemente es el correspondiente complejo tetracarbonilo neutro $[MoWCp_2I(\mu-PCy_2)(CO)_4]$, resultado de la coordinación del yoduro al catión insaturado de partida. Aunque no ha podido ser aislado y caracterizado adecuadamente, este tipo de productos ya ha sido descrito anteriormente por nuestro grupo de investigación en reacciones análogas, como la reacción del complejo $[Mo_2Cp_2(\mu-H)(\mu-PHPH)(CO)_4]$ con HCl.¹⁷

Los datos espectroscópicos en disolución de la especie **3** permiten establecer que su estructura es análoga a la de los complejos $[M_2Cp_2(\mu-X)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) previamente preparados por nuestro grupo de investigación.^{21,5} El espectro IR del complejo **3** exhibe una banda de tensión C–O muy fuerte con un hombro débil a frecuencia más alta, como se puede observar en la Figura 16. Estas intensidades relativas son características de compuestos dinucleares *trans*-dicarbonílicos cuando el ángulo definido por los ligandos carbonilos es próximo a 180° .⁸⁰ Como era de esperar al cambiar uno de los dos metales, el compuesto **3** presenta frecuencias de tensión C–O inferiores al complejo análogo de molibdeno (4 cm^{-1}) y superiores al de wolframio (3 cm^{-1}).

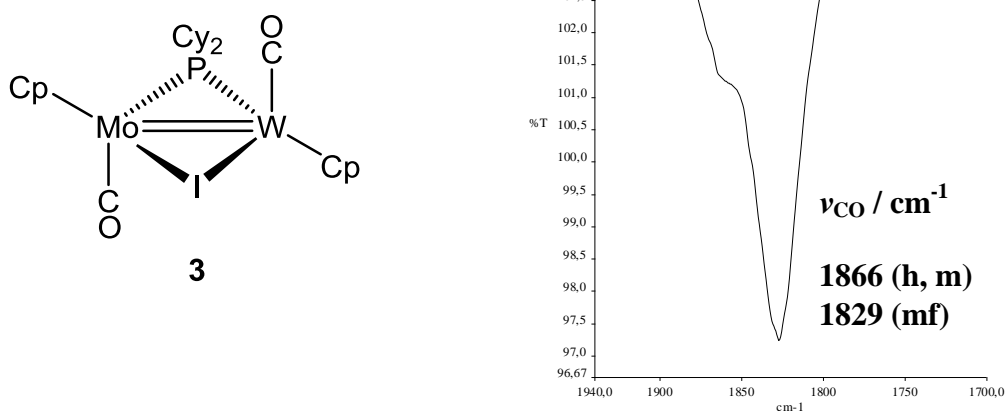


Figura 16. Estructura y espectro IR en dicloroetano del compuesto **3**

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **3** muestra una señal a 125.8 ppm, más desapantallada que la del complejo análogo de wolframio (89.3 ppm) y menos desapantallada que la del de molibdeno (165.7 ppm), como era de esperar. Cabe destacar que el desplazamiento químico del compuesto **3** resulta notablemente inferior al observado para el complejo tetracarbonilo **1**, lo cual sigue la tendencia general encontrada para complejos ciclopentadienílicos dinucleares del grupo 6 con puentes fosfuro, en los que el desplazamiento químico de ^{31}P depende, entre otros factores, del orden formal de enlace metal-metal, siguiendo el orden: $\text{M}\equiv\text{M} > \text{M}-\text{M} > \text{M}=\text{M}$.

2.1.2. SÍNTESIS DEL ANIÓN HETEROMETÁLICO $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ Y DEL HIDRURO $[\text{MoWCp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$

Anteriormente ya se ha mencionado que uno de los métodos de síntesis de complejos binucleares insaturados es la reducción de especies binucleares con ligandos haluro. En esta sección se analizarán los resultados obtenidos en la reducción del complejo yoduro $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-I})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**3**) para formar el complejo aniónico $\text{Na}[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]$ (**4**), y su posterior protonación con el fin de sintetizar el correspondiente complejo hidruro insaturado $[\text{MoWCp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**5**).

2.1.2.1. Preparación del compuesto $\text{Na}[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]$

El compuesto $\text{Na}[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]$ (**4**) ha sido preparado mediante la reducción del complejo **3** con amalgama de sodio en THF, lo que da lugar a una suspensión naranja de la especie **4**. Este producto resultó ser prácticamente insoluble en los disolventes orgánicos habituales y poco soluble en THF, siendo de esperar que los cationes de sodio se encuentren fuertemente solvatados por moléculas de THF. Además, se trata de un compuesto muy inestable, por lo que no ha podido ser aislado ni purificado, aunque gracias a la alta selectividad de la reacción, estas suspensiones se han podido emplear “*in situ*” para llevar a cabo los estudios de reactividad del correspondiente anión.

Debido a la baja solubilidad y a su inestabilidad, no ha sido posible realizar la caracterización espectroscópica completa del compuesto **4** y únicamente se ha recogido su espectro de IR en disolución. Como se puede observar en la Figura 17, este espectro muestra una única banda de tensión C–O a 1565 cm^{-1} , frecuencia intermedia entre las encontradas para los aniones análogos de Mo (ν_{CO} : 1580 cm^{-1})²³ y de W (ν_{CO} : 1546 cm^{-1}),⁵ y que, al igual que en estas especies, está desplazada a un valor mucho más bajo que las del complejo neutro isoelectrónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}^*)(\mu\text{-CO})_2]$ [$\text{R}^* = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3$; ν_{CO} : 1741 (m)],

1709 (mf) cm^{-1}].⁸³ Esto ocurre como consecuencia de la mayor densidad electrónica que presentan los centros metálicos de los aniones, que se traduce en una mayor retrodonación a los ligandos CO,⁸⁴ por tanto al debilitamiento de los correspondientes enlaces y, en definitiva, a una reducción de las frecuencias de tensión C–O.

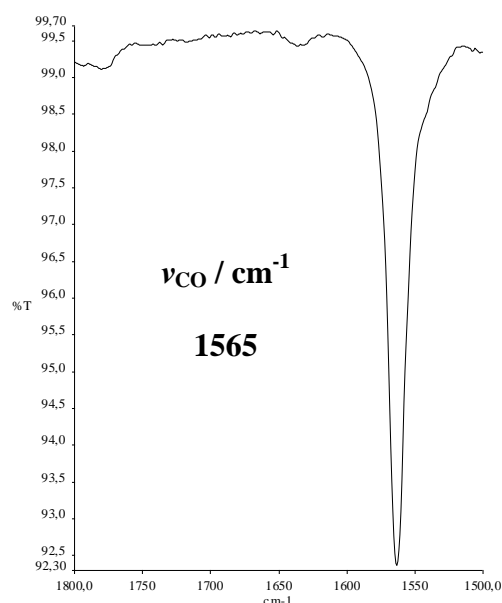
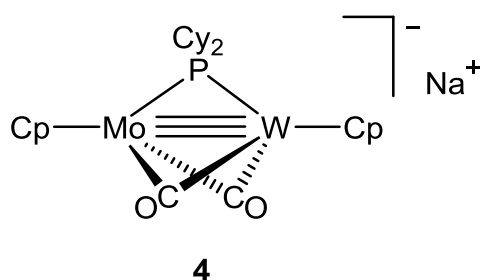


Figura 17. Estructura propuesta y espectro IR en THF para el compuesto **4**

La estructura propuesta para el anión **4** es análoga a la de los aniones homonucleares $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) y a la del complejo fosfinideno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}^*)(\mu\text{-CO})_2]$ anteriormente mencionado.⁸³ En esta estructura los dos ligandos carbonilo se encuentran formando un ángulo próximo a 120° , por lo que se esperarían dos bandas de tensión en el IR por debajo de 1600 cm^{-1} con intensidades media y fuerte, en orden de frecuencia decreciente. Sin embargo, al igual que ocurre con los aniones de Mo_2 y W_2 , el compuesto muestra una única banda, lo cual se interpreta como una degeneración accidental de las dos bandas de tensión C–O esperables.

⁸³ Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4857.

⁸⁴ Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry* 5th Ed., Wiley-Interscience, New York, **1988**.

También se ha preparado la sal de litio de este anión mediante la reducción del compuesto **3** en THF con Li(Hg) (15 minutos) o con Li[BHET₃] (1 hora y 15 minutos), obteniéndose en ambos casos una suspensión naranja en la que se encuentra mayoritariamente el compuesto Li[MoWCp₂(μ-PCy₂)(μ-CO)₂]. El espectro IR de esta sal [$\nu_{\text{CO}}(\text{THF})$: 1642 (d), 1573 (h, m), 1552 (mf) cm⁻¹] muestra las dos bandas de tensión C–O esperadas, además de una tercera banda débil a mayor frecuencia, que se atribuye a la presencia de pares iónicos con una interacción O---Li localizada en uno de los átomos de oxígeno de los ligandos CO, como ocurre en la sal de litio del anión de Mo.²³ En cambio, en el anión de wolframio esta interacción parece afectar por igual a ambos ligandos CO.

2.1.2.2. Preparación del hidruro insaturado [MoWCp₂H(μ-PCy₂)(CO)₂]

Cuando a una suspensión del compuesto **4** se añade un ligero exceso de un ácido débil, como el [NH₄][PF₆], se obtiene con buen rendimiento el correspondiente hidruro insaturado [MoWCp₂H(μ-PCy₂)(CO)₂] (**5**). Este complejo se puede purificar mediante cromatografía y es lo suficientemente estable frente a la descomposición como para poder ser almacenado en atmósfera inerte a baja temperatura durante largos periodos de tiempo. Además, la reducción de este hidruro con amalgama de sodio en THF permite regenerar selectivamente el anión **4**. Ambos hechos permiten emplear el hidruro **5** como un intermedio sintético y estudiar con detalle su reactividad.

Los espectros en disolución del compuesto **5** indican la presencia de dos isómeros en equilibrio, tal como ocurre en el complejo análogo de wolframio [W₂Cp₂H(μ-PCy₂)(CO)₂].^{5,26} El espectro IR de **5** muestra una banda muy intensa a 1821 cm⁻¹ con un hombro débil a 1869 cm⁻¹ y una banda media a 1762 cm⁻¹ (Figura 18). Las dos primeras poseen el patrón típico de un compuesto *trans*-dicarbonílico con ángulos relativos entre los dos ligandos CO próximos a 180° (**5P**, Esquema 16), como ya se ha visto para el complejo yoduro **3**, aunque la posición de las bandas es ligeramente más baja debido a la menor electronegatividad del hidrógeno respecto al yodo. Además, estas bandas son

similares a las observadas para el complejo con hidruro puente de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ [ν_{CO} : 1858 (m), 1829 (mf) cm^{-1}].⁸⁵ La presencia de la banda a 1762 cm^{-1} se puede explicar por la existencia de un segundo isómero en disolución, el cual tendría el ligando hidruro en posición terminal sobre uno de los metales y un ligando CO semipunte (5T, Esquema 16). Esta estructura explicaría el fuerte desplazamiento a baja frecuencia de la banda, que sería la más intensa (junto a una segunda banda que se supone debajo de la más intensa del otro isómero) e indicativa de la coordinación semipunte de uno de los ligandos carbonilo, al igual que se ha observado para el hidruro terminal de molibdeno con puente *di*terbutilfosfuro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\text{H}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{CO})_2]$.³⁰

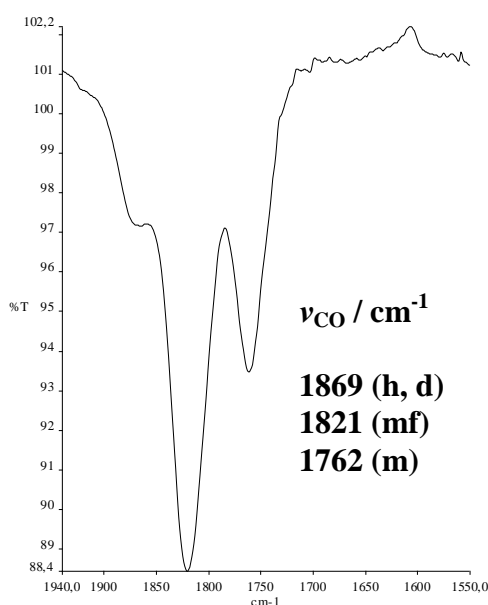
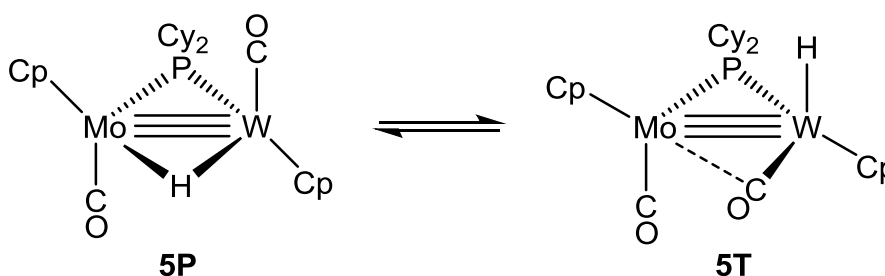


Figura 18. Espectro IR del compuesto 5 en CH_2Cl_2



Esquema 16. Estructura propuesta para los isómeros 5P y 5T

⁸⁵ García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Marchio, L. *Organometallics* **2007**, *26*, 6197.

La hipótesis de presencia de dos isómeros en disolución se ha confirmado mediante los espectros de RMN a baja temperatura. El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente muestra una señal ancha a 210.0 ppm, desplazamiento acorde con la presencia de un enlace triple intermetálico, al seguir la tendencia general de los complejos con orden de enlace triple, los cuales presentan desplazamientos químicos de ^{31}P superiores a los de orden sencillo o doble. Al bajar la temperatura, la señal se va ensanchando aún más, hasta que se desdobra en dos señales anchas por debajo de 268 K (Figura 19). Al continuar bajando la temperatura, estas señales van disminuyendo su anchura, mostrándose a 183 K como dos singuletes con anchura de línea normal, que se asignan a los dos isómeros en equilibrio: uno con el ligando hidruro en posición terminal y un carbonilo semipunte (232.8 ppm, **5T**), y otro con el hidruro en posición puente y los carbonilos terminales (197.3 ppm, **5P**).

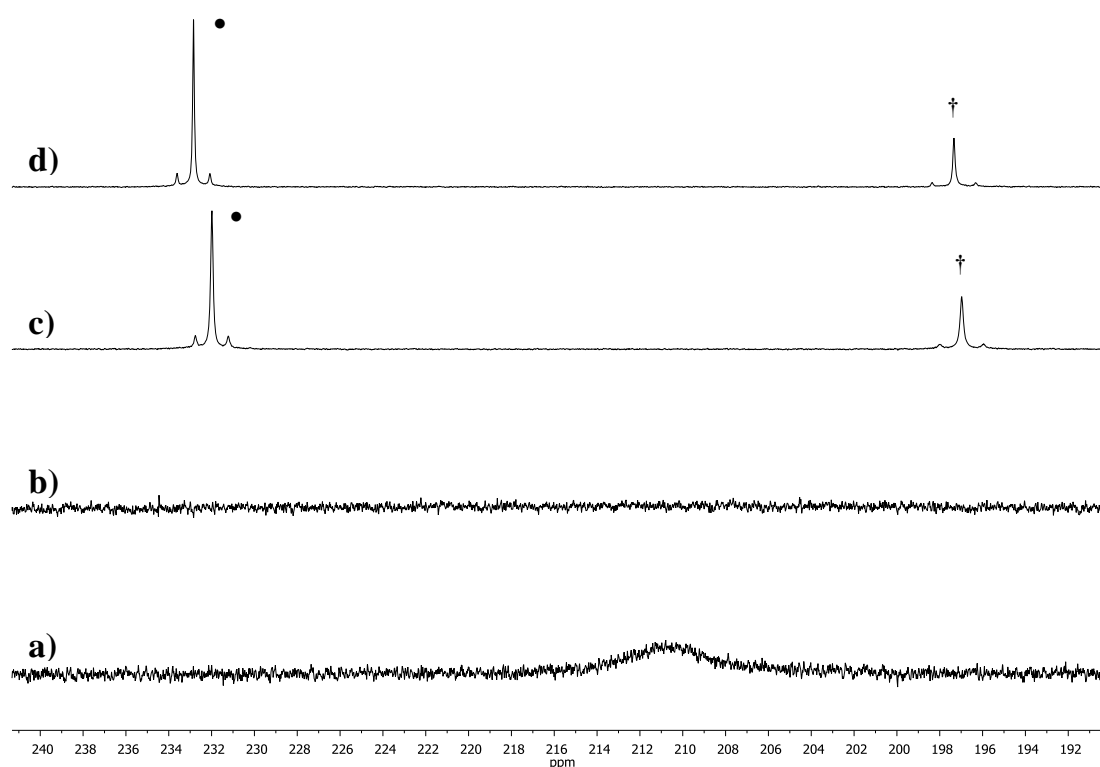


Figura 19. Espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **5** en CD_2Cl_2 : **a)** a 298 K, **b)** a 268 K, **c)** a 203 K, **d)** a 183K. (**•5T**, **†5P**)

Como se observa en la Figura 20, el espectro ^1H RMN a temperatura ambiente en CD_2Cl_2 muestra dos señales para los grupos ciclopentadienilo, debido a su inequivalencia. A medida que se baja la temperatura, estas señales se van ensanchando para desdoblarse finalmente en dos singuletes cada una las cuales, gracias a sus integrales respecto a los ligandos hidruro, se pueden asignar al isómero terminal o al puente, resultando que las señales a 5.43 y 5.31 ppm pertenecen a los grupos Cp del isómero **5T**, y las señales a 5.24 y 5.19 ppm al isómero **5P**. De manera similar, el ligando hidruro a temperatura ambiente aparece como una señal ancha a -3.92 ppm y de nuevo, al bajar la temperatura, se desdobra en dos señales: un doblete a -1.46 ppm ($J_{\text{HP}} = 32$ Hz, $J_{\text{HW}} = 70$ Hz), posición correcta para un hidruro terminal, y otro doblete a -6.41 ppm ($J_{\text{HP}} = 3$ Hz, $J_{\text{HW}} = 114$), desplazamiento químico coherente con un hidruro puente. La señal del isómero **5P** aparece a mayor desplazamiento que la del hidruro puente del complejo saturado $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ (**1**), lo que puede interpretarse como un efecto del enlace triple metal-metal, que provocaría un efecto desapantallador en los núcleos situados en la región intermetálica.⁸ Este mismo efecto se ha observado previamente en las compuestos análogos homonucleares de Mo y W,^{5,85} así como en el complejo catiónico $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_2][\text{PF}_6]$, donde el desplazamiento químico del ligando hidruro es de -2.6 ppm.⁸⁶ También se observa un cambio en las constantes de acoplamiento H–W al comparar las especies saturadas e insaturadas: en el isómero **5P** el valor de esta constante triplica a la del complejo tetracarbonílico **1**, lo que se debe al bajo índice de coordinación del átomo de W en la especie insaturada. Por otro lado, el elevado valor de este acoplamiento H–W en la señal del isómero **5T** permite determinar que el ligando hidruro está unido directamente al átomo de W, siendo similar al medido para el hidruro terminal en el complejo de wolframio $[\text{W}_2\text{Cp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$.

⁸⁶ Álvarez, M.A.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Bois, C.; Jeannin, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1156.

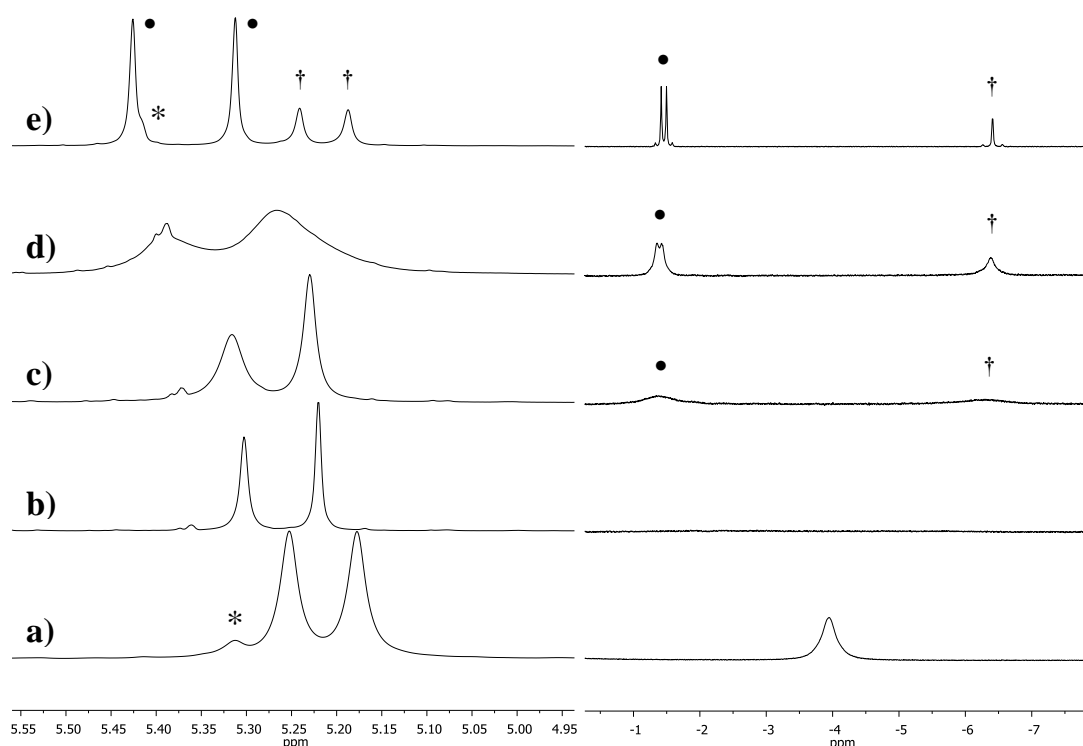


Figura 20. Espectros ^1H RMN en la zona de ciclopentadienilos e hidruros del compuesto **5** en CD_2Cl_2 : **a)** 298 K, **b)** 253 K **c)** 233 K, **d)** 213 K, **e)** 183 K.

(* Pico residual del disolvente, •**5T**, †**5P**)

De los espectros ^1H RMN a baja temperatura también se deduce que la proporción de isómeros depende ligeramente de la temperatura. A 203 K en CD_2Cl_2 , los isómeros se encuentran en una proporción $\mathbf{5T}/\mathbf{5P} = 1.8$, pero al continuar bajando la temperatura esta relación aumenta, hasta que al llegar a 183 K la proporción de isómeros es $\mathbf{5T}/\mathbf{5P} = 2.5$. Además, tras realizar el estudio a baja temperatura de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H RMN en tolueno- d_8 , se ha observado que la proporción de los isómeros no depende únicamente de la temperatura, sino también del disolvente. A 183 K en tolueno- d_8 la proporción de los isómeros es de $\mathbf{5T}/\mathbf{5P} = 0.6$. Por tanto, a baja temperatura en CD_2Cl_2 el isómero terminal **5T** es el mayoritario, mientras que en tolueno- d_8 lo es el isómero puente **5P**.

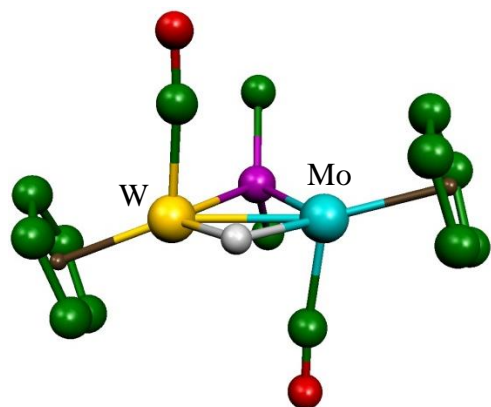
El espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN a temperatura ambiente en CD_2Cl_2 muestra dos señales anchas para los ligandos carbonilo, cada una de las cuales, al bajar la temperatura, se desdobla en dos singuletes, de manera que a 183 K el isómero **5T** presenta una señal a 276.2 ppm, desplazamiento propio de un ligando carbonilo

semipiente, y otra señal a 251.0 ppm, desplazamiento indicativo de un carbonilo terminal unido a un átomo de molibdeno. En el isómero **5P** se observa un doblete a 246.0 ppm, que se asigna al carbonilo unido a molibdeno, y un singulete a 235.8 ppm, desplazamiento propio de un carbonilo unido a wolframio. Análogamente, las señales de los grupos ciclopentadienilo, que a temperatura ambiente aparecen como dos singuletes a 88.0 y 87.6 ppm, se desdoblan en dos singuletes, al bajar la temperatura.

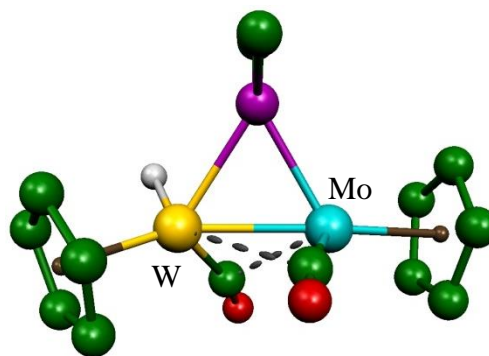
Por tanto, a partir de los datos espectroscópicos, se deduce que el isómero **5P** está estructuralmente relacionado con su homólogo de molibdeno y con el isómero puente del homólogo de wolframio. En cambio, los datos del isómero **5T** son comparables a los descritos para el complejo de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\text{H}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{CO})_2]$, cuya estructura en estado sólido ha sido determinada mediante difracción de rayos X recientemente,³⁰ presentando un ligando hidruro específicamente coordinado en posición terminal y un ligando carbonilo semipiente entre ambos metales.

Dada la importancia del compuesto **5** para esta investigación, se consideró de interés realizar estudios teóricos de este compuesto empleando metodologías DFT. Para ello se ha llevado un estudio de la estructura de tres posibles isómeros: con el hidruro en posición puente (**5P**), con el hidruro en posición terminal sobre el átomo de wolframio (**5T-W**) y sobre el de molibdeno (**5T-Mo**) (Tabla 2). En este estudio se ha empleado el funcional híbrido B3LYP (ver parte experimental) y se comprobó que la estructura más estable en fase gaseosa es aquella en la que el hidruro se encuentra puente entre los dos metales (**5P**), pero con una diferencia de energía de solo $11.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respecto al isómero **5T-W**, un valor relativamente pequeño, lo que justifica que ambas estructuras puedan coexistir en disolución y que su proporción relativa pueda variar en función de las distintas interacciones con los disolventes empleados.

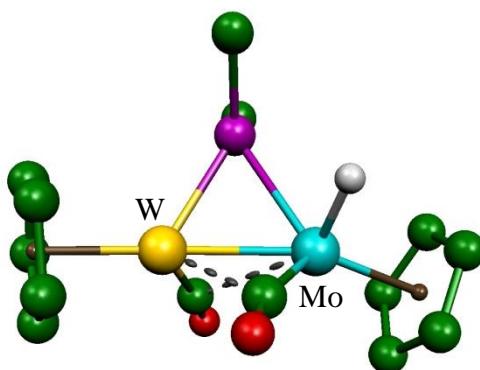
Tabla 2. Estructuras optimizadas, energías libres relativas y distancias Mo–W calculadas para los isómeros **5P**, **5T-W** y **5T-Mo** del compuesto **5**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H (excepto el ligando hidruro) han sido omitidos para mayor claridad.



0 kJ·mol⁻¹ (**5P**)
Mo–W = 2.544 Å



+ 11.3 kJ·mol⁻¹ (**5T-W**)
Mo–W = 2.536 Å



+ 31.4 kJ·mol⁻¹ (**5T-Mo**)
Mo–W = 2.531 Å

2.1.3. REACTIVIDAD DEL ANIÓN $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ FRENTE A ELECTRÓFILOS HIDROCARBONADOS

En el presente apartado se discutirán las reacciones del anión **4** con distintos electrófilos hidrocarbonados, empleando como disolvente en todos los casos THF. Estas reacciones ponen de manifiesto la capacidad de este anión para incorporar fragmentos hidrocarbonados tanto en posición puente ($\mu\text{-R}$) como sobre el átomo de oxígeno de un ligando carbonilo, formando en este caso un ligando alcoxicarbino ($\mu\text{-COR}$). A partir de estos estudios se puede deducir que el anión **4** presenta una reactividad frente a electrófilos hidrocarbonados comparable e intermedia respecto a la que muestran sus análogos homonucleares de molibdeno y wolframio.

Cuando se hace reaccionar el anión heterometálico **4** con un exceso de CH_3I , se observa la formación del derivado alquilo agóstico $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-}1\eta^2:2\kappa\text{-CH}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**6.1**) junto con el complejo alcoxicarbino $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-COCH}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ (**7**), aproximadamente en una proporción 6:1 (Ver sección 3.3. para criterio de numeración de átomos metálicos). Los complejos **6.1** y **7** se pueden aislar y purificar mediante técnicas cromatográficas, por lo que han podido ser completamente caracterizados. Los datos espectroscópicos de ambos compuestos sugieren que poseen una estructura similar a los correspondientes complejos de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ ⁸⁵ y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COR})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ (R = Me, Et),²³ respectivamente, caracterizados mediante estudios de difracción de rayos X. Por otra parte, se ha conseguido preparar selectivamente el complejo metoxicarbino **7** mediante la reacción del anión **4** con un exceso de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ tras varias horas de agitación. Cabe destacar que en la reacción del anión homonuclear de Mo con CH_3I se forma exclusivamente el derivado metilo, y para obtener el correspondiente complejo alcoxicarbino es necesario emplear agentes metilantes más fuertes como $(\text{Me}_3\text{O})\text{BF}_4$ o $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$.^{23,85} En cambio, la reacción del anión de W con CH_3I transcurre preferentemente a través del átomo de oxígeno, dando lugar mayoritariamente al complejo alcoxicarbino, junto con pequeñas cantidades del derivado metilo, que no pudo ser aislado ni se encontraron condiciones para su formación en

cantidades significativas,²⁴ mientras que cuando se emplean agentes metilantes fuertes se produce una doble alquilación en los ligandos carbonilo, dando lugar al complejo catiónico $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})_2(\mu\text{-PCy}_2)]^+$.⁸⁷

El anión **4** también reacciona con un exceso de PhCH_2Cl para generar selectivamente, tras 5 días de agitación, el complejo bencilo agóstico $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-}1\eta^2:2\kappa^1\text{-CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**6.2**), resultado de la incorporación del electrófilo al centro dimetálico. La estructura en estado sólido y los datos espectroscópicos indican que este compuesto presenta la misma estructura que sus análogos homonucleares $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo},^{85} \text{W}$),²⁴ formados en las mismas condiciones, en los que el grupo bencilo puente muestra una significativa interacción de tipo agóstico, tal como se pudo comprobar para el complejo de molibdeno mediante difracción de rayos X y cálculos DFT.

2.1.3.1. Caracterización estructural de los compuestos 6.1 y 6.2

La estructura del compuesto **6.2** en estado sólido fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 21 se muestra el diagrama ORTEP del complejo y en la Tabla 3 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

⁸⁷ Vega, M.F. *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo **2011**.

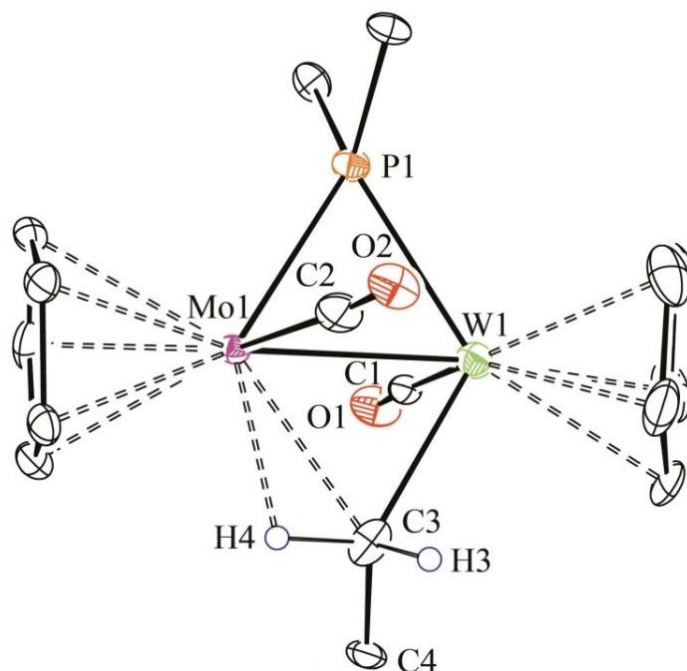


Figura 21. Diagrama ORTEP del compuesto **6.2**. Los grupos ciclohexilo y fenilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H (excepto H3 y H4) han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 3. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **6.2**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
W(1)–Mo(1)	2.580(1)	W(1)–P(1)–Mo(1)	65.4(1)
Mo(1)–P(1)	2.394(4)	W(1)–Mo(1)–H(4)	79(1)
W(1)–P(1)	2.380(4)	P(1)–Mo(1)–H(4)	136(1)
Mo(1)–H(4)	2.00(2)	W(1)–C(3)–Mo(1)	67.1(5)
W(1)–C(3)	2.26(2)	Mo(1)–C(3)–H(3)	120(10)
Mo(1)–C(3)	2.40(2)	Mo(1)–C(3)–H(4)	55(1)
W(1)–C(1)	1.96(2)	W(1)–C(3)–H(4)	122(3)
Mo(1)–C(2)	1.93(2)	C(4)–C(3)–H(4)	105(10)
C(3)–H(3)	1.0(3)	C(4)–C(3)–W(1)	117(1)
C(3)–H(4)	1.03(2)	C(1)–W(1)–Mo(1)	86.7(4)
C(3)–C(4)	1.51(2)	C(2)–Mo(1)–W(1)	73.8(5)

El compuesto **6.1** consiste en un fragmento MoCp(CO) y otro WCp(CO) unidos por dos ligandos puente: un dicitclohexilfosfuro y un bencilo (CH₂Ph), en disposición relativa *trans*. El ligando bencilo está coordinado al centro metálico de manera asimétrica, ya que se encuentra unido al wolframio a través de un enlace sencillo [W(1)–C(3) = 2.26(2) Å], mientras que las distancias Mo(1)–C(3) [2.40(2) Å] y Mo(1)–H(4) [2.00(2) Å] están de acuerdo con la existencia de una interacción agóstica Mo···H–C. Debido a esta coordinación agóstica, el ligando bencilo actúa formalmente como un dador de hasta tres electrones, por lo que el centro dimetálico está menos insaturado electrónicamente y coordinativamente, y en consecuencia la distancia intermetálica [2.580(1) Å] es más larga que la encontrada en complejos hidruro, como [Mo₂Cp₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₂] [2.528(2) Å], aunque aún resulta significativamente inferior a la distancia de referencia esperable para un enlace doble (*cf.* 2.661(1) Å en [Mo₂Cp₂(μ-CPh)(μ-PCy₂)(CO)₂]).⁸⁸ Esta distancia, además, es idéntica a la determinada para el complejo análogo de molibdeno [2.580(1) Å],⁸⁵ y en definitiva coherente con la propuesta de un enlace metálico triple significativamente debilitado por la interacción agóstica con el centro metálico. Esta comparación de distancias de enlace es razonable puesto que Mo y W presentan un radio covalente similar.

Los ángulos que forman ambos centros metálicos con los átomos de C de los ligandos carbonilo, C(1)–W(1)–Mo(1) y C(2)–Mo(1)–W(1) de 86.7(4) y 73.8(5)° respectivamente, indican una ligera distorsión en la estructura *trans*-dicarbonílica ideal para este tipo de compuestos, lo que se debe en parte a la interacción agóstica sobre el átomo de Mo. Además, también puede influir en este hecho el impedimento estérico del grupo fenilo del ligando bencilo.

Los espectros en disolución del compuesto **6.2** son totalmente coherentes con la estructura en estado sólido e indican que la coordinación agóstica del ligando bencilo encontrada en el cristal se retiene en disolución. Aunque no se han conseguido cristales de la especie **6.1** adecuados para su estudio difractométrico,

⁸⁸ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Martínez, M.E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2011**, *30*, 2189.

los datos espectroscópicos en disolución son similares a los del compuesto **6.2**, de lo que se deduce que tienen una estructura análoga y en disolución también presenta una interacción agóstica del grupo metilo (Figura 22). Los espectros IR en disolución de los compuestos de tipo **6** son similares al del complejo yoduro **3**, con una banda de tensión C–O muy fuerte y un hombro de intensidad media a frecuencias más altas. Al igual que se ha comentado para la especie **3**, estas intensidades relativas indican que se trata de un compuesto *trans*-dicarbonílico con un ángulo entre los grupos carbonilo cercano a 180°. ⁸⁰

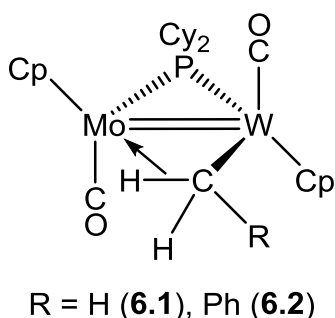


Figura 22. Estructura de los compuestos **6.1** y **6.2**

Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a temperatura ambiente de ambos complejos muestran un singulete, a 111.2 ppm para el compuesto **6.1** y a 116.5 ppm para el **6.2**. Estos valores de desplazamiento se encuentran en la zona típica de los compuestos de 32 electrones (Mo=W), como el complejo **3**, y distan mucho del valor del complejo hidruro **5**, que poseen un enlace triple. Esta observación está de acuerdo con la contribución en disolución de los ligandos metilo y bencilo como dadores de tres electrones, como la propuesta en estado sólido para el compuesto **6.2**.

Los espectros ^1H RMN de los compuestos de tipo **6** a temperatura ambiente muestran alguna diferencia entre ellos. En el compuesto **6.2** los dos protones metilénicos del grupo bencilo dan lugar a dos señales distintas, debido a que el enlace agóstico sólo tiene lugar con uno de los dos hidrógenos. En concreto, se observa un doblete a 2.47 ppm para el átomo de hidrógeno que no interacciona con el metal, y otro a -2.02 ppm correspondiente al hidrógeno implicado en la interacción agóstica. Por tanto, los datos espectroscópicos del compuesto **6.2** en

disolución encajan perfectamente con la propuesta estática de la estructura en estado sólido y no se dispone de ningún dato para determinar que ocurra un proceso fluxional análogo al que tiene lugar para los complejos $[M_2Cp_2(\mu-CH_2Ph)(\mu-PR_2)(CO)_2]$ ($M = Mo, R = Cy,^{85} tBu;^{30} M = W, R = Cy$).²⁴ En este proceso se produce el giro de 180° del ligando bencilo puente alrededor del enlace C–M, por el cual la interacción agóstica se produce entre el mismo enlace C–H pero con distinto metal.

En contraste con el comportamiento anterior, el complejo **6.1** no muestra ninguna evidencia de la interacción agóstica en su espectro 1H RMN, ya que los tres átomos de H del grupo metilo exhiben una única señal (-0.86 ppm), incluso a bajas temperaturas. Esto permite proponer la existencia de un proceso fluxional en disolución que iguala el entorno de los tres hidrógenos rápidamente. Cabe destacar que en disolución los complejos análogos homonucleares muestran un equilibrio dinámico muy rápido, que consiste en el giro rápido del grupo metilo en posición puente que hace que las posiciones de los átomos metálicos y de los tres hidrógenos se intercambien rápidamente, igualando sus entornos químicos y generando un falso eje de simetría. Sin embargo, para el compuesto **6.1** no se disponen de datos espectroscópicos suficientes para poder determinar el tipo de proceso que tiene lugar, ya que también podría tener lugar el giro del metilo sin que se intercambien las posiciones de los metales en el proceso. Para intentar aportar información adicional al respecto, se ha llevado a cabo la optimización estructural mediante metodologías DFT de los posibles isómeros en fase gaseosa, obteniéndose que la única estructura estable es aquella en la que el ligando metilo está unido vía σ al wolframio y la interacción tricéntrica C–H \cdots M ocurre únicamente con el molibdeno, como se puede observar en la Figura 23. De esto se puede concluir que en el compuesto **6.1** probablemente tiene lugar un proceso fluxional en disolución por el que se produce el giro del grupo metilo sin intercambiar las posiciones de los metales.

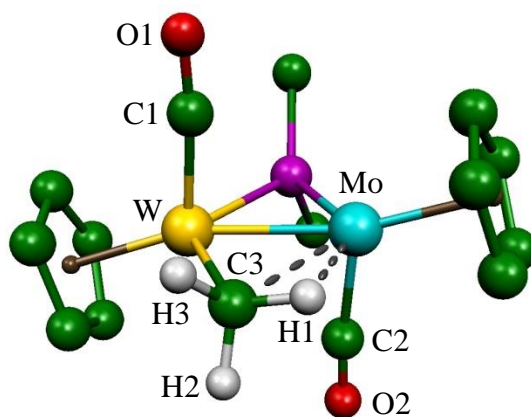


Figura 23. Estructura optimizada del compuesto **6.1**

Tabla 4. Selección de distancias calculadas (DFT) para el compuesto **6.1**

Distancias (Å)			
Mo–W	2.594	Mo–P	2.448
Mo–C3	2.465	W–P	2.428
W–C3	2.282	Mo–C2	1.947
W–H1	2.206	W–C1	1.938

2.1.3.2. Caracterización estructural del compuesto **7**

Los datos espectroscópicos del complejo **7** indican que presenta una estructura similar a la de la amplia familia de compuestos de fórmula $[M_2Cp_2(\mu-COR)(\mu-PCy_2)(\mu-CO)]$ previamente preparados por nuestro grupo de investigación.^{23,24} El espectro IR en disolución del compuesto **7** indica la presencia de un ligando carbonilo puente, ya que muestra una única banda de tensión C–O a 1653 cm^{-1} en el intervalo habitual de este tipo de ligandos.⁸⁰ El espectro $^{31}P\{^1H\}$ RMN del compuesto **7** muestra una señal a 194.5 ppm, que se encuentra en la zona esperada para un ligando fósforo enlazado a dos metales que están unidos por un enlace triple. El valor del acoplamiento P–W es muy elevado (345 Hz), al igual que ocurre para el complejo análogo de wolframio (358 Hz), y superior al que presentan el hidruro **5** o el complejo yoduro **3**, como corresponde al inferior índice de coordinación del wolframio en la especie **7**. La presencia del

ligando μ -COMe en la molécula se confirma en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN por la aparición de una señal a 348.3 ppm, zona típica de los ligandos aloxicarbino puente,¹⁶ además de otra señal a 65.3 ppm correspondiente al grupo OMe.

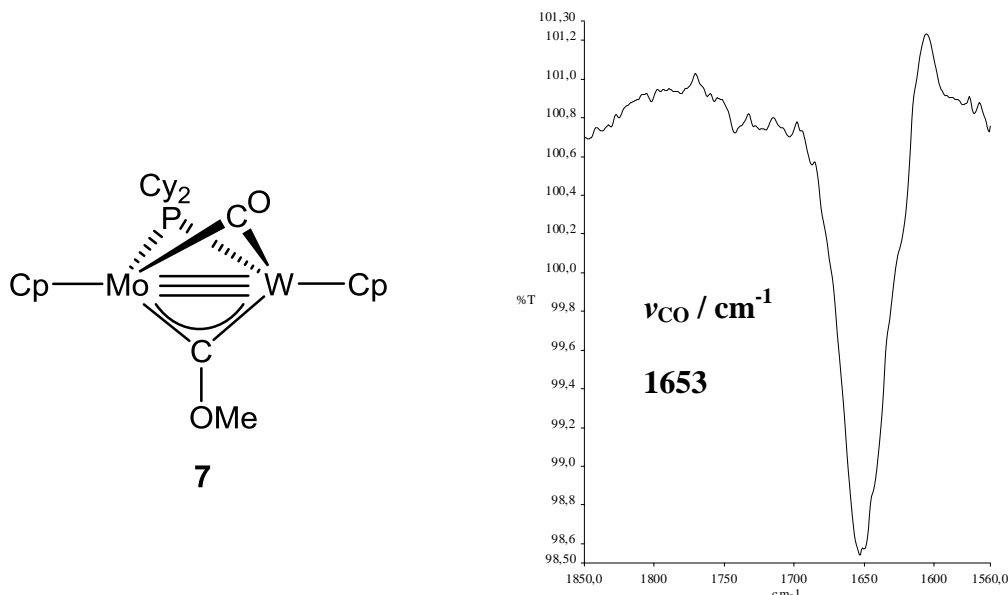


Figura 24. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto 7

2.1.3.3. Reacción de descarbonilación fotoquímica de los compuestos 6

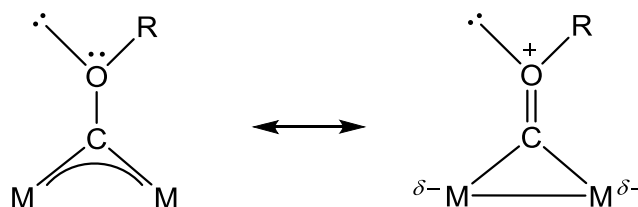
Con el objetivo de estudiar la diferencia de reactividad que puede introducir la presencia de dos átomos diferentes en la molécula, se han estudiado las reacciones de descarbonilación de los compuestos de tipo 6. Estas reacciones son interesantes para comprobar la estabilidad de las interacciones de tipo agóstico que presentan este tipo de compuestos, las cuales conducen a una disminución de la insaturación del centro dimetálico, además de evaluar la posibilidad de inducir reacciones de deshidrogenación del ligando alquilo.

Al irradiar con luz visible-UV una disolución en THF de los compuestos 6.1 y 6.2 se obtienen los complejos carbino [MoWCp₂(μ -CH)(μ -PCy₂)(μ -CO)] (8.1) y [MoWCp₂(μ -CPh)(μ -PCy₂)(μ -CO)] (8.2), respectivamente, ambos como resultado de la eliminación de una molécula de monóxido de carbono y la deshidrogenación del grupo alquilo. Además, en la reacción fotoquímica del complejo 6.2 también se generan pequeñas cantidades del compuesto bisfosfuro

[MoWCp₂(μ-PCy₂)₂(μ-CO)] (**9**), cuya formación no se observa en las reacciones de los complejos homonucleares análogos.

2.1.3.3.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 8

Los compuestos **8.1** y **8.2** presentan una estructura análoga a la de los complejos [Mo₂Cp₂(μ-CR)(μ-PCy₂)(μ-CO)] (R = H, Ph)⁸⁸ y [W₂Cp₂(μ-CPh)(μ-PCy₂)(μ-CO)].²⁴ Los espectros IR en disolución de estos complejos muestran una única banda de tensión C–O en la zona típica de ligandos carbonilo puente, observándose frecuencias ligeramente superiores a las del compuesto metoxicarbino **7**. Esta diferencia de frecuencias también se observa al comparar los complejos homonucleares de Mo y W, y no puede ser debida a la distinta electronegatividad de los grupos arilo o alquilo y OMe, puesto que ello conduciría a la predicción contraria. Esta tendencia se puede justificar como consecuencia de una interacción π(C–O) en el complejo metoxicarbino que aumenta (en términos relativos) la densidad electrónica del centro dimetálico (Esquema 17), una interacción inexistente para grupos arilo o alquilo.



Esquema 17. Formas canónicas en complejos binucleares con ligandos alcoxycarbino puente

Tabla 5. Datos de IR (cm⁻¹) y RMN (ppm) más característicos de los compuestos de tipo [MoWCp₂(μ-CR)(μ-PCy₂)(μ-CO)] [R = OMe (**7**), H (**8.1**), Ph (**8.2**)]

Compuesto	ν_{CO}^a	$\delta_{\text{P}} [J_{\text{PW}}/\text{Hz}]$	$\delta_{\text{C}} (\mu\text{-CR}) [J_{\text{CP}}/\text{Hz}]$
7	1653	194.5 [345] ^b	348.3 [11] ^b
8.1	1661	195.0 [345] ^b	369.4 [11] ^b
8.2	1662	199.7 [341] ^c	375.0 [11] ^c

^a CH₂Cl₂. ^b C₆D₆. ^c CD₂Cl₂.

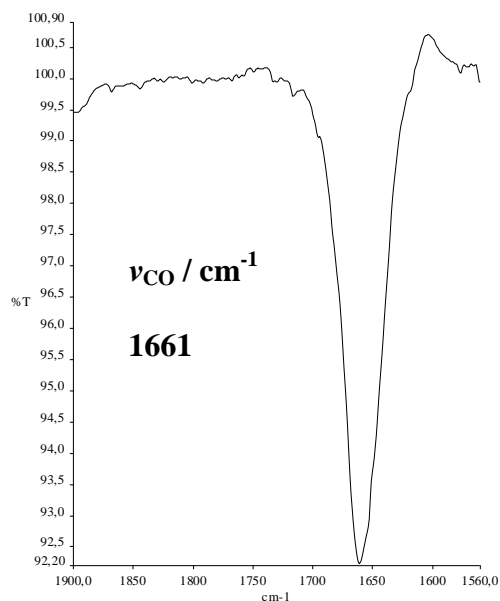
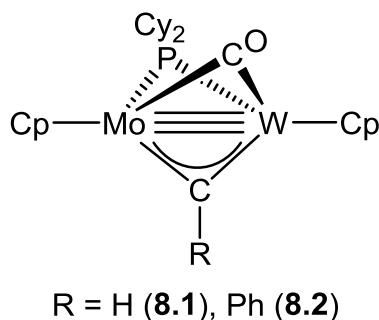


Figura 25. Estructura de los compuestos de tipo **8** y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **8.1**

Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de los compuestos **8.1** y **8.2** muestran una señal a desplazamientos químicos análogos al observado para el complejo **7** (Tabla 5), como era de esperar para complejos con enlace triple intermetálico. Además, estos valores son significativamente superiores a los observados para los compuestos de 32 electrones de tipo **6**, mientras que los acoplamiento P–W elevados son indicativos de la coordinación a un átomo de W con bajo índice de coordinación. Por otro lado, la presencia del ligando carbino puente en ambos compuestos se confirma por el elevado desplazamiento químico del átomo de carbono de este ligando, similar al encontrado para el complejo **7** y para sus análogos homonucleares de Mo y W.^{88,24} En el caso de la especie **8.1**, cabe destacar también la señal del átomo de H del ligando metilidino, que en el espectro ^1H RMN aparece muy desapantallada (18.70 ppm, $J_{\text{HW}} = 20$ Hz), debido a la fuerte anisotropía asociada con la densidad electrónica π del enlace M–C.

2.1.3.3.2. Caracterización estructural del compuesto **9**

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **9** indican que presenta una estructura similar a los compuestos sintetizados por nuestro grupo de investigación de fórmula general $[M_2Cp_2(\mu-PRR')(\mu-PR''R''')(\mu-CO)]$ ($M = Mo, W$),²² así como la del compuesto $[Mo_2Cp_2(\mu-PhPC_6H_4PPh)(\mu-CO)]$.⁸⁹ Concretamente, su estructura se puede comparar con la del complejo $[Mo_2Cp_2(\mu-PPh_2)_2(\mu-CO)]$,⁹⁰ cuya estructura en estado sólido fue determinada mediante difracción de rayos X. Todos estos complejos están constituidos por dos fragmentos MCp unidos mediante dos puentes fósforo y un carbonilo puente entre los dos metales, como se puede observar en la Figura 26.

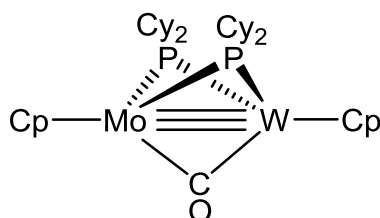


Figura 26. Estructura del compuesto **9**

El espectro IR en disolución de la especie **9** exhibe una banda de tensión C–O a 1638 cm^{-1} , zona típica de los carbonilos puente. En el espectro $^{31}P\{^1H\}$ RMN aparece una única señal a 203.6 ppm, indicativa de la equivalencia de los dos ligandos puente PCy₂. Este desplazamiento es similar al encontrado para el hidruro **5**, por lo que es coherente con la propuesta de un enlace triple Mo≡W. Además, el valor del acoplamiento P–W es muy elevado (364 Hz) y similar al encontrado para el complejo **7** (345 Hz), lo que es coherente con el bajo índice de coordinación del wolframio en esta molécula.

⁸⁹ Kyba, E.P.; Mather, J.D.; Hassett, K.L.; McKennis, J.S.; Davis, R.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5371.

⁹⁰ Adatia, T.; McPartlin, M.; Mays, M.J.; Morris, M.J.; Raithby, P.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1555.

2.1.4. REACTIVIDAD DEL HIDRURO [MoWCp₂H(μ-PCy₂)(CO)₂]

En este apartado se comentarán las reacciones del hidruro **5** frente a distintos tipos de sustratos, tales como bases de Lewis sencillas (CO o isocianuros), moléculas orgánicas insaturadas (diazalcanos, alquinos o aldehídos) y complejos metálicos. Estos estudios ponen de manifiesto la alta reactividad del hidruro **5**, que es capaz de adicionar distintos tipos de moléculas dadoras en condiciones suaves de reacción. En algunos casos, además de la adición, también tiene lugar la inserción de la molécula entrante en el enlace metal-hidrógeno, como ocurre con los isocianuros, e incluso pueden incorporarse varias moléculas de reactivo, induciéndose el acoplamiento C–N entre dos de estas moléculas. La isomería observada en todos los casos se puede justificar en base a la mayor fortaleza de los enlaces W–C y W–H en comparación con los complejos homólogos de molibdeno.

2.1.4.1. Reacción de carbonilación

La reacción de carbonilación es una de las más sencillas que pueden realizarse con un compuesto insaturado como el hidruro **5**. Cuando se borbotea CO sobre una disolución de este compuesto en CH₂Cl₂ se forma selectivamente el compuesto tetracarbonílico **1** tras pocos minutos, como resultado de la incorporación de dos moléculas de CO al centro dimetálico.

2.1.4.2. Reacciones con isocianuros

Los ligandos isocianuro son análogos a los carbonilos, aunque presentan alguna diferencia, como una mayor capacidad dadora⁹¹ y un mayor volumen. Los isocianuros son moléculas insaturadas capaces de adicionarse a complejos hidruro, generando intermedios capaces de evolucionar mediante inserción del

⁹¹ (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.

ligando isocianuro en el enlace M–H, dando lugar a varios tipos de derivados (Figura 27). Habitualmente, se forma un ligando puente formimidoílo en coordinación $\mu\text{-C:N}$ que actúa como dador de tres electrones (**I** en la Figura 27); sin embargo, si el sustrato es lo suficientemente insaturado, la coordinación del formimidoílo puede ser de tipo $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$, en la que el ligando aporta 5 electrones para lograr una saturación electrónica y coordinativa completa del centro dimetálico (**II** en la Figura 27). Además, en algunas ocasiones también se pueden obtener complejos con puente aminocarbino (**III** en la Figura 27) como resultado de la migración del ligando hidruro al átomo de nitrógeno. En el caso del compuesto **5** estas reacciones dependen del isocianuro empleado y de las condiciones de reacción, observándose que el ligando isocianuro se inserta en el enlace M–H adoptando distintos modos de coordinación. Como ya se ha comentado, pueden llegar a incorporarse varias moléculas de isocianuro, induciéndose en algunos casos el acoplamiento C–N entre dos de estas moléculas.

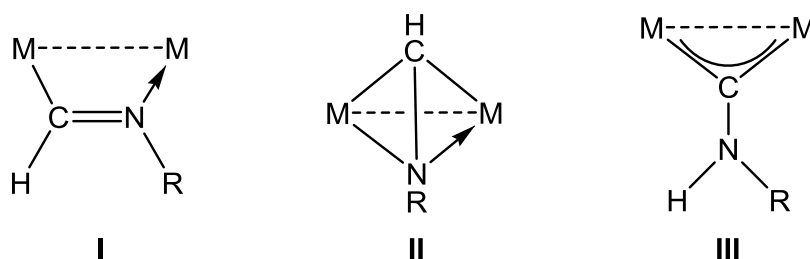
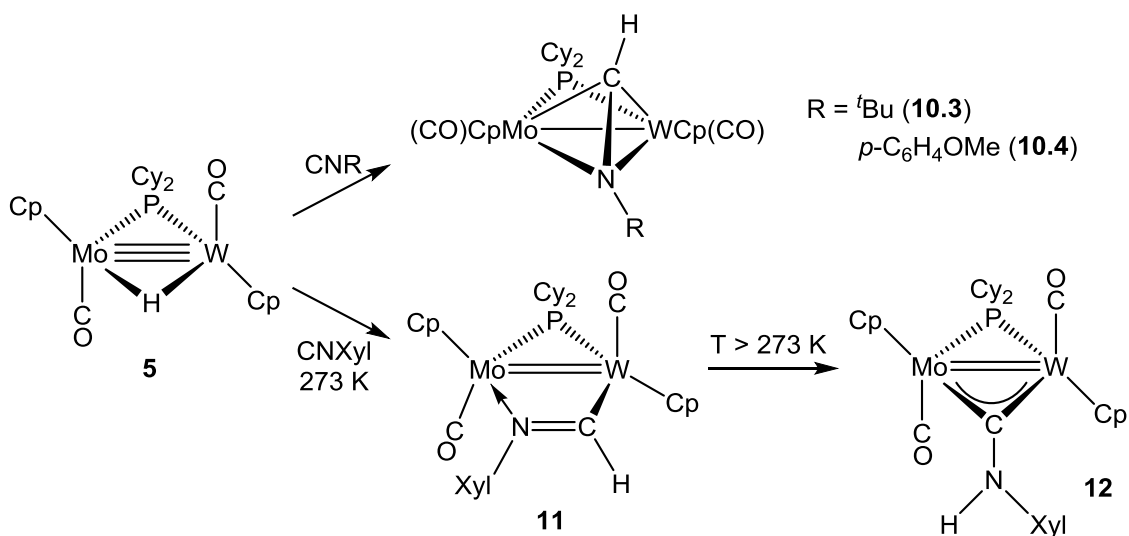


Figura 27. Modos de coordinación del ligando isocianuro tras su inserción en enlaces $M_2(\mu\text{-H})$

2.1.4.2.1. Reacciones estequiométricas

Los productos de las reacciones del hidruro **5** con isocianuros dependen de la naturaleza del isocianuro y de las condiciones experimentales, como se ha mencionado. En condiciones estequiométricas, el hidruro **5** reacciona a baja temperatura (0 °C) con CNR (R = ^tBu, *p*-C₆H₄OMe) para dar los complejos formimidoílo $[MoWCp_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CHNR})(\mu\text{-PCy}_2)(CO)_2]$ [R = ^tBu (**10.3**), *p*-C₆H₄OMe (**10.4**)], con una coordinación de tipo **II**, y con CNXyl, a la misma temperatura, para formar el isómero formimidoílo $[MoWCp_2(\mu\text{-}1\kappa_N\text{:}2\kappa_C\text{-}$

HCNXyl)(μ -PCy₂)(CO)₂] (**11**), con una estructura de tipo **I**. En cambio, mientras que los complejos de tipo **10** son estables a temperatura ambiente, el complejo **11** isomeriza para dar el complejo aminocarbino [MoWCp₂(μ -CNHXyl)(μ -PCy₂)(μ -CO)] (**12**), como se muestra en el Esquema 18, reproduciéndose así el comportamiento de los correspondientes complejos homonucleares de W.³² Sin embargo, tanto los complejos de tipo **10** como el compuesto **12** están presentes en disolución como una mezcla de dos isómeros (**A** y **B**).



Esquema 18. Reacciones estequiométricas del compuesto **5** con isocianuros

Tabla 6. Datos de IR (cm⁻¹) y RMN (ppm) más significativos de los compuestos de tipo **10** a **12**

Especie	ν_{CO}^a	$\delta_{\text{P}} [J_{\text{PW}}/\text{Hz}]$	$\delta_{\text{C}} (\text{CN}) [J_{\text{CP}}/\text{Hz}]$ (J_{CW}/Hz)
10.3	1844 (h, m), 1818 (mf)	A: 104.1 [287] B: 103.6 [287] ^b	A: 51.5 [31] B: 56.1 [28] ^b
10.4	1854 (h, m), 1828 (mf)	A: 107.3 [287] B: 106.4 [291] ^c	-
11	1833 (f), 1792 (mf)	81.2 [218] ^c	217.1 (84) ^c
12	1865 (h, m), 1843 (mf)	A: 78.1 [297] B: 79.0 [309] ^c	A: 344.4 [4] B: 343.2 [4] ^c

^a CH₂Cl₂. ^b C₆D₆. ^c CD₂Cl₂.

2.1.4.2.1.1. Caracterización estructural de los compuestos **10.3** y **10.4**

Los datos espectroscópicos en disolución de los compuestos **10.3** y **10.4** son muy similares a los de los complejos homonucleares $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CHNR})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, $p\text{-tol}$;³⁴ $\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$),³² lo que sugiere que presentan una estructura análoga. En estos compuestos el ligando formimidoílo actúa como un dador de 5 electrones, como se ha demostrado con el estudio de difracción de rayos X de los complejos de Mo y de W con $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$. Por tanto, la estructura propuesta para los compuestos de tipo **10** consta de un fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})$ y otro $\text{WCp}(\text{CO})$ enlazados por dos ligandos puente: un dicitclohexilfosfuro y un grupo formimidoílo.

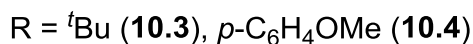
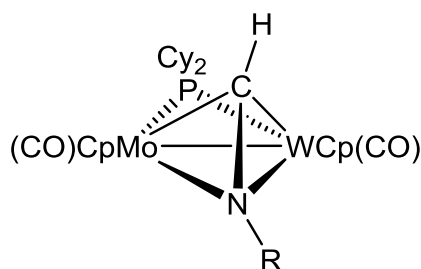


Figura 28. Estructura propuesta para los complejos de tipo **10**

Los espectros IR exhiben en ambos casos el patrón típico de los compuestos *trans*-dicarbonílicos con ángulos relativos entre los ligandos carbonilo cercanos a 180° .⁸⁰ Sin embargo, los espectros RMN indican que en disolución los compuestos de tipo **10** se encuentran como una mezcla de isómeros (**A** y **B**), hecho que no se observa para los complejos homonucleares. Los desplazamientos químicos de ^{31}P son similares en ambos isómeros (*ca.* 104 ppm para **10.3** y 107 ppm para **10.4**) y los acoplamiento P–W son bastante altos (~ 290 Hz), resultando comparables a los encontrados para el complejo yoduro **3** o el hidruro **5**, lo que resulta bastante inesperado. Esta anomalía espectroscópica también está presente en los complejos análogos de wolframio $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CHNR})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$),³² sin que hasta la fecha se pueda ofrecer una explicación satisfactoria.

Los espectros ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de los compuestos de tipo **10** confirman la presencia de dos isómeros en cada caso, los cuales dan lugar a resonancias similares de sus ligandos formimidoílo (Tabla 6 y Figura 29). En consecuencia, se propone que tal isomería radica únicamente en el intercambio de posiciones (no equivalentes) entre los átomos metálicos (Figura 30), siendo las proporciones relativas **A/B** a temperatura ambiente de 3:1 para **10.3** en C_6D_6 y de 3:1 para **10.4** **A/B** tanto en CD_2Cl_2 , como en tolueno- d_8 , lo que sugiere que estos isómeros no se encuentran en equilibrio. La comparación de los desplazamientos químicos de ^{13}C de los ligandos carbonilo en el isómero mayoritario **A** del compuesto **10.3** (239.8 y 231.7 ppm) con los correspondientes valores en los complejos homonucleares de Mo (242.1 y 238.2 ppm) y W (231.0 y 227.6 ppm) sugiere que este isómero es aquel en el que el carbonilo unido a W forma un ángulo con el vector intermetálico inferior a 90° . Esta situación previsiblemente se daría igualmente en el compuesto **10.4**.

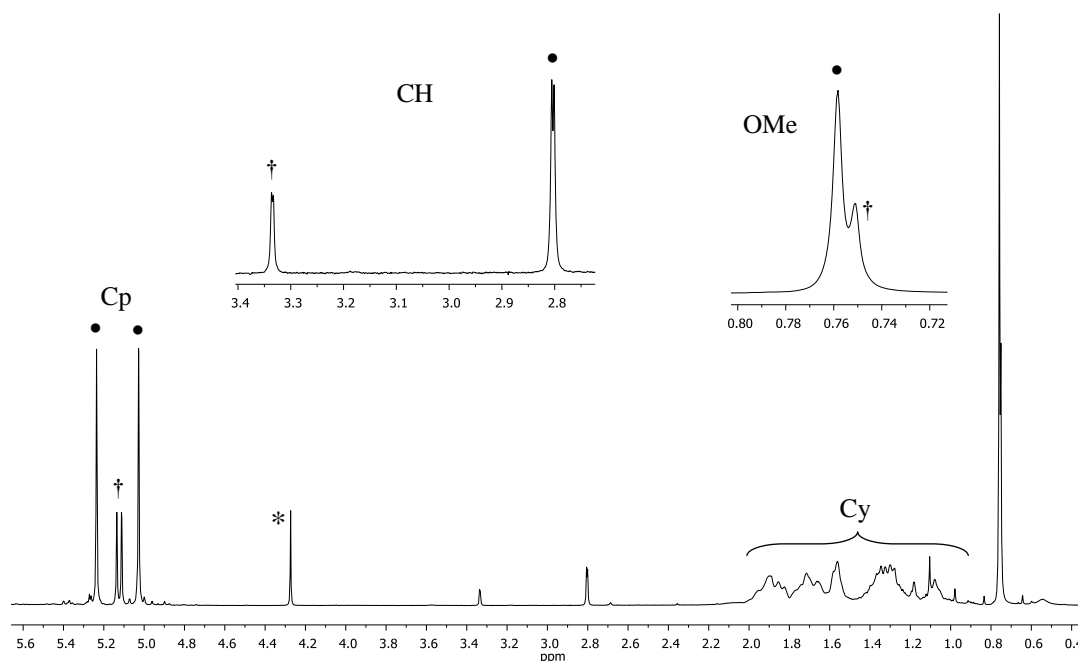


Figura 29. Espectro ^1H RMN en C_6D_6 de la mezcla de isómeros **10.3** (\bullet **A**, \dagger **B**) con restos de CH_2Cl_2 (*)

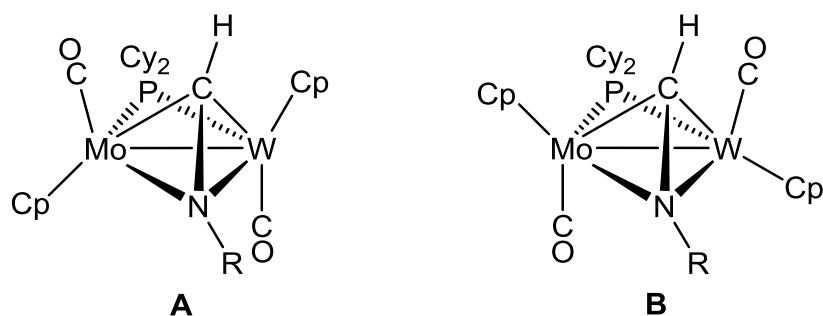
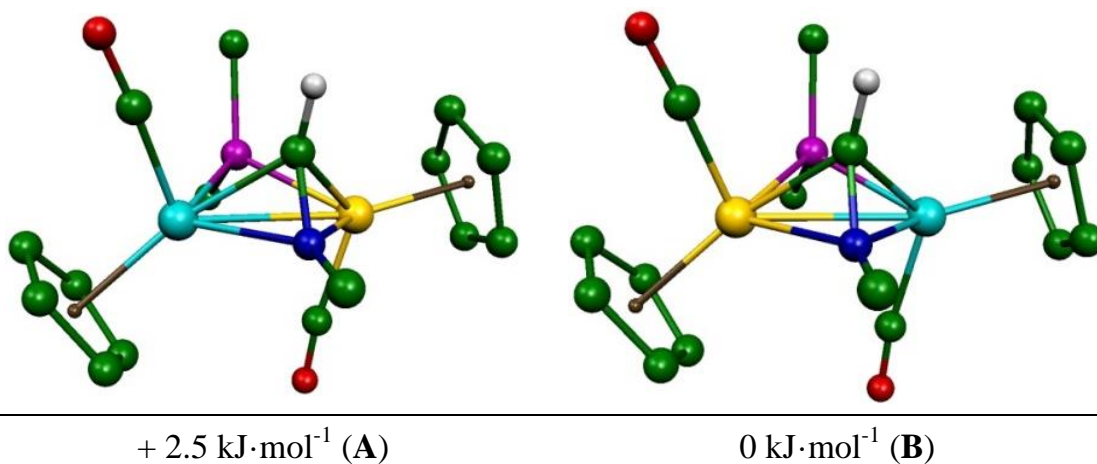
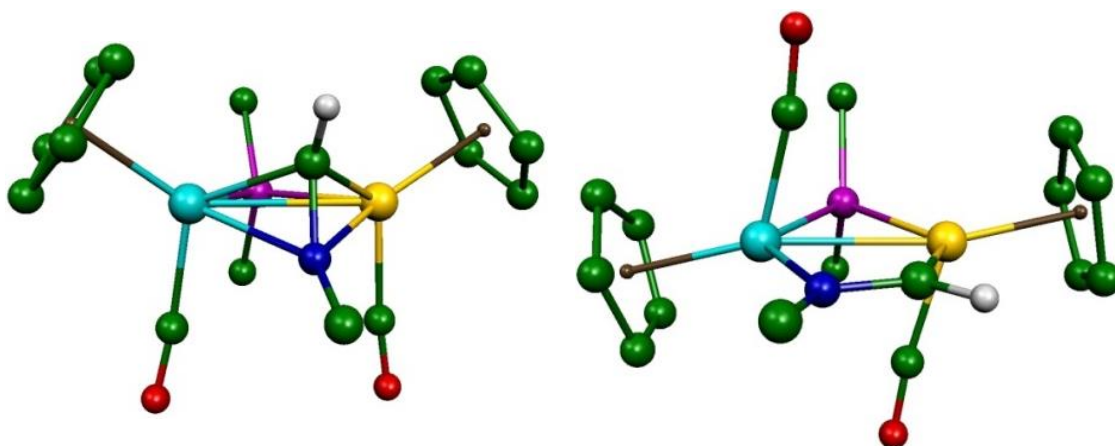
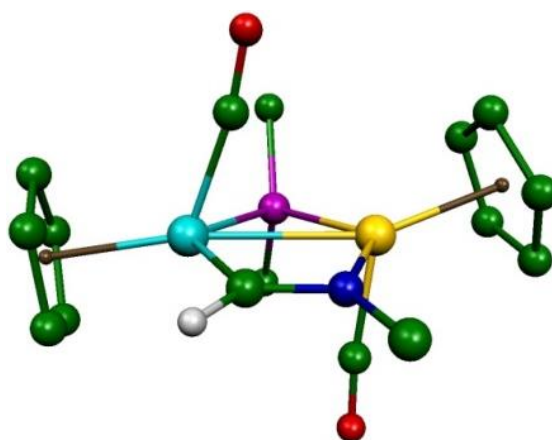


Figura 30. Estructura propuesta para los isómeros **A** y **B** de tipo **10** en disolución
 [R = ^tBu (**10.3**), *p*-C₆H₄OMe (**10.4**)]

Con el fin de validar dichas hipótesis, se ha realizado un estudio teórico de los posibles isómeros del compuesto **10.3** empleando metodologías DFT. Los resultados de la optimización geométrica (Tabla 7) revelan que los isómeros más estables son los descritos anteriormente, siendo el isómero **A** tan solo 2.5 kJ·mol⁻¹ menos estable que el isómero **B**, por lo que es de esperar que ambos se puedan formar en proporciones comparables.

Tabla 7. Estructuras y energías libres de Gibbs relativas calculadas (DFT) de algunos isómeros del compuesto **10.3**. Los átomos de H (excepto el H del grupo formimidoilo), y los grupos ciclohexilo y *tert*butilo (excepto sus átomos C¹) han sido omitidos para mayor claridad. (Mo: azul, W: amarillo)



+ 28.0 kJ·mol⁻¹ (C)+ 15.9 kJ·mol⁻¹ (D)+ 27.2 kJ·mol⁻¹ (E)

2.1.4.2.1.2. Caracterización estructural del compuesto **11**

El espectro IR en disolución del compuesto **11** muestra dos bandas de tensión C–O con intensidades relativas que difieren significativamente de las encontradas para los complejos *trans*-dicarbonílicos **3** o **5**, siendo más similares en intensidad, lo que indica que, aunque también se trata de un complejo *trans*-dicarbonílico, el ángulo relativo entre los dos ligandos CO es algo inferior a 180°. ⁸⁰ Esto podría explicarse por el aumento de las demandas estéricas de los ligandos en las posiciones puente, debido al gran tamaño del sustituyente Xyl.

Como se ha comentado, los ligandos formimidoílo, dependiendo de su modo de coordinación, pueden actuar como dadores de 3 o 5 electrones (**I** y **II** en la Figura 27). En el complejo **11**, el ligando formimidoílo actúa como dador de

3 electrones, y este diferente modo de coordinación, comparado con las especies de tipo **10**, se puede demostrar gracias a sus espectros RMN en disolución. En los espectros ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN este ligando muestra señales muy desapantalladas (11.96 y 217.1 ppm, respectivamente) correspondientes al fragmento HCN, que son características de complejos con ligandos $\mu\text{-}\kappa_{\text{N}}:\kappa_{\text{C}}\text{-HC=NR}$ (estructura tipo **I**). Estos datos son análogos a los encontrados para los complejos $[\text{Mn}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa:\eta^2\text{-CHN-4-C}_6\text{H}_4\text{Me})(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_6]$ ⁹² y $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa:\eta^2\text{-CHNR})(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$),⁹³ así como para el complejo homólogo de wolframio $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa_{\text{N}}:\kappa_{\text{C}}\text{-HCNXYl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$.³² Además, la señal de ^{13}C del ligando formimidoilo muestra un acoplamiento C–W de 84 Hz, de lo que se deduce que el átomo de carbono está unido al wolframio y, por lo tanto, el nitrógeno se encuentra enlazado al molibdeno. Nótese que la estructura con uniones W–C y Mo–N también esté favorecida energéticamente cuando $\text{R} = \text{tBu}$ (**D** vs. **E** en la Tabla 7). De ello se concluye que tal preferencia es esencialmente de origen electrónico. Sin embargo, la adopción del modo de coordinación $\mu\text{-}\kappa_{\text{N}}:\kappa_{\text{C}}$ (y no $\eta^2:\eta^2$) cuando $\text{R} = \text{Xyl}$ tiene un origen estérico, como mostraron los estudios sobre los complejos homonucleares análogos de wolframio.³²

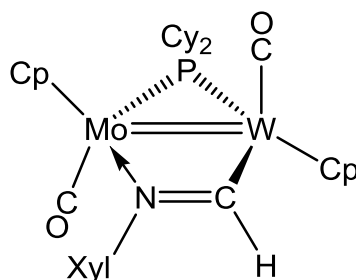


Figura 31. Estructura propuesta para el compuesto **11**

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **11** exhibe una señal a 81.2 ppm, lo que indica la presencia de un doble enlace metal-metal, como era de esperar. El valor del acoplamiento P–W (218 Hz) es similar al encontrado para el complejo catiónico isoelectrónico $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4][\text{BF}_4]$ (**2**) ($J_{\text{PW}} = 255$ Hz),

⁹² García-Alonso, F.J.; García-Sanz, M.; Riera, V.; Anillo-Abril, A.; Tiripicchio, A.; Ugozzoli, F. *Organometallics* **1992**, *11*, 801.

⁹³ Adams, R.D.; Golembeski, N.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2579.

siendo una evidencia más de la coordinación del ligando, ya que este modo de coordinación implica un aumento en el número de coordinación alrededor de los átomos metálicos, lo que explica la disminución en el valor del acoplamiento.

2.1.4.2.1.3. Caracterización estructural del compuesto **12**

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **12** son análogos a los del complejo homonuclear $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CNHXyl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$.³² Sin embargo, el compuesto **12** se encuentra presente en disolución como una mezcla de dos isómeros (**A** y **B**) en una proporción relativa **A/B** de 3:2. Estos isómeros muestran características espectroscópicas muy similares y formalmente se relacionan mediante un giro de 180° alrededor del enlace C–N del grupo aminocarbino (Figura 32).

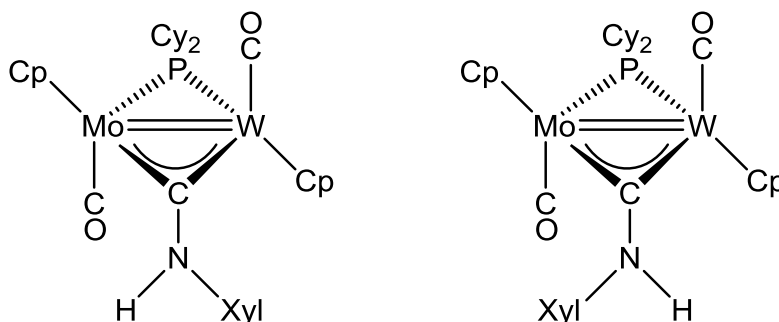


Figura 32. Estructura propuesta para los isómeros del compuesto **12**

El espectro IR de la especie **12** en disolución muestra dos bandas en la zona de tensión C–O con el patrón típico de un compuesto *trans*-dicarbonílico con un ángulo entre los dos carbonilos próximo a 180°. El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe dos señales, a 78.1 ppm ($J_{\text{PW}} = 298$ Hz) para el isómero **A** y a 78.9 ppm ($J_{\text{PW}} = 315$ Hz) para el **B**. Estos desplazamientos químicos son similares al encontrado para el complejo **11**, lo que está de acuerdo con la presencia de un doble enlace intermetálico, mientras que los acoplamientos P–W son más altos y resultan comparables a los del hidruro **5**, como era de esperar, dada la mayor similitud con el número de coordinación de los metales en este caso. En el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN se puede comprobar la presencia del ligando

aminocarbino, que origina una señal fuertemente desapantallada a 344.1 ppm correspondiente al átomo de carbono puente de este ligando en el isómero mayoritario **A**. El espectro ^1H RMN también muestra señales muy desapantalladas [10.31 ppm (**A**) y 10.09 ppm (**B**)] para el átomo de hidrógeno N–H del ligando aminocarbino.

2.1.4.2.2. Reacciones con exceso de isocianuro

Cuando se hace reaccionar al hidruro **5** con exceso de isocianuro, se pueden incorporar varias moléculas de reactivo al complejo metálico. En la reacción del hidruro **5** con exceso de CN^tBu a baja temperatura, se forma el complejo hidruro saturado $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(1\kappa\text{-CN}^t\text{Bu})(2\kappa\text{-CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (**13**), resultado de la doble adición de isocianuro al centro metálico. En cambio, si la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente con exceso de $\text{CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})$, se obtiene una mezcla de dos complejos que poseen un ligando aminocarbino-iminoacilo dador de 5 electrones, $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-}2\eta^2:1\kappa_{\text{C}},\kappa_{\text{C}}\text{-HCN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{C}\{\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**14**) y $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-}1\eta^2:2\kappa_{\text{C}},\kappa_{\text{C}}\text{-HCN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{C}\{\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\})(\mu\text{-PCy}_2)\{2\kappa\text{-CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}(\text{CO})]$ (**15**), lo cual indica que se ha producido el acoplamiento C–N entre un ligando isocianuro y un formimidoilo en etapas intermedias de reacción. Además, en el compuesto **15** el ligando carbonilo unido a W ha sido desplazado por un isocianuro terminal. Finalmente, se ha estudiado la reacción del hidruro **5** con exceso de CNXyl , pero da lugar a la formación de un complejo muy inestable que se descompone rápidamente, por lo que no ha podido ser caracterizado convenientemente.

2.1.4.2.2.1. Caracterización estructural del compuesto **13**

El compuesto **13** presenta una estructura análoga a la del hidruro saturado **1**, sustituyendo en cada metal un ligando carbonilo por una molécula de isocianuro. Este tipo de coordinación se ha observado en el compuesto homometálico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)\{\text{CN}(p\text{-tol})\}_2(\text{CO})_2]$, obtenido como producto minoritario en la reacción del hidruro de Mo con $\text{CN}(p\text{-tol})$, en el que la adición de los dos

ligandos isocianuro tiene lugar sobre el mismo átomo de Mo.³⁴ En cambio, el espectro IR de la especie **13** en disolución, que muestra cuatro bandas entre 2093 y 1801 cm^{-1} , lleva a proponer que cada uno de los dos ligandos CO está coordinado a un átomo metálico. Las tres primeras son bandas débiles a 2093, 2049 y 1900 cm^{-1} y se asignan a los ligandos isocianuro. La primera de ellas es una banda de tensión C–N típica de un ligando isocianuro terminal; sin embargo, los valores de la segunda banda y particularmente de la tercera son bajos para este tipo de ligandos, lo que sugiere una disposición no estrictamente lineal del isocianuro en estos casos, posiblemente la del ligando unido al átomo de W, dada la mayor densidad electrónica esperable para esta posición. Esta circunstancia también se observó en el complejo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu-\eta^2:\kappa_C,\kappa_C\text{-HCN}\{p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}\}\text{-C}\{\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\})](\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, cuyo ligando isocianuro terminal genera bandas de tensión C–N a 1975 y 1913 cm^{-1} ,³² lo que además pone de manifiesto la presencia de distintos conformeros en disolución. Por último, la banda de frecuencia más baja corresponde a la de tensión asimétrica C–O de los carbonilos.

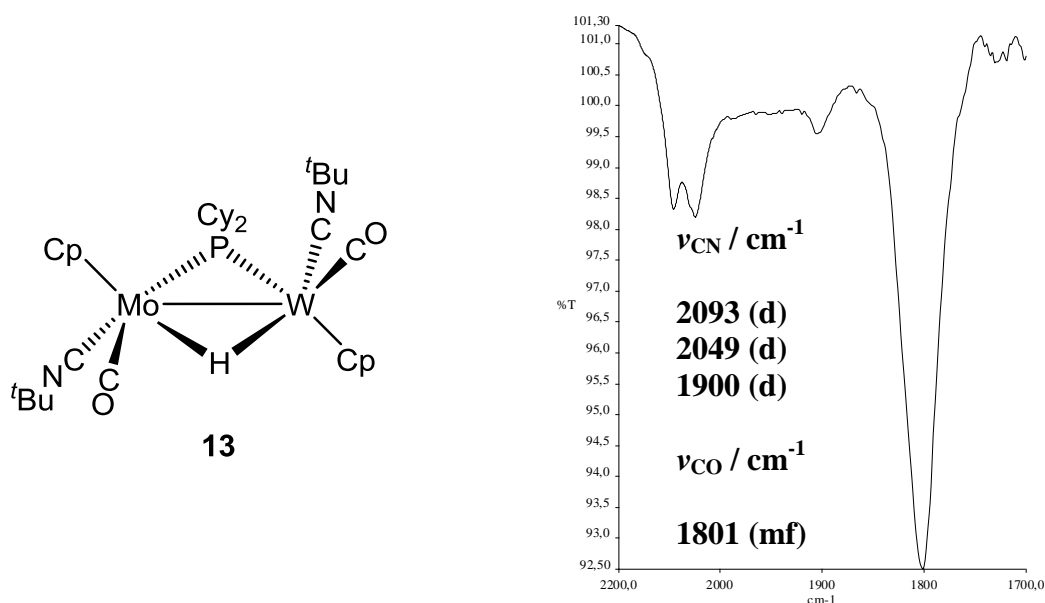


Figura 33. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **13**

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **13** presenta una señal a 158.9 ppm, un valor bastante similar al encontrado para la especie **1**, lo que confirma la propuesta de un enlace sencillo metal-metal. Además, la constante de

acoplamiento P–W de 211 Hz es comparable al valor encontrado en dicho compuesto **1**, siendo otra evidencia de que el entorno químico del wolframio es muy similar en ambos complejos. Los espectros ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN son coherentes con la estructura propuesta, siendo de destacar la señal del hidruro puente en el espectro ^1H RMN, que aparece como un doblete a -15.73 ppm ($J_{\text{HP}} = 29$ Hz, $J_{\text{HW}} = 38$ Hz), señal muy similar en posición y acoplamientos a la del hidruro en el complejo **1**. La presencia de los dos ligandos isocianuro terminales en el compuesto **13** se ve confirmada por la observación en su espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de sendos dobletes a 193.8 y 192.0 ppm, respectivamente. Estos desplazamientos son análogos a los encontrados para otros complejos con este tipo de ligandos, como las especies $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C(OMe)CPh}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CN}^t\text{Bu})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]^{94}$ y $[\text{W}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\mu\text{-H})(\mu\text{-dppm})(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]^{72}$. Las constantes de acoplamiento de los isocianuros con el átomo de fósforo son muy elevadas (22 y 25 Hz), mientras que las señales de los carbonilos son singuletes, lo que indica que los isocianuros se encuentran en posición *cis* respecto al grupo PCy_2 .

2.1.4.2.2. Caracterización estructural de los compuestos **14** y **15**

Los datos espectroscópicos de los compuestos **14** y **15** sugieren que poseen una estructura similar a la del complejo homometálico $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\kappa_{\text{C}},\kappa_{\text{C}}\text{-HCN}\{p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}\}\text{C}\{\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\})](\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, la cual fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal.³² En estos compuestos una posición puente se encuentra ocupada por un ligando aminocarbene-iminoacilo de cinco electrones, derivado del acoplamiento N–C entre ligandos formimidoilo e isocianuro, mientras que el resto de la molécula adopta una conformación similar a la encontrada en los complejos de tipo **10**.

⁹⁴ Álvarez, M.A.; García, M.E.; Menéndez, S.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2015**, *34*, 1681.

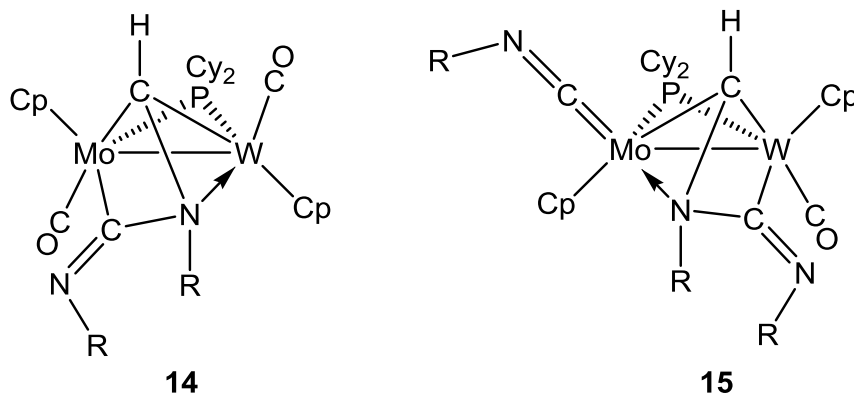


Figura 34. Estructuras para los compuestos **14** y **15** (R = *p*-C₆H₄OMe)

Tabla 8. Datos de RMN (ppm) en CD₂Cl₂ más característicos de los compuestos **14** y **15**, y del complejo de wolframio [W₂Cp₂(μ-η²:κ_C,κ_C-HCN{*p*-C₆H₄OMe}C{N(*p*-C₆H₄OMe))})(μ-PCy₂)(CO)₂] (W₂)³²

Especie	δ _P [J _{PW} /Hz]	δ _H (μ-CHN) [J _{HP} /Hz]	δ _C [J _{CP} /Hz]
14	107.4 [228]	5.93 [1] ^a	MoCN ₂ : 194.7 CHN: 101.8 [30] ^a
15	118.0 [186]	5.08	MoCNR: 208.0 MoCN ₂ : 177.5 CHN: 98.9 [29]
W ₂	69.7 [217, 168]	5.61	WCN ₂ : 178.8 CHN: 89.2 [24]

^a 253 K.

El espectro IR en disolución del compuesto **14** presenta el patrón típico de un complejo *trans*-dicarbónico dinuclear con ángulos relativos entre los dos ligandos CO cercanos a 180°. ⁸⁰ En cambio, el complejo **15** muestra un espectro IR diferente, con dos bandas a 1994 y 1854 cm⁻¹; mientras que la banda de menor frecuencia se asigna a la tensión C–O del único carbonilo de la molécula, la otra debe corresponder a la tensión C–N del ligando isocianuro, y su relativamente baja frecuencia sugiere una coordinación significativamente desviada de la linealidad para el mismo.

En los espectros $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de los compuestos **14** y **15** se observan las señales de los grupos iminoacilo y carbeno puente en las regiones esperadas para este tipo de ligandos. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 8, los valores del grupo iminoacilo son diferentes para cada uno de estos compuestos, lo que es indicativo de la coordinación a átomos metálicos distintos. Comparando estos valores con los del compuesto análogo de W, se deduce que en el compuesto **14** el grupo iminoacilo está unido a través del carbono al molibdeno, mientras que en la especie **15** lo hace al wolframio. Por otro lado, en el complejo **15** la señal para el ligando isocianuro terminal posee un desplazamiento químico relativamente elevado (208.0 ppm) lo que es compatible con una coordinación terminal angular y sobre el átomo de molibdeno, que era lo esperado al ser la posición menos congestionada estéricamente. En consecuencia, el ligando carbonilo debe estar unido al átomo de wolframio, lo que es consistente con su relativamente bajo desplazamiento químico (239.8 ppm).

Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de ambos compuestos presentan una señal del orden de los desplazamientos encontrados para los complejos **10**, lo que es coherente con la propuesta de enlace sencillo metal-metal. Sin embargo, las constantes de acoplamiento P–W muestran un valor más bajo que en los complejos **10**, lo que está de acuerdo con el modo de coordinación $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\kappa_{\text{C}}\kappa_{\text{C}'}$ del ligando y con la diferente naturaleza de los átomos unidos al wolframio.

2.1.4.3. Reacciones con diazoalcanos

Los diazoalcanos N_2CR_2 son reactivos orgánicos muy utilizados en química organometálica. Estas moléculas poseen pares de electrones libres y enlaces múltiples y, como se puede observar en la Figura 35, su estructura electrónica se puede representar a través de cuatro formas resonantes. En sus reacciones los diazoalcanos pueden actuar como electrófilos o nucleófilos dependiendo de las condiciones, lo que da lugar al menos a dos resultados posibles: 1) formación de productos de adición simple, enlazándose a uno o varios átomos metálicos en

diferentes modos de coordinación o 2) generación de complejos carbeno, debido a que son precursores de fragmentos “CR₂” tras la eliminación de N₂.⁹⁵

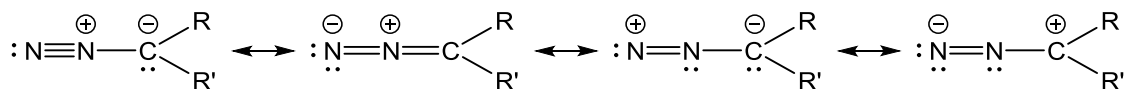


Figura 35. Formas resonantes de una molécula de diazoalcano

Los estudios previos de las reacciones con diazoalcanos de los hidruros insaturados análogos al compuesto **5** han conducido a resultados muy dispares. Así, mientras que el hidruro homonuclear de Mo simplemente induce la descomposición de las moléculas de diazoalcano, sin que se haya detectado o aislado algún derivado estable,³⁴ el hidruro de W reacciona con distintos diazoalcanos para dar productos aislables.³⁵

Cuando se hace reaccionar al hidruro heterometálico **5** con N₂CH(SiMe₃) a temperatura ambiente se obtiene el hidruro [MoWCp₂(2κ-H)(μ-PCy₂)(1κ-CO)₂{2κ-N₂CH(SiMe₃)}] (**16.5**), producto de la adición de una molécula de diazoalcano, que se encuentra coordinada al átomo de wolframio a través del nitrógeno en una posición terminal, actuando como un ligando tipo imido (dador de cuatro electrones). En cambio, si en la reacción se emplea N₂CPh₂ se obtienen dos tipos de productos, los complejos hidruro análogos al anterior [MoWCp₂(2κ-H)(μ-PCy₂)(1κ-CO)₂(2κ-N₂CPh₂)] (**16.6A**) y [MoWCp₂(1κ-H)(μ-PCy₂)(2κ-CO)₂(1κ-N₂CPh₂)] (**16.6B**), y los productos de doble adición [MoWCp₂(1κ-H)(μ-PCy₂)(1κ-CO)₂(2κ-N₂CPh₂)₂] (**17A**) y [MoWCp₂(2κ-H)(μ-PCy₂)(2κ-CO)₂(1κ-N₂CPh₂)₂] (**17B**) (Figura 36). La proporción relativa de estos productos de reacción es aproximadamente 2:1:2:4 y no depende significativamente de la estequiometría de diazoalcano empleada. Ello indica que los productos de adición 1:1 y 1:2 se forman a través de caminos de reacción independientes.

Por otra parte, en las reacciones del hidruro **5** con N₂CH₂ o etil diazoacetato se generan mezclas de reacción complejas de las que no ha sido posible

⁹⁵ (a) Herrmann, W.A. *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, 20, 159. (b) Mizobe, Y.; Hidai, M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 139, 281. (c) Dartiguenave, M.; Menu, M.J.; Deydier, E.; Dartiguenave, Y.; Siebald, H. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 623.

identificar ni aislar ningún compuesto, a excepción de pequeñas cantidades del complejo metilo **6.1** cuando se emplea N_2CH_2 .

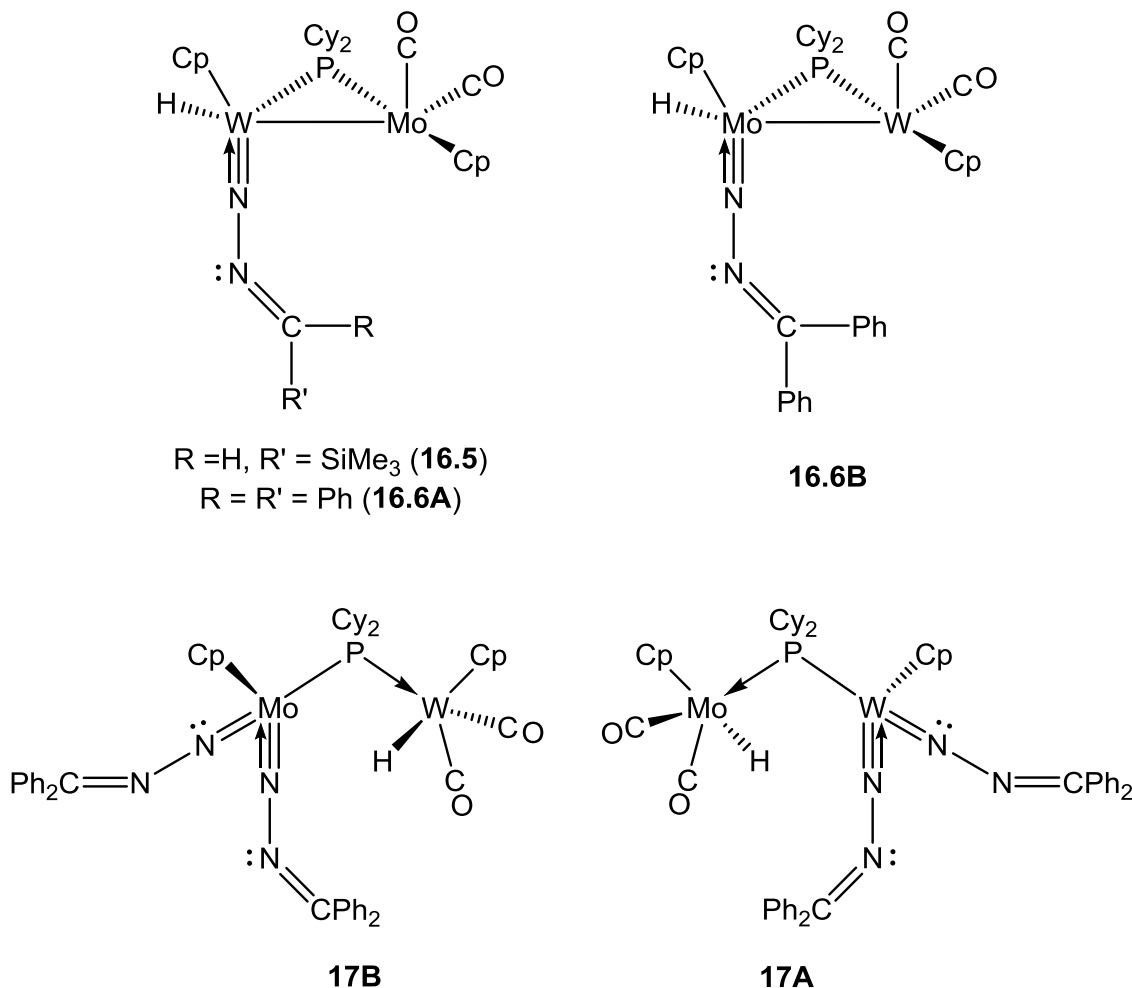


Figura 36. Estructuras propuestas para los compuestos de tipo **16** y **17**

2.1.4.3.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo **16**

La estructura de los complejos hidruro **16.5** y **16.6A,B** es similar a la encontrada para los complejos análogos de wolframio $[W_2Cp_2H(\mu-PCy_2)\{\kappa^1-N_2CRR'\}(CO)_2]$ ($R = H, R' = SiMe_3; R = R' = Ph$).³⁵ Estos compuestos están formados por un fragmento metálico $MCp(CO)_2$ y otro $M'Cp$ en una disposición transoide unidos mediante un puente dicitclohexilfosfuro. La esfera de coordinación del metal M' se completa con un ligando hidruro terminal y una molécula de diazoalcano unida a través del átomo de nitrógeno.

Tabla 9. Datos IR (cm^{-1}) y RMN (ppm) más característicos de los compuestos **16** y del complejo análogo $[\text{W}_2\text{Cp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)\{\kappa\text{-N}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}(\text{CO})_2]$ (W_2)³⁵

Especie	ν_{CO}^a	$\delta_{\text{P}} [J_{\text{PW}}/\text{Hz}]^b$	$\delta_{\text{H}} (\text{H-M}) [J_{\text{HP}}/\text{Hz}]$ $(J_{\text{HW}}/\text{Hz})^b$
16.5	1895 (mf), 1805 (mf)	210.8 [190]	-0.25 [32] (126)
16.6A	1895 (mf), 1800 (mf)	215.8 [192] ^c	-1.09 [32] (130)
16.6B	1981 (mf), 1801 (mf)	203.5 [242] ^d	-0.32 [32]
W₂	1889 (mf), 1798 (f)	174.7 [222, 179]	-0.38 [33] (123)

^a CH_2Cl_2 . ^b CD_2Cl_2 . ^c 213 K. ^d 193 K.

En el espectro IR en disolución de estos compuestos se pueden observar dos bandas de tensión C–O de intensidades similares separadas *ca.* 100 cm^{-1} , como se espera para compuestos con dos ligandos CO terminales en el mismo átomo metálico definiendo un ángulo C–M–C ligeramente inferior a 90° .⁸⁰

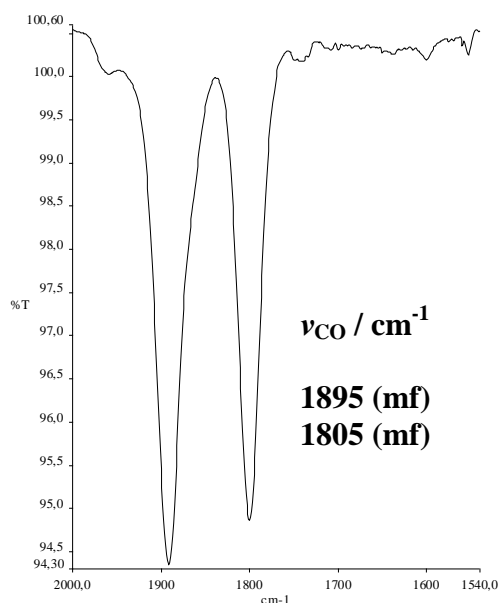


Figura 37. Espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **16.5**

Como se puede apreciar en la Tabla 9, las resonancias de ^{31}P de estos complejos están en la región esperada para compuestos dinucleares con enlace sencillo Mo–W. Por otra parte, en los espectros ^1H RMN se observa para cada complejo una señal correspondiente al ligando hidruro en una posición poco

apantallada, lo que indica que se trata de un hidruro terminal. En los compuestos **16.5** y **16.6A** esta señal, además del acoplamiento $^1\text{H}-^{31}\text{P}$, presenta un fuerte acoplamiento con ^{183}W (~ 130 Hz) con un valor análogo al medido para el complejo homonuclear de wolframio, indicativo de que el hidruro está unido de modo terminal al átomo de wolframio. En consecuencia, la molécula de diazoalcano también debe estar unida al wolframio y los dos ligandos carbonilo al molibdeno. En cambio, en el compuesto **16.6B** la señal de hidruro no presenta acoplamiento $^1\text{H}-^{183}\text{W}$, lo que indica que el ligando hidruro no se encuentra unido directamente al wolframio, y se puede deducir que el hidruro junto con la molécula de diazoalcano están enlazados al molibdeno en este isómero.

2.1.4.3.2. Caracterización estructural de los compuestos 17A,B

Los datos espectroscópicos de los compuestos **17A,B** en disolución son similares a los obtenidos para el complejo análogo $[\text{W}_2\text{Cp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CPh}_2)_2]$, cuya estructura en estado sólido se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X.³⁵ Los espectros IR en disolución indican que en estas moléculas hay dos ligandos carbonilo unidos al mismo metal, al igual que ocurría en los complejos **16**, ya que originan dos bandas de tensión C–O separadas *ca.* 100 cm^{-1} con intensidades similares, patrón típico de un fragmento $\text{M}(\text{CO})_2$ cisoide. Esta distribución asimétrica de los carbonilos conlleva que los dos ligandos diazoalcano estén unidos al otro átomo metálico.

Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de estos complejos exhiben una única resonancia a valores anómalamente bajos, como se muestra en la Tabla 10, lo que es característico de complejos binucleares con puentes fosfuro sin interacción metálica.^{81,96} Esto requiere que la aportación de electrones de los dos ligandos diazoalcano sea formalmente de seis electrones, lo que podría cumplirse asumiendo que una de las moléculas está coordinada como un ligando imido, igual que en los complejos de tipo **16** (dador de cuatro electrones), mientras que la segunda molécula podría actuar como un simple dador de dos electrones.

⁹⁶ Garrou, P.E. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229.

Tabla 10. Datos IR (cm^{-1}) y RMN (ppm) más característicos de los compuestos **17** y del complejo $[\text{W}_2\text{Cp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\kappa\text{-N}_2\text{CPh}_2)_2]$ (W_2)³⁵

Especie	ν_{CO}^a	$\delta_{\text{P}} [J_{\text{PW}}/\text{Hz}]^b$	$\delta_{\text{H}} (\text{H-M}) [J_{\text{HP}}/\text{Hz}]$ $(J_{\text{HW}}/\text{Hz})^b$
17A	1897 (mf), 1803 (f)	46.3 [308]	-4.90 [57]
17B	1896 (mf), 1805 (f)	28.1 [174] ^c	-6.27 [60] (49) ^c
W₂	1915 (mf), 1828 (f)	7.5 [312, 190]	-6.10 [60] (45)

^a CH_2Cl_2 . ^b CD_2Cl_2 a 233K. ^c CD_2Cl_2 a 193K.

Los compuestos de tipo **17** exhiben señales de hidruro en los espectros ^1H RMN alrededor de -5 ppm coherentes con una coordinación terminal. Esta señal en el complejo **17B** presenta un acoplamiento $^1\text{H}-^{183}\text{W}$ del mismo orden que el del complejo análogo de W, lo que indica que el ligando hidruro en este isómero está unido al átomo de wolframio. En cambio, en el complejo **17A** la señal del hidruro no muestra acoplamiento con el W, por lo que debe deducirse que se encuentra unido al molibdeno. En definitiva, estos isómeros se generan formalmente intercambiando la posición de los átomos metálicos (Figura 36).

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

Los aldehídos son moléculas orgánicas insaturadas capaces de dar lugar a reacciones de adición e inserción en enlaces metal-hidruro de complejos organometálicos, generando alcoxoderivados. Esto es lo que se observa en la reacción del hidruro homonuclear de Mo con (*p*-tol)C(O)H, en la que se genera el alcoxocomplejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-OCH}_2(\textit{p}\text{-tol})\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, a pesar de que la reproducibilidad de esta reacción no fue muy buena.⁹⁷ En cambio, en la reacción del hidruro de wolframio con (*p*-tol)C(O)H los productos obtenidos dependen de las condiciones de reacción y de la cantidad de aldehído empleada. En la reacción con exceso de aldehído a 120 °C se forma el complejo alcóxido análogo, junto con el compuesto carboxilato $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa\text{:}\kappa\text{-O}_2\text{C}(\textit{p}\text{-tol})\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$. Sin

⁹⁷ Ramos, A. *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo **2005**.

embargo, al emplear un ligero exceso de aldehído, se produce la ruptura del enlace C–O del ligando alcóxido para formar el complejo oxoalquilo $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\text{CH}_2(p\text{-tol})\}(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ y su isómero oxoacilo $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2(p\text{-tol})\}(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]$.⁹⁸

El hidruro **5** no reacciona con $(p\text{-tol})\text{C}(\text{O})\text{H}$ a temperatura ambiente incluso añadiendo un gran exceso de reactivo; en cambio, si la reacción se realiza a reflujo de tolueno empleando tan solo un ligero exceso de aldehído, se obtiene como producto mayoritario el complejo oxoacilo $[\text{MoWCp}_2\{\mu\text{-}1\eta^2:2\kappa^1\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2(p\text{-tol})\}(2\kappa\text{-O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]$ (**18**), análogo al complejo oxoacilo homonuclear de wolframio anteriormente mencionado,⁹⁸ cuya estructura también fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal.

Tabla 11. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **18**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–W(1)	2.8767(6)	Mo(1)–P(1)–W(1)	73.68(5)
Mo(1)–P(1)	2.367(2)	W(1)–Mo(1)–C(1)	94.0(2)
W(1)–P(1)	2.430(2)	O(2)–W(1)–Mo(1)	111.2(2)
W(1)–O(2)	1.713(5)	C(2)–O(3)–Mo(1)	73.3(4)
Mo(1)–O(3)	2.171(5)	W(1)–C(2)–Mo(1)	83.9(2)
W(1)–C(2)	2.12(1)	O(3)–Mo(1)–C(2)	34.4(2)
Mo(1)–C(2)	2.18(1)	O(1)–C(1)–Mo(1)	173.3(6)
C(2)–O(3)	1.29(1)		
C(2)–C(3)	1.51(1)		
Mo(1)–C(1)	1.95(1)		

⁹⁸ Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8294.

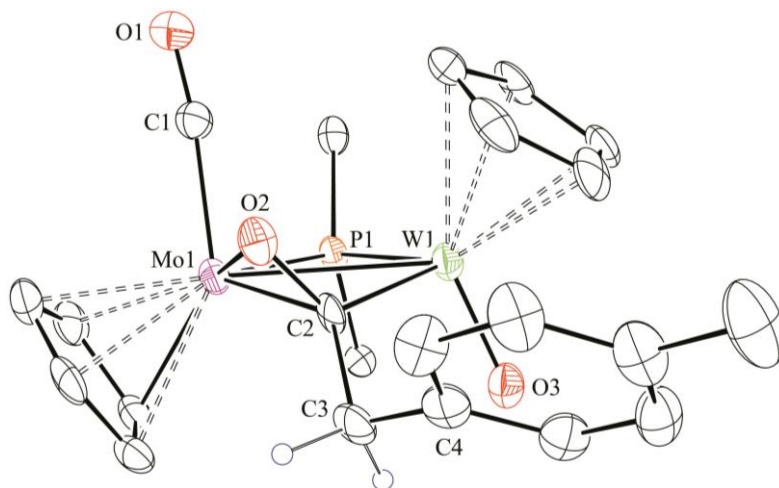


Figura 38. Diagrama ORTEP del compuesto **18**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H (excepto los hidrógenos metilídnicos) han sido omitidos para mayor claridad

La molécula del complejo **18** en estado sólido consta de dos fragmentos MCp en una disposición relativa *trans* enlazados por dos ligandos puente: un diciclohexilfosfuro y un acilo. El molibdeno completa su esfera de coordinación con un carbonilo y el wolframio con un ligando oxo. La distancia entre el átomo de W y el ligando oxo de 1.713(5) Å puede considerarse lo suficientemente corta como para asignar al ligando oxo un aporte formal de cuatro electrones al centro metálico y un orden de enlace W–O próximo a tres (Figura 39). La distancia intermetálica de 2.8767(6) Å es coherente con la propuesta de un enlace sencillo metal-metal, siendo del mismo orden que la distancia encontrada para el complejo análogo de wolframio [2.8509(1) Å].⁹⁸ El ligando acilo adopta un modo de coordinación puente de tipo alquenilo ($\kappa^1:\eta^2$), con unas distancias M–C(2) (*ca.* 2.15 Å) indicativas de enlace sencillo, incluso inferiores a los valores para acilos terminales (*ca.* 2.26 Å en complejos del tipo [MoCp{C(O)CH₃}(CO)₂(PR₃)]⁹⁹ y [WCp{C(O)CH₃}(CO)₂(PPh₃)]).¹⁰⁰

⁹⁹ (a) Whited, M.T.; Hofmeister, G.E.; Hodges, C.J.; Jensen, L.T.; Keyes, S.H.; Ngamthiporn, A.; Janzen, D.E. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2014**, *70*, 216. (b) Adams, H.; Bailey, N.A.; Blenkinsop, P.; Morris, M.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3589. (c) Churchill, M.R.; Fennessey, J.P. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 953.

¹⁰⁰ Chen, J.-D.; Wu, C.-K.; Wu, I.-Y.; Huang, B.-C.; Lin, Y.-C.; Wang, Y. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 173.

Los espectros en disolución del compuesto **18** son totalmente consistentes con la estructura encontrada en estado sólido. Su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe una señal a 194.0 ppm ($J_{\text{PW}} = 304$ Hz), una posición coherente con la propuesta de un enlace sencillo Mo–W. El espectro ^1H RMN exhibe dos señales para el grupo metileno (4.69 y 3.75 ppm), similares a las encontradas para el complejo análogo de W. La señal más desapantallada presenta un desplazamiento ligeramente superior al esperado para un grupo CH_2 que puede ser debido a la proximidad espacial del ligando oxo. Finalmente, el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **18** muestra resonancias a 217.8 y 243.8 ppm que se asignan respectivamente al átomo de C puente del ligando acilo y al carbonilo unido al átomo de Mo. Estos valores resultan unos 10 ppm superiores a las del compuesto homonuclear de wolframio análogo (203.0 y 235.3 ppm),⁹⁸ como era de esperar.

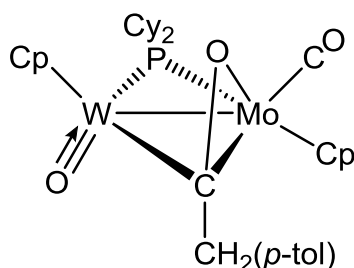


Figura 39. Estructura del compuesto **18**

2.1.4.5. Reacciones con (*p*-tolil)acetileno

Los alquinos son moléculas orgánicas insaturadas capaces de reaccionar con hidruros insaturados de diferentes modos. El complejo hidruro **5** reacciona con $\text{HC}\equiv\text{C}(p\text{-tol})$ en tolueno a temperatura ambiente para generar como producto mayoritario el derivado alquenilo α -sustituido *trans*- $[\text{MoWCp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-C}(p\text{-tol})\text{CH}_2\}\{\mu\text{-PCy}_2\}(\text{CO})_2]$ (**trans-19**), junto a pequeñas cantidades de su isómero *cis*- $[\text{MoWCp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{-}2\kappa\text{-C}(p\text{-tol})\text{CH}_2\}\{\mu\text{-PCy}_2\}(\text{CO})_2]$ (**cis-19**) en una proporción relativa 7:1. Cabe mencionar que en la reacción del hidruro homonuclear de W se forma la mezcla de isómeros α y β -sustituidos en una proporción 8:1.³¹

Por otro parte, si la reacción del hidruro **5** con $\text{HC}\equiv\text{C}(p\text{-tol})$ se lleva a cabo a reflujo de tolueno se obtiene el isómero β -sustituido *trans*- $[\text{MoWCp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{-}2\kappa\text{-}$

CHCH(*p*-tol)}(μ -PCy₂)(CO)₂] (*trans*-**20**) y pequeñas cantidades de su isómero *cis*-[MoWCp₂{ μ - κ : η^2 -CHCH(*p*-tol)}(μ -PCy₂)(CO)₂] (*cis*-**20**). También se comprobó que el compuesto *trans*-**19** es térmicamente inestable y se transforma completamente en su isómero β -sustituido al calentar a reflujo de tolueno, obteniéndose la especie *trans*-**20** como único producto en la mezcla de reacción.

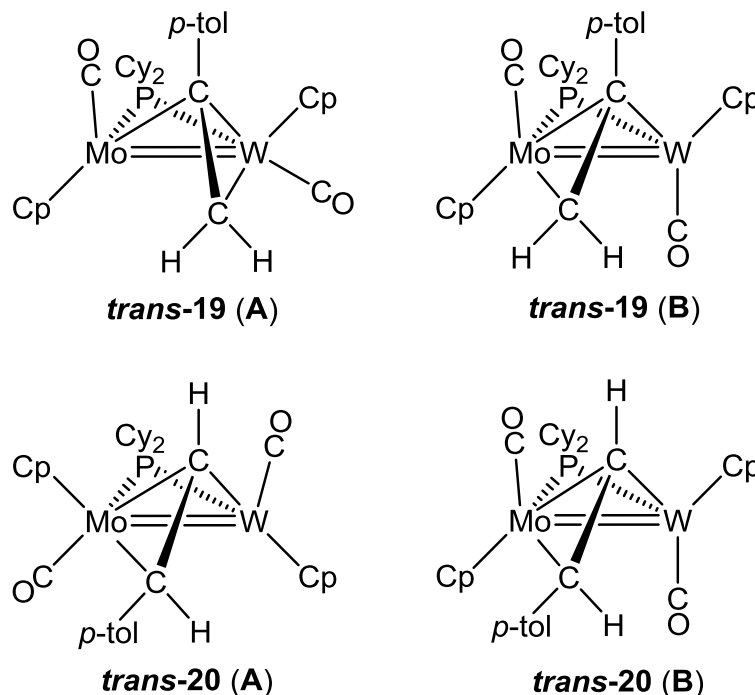


Figura 40. Estructuras propuestas para los isómeros **A** y **B** de los compuestos *trans*-**19** y *trans*-**20**

2.1.4.5.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 19 y 20

Los compuestos de tipo **19** y **20** resultaron ser bastante inestables a la manipulación, por lo que no fue posible obtener cristales para el estudio en estado sólido en ninguno de los casos. Sin embargo, sus espectros en disolución son similares a los de los complejos análogos de Mo y W, de lo que se puede deducir que presentan la misma estructura.^{31,33} Al igual que ocurre con estos derivados homometálicos, los datos espectroscópicos de los compuestos *trans*-**19** y *trans*-**20** indican que en disolución se encuentran como una mezcla de dos isómeros en equilibrio (**A** y **B**). En estas mezclas se encontraban también los correspondientes isómeros *cis*, que no han podido ser separados mediante las

técnicas habituales de los isómeros *trans*, y al estar presentes en baja proporción no han podido ser completamente caracterizados.

Los espectros IR en disolución muestran varias bandas en la zona de tensión C–O (Figura 41), correspondiendo la primera de ellas a la banda fuerte (tensión simétrica) del isómero minoritario *cis*, mientras que la señal débil esperable (tensión asimétrica) para tal isómero no se observa al encontrarse presumiblemente debajo de las demás señales del espectro. El resto de bandas pertenecen a los isómeros **A** y **B** de los compuestos de tipo *trans*, de manera que la banda más intensa del espectro se asigna a la tensión asimétrica del isómero **B** (Figura 41). La correspondiente banda de tensión simétrica, más débil, se identifica en el complejo *trans-20B* a 1864 cm^{-1} , pero no se puede identificar en el caso del compuesto *trans-19*, ya que queda enmascarada por la banda de tensión simétrica del isómero **A** a 1886 cm^{-1} . De acuerdo con los estudios previos sobre los compuestos homonucleares análogos, se propone para el isómero **B** una estructura en la que los ligandos CO se disponen aproximadamente antiparalelos formando un ángulo ligeramente inferior a los 180° .⁸⁰ En cambio, las dos bandas de tensión C–O correspondientes al isómero **A** son similares en intensidad y presentan una separación de unos 100 cm^{-1} . Este patrón indica que estos isómeros presentan una estructura en la que el ángulo formado por los ligandos CO se desvía notablemente de la disposición antiparalela (Figura 40).

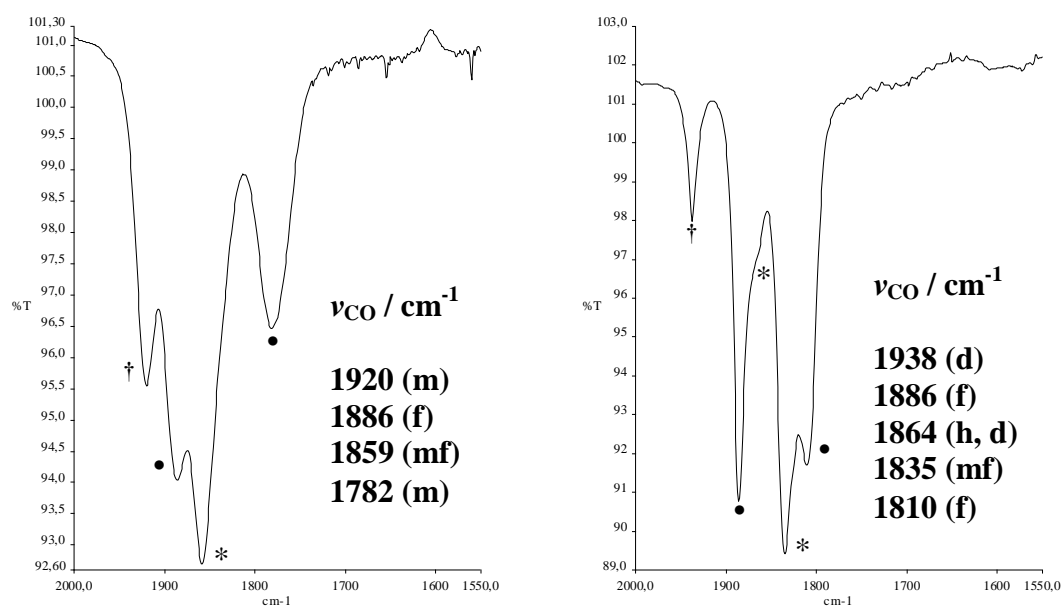


Figura 41. Espectro IR en CH₂Cl₂ de la mezcla de isómeros *cis* (†) y *trans*-19 (izquierda). Espectro IR en hexano de la mezcla de isómeros *cis* (†) y *trans*-20 (derecha). Señales correspondientes a los isómeros **A** (•) y a los isómeros **B** (*)

La presencia de los complejos de tipo *cis* se corrobora en los espectros ³¹P{¹H} RMN correspondientes por la presencia de una señal a 144.2 ppm para el compuesto *cis*-19 y a 105.4 ppm para el *cis*-20. Estos valores son coherentes con la formulación de un enlace doble metal-metal para este tipo de compuestos. Además, los espectros RMN de estas mezclas a temperatura ambiente muestran la presencia aparente de una única especie para los isómeros de tipo *trans*, situada a 111.9 ppm para el *trans*-19 y a 113.6 ppm para el *trans*-20, de nuevo valores coherentes con la existencia de un enlace doble Mo=W. Sin embargo, al bajar la temperatura, las señales de la especie *trans*-19 se desdoblan dando lugar a señales separadas para cada uno de los isómeros **A** y **B**, lo que demuestra la existencia de un proceso dinámico que los interconvierte. A 203 K las señales de estos isómeros están bien separadas, lo que permite medir su proporción relativa **A/B**, que resulta ser de 8:1. En cambio, para el complejo *trans*-20 no ha sido posible observar este desdoblamiento de las señales en sus espectros RMN, lo que sin duda es debido a que los isómeros se interconvierten más rápidamente en

la escala de tiempo de RMN, incluso a baja temperatura, y no es posible detectar sus señales por separado.

Cabe destacar que en este tipo de compuestos las constantes de acoplamiento P–W aportan una gran información sobre su estructura. En concreto, para el complejo *cis*-**19** el valor de esta constante es muy elevada (358 Hz), de lo que se deduce que presenta una coordinación del alquenilo $2\kappa:1\eta^2$, por comparación con los complejos análogos de W.³¹ Desafortunadamente, en el complejo *cis*-**20** no ha sido posible medir el valor de esta constante, al encontrarse en pequeña cantidad, por lo que no es posible determinar el tipo de coordinación que presenta. Por otra parte, a 203 K en el isómero *trans*-**19A** esta constante es mucho menor (245 Hz), lo que indica que la coordinación del alquenilo es $1\kappa:2\eta^2$. Además, dado que la constante medida a temperatura ambiente (288 Hz) es el promedio de las constantes de ambos isómeros **A** y **B**, se deduce que el isómero minoritario *trans*-**19B** presenta un acoplamiento P–W notablemente superior, por tanto una coordinación $2\kappa:1\eta^2$. Gracias a esta constante promedio, también se deduce que la proporción de isómeros cambia con la temperatura, de manera que a temperatura ambiente hay una mayor proporción del isómero **B** que en frío, lo que es coherente con el espectro IR registrado a temperatura ambiente.* Por otra parte, en el compuesto *trans*-**20** la constante de acoplamiento (319 Hz) es evidentemente un valor promedio entre los dos isómeros, cuyas resonancias no se llegan a separar a baja temperatura. Puesto que tal valor promedio es esencialmente el esperable para una coordinación $2\kappa:1\eta^2$, mientras que el espectro IR sugiere que a temperatura ambiente los isómeros **A** y **B** se encuentran presentes en cantidades significativas, se debe concluir que en el compuesto *trans*-**20** ambos isómeros retienen idéntico modo de coordinación del alquenilo, residiendo la diferencia en la conformación relativa de los fragmentos carbonílicos MCp(CO) respecto al ligando alquenilo (Figura 40).

* Si se estima una constante $J_{PW} \approx 315$ Hz para el isómero *trans*-**19B** y teniendo en cuenta que a temperatura ambiente la constante promedio es de 288 Hz, se deduce que a esta temperatura hay aproximadamente un 40% del isómero **A** y un 60% del **B**, lo que es coherente con las intensidades de las bandas del espectro IR de dichos isómeros.

Tabla 12. Selección de datos de RMN (ppm) en CD₂Cl₂ de los compuestos *trans*-**19** y **20**, y de los isómeros de tipo **A** análogos de W³¹ (R = *p*-tol)

Compuesto	δ_P [J_{PW}/Hz]	δ_H [J_{HP}/Hz] (J_{HH}/Hz)	δ_C [J_{CW}/Hz]
<i>trans</i> - 19	111.9 [288]	C _{β} H ₂ : 5.42 [2] (2), 4.62 (2)	-
<i>trans</i> - 19A	106.5 [245] ^a	C _{β} H ₂ : 5.12, 4.87 ^a	C _{α} : 183.1 C _{β} : 59.1 ^a
<i>trans</i> - 20	113.6 [319]	C _{α} H: 9.53 [1] (11) C _{β} H: 6.31 (11)	C _{α} : 141.9 C _{β} : 95.6 ^b
<i>trans</i> -[W ₂ Cp ₂ (μ - κ : η^2 -CRCH ₂)(μ -PCy ₂)(CO) ₂] (A)	81.8 [311, 242] ^b	C _{β} H ₂ : 6.23 [2] (2), 4.89 (2) ^b	C _{α} : 174.6 C _{β} : 57.3 ^b
<i>trans</i> -[W ₂ Cp ₂ (μ - κ : η^2 -CHCHR)(μ -PCy ₂)(CO) ₂] (A)	79.7 [314, 254]	C _{α} H: 10.13 [1] (10) C _{β} H: 6.02 (10)	C _{α} : 144.7 [105, 21] C _{β} : 85.0

^a 203 K. ^b 233 K.

Como se puede observar en la Tabla 12, los espectros ¹H y ¹³C{¹H} RMN de los compuestos *trans*-**19** y **20** muestran las señales típicas para complejos con alquenilos enlazados en modo $\sigma:\pi$, del orden de las medidas para los complejos análogos de Mo³³ y W.³¹ Gracias a los espectros ¹H RMN se ha podido identificar la estereoquímica del ligando alquenilo en cada complejo: el alquenilo α -sustituido *trans*-**19** muestra dos señales próximas para cada átomo de H, con un acoplamiento entre ellos pequeño (2 Hz), característico de hidrógenos unidos al mismo carbono. También se confirma que el compuesto *trans*-**20** es el isómero β -sustituido, ya que exhibe dos señales para los H del alquenilo con un elevado acoplamiento mutuo (11 Hz).

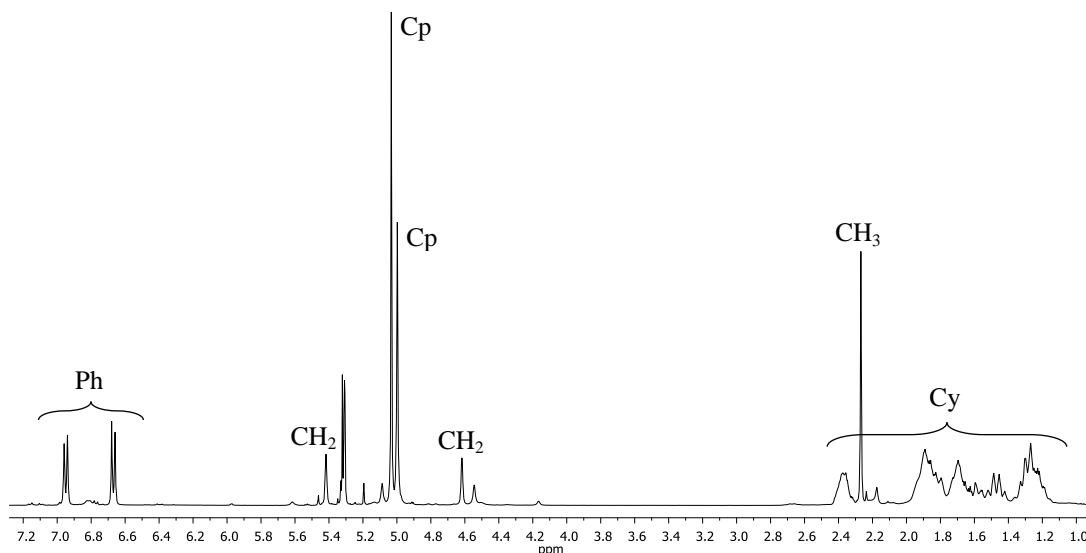


Figura 42. Espectro ^1H RMN de la mezcla de compuestos **19** en CD_2Cl_2

Aunque los desplazamientos de los C_α en los espectros $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN a baja temperatura son similares a los valores obtenidos para los complejos análogos de Mo y W, en este tipo de compuestos heterometálicos, el C_β puede estar unido al átomo de Mo o al de W. En el caso del isómero *trans*-**19A**, el C_β exhibe una señal a 59.1 ppm, próxima a la del complejo homonuclear de wolframio (51.3 ppm),³¹ lo que está de acuerdo con su coordinación π al átomo de W. En el compuesto *trans*-**20** ya se ha señalado que ambos isómeros parecen presentar una coordinación $2\kappa:1\eta^2$, esto es π al átomo de Mo. Ello es coherente con el desplazamiento promedio del C_β en estos isómeros (95.6 ppm) con un valor similar al del complejo homonuclear de Mo (100.9 ppm).³³

2.1.4.5.2. Mecanismos de reacción propuestos para las reacciones del hidruro **5** con (*p*-tolil)acetileno

Las reacciones del hidruro **5** con $\text{HC}\equiv\text{C}(p\text{-tol})$, dependiendo de las condiciones empleadas, llevan a la formación de dos tipos de alqueniros: α y β sustituidos. A temperatura ambiente se genera mayoritariamente el alquenirol α -sustituido *trans*-**19** y pequeñas cantidades de su isómero *cis*-**19**. En cambio, si la reacción se realiza a altas temperaturas se obtiene el isómero β -sustituido *trans*-**20**, junto con su isómero *cis*-**20** en menor proporción. Además, se

comprobó que el compuesto *trans*-**19** se transforma en su isómero *trans*-**20** al calentar sus disoluciones en tolueno a reflujo. A partir de estas observaciones, se deduce que el alqueno α -sustituido es el producto de control cinético de la reacción, mientras que el alqueno β -sustituido es el de control termodinámico. La isomerización α - β que convierte el compuesto inicial *trans*-**19** en el producto termodinámico *trans*-**20** es un proceso poco común en este tipo de complejos, en el que se requiere formalmente una trasposición de hidrógeno [2, 1]. Este proceso de isomerización tiene lugar a temperatura ambiente en el caso de los complejos análogos de Mo y W, pero previamente a su preparación únicamente se conocían dos ejemplos claros de este tipo de isomerización, los complejos $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CPhCH}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]^{101}$ y $[\text{Ir}_2\text{Cp}^*_2\{\mu\text{-C(R)CH}_2\}(\mu\text{-dppm})]^{+2, 102}$ que en ambos casos ocurre bajo condiciones de activación térmica (120 °C).

2.1.4.6. Reacciones con complejos metálicos

Para completar el estudio de la reactividad del hidruro **5**, se decidió estudiar su reactividad frente a distintos complejos metálicos, con el fin de formar agregados heteropolinucleares (clústeres). En esta sección se comentarán las reacciones del hidruro **5** con complejos carbonílicos precursores de fragmentos de 16 y de 17 electrones.

Los estudios de reactividad de los hidruros homonucleares de Mo y W con distintos complejos metálicos con ligandos carbonilo han mostrado la operatividad de al menos dos caminos de reacción para formar clústeres: *a*) intercambio del ligando hidruro por un fragmento metálico de 17 electrones y *b*) adición de un fragmento metálico de 16 electrones para dar un derivado con retención del hidruro puente.^{103,104}

¹⁰¹ Anwar, M.K.; Hogarth, G.; Senturk, O.S.; Clegg, W.; Doherty, S.; Elsegood, M.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 341.

¹⁰² Akita, M.; Hua, R.; Knox, S.A.R.; Moro-oka, Y.; Nakanishi, S.; Yates, M.I. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 569, 71.

¹⁰³ Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2007**, 26, 321.

2.1.4.6.1. Reacciones con precursores de fragmentos de 16 electrones

El hidruro **5** reacciona con $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, derivado carbonílico precursor del fragmento de 16 electrones “[$\text{Fe}(\text{CO})_4$]”, para formar mayoritariamente el compuesto tetracarbonílico **1**, junto con pequeñas cantidades del complejo $[\text{FeWCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$. Este complejo se ha obtenido previamente en la reacción del hidruro de wolframio $[\text{W}_2\text{Cp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ con $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, en las mismas condiciones de reacción, junto con otros agregados tetranucleares.¹⁰⁴ En este proceso se produce la ruptura del enlace Mo–W, por lo que se trata de una reacción de descomposición, que no ha sido estudiada con mayor detalle. Por otra parte, la reacción de **5** con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, precursor del fragmento “[$\text{Ru}(\text{CO})_4$]”, no tiene lugar a temperatura ambiente, y es necesario irradiar la mezcla con luz visible-UV. De nuevo, durante el transcurso de esta reacción únicamente se observa la formación del complejo tetracarbonílico **1**.

En cambio, la reacción del hidruro **5** con $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ en tolueno a temperatura ambiente da lugar mayoritariamente al clúster trinuclear esperado $[\text{MoW}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7]$ (**21**), junto con pequeñas cantidades del compuesto **1**, cuya formación es inevitable debido a la liberación de moléculas de CO durante el proceso. Ambos compuestos no han podido ser separados mediante técnicas cromatográficas, aunque si se pudieron obtener cristales del compuesto **21** aptos para su estudio difractométrico.

2.1.4.6.1.1. Caracterización estructural del compuesto **21**

La estructura en estado sólido del compuesto **21**, determinada mediante difracción de rayos X de monocristal, resulta análoga a la encontrada para los complejos de tipo $[\text{MM}'_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7]$ ($\text{M} = \text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Mo}, \text{M} = \text{W}, \text{Cr}$) que se generan en las reacciones de los complejos hidruro de Mo y W con las especies “[$\text{M}(\text{CO})_5$]” ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).^{103,104}

¹⁰⁴ Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Toyos, A.; Vega, M.F. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7068.

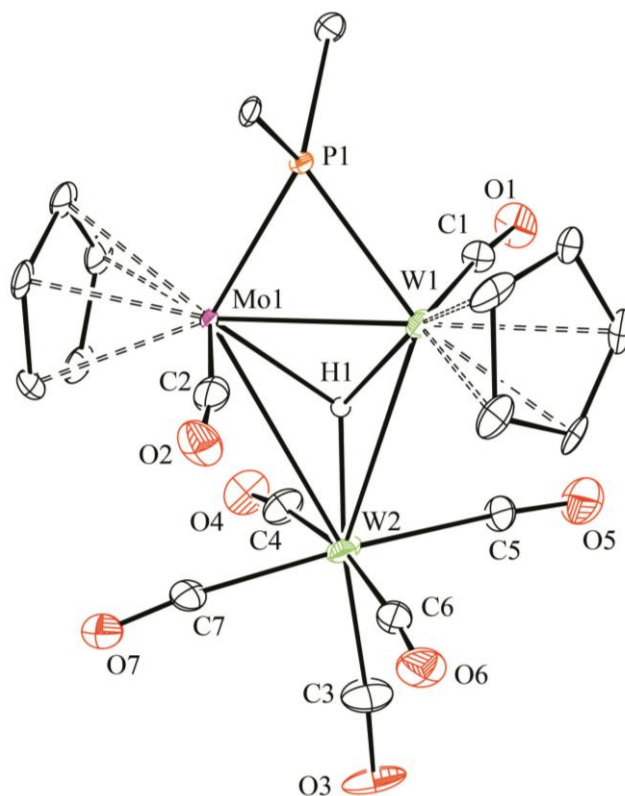


Figura 43. Diagrama ORTEP del compuesto **21**. Los grupos Cy (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H (excepto el ligando hidruro) han sido omitidos

Tabla 13. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **21**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–W(1)	2.634(1)	W(1)–P(1)–Mo(1)	67.23(7)
Mo(1)–W(2)	3.350(1)	W(1)–Mo(1)–W(2)	66.08(2)
W(1)–W(2)	3.317(1)	W(1)–Mo(1)–H(1)	49(4)
Mo(1)–P(1)	2.387(3)	W(2)–Mo(1)–H(1)	25(4)
W(1)–P(1)	2.370(2)	P(1)–Mo(1)–W(2)	122.0(1)
Mo(1)–H(1)	2.0(1)	P(1)–Mo(1)–H(1)	101(4)
W(1)–H(1)	2.0(1)	P(1)–W(1)–H(1)	102(4)
W(2)–H(1)	1.7(1)	C(2)–Mo(1)–W(1)	71.2(4)
Mo(1)–C(2)	1.97(1)	C(1)–W(1)–Mo(1)	95.0(3)
W(1)–C(1)	2.03(1)		
W(1)–C(2)	2.74(1)		

La estructura en estado sólido confirma la adición de un fragmento $W(CO)_5$ al centro insaturado $MoW(\mu-H)$ del compuesto **5**, de manera que el clúster **21** presenta dos fragmentos $MCp(CO)$ y otro $W(CO)_5$ enlazados entre sí, formando un triángulo MoW_2 y, a su vez, unidos asimétricamente al ligando hidruro. En esta estructura los grupos ciclopentadienilo de los fragmentos $MCp(CO)$ se encuentran en lados opuestos del plano $MoWP$, al igual que los ligandos CO.

La distancia intermetálica $Mo(1)-W(1)$ [2.6336(9) Å] es similar a la $Mo-Mo$ encontrada para el complejo análogo $[Mo_2WCp_2(\mu_3-H)(\mu-PCy_2)(CO)_7]$ [2.6351(5) Å],¹⁰³ por lo que este enlace metal-metal se podría definir como un enlace triple largo o un enlace doble corto. Por otra parte, las distancias $M-W(2)$ de unos 3.30 Å son bastante superiores a las encontradas en complejos dinucleares de Mo y W con enlace sencillo, incluido el complejo heterometálico **18**. En definitiva, estas distancias intermetálicas sugieren que el fragmento $W(CO)_5$ se comporta como un grupo aceptor de densidad electrónica, pudiendo considerarse que el clúster se mantiene mediante una interacción tetracéntrica (MoW_2H) de dos electrones.

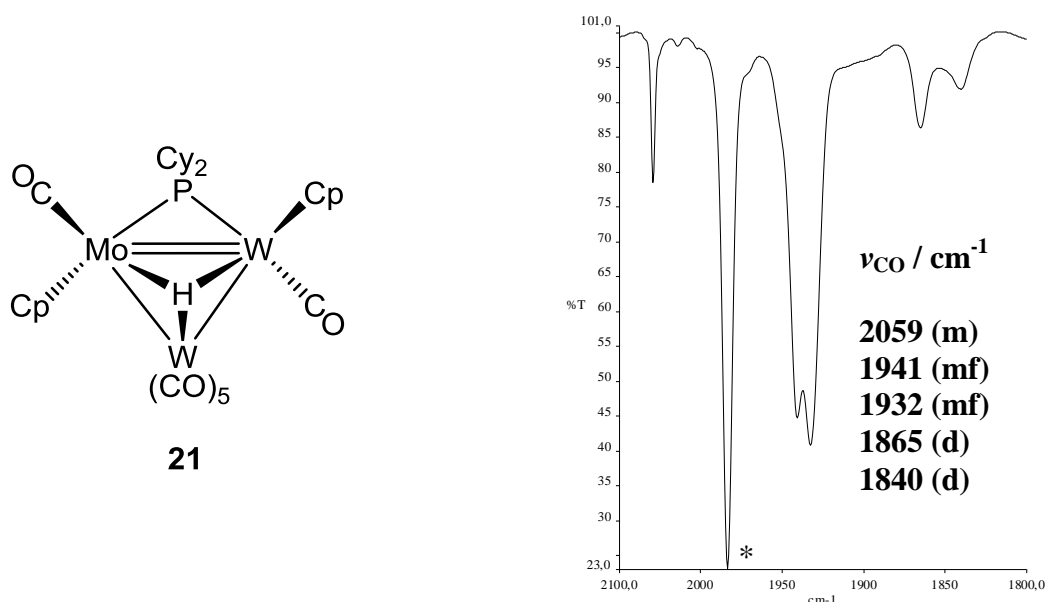


Figura 44. Estructura y espectro IR en hexano del compuesto **21** [*Banda correspondiente a la especie $W(CO)_6$]

Los datos espectroscópicos en disolución son coherentes con la estructura en estado sólido del compuesto **21**, excepto por la existencia de un proceso dinámico. El espectro IR muestra, entre otras, una banda a 2059 cm^{-1} , posición característica de la tensión simétrica C–O en complejos pentacarbonílicos del tipo $M(\text{CO})_5\text{L}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).⁸⁰

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **21** muestra una única señal a 160.7 ppm ($J_{\text{PW}} = 329\text{ Hz}$), cuyo desplazamiento es superior al encontrado para complejos con enlace doble metal-metal, como el complejo yoduro **3**, aunque es inferior al desplazamiento del hidruro **5**, todo lo cual es coherente con las distancias intermetálicas encontradas en el cristal.

El ligando hidruro en el espectro ^1H RMN aparece como una doblete a -9.97 ppm ($J_{\text{HP}} = 2\text{ Hz}$), lo que indica el cambio en el entorno del hidruro, desplazándose a campos más altos respecto al complejo precursor **5**, al coordinarse a un nuevo metal. Como era de esperar, la señal del hidruro muestra acoplamiento H–W con los fragmentos $\text{W}(\text{CO})_5$ ($J_{\text{HW}} = 34\text{ Hz}$) y $\text{WCp}(\text{CO})$ ($J_{\text{HW}} = 77\text{ Hz}$), lo que corrobora la coordinación del hidruro a estos dos centros metálicos. En el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **21** se observan tres señales para los CO del fragmento $\text{W}(\text{CO})_5$, una de ellas para el CO en posición axial y las otras dos para los CO en posición ecuatorial. Sin embargo, debido a que se esperaría una señal para cada uno de los CO, se propone la existencia de un proceso rotacional, similar al que tiene lugar para los complejos análogos de Mo_2W y W_3 , que iguala los CO ecuatoriales dos a dos.

2.1.4.6.2. Reacciones con precursores de fragmentos de 17 electrones

Se han estudiado reacciones fotoquímicas del hidruro **5** con varios compuestos con enlace sencillo metal-metal, comenzando con los complejos de tipo $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$). La irradiación con luz visible-UV de una mezcla del compuesto **5** y del complejo dinuclear de hierro $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ no conduce a ningún agregado heterometálico, obteniéndose únicamente el hidruro tetracarbonílico **1** y óxido de fosfina. Por el contrario, la irradiación con luz

visible-UV a baja temperatura (-10 °C) de una mezcla del compuesto **5** y $[\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ conduce mayoritariamente a la formación del clúster trinuclear $[\text{MoRuWCp}_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ (**22**), en el que el ligando fosforo actúa como puente entre los átomos de Mo y Ru.

En la reacción del hidruro **5** con el dímero $[\text{Cr}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ a temperatura ambiente únicamente se genera el complejo **1**, como resultado de la carbonilación de **5** tras la descomposición del complejo de cromo. Por otra parte, es conocido que los complejos $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ (M = Mo, W) bajo condiciones fotoquímicas experimentan la fisión homolítica del enlace metal-metal para formar los radicales $[\text{MCp}(\text{CO})_3]$, y este proceso compite con las reacciones de descarbonilación, estando favorecido el primero cuando se emplea radiación visible.¹⁰⁵ Por ello, se llevó a cabo la reacción fotoquímica del complejo **5** con el dímero $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ empleando una lámpara de filamento incandescente convencional, que genera esencialmente radiación visible e infrarroja. En estas condiciones se forma el complejo **1** y el hidruro mononuclear $[\text{WCpH}(\text{CO})_3]$, junto a pequeñas cantidades de otros compuestos que no han podido ser caracterizados. Este comportamiento también se observa en la reacción del hidruro análogo de wolframio con $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ (M = Mo, W) en las mismas condiciones;¹⁰⁴ en cambio, el complejo análogo de molibdeno es capaz de captar los radicales generados en estas reacciones para formar clústeres trinucleares $[\text{Mo}_2\text{MCp}(\text{CO})_3]$ y los correspondientes hidruros mononucleares $[\text{MHCp}(\text{CO})_3]$.¹⁰³

Por último se analizaron también las reacciones con el dímero $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, encontrándose que el compuesto **5** reacciona rápidamente en tolueno, incluso a baja temperatura, dando lugar al complejo saturado **1**, junto con pequeñas cantidades del clúster tetranuclear $[\text{Co}_2\text{MoWCp}_2(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$ (**23**). Estos compuestos han podido ser separados mediante técnicas cromatográficas, lo que ha permitido caracterizar la especie **23** en disolución.

¹⁰⁵ Álvarez, M.A.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Bois, C.; Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1324.

2.1.4.6.2.1. Caracterización estructural del compuesto **22**

Aunque no fue posible la obtención de cristales adecuados para el estudio en estado sólido del compuesto **22**, los datos espectroscópicos permiten hacer una propuesta estructural sólida para este compuesto en disolución. Tales datos indican que el compuesto **22** tiene una estructura similar a la propuesta para los productos de las reacciones análogas de los complejos hidruro de molibdeno y wolframio, de composición $[M_2RuCp_3(\mu-PCy_2)(CO)_4]$ ($M = Mo, W$), aunque en estos casos tampoco fue posible la determinación de la estructura mediante difracción de rayos X. Cabe destacar que el clúster Mo_2Ru se encuentra en disolución como una mezcla de dos isómeros que se diferencian en la posición del ligando PCy_2 puente en el centro trimetalico.

Como se puede observar en la Figura 45, el espectro IR muestra cuatro bandas en la zona de tensión C–O comprendidas entre 1918 y 1768 cm^{-1} , lo que se corresponde con la presencia de cuatro resonancias diferentes en el espectro $^{13}C\{^1H\}$ RMN en la zona de los ligandos CO, con desplazamientos entre 239.4 y 205.0 ppm. Esto indica la presencia de cuatro carbonilos esencialmente terminales en un centro polimetálico carente de elementos de simetría.

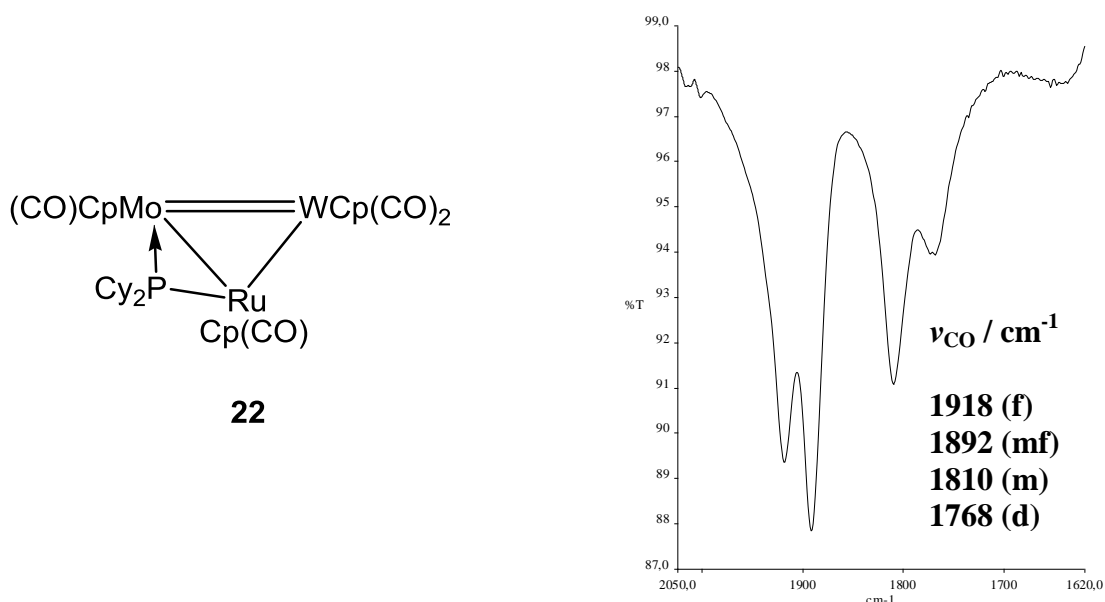


Figura 45. Estructura propuesta y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **22**

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **22** muestra una única señal a 223.5 ppm sin satélites debidos al acoplamiento $^{31}\text{P}-^{183}\text{W}$, de lo que se puede deducir que el ligando dicitclohexilfosfuro no está unido al átomo de wolframio y debe encontrarse en posición puente entre los átomos de molibdeno y rutenio. Por otra parte, el espectro ^1H RMN muestra tres señales diferentes para los grupos ciclopentadienilo, de acuerdo con la presencia de un fragmento RuCp en la molécula. La estructura propuesta para el compuesto **22** se encuentra representada en la Figura 45, donde la única característica estructural que no se puede determinar con los datos disponibles es la conformación relativa de los distintos fragmentos $\text{MCp}(\text{CO})_x$ respecto del plano intermetálico.

2.1.4.6.2.2. Caracterización estructural del compuesto **23**

Desafortunadamente no se han conseguido cristales adecuados para el estudio difractométrico del clúster **23**, por lo que únicamente ha sido posible su caracterización en disolución. Cabe destacar que en las reacciones de los hidruros análogos de Mo y W con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ no fue posible detectar ni caracterizar ningún compuesto heterometálico en la mezcla de reacción, por lo que en este caso tampoco se poseen referencias espectroscópicas.

El espectro IR en disolución del compuesto **23** muestra seis bandas de tensión C–O comprendidas entre 2010 y 1796 cm^{-1} , lo que únicamente es indicativo de que al menos hay seis ligandos carbonilo en el compuesto y que uno de estos carbonilos tal vez se encuentra en posición puente, dada la baja frecuencia de la banda de menor energía. Por otra parte, en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN se observan tres señales para los ligandos carbonilo, una para un CO unido al átomo de Mo (247.6 ppm), otro unido al W (222.6 ppm) y otra señal ancha para los carbonilos unidos a cobalto (220.0 ppm). El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra una única señal ancha a 200.0 ppm, pero al bajar la temperatura esta señal se va afinando hasta que a 233 K se muestra como una señal de anchura normal en la que se puede medir la constante de acoplamiento con el wolframio ($J_{\text{PW}} = 257$ Hz), lo que indica que el ligando PCy_2 se encuentra unido a este átomo. Finalmente, el

espectro ^1H RMN indica la presencia de un hidruro puente en la molécula, con un desplazamiento medido a baja temperatura de -9.47 ppm y un acoplamiento con el wolframio ($J_{\text{HW}} = 90$ Hz) indicativo de su coordinación a este átomo. Todos estos datos permiten suponer para el compuesto **23** una estructura probablemente muy similar a la determinada cristalográficamente para el clúster W_2Fe_2 isoelectrónico $[\text{Fe}_2\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]^{104}$ (Figura 46), aunque tal propuesta debe ser considerada con reservas, a falta de datos adicionales.

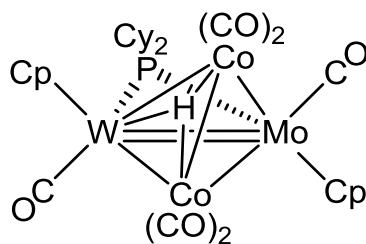


Figura 46. Estructura propuesta para el complejo **23**

2.2. COMPLEJOS HETEROMETÁLICOS CON ENLACES Mo–M (M = Mn, Re)

En este capítulo se discute la síntesis y reactividad de nuevos complejos heterometálicos que combinan un metal del grupo 6 y otro del grupo 7; en concreto, se han preparado nuevos complejos molibdeno-manganeso y molibdeno-renio que presentan enlaces dobles metal-metal o un comportamiento equivalente. Para lograr este objetivo, se han empleado los complejos hidruro saturados $[\text{MMoCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_6]$ [M = Mn, R = Ph (**Ia**); M = Re, R = Cy (**Ib**)] como precursores de complejos con enlaces dobles heterometálicos, tanto neutros como aniónicos.

2.2.1. SÍNTESIS DE PRECURSORES HETEROMETÁLICOS

A continuación se pasará a discutir el desarrollo de métodos de síntesis de complejos heterometálicos ya descritos en la literatura, así como de nuevos compuestos similares a otros sintetizados previamente. Estos compuestos serán empleados como compuestos de partida, por lo que es importante la optimización de su síntesis.

2.2.1.1. Síntesis de complejos hidruro $[\text{MM}'\text{Cp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_6]$

Los complejos fosfuro-hidruro heterometálicos $[\text{MMoCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_6]$ [M = Mn, R = Ph (**Ia**);¹⁰⁶ M = Re, R = Cy (**Ib**)]⁷⁶ con enlaces sencillos M–Mo han sido previamente descritos en la literatura. La ruta sintética empleada para preparar el complejo **Ia** comienza por la preparación del compuesto carbonílico $[\text{MnMoCp}(\text{CO})_8]$ mediante la irradiación con luz visible-UV a temperatura ambiente de una mezcla de los dímeros $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ en tolueno.¹⁰⁷ A continuación, la especie saturada $[\text{MnMoCp}(\text{CO})_8]$ se hace

¹⁰⁶ (a) Horton, A.D.; Mays, M.J.; Raithby, P.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1557. (b) Horton, A.D.; Mays, M.J.; Raithby, P.R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 247.

¹⁰⁷ Ginley, D.S.; Wrighton, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4908.

reaccionar con HPPh_2 a reflujo de tolueno, formándose como producto mayoritario el compuesto **Ia**, que se separa de la mezcla de reacción mediante cromatografía.¹⁰⁶ Este método preparativo también permite generar el complejo análogo con dicitclohexilfosfuro puente $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$, pero con un menor rendimiento que su análogo, por lo que se decidió emplear la especie **Ia** como compuesto de partida.

Por otra parte, el complejo análogo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$ (**Ib**) se obtiene fácilmente mediante la reacción directa, realizada en un tubo sellado con cierre Young en xileno a 180 °C, de los dímeros $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ y $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ con exceso de HPCy_2 .⁷⁶ Tras varias horas de reacción se obtiene una mezcla de compuestos en la que se encuentra el compuesto **Ib** como producto mayoritario, junto con pequeñas cantidades de otros compuestos entre los que cabe destacar el complejo homonuclear de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$,²² los cuales se consiguen separar mediante técnicas cromatográficas. Este método de síntesis también permite obtener el complejo de MoMn **Ia**, pero con un rendimiento menor que por la ruta comentada anteriormente.

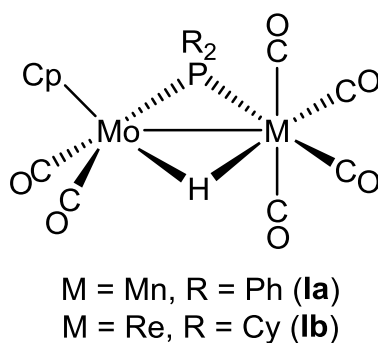


Figura 47. Estructura de los complejos de tipo **I**

La estructura del complejo **Ia** se ha determinado mediante difracción de rayos X de monocristal,^{106b} y también lo ha sido la de los complejos análogos de MoRe con puente difenilfosfuro $[\text{MoRe}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]$ ($\text{R} = \text{H}$,⁷⁵ Me).¹⁰⁸ Todos ellos presentan una misma estructura consistente en un fragmento

¹⁰⁸ Flörke, U.; Haupt, H.-J. *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 897.

MoCp(CO)₂ y otro M(CO)₄ unidos mediante dos ligandos puente, un grupo fosfuro y un hidruro, como se puede observar en la Figura 47.

El grupo del Prof. Mays también ha descrito el complejo análogo [MnWCp(μ-H)(μ-PPh₂)(CO)₆], que se obtiene empleando una vía de síntesis basada en la reacción de los compuestos [WCp(PPh₂)(CO)₃] y [Mn(CO)₅]⁻ en THF a temperatura ambiente, seguido por la protonación con H₃PO₄. Esto genera una compleja mezcla de reacción en la que se encuentra la especie [MnWCp(μ-H)(μ-PPh₂)(CO)₆], que se aísla en bajo rendimiento (*ca.* 10%).¹⁰⁹ Por ello, la reactividad de este complejo apenas fue estudiada y solo se realizaron algunas reacciones frente a ligandos dadores de dos electrones, como fosfinas, fosfitos y CO. Durante el transcurso de la presente investigación, se intentó preparar este complejo empleando rutas alternativas, aunque ninguna de ellas permitió obtener dicho compuesto con un rendimiento adecuado. Entre los métodos empleados cabe destacar uno análogo al descrito para la especie **Ib**, mediante la reacción directa de los dímeros con la fosfina en xileno a 180 °C, así como la fotólisis y termólisis del complejo [MnWCp(CO)₈] en presencia de HPPH₂, pero en todos los casos tan solo se obtienen pequeñas cantidades del compuesto deseado.

Por otra parte, el correspondiente hidruro saturado de wolframio y renio [ReWCp(μ-H)(μ-PR₂)(CO)₆], no descrito en la literatura, no se ha conseguido preparar empleando distintas rutas de síntesis. Por ejemplo, al calentar la mezcla de los dímeros [W₂Cp₂(CO)₆] y [Re(CO)₁₀] junto con la fosfina en un tubo sellado Young a 180 °C en xileno no se han detectado cantidades apreciables de dicho complejo. También se ha intentado generar este complejo, sin buenos resultados, mediante la reacción térmica y fotoquímica de la especie [ReWCp(CO)₈] en presencia de distintas fosfinas HPR₂; este precursor se obtiene a su vez mediante un método similar al descrito en la literatura, añadiendo

¹⁰⁹ Mays, M.J.; Owen, S.M.; Raithby, P.R.; Reinisch, P.F.; Shields, G.P.; Solan, G.A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528, 123.

lentamente una disolución del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{FBF}_3)]^{110}$ en THF sobre el compuesto $\text{K}[\text{WCp}(\text{CO})_3]$.¹¹¹

Por último, es importante mencionar que hasta la fecha no se conoce en la literatura ningún complejo fosfuro-hidruro de fórmula general $[\text{CrMCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_6]$ que contenga un átomo de cromo unido a otro metal del grupo 7.

2.2.1.2. Síntesis de complejos $[\text{MMoCp}(\mu\text{-I})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_5]$

Los complejos hexacarbonílicos **Ia** y **Ib** son precursores de los complejos yoduro $[\text{MMoCp}(\mu\text{-I})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_5]$ [$\text{M} = \text{Mn}$, $\text{R} = \text{Ph}$ (**IVa**); $\text{M} = \text{Re}$, $\text{R} = \text{Cy}$ (**IVb**)], como han demostrado estudios previos. El complejo MoMn **IVa** ha sido preparado por Mays y col. empleando un proceso de varias etapas de reacción: desprotonación con KOH del compuesto **Ia** y reacción con I_2 . Como resultado de esta reacción se obtiene mayoritariamente el complejo hexacarbonílico $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-I})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]$ (**IIa**), junto con pequeñas cantidades del compuesto **IVa**.¹¹² Por otra parte, el grupo de Haupt desarrolló un método de síntesis similar al anterior partiendo del complejo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]$, en el que se genera como producto mayoritario el complejo análogo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-I})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_5]$.¹¹³

A partir de estos resultados, en la presente investigación se ha realizado la síntesis del complejos de tipo **IV** siguiendo un procedimiento similar al descrito por Haupt, comenzando con la desprotonación de las especies hexacarbonílicas **I** con DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno), lo que genera selectivamente los aniones saturados $[\text{MoMCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_6][\text{DBU-H}]$ (Esquema 19). A continuación, se añade un exceso de I_2 y, tras varios minutos agitando a temperatura ambiente, se obtiene una mezcla de los compuestos de tipo **II** $[\text{MMoCp}(\mu\text{-I})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_6]$ y tipo **III** $[\text{MMoCpI}(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_6]$ en distintas

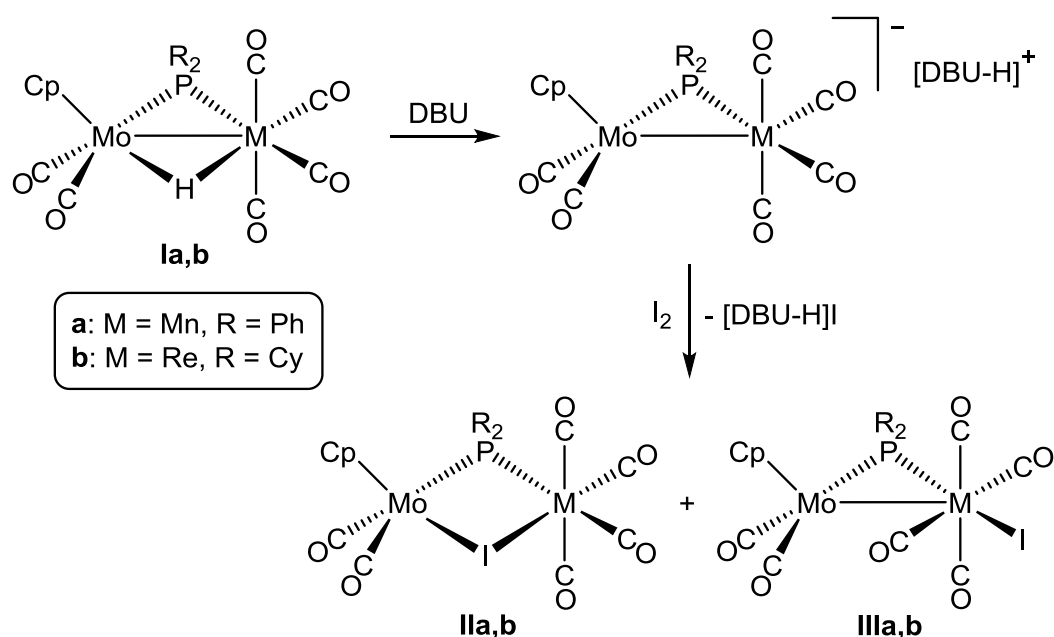
¹¹⁰ Raab, K.; Beck, W. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3169.

¹¹¹ Ingham, W.L.; Coville, N.J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4084.

¹¹² Horton, A.D.; Mays, M.J.; Adatia, T.; Henrick, K.; McPartlin, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1683.

¹¹³ Haupt, H.-J.; Disse, G.; Flörke, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1664.

proporciones dependiendo de los metales. En el caso del manganeso se obtiene como compuesto mayoritario el complejo **IIIa** y tan solo una pequeña cantidad de su isómero **IIa**, mientras que en el sistema MoRe se genera una mezcla de los compuestos **IIb** y **IIIb** en proporción relativa 1:1,¹¹⁴ siendo este resultado el esperado, ya que en la reacción del anión análogo con difenilfosfuro $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]^-$ con I_2 se obtiene una mezcla similar de los isómeros con el yodo terminal y puente.¹¹³



Esquema 19. Formación de los complejos hexacarbónicos de tipo **II** y **III**

Finalmente, al calentar las mezclas de compuestos **II** y **III** a reflujo de tolueno se forman los complejos pentacarbónicos de tipo **IV** como productos mayoritarios, aunque en el caso de la especie MoRe se mejora notablemente el rendimiento de la reacción si se irradia con luz visible-UV en tolueno la correspondiente mezcla de complejos hexacarbónicos.¹¹⁴ En cualquier caso, los complejos de tipo **IV** se consiguen aislar con un buen rendimiento, por lo que pueden ser empleados como precursores de nuevos complejos heterometálicos.

¹¹⁴ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1280.

2.2.1.2.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo II y III

La estructura en estado sólido del compuesto **IIa** ha sido determinada previamente mediante difracción de rayos X¹¹² y la comparación de los datos espectroscópicos en disolución indica que el compuesto **IIb** presenta una estructura análoga, con un ligando yoduro puente entre los dos metales y sin enlace metálico (Figura 48). El espectro IR del compuesto **IIb** muestra seis bandas en la zona de tensión C–O con un patrón similar al observado para el compuesto **Ib**, lo que está de acuerdo con la presencia de un fragmento $\text{Re}(\text{CO})_4$ con geometría C_{2v} local.⁸⁰ En el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se observa una señal muy desapantallada (-122.4 ppm), lo que es indicativo de complejos dinucleares con ligandos fosfuro puente sin interacción metálica,⁸¹ como se observa para los compuestos análogos **IIa** (-135.4 ppm)¹¹² y $[\text{MoReCp}(\mu\text{-I})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]$ (-131.0 ppm).¹¹³

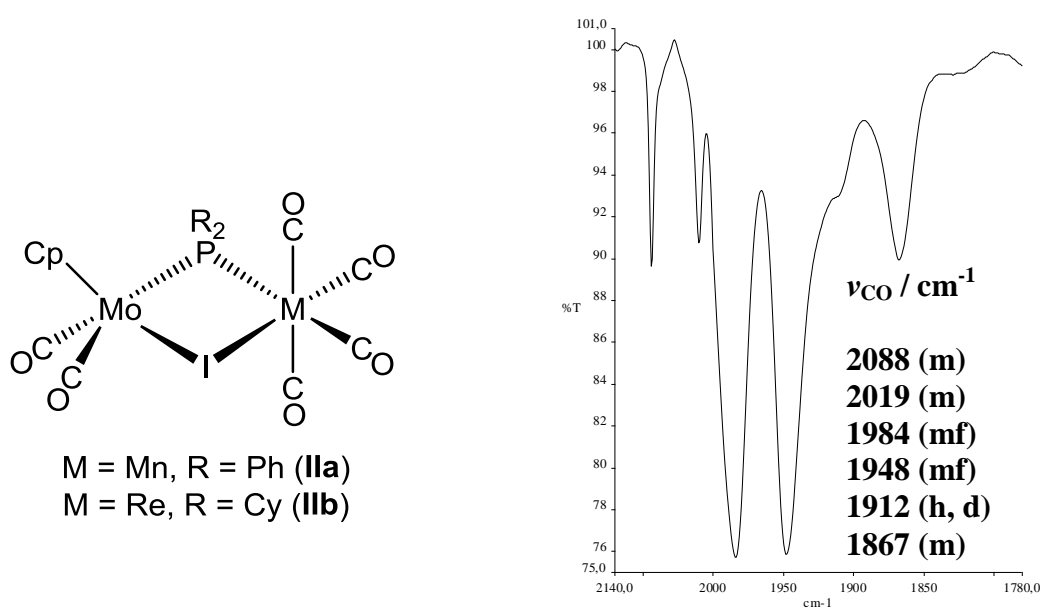


Figura 48. Estructura de los compuestos de tipo **II** y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **IIb**

Por otra parte, el compuesto **IIIb** presenta una estructura análoga a la de los complejos **IIIa** y $[\text{MoReCpI}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]$, habiéndose determinado mediante difracción de rayos X la estructura en estado sólido de este último.¹¹³ Los isómeros de tipo **III** presentan un enlace sencillo metal-metal, con el ligando

yoduro en posición terminal sobre el átomo de manganeso o renio y *trans* respecto al ligando fosforo, como se puede apreciar en la Figura 49. El espectro IR en disolución del compuesto **IIIb** muestra el patrón típico de un complejo con un fragmento $\text{Re}(\text{CO})_4\text{L}$ con los ligandos carbonilo situados en el mismo plano, caracterizados por una débil intensidad de la banda de mayor frecuencia, correspondiente a la tensión simétrica.⁸⁰ El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra una señal a 191.9 ppm, en posición comparable a la observada en el compuesto análogo con PPh_2 (152.2 ppm), teniendo en cuenta que en este tipo de complejos al cambiar el ligando PPh_2 por el PCy_2 los desplazamientos de ^{31}P aumentan unas 30 ppm.

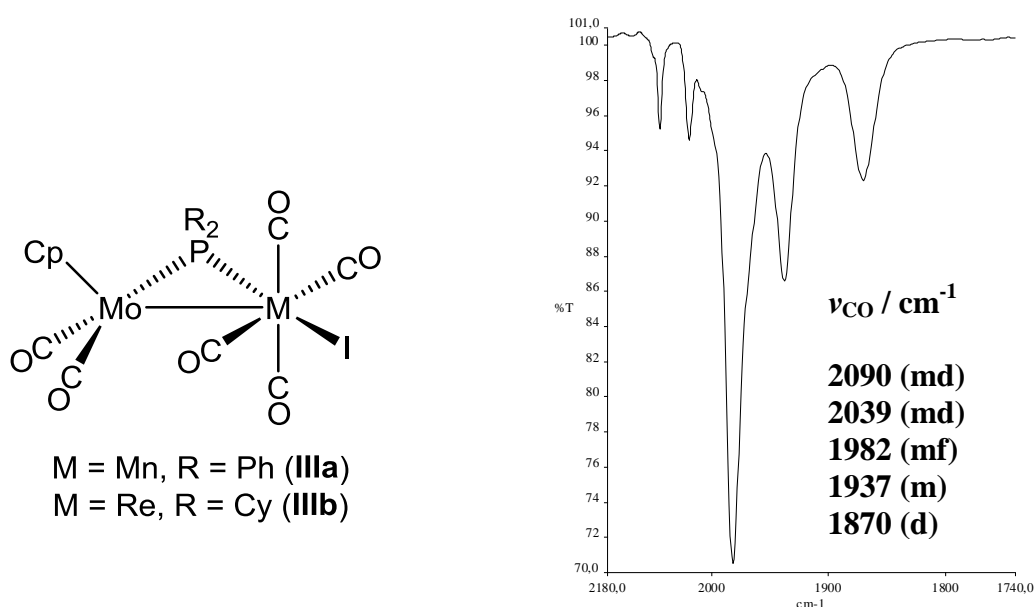


Figura 49. Estructura de los compuestos de tipo **III** y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **IIIb**

2.2.1.2.2. Caracterización estructural de los compuestos de tipo IV

El compuesto **IVa** ya ha sido caracterizado previamente, como se ha comentado, y la comparación de sus datos espectroscópicos con los de la especie **IVb** indica que presentan una estructura análoga, con el ligando yoduro en posición puente (Figura 50).¹¹⁴ El espectro IR en disolución del compuesto **IVb** muestra cinco bandas de tensión C–O; la posición y la elevada intensidad de la

banda de mayor energía (2020 cm^{-1}) indica la presencia de un fragmento $\text{Re}(\text{CO})_3$ piramidal.⁸⁰

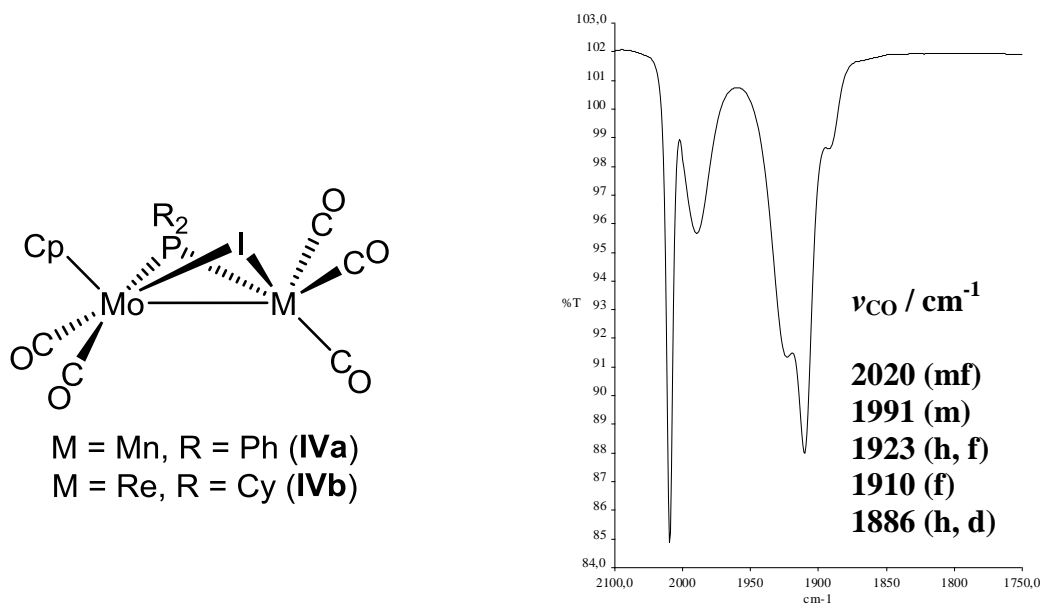


Figura 50. Estructura de los compuestos de tipo **IV** y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **IVb**

2.2.1.3. Síntesis del compuesto $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5(2\kappa\text{-NCMe})]$

Como se ha comentado, los complejos yoduro de tipo **IV** son precursores en la formación de complejos aniónicos insaturados, pero debido a la complejidad en su síntesis, se buscaron rutas alternativas para la obtención de tales aniones. Durante el transcurso de la investigación, se ha conseguido preparar el aducto de acetonitrilo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5(2\kappa\text{-NCMe})]$ (**25**) a través de dos sencillos pasos de reacción partiendo del complejo **Ib**. Esta ruta de síntesis comienza con la irradiación con luz visible-UV del compuesto **Ib** en acetonitrilo, obteniéndose una mezcla de isómeros $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5(1\kappa\text{-NCMe})]$ (**24**) y **25** en proporción relativa 3:1, que proceden de la sustitución de un ligando carbonilo por un acetonitrilo en el átomo de Mo o Re, respectivamente (Figura 51). Sin embargo, el compuesto **24** resulta ser térmicamente inestable, y se transforma progresivamente en su isómero **25** a temperatura ambiente (2 horas en NCMe o 5 minutos en CH_2Cl_2). Como método preparativo, este proceso de isomerización se puede llevar a cabo fácilmente mediante calentamiento suave en

acetonitrilo (80 °C) de la mezcla de isómeros **24** y **25** obtenidos tras la irradiación del compuesto **Ib** en este disolvente.¹¹⁵ El compuesto **25** es relativamente estable en disolución y puede manipularse sin descomposición empleando los disolventes orgánicos habituales. Además, puede almacenarse en atmósfera de argón y baja temperatura durante largos períodos de tiempo. Todo esto permite emplear el compuesto **25** como un intermedio sintético y estudiar con detalle su reactividad. Desafortunadamente, no ha sido posible preparar el complejo análogo de manganeso empleando una ruta de síntesis similar a la anterior.

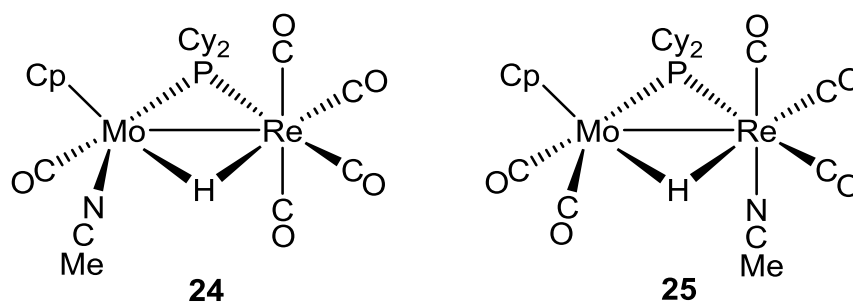


Figura 51. Estructura de los isómeros **24** y **25**

Los datos espectroscópicos de los complejos **24** y **25** son consistentes con la estructura propuesta en ambos casos. Aunque no se ha conseguido aislar el compuesto **24** debido a su inestabilidad, sí ha sido posible su caracterización en disolución, a partir de las mezclas de reacción. El espectro IR de la mezcla de isómeros muestra varias bandas en la zona de tensión C–O y, mediante la comparación con el espectro IR del compuesto **25**, se pueden asignar las bandas correspondientes al isómero **24**, como se puede observar en la Figura 52. Así, el isómero **24** muestra al menos cuatro bandas de tensión C–O, de las cuales las tres primeras, a 2064, 1969 y 1924 cm^{-1} , indican la retención del fragmento $\text{Re}(\text{CO})_4$ presente en el complejo de partida **Ib**, mientras que la banda débil a menor frecuencia (1817 cm^{-1}) se asigna al único ligando carbonilo unido al átomo de molibdeno. En cuanto al espectro IR del isómero **25**, se observan cinco bandas de tensión C–O a frecuencias más bajas que las del isómero **24**, de las cuales la más

¹¹⁵ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 912.

energética se asigna a la tensión simétrica del fragmento $\text{Re}(\text{CO})_3$ y muestra una intensidad fuerte, indicativo de la disposición facial de los carbonilos en esta especie, de manera que el ligando NCMe debe estar unido al renio en disposición *cis* respecto al grupo fosforo.⁸⁰

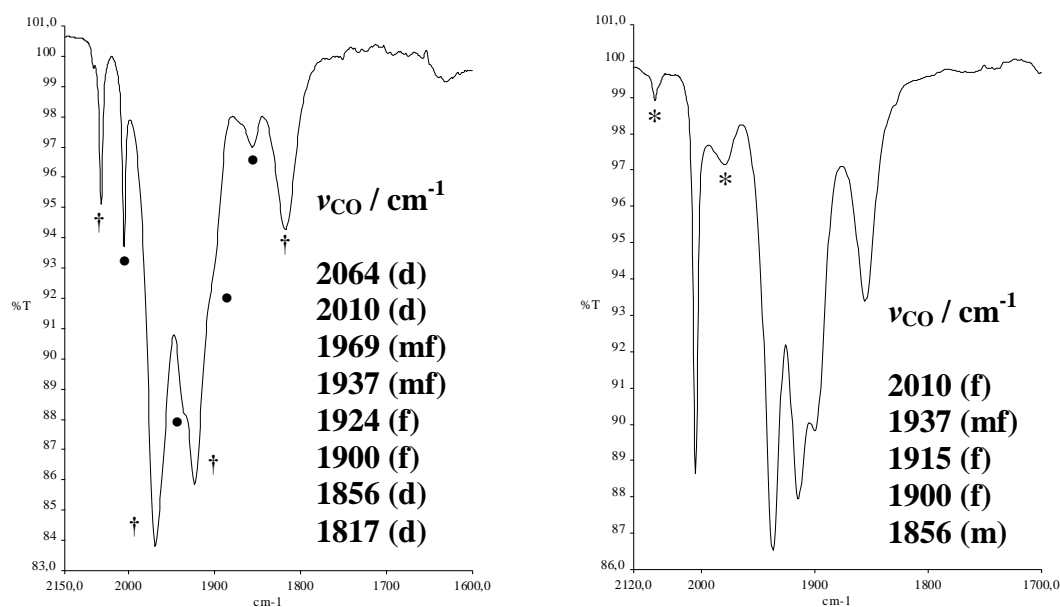


Figura 52. Espectros IR en acetonitrilo de la mezcla de isómeros **24** (†) y **25** (•) (izquierda) y del compuesto **25** (* Bandas del complejo **Ib**) (derecha)

Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestran una señal para cada uno de los isómeros, a 113.1 ppm (**24**) y a 139.0 ppm (**25**), consistente con la propuesta de un enlace sencillo metal-metal en ambos casos, siendo el valor de **25** muy similar al obtenido para el precursor **Ib**. Tal como se espera, en los espectros ^1H RMN de estos compuestos aparecen señales fuertemente apantalladas para los ligandos hidruro puente (*ca.* -10 ppm), mientras que las señales de las moléculas de NCMe coordinadas dan resonancias poco desapantalladas (alrededor de 2 ppm), próximas a la señal del acetonitrilo libre.

2.2.2. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE LOS ANIONES INSATURADOS HETEROMETÁLICOS $[\text{MMoCp}(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_5]^-$

Los compuestos aniónicos insaturados $\text{Na}[\text{MMoCp}(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_5]$ [$\text{M} = \text{Mn}$, $\text{R} = \text{Ph}$ (**26a**); $\text{M} = \text{Re}$, $\text{R} = \text{Cy}$ (**26b**)] se obtienen mediante la reducción de los complejos yoduro de tipo **IV** con amalgama de sodio en THF, formándose una disolución morada rojiza para el anión **26a** y una suspensión verde amarillenta para el **26b**.¹¹⁴ Además, este último también se puede preparar a partir del complejo acetonitrilo **25** mediante su reducción en THF empleando amalgama de sodio.¹¹⁵ Ambos aniones son muy inestables y no han podido ser aislados ni purificados pero, gracias a la alta selectividad de estas reacciones, se han podido emplear “*in situ*” para llevar a cabo estudios de su reactividad.

Cabe destacar que los compuestos **26a,b** representan los primeros ejemplos en la literatura de aniones carbonílicos con enlace múltiple heterometálico. Además, gracias al enlace múltiple metal-metal que presentan es de esperar que muestren un comportamiento tanto nucleofílico como electrofílico, como también predicen los estudios teóricos realizados para estas especies, los cuales se comentarán a continuación. Experimentalmente se ha analizado, por un lado, su comportamiento como nucleófilos mediante el estudio de su reactividad frente a H^+ , electrófilos metálicos y NO^+ , y por otra parte, se ha analizado el comportamiento electrofílico del anión **26b** mediante el estudio de sus reacciones frente a moléculas dadoras sencillas, como fosfinas secundarias, tioles y alquinos. Cabe mencionar que, aunque se han estudiado las reacciones de los aniones de tipo **26** con diversos electrófilos hidrocarbonados, ninguna de ellas conduce a la formación de nuevos complejos heterometálicos; en concreto, estos aniones no reaccionan en THF con CH_3I y $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, mientras que al emplear un agente metilante más fuerte, como el triflato de metilo, rápidamente se forman los correspondientes complejos hexacarbonílicos **I**.

2.2.2.1. Caracterización estructural de los aniones insaturados **26a,b**

Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de los compuestos de tipo **26** muestran una única señal para cada uno [131.3 ppm (**26a**) y 129.2 ppm (**26b**)], lo que indica la presencia de un único isómero en cada caso, y esta señal se encuentra aproximadamente 30 ppm por debajo de los correspondientes aniones saturados $[\text{MMoCp}(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_6]^-$ (ca. 165 ppm). Los espectros IR en disolución muestran en ambos casos cuatro bandas de tensión C–O, como se observa en la Figura 53 para el anión **26b**, y la elevada intensidad de las tres de mayor frecuencia indica la presencia de un oscilador piramidal $\text{M}(\text{CO})_3$ en estas moléculas.⁸⁰ Como era de esperar, se produce un aumento en la intensidad de la banda de tensión simétrica, que se desplaza unos 30 cm^{-1} por debajo de la correspondiente banda del oscilador $\text{M}(\text{CO})_4$ en los aniones saturados $[\text{MMoCp}(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_6]^-$.

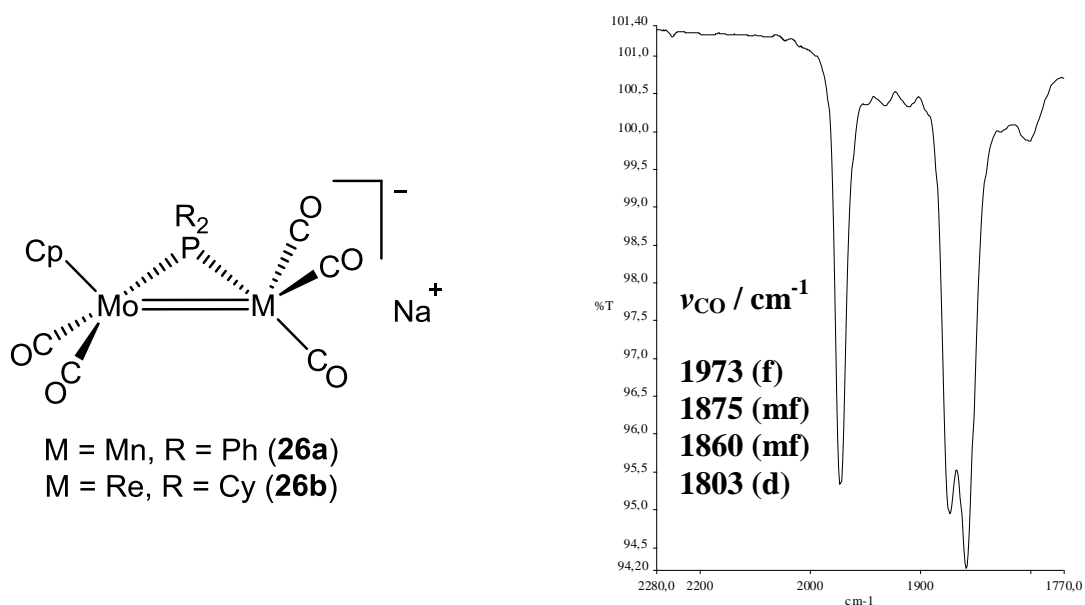


Figura 53. Estructura de los compuestos aniónicos de tipo **26** y espectro IR en THF del compuesto **26b**

Para obtener información adicional acerca de la estructura y enlace en los complejos insaturados **26a** y **26b** se han llevado a cabo estudios teóricos de estos compuestos empleando metodologías DFT. En la Tabla 14 se recogen las frecuencias de tensión C–O calculadas para estas especies, y se puede observar que coinciden casi perfectamente con las medidas en disolución, teniendo en

cuenta la desviación del 5-10% respecto del valor experimental que presentan habitualmente las frecuencias calculadas a este nivel. Además, la buena concordancia entre las intensidades relativas calculadas y encontradas permite excluir la presencia de pares de iones o especies solvatadas en disolución, ya que esto alteraría significativamente la simetría global del anión y, por tanto, las intensidades relativas de las bandas de tensión C–O.

Tabla 14. Frecuencias de tensión C–O (cm^{-1}) calculadas (DFT/B3LYP) y experimentales de los aniones **26a,b** con las intensidades relativas indicadas entre paréntesis

26a			26b		
Calcd.	Exp.	Calcd./Exp.	Calcd.	Exp.	Calcd./Exp.
2043 (78)	1968 (f)	1.038	2040 (48)	1973 (f)	1.038
1983 (62)	-	-	1961 (66)	1875 (mf)	1.046
1975 (100)	1881 (mf)	1.050	1952 (100)	1860 (mf)	1.048
1968 (95)	1864 (h, f)	1.056	1945 (39)	-	-
1908 (38)	1804 (d)	1.058	1901 (28)	1803 (d)	1.054

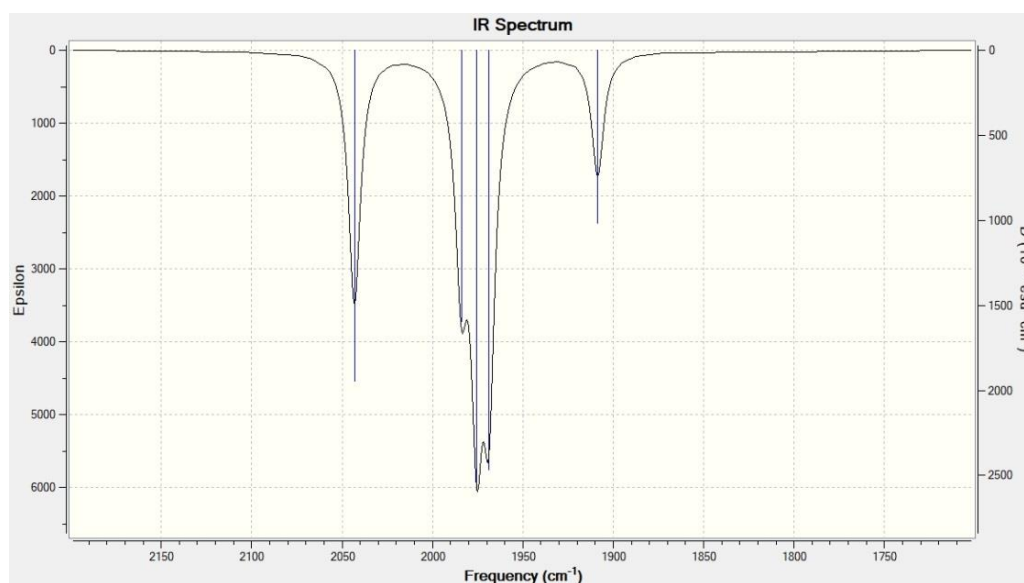


Figura 54. Espectro IR calculado (DFT/B3LYP) del compuesto **26a**

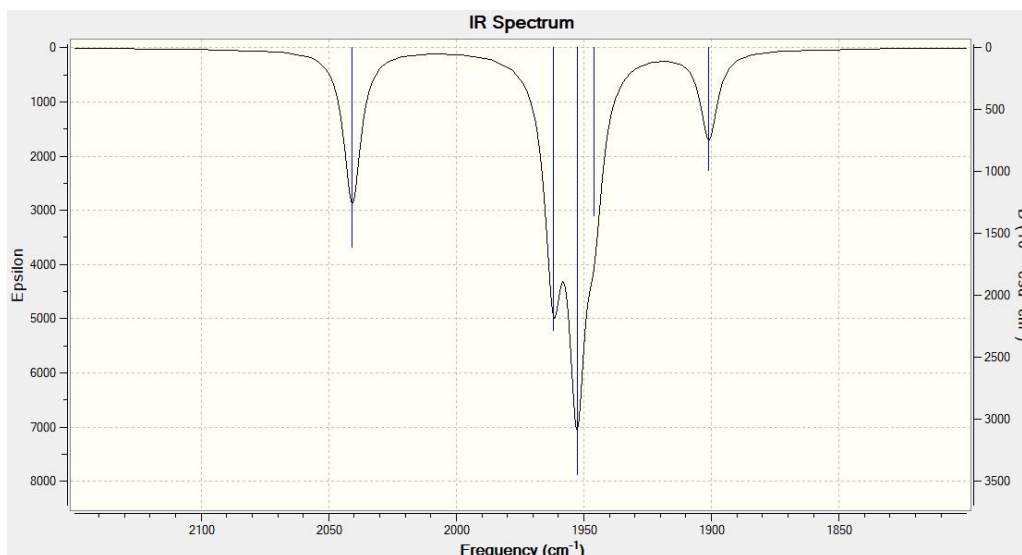


Figura 55. Espectro IR calculado (DFT/B3LYP) del compuesto **26b**

Las estructuras optimizadas en fase gaseosa (DFT/B3LYP) de los aniones de tipo **26** se muestran en la Figura 56, mientras que las distancias y ángulos de enlace calculados más significativos se encuentran recogidos en la Tabla 15.

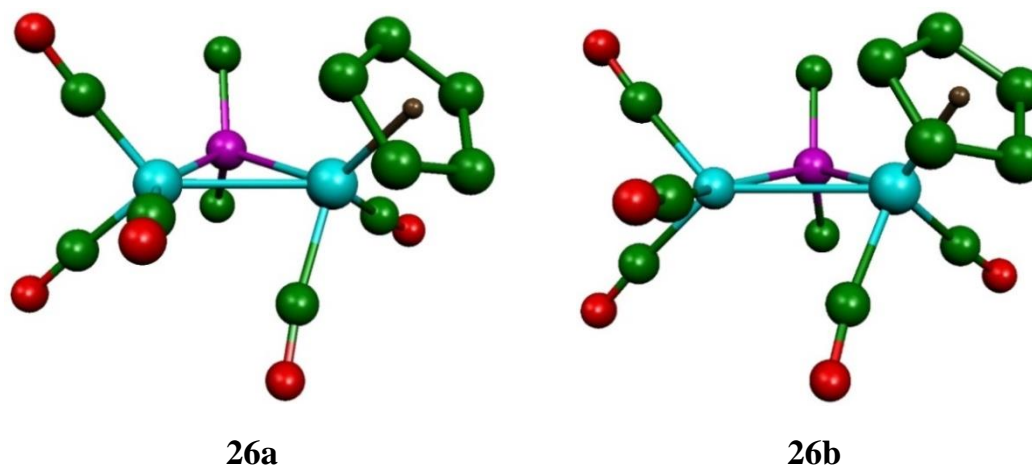


Figura 56. Estructuras optimizadas (DFT/B3LYP) de los aniones **26a,b**. Los átomos de H y los grupos fenilo o ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 15. Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos calculados para los aniones **26** y los complejos [MMoCp(μ -PR₂)(CO)₆]⁻ (M = Mn, Re)

	26a (M = Mn)	[MnMoCp(μ - PPh ₂)(CO) ₆] ⁻	26b (M = Re)	[MoReCp(μ - PCy ₂)(CO) ₆] ⁻
Mo–M	2.726	3.053	2.859	3.159
Mo–P	2.453		2.498	
M–P	2.244		2.406	
Mo–CO	1.958, 1.967		1.961, 1.961	
M–CO	1.771, 1.777, 1.796		1.901, 1.898, 1.897	
Mo–P–M	70.8		71.3	

Las estructuras de los aniones **26** calculadas en fase gas se construyen a partir de un fragmento M(CO)₃ y otro MoCp(CO)₂ unidos a través de un puente PR₂ en coordinación asimétrica, lo que está de acuerdo con la estructura propuesta anteriormente. De los datos calculados, cabe destacar las distancias intermetálicas [2.726 Å (**26a**) y 2.859 Å (**26b**)], que son casi 0.3 Å más cortas que las medidas mediante difracción de rayos X en las especies hexacarbonílicas **1a** [3.088(1) Å]¹⁰⁶ y [MoReCp(μ -H)(μ -PPh₂)(CO)₆] [3.188(1) Å].⁷⁵ Estas distancias también son inferiores a las calculadas al mismo nivel para los correspondientes aniones saturados [MMoCp(μ -PR₂)(CO)₆]⁻ [M = Mn, R = Ph (3.053 Å); M = Re, R = Cy (3.159 Å)] (Tabla 15). Por tanto, estos cálculos permiten corroborar la propuesta de enlaces dobles M=Mo en los aniones de tipo **26**. Por otra parte, aunque el radio covalente del átomo de Re (1.51 Å) solo es ligeramente inferior al del Mo (1.54 Å),¹¹⁶ la distancia Re–P en el anión **26b** es 0.09 Å más corta que la Mo–P, lo que indica una asimetría genuina en el puente Mo–P–Re que tiende a compensar la mayor deficiencia electrónica del fragmento de Re [13 electrones para Re(CO)₃, frente a 15 electrones para MoCp(CO)₂]. Lo mismo se puede decir del compuesto **26a**, para el que la diferencia de distancias

¹¹⁶ Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A.E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Álvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2832.

Mo–P y Mn–P, de 0.209 Å, excede la diferencia de los radios covalentes entre molibdeno y manganeso (0.15 Å).¹¹⁶

Por otra parte, el análisis de los orbitales moleculares (OM) frontera de los aniones **26a,b** revela varios aspectos de interés, aunque no ha sido posible identificar claramente las componentes σ y π del enlace doble metal-metal, debido al amplio grado de mezcla orbital. Gracias a dicho análisis de los OM se puede explicar el comportamiento nucleofílico y electrofílico que presentan estas moléculas, como era de esperar para compuestos con enlaces múltiples intermetálicos. La posición más favorable para la adición de electrófilos está indicada por el orbital HOMO-2, localizado en la región intermetálica, ligeramente por encima del plano MMoP, y que posee carácter enlazante $\pi(\text{M-Mo})$. Debe notarse que el orbital HOMO-1 está localizado principalmente en el átomo de molibdeno, el cual está cerca en energía del HOMO-2, lo que significa que también podría ocurrir la incorporación de electrófilos en esta posición. Sin embargo, durante las reacciones estudiadas no se ha observado que esto tenga lugar (salvo, quizás, la adición de NO^+ , que no es un electrófilo sencillo, ver sección 2.2.2.4.), lo que puede ser debido a que esta posición se encuentra protegida frente a un ataque electrofílico por el grupo Cp. En cambio, el orbital LUMO está esencialmente centrado en el átomo de Mn o de Re, respectivamente, y muestra un carácter parcial $\pi^*(\text{M-Mo})$, lo que sugiere que esta es la posición más favorable para incorporar nucleófilos (bajo condiciones de control orbital). Este hecho se ha comprobado experimentalmente en la reacción de carbonilación de estos aniones, ya que tras borbotear CO sobre disoluciones de los aniones **26** se forman selectivamente los correspondientes aniones saturados $[\text{MMoCp}(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_6]^-$.

Tabla 16. Orbitales moleculares frontera del anión **26a** con su energía y carácter enlazante indicados

OM		
Energía (eV)	Proyección 1	Proyección 2
Asignación		
LUMO (117)		
1.17		
$\pi^*_{MM} + \pi_{M-CO}$		
	Contribuciones (%): Mo(1) 10, Mn(2) 48, P(3) 3, CO's 32, otros 7	
HOMO (116)		
-1.75		
$\sigma_{MM} + \pi_{M-CO}$		
	Contribuciones (%): Mo(1) 46, Mn(2) 20, P(3) 4, CO's 22, otros 7	
HOMO-1 (115)		
-1.99		
π_{M-CO}		
	Contribuciones (%): Mo(1) 53, Mn(2) 9, P(3) 2, CO's 28, otros 8	
HOMO-2 (114)		
-2.10		
$\pi_{MM} + \pi_{M-CO}$		
	Contribuciones (%): Mo(1) 58, Mn(2) 13, P(3) 2, CO's 22, otros 6	

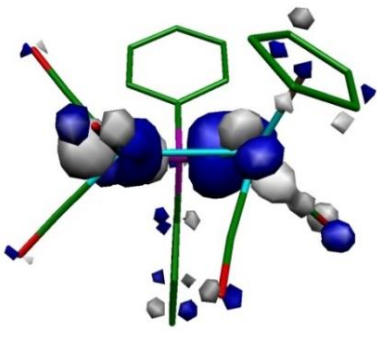
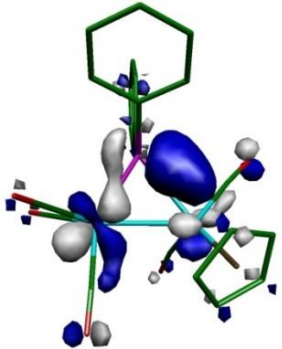
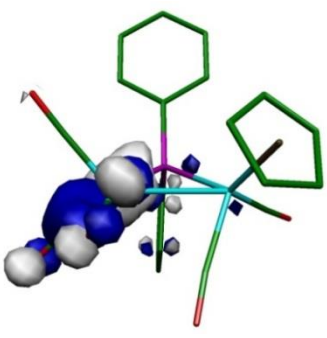
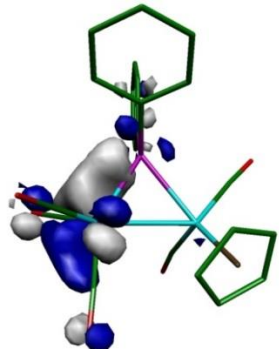
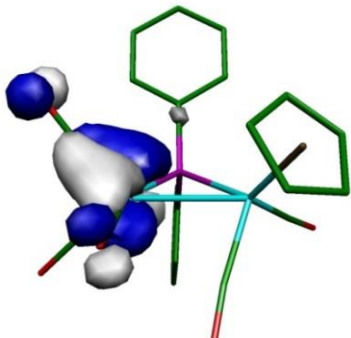
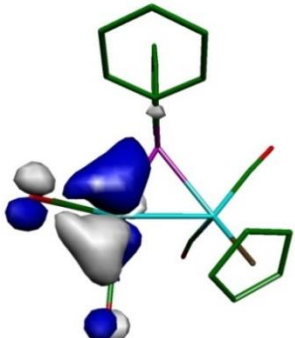
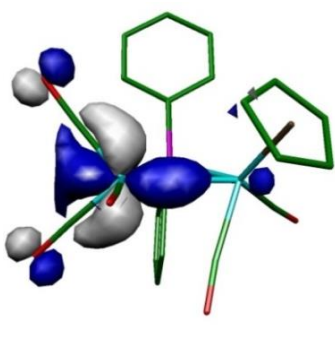
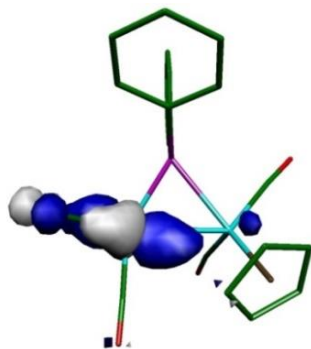
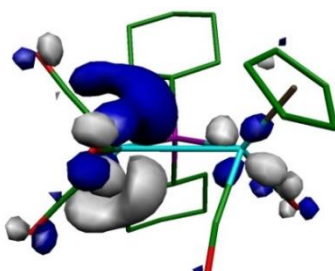
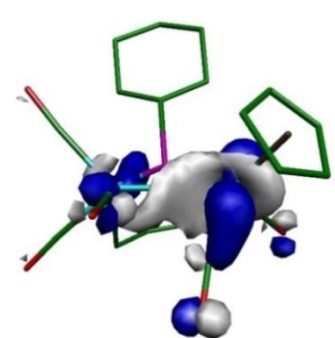
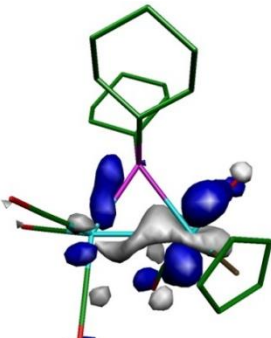
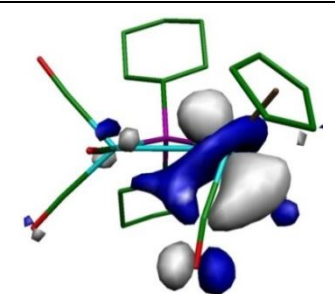
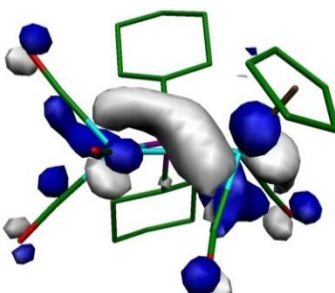
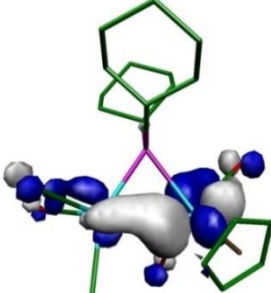
HOMO-3 (113)		
- 2.71		
$\sigma_{MP} + \pi_{M-CO}$		
Contribuciones (%): Mo(1) 16, Mn(2) 29, P(3) 18, CO's 15, otros 23		
HOMO-4 (112)		
- 2.84		
$\sigma_{MP} + \pi_{M-CO}$		
Contribuciones (%): Mo(1) 4, Mn(2) 47, P(3) 13, CO's 23, otros 14		
HOMO-5 (111)		
- 3.02		
$\sigma_{MP} + \pi_{M-CO}$		
Contribuciones (%): Mo(1) 3, Mn(2) 60, P(3) 7, CO's 21, otros 9		
HOMO-6 (110)		
- 3.28		
$\sigma_{MM} + \pi_{M-CO}$		
Contribuciones (%): Mo(1) 5, Re(2) 69, P(3) 0, CO's 21, otros 5		

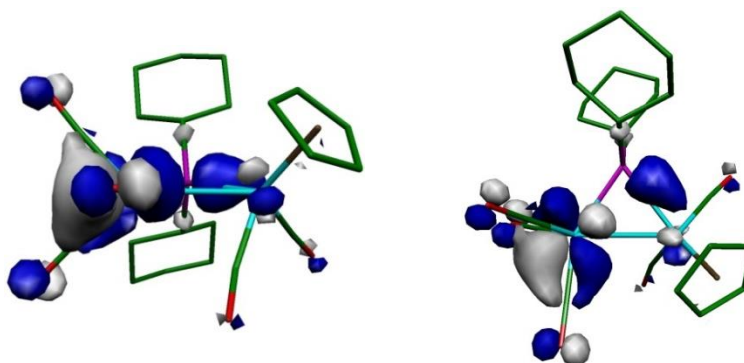
Tabla 17. Orbitales moleculares frontera del anión **26b** con su energía y naturaleza enlazante indicados

OM			
Energía (eV)		Proyección 1	Proyección 2
Asignación			
LUMO (123)			
1.24			
$\pi^*_{MM} + \pi_{M-CO}$			
		Contribuciones (%): Mo(1) 10, Re(2) 46, P(3) 2, CO's 36, otros 6	
HOMO (122)			
- 1.70			
$\sigma_{MM} + \pi_{M-CO}$			
		Contribuciones (%): Mo(1) 47, Re(2) 17, P(3) 5, CO's 26, otros 6	
HOMO-1 (121)			
- 2.02			
π_{M-CO}			
		Contribuciones (%): Mo(1) 57, Re(2) 7, P(3) 2, CO's 28, otros 6	
HOMO-2 (120)			
- 2.11			
$\pi_{MM} + \pi_{M-CO}$			
		Contribuciones (%): Mo(1) 50, Re(2) 16, P(3) 1, CO's 27, otros 6	

HOMO-3 (119)

- 2.70

$\sigma_{MP} + \pi_{M-CO}$

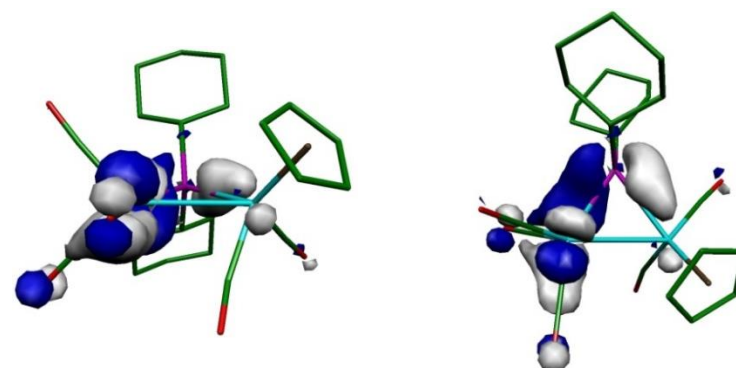


Contribuciones (%): Mo(1) 8, Re(2) 42, P(3) 11, CO's 29, otros 11

HOMO-4 (118)

- 2.91

$\sigma_{MP} + \pi_{M-CO}$

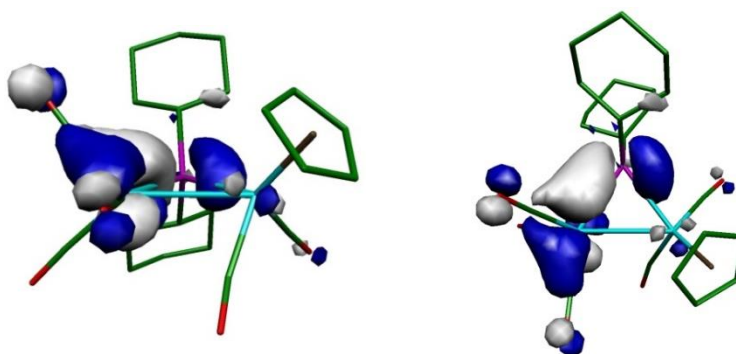


Contribuciones (%): Mo(1) 9, Re(2) 42, P(3) 18, CO's 21, otros 10

HOMO-5 (117)

- 3.13

$\sigma_{MP} + \pi_{M-CO}$

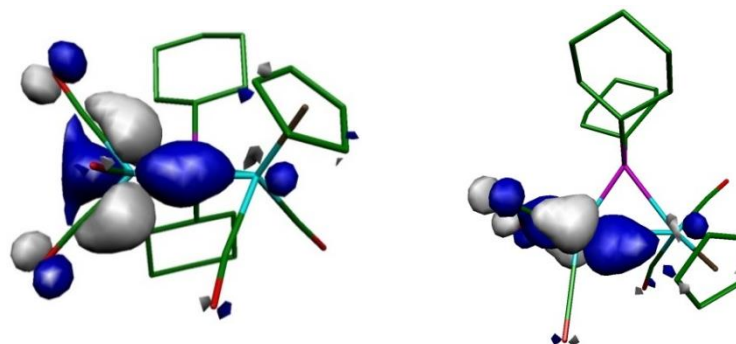


Contribuciones (%): Mo(1) 7, Re(2) 39, P(3) 22, CO's 21, otros 10

HOMO-6 (116)

- 3.32

$\sigma_{MM} + \pi_{M-CO}$



Contribuciones (%): Mo(1) 7, Re(2) 60, P(3) 0, CO's 27, otros 6

Las cargas atómicas de Mulliken y NPA para los aniones **26** (Tabla 18) indican que la mayor densidad de carga negativa se encuentra localizada en los átomos de oxígeno de los ligandos carbonilo y en el átomo de Mo, lo que sugiere que estos átomos podrían ser buenos centros nucleofílicos de estos aniones, al menos bajo condiciones de control de carga (frente a ácidos duros). Además, en el anión **26a** el átomo de Mn también presenta una alta densidad de carga negativa, por lo que este átomo también podría actuar como centro nucleofílico.

Tabla 18. Cargas atómicas de Mulliken y NPA de los aniones **26a,b**

26a			26b		
Átomo	Cargas Mulliken	Cargas NPA	Átomo	Cargas Mulliken	Cargas NPA
Mo	-0.343	-0.471	Mo	-0.345	-0.489
Mn	-0.363	-0.468	Re	-0.013	-0.161
P	0.393	0.710	P	0.551	0.631
O _{media} (Mo)	-0.348	-0.524	O _{media} (Mo)	-0.354	-0.529
O _{media} (Mn)	-0.351	-0.515	O _{media} (Re)	-0.350	-0.516

2.2.2.2. Reacciones de protonación

La protonación de un anión insaturado debe conducir a la formación del correspondiente complejo insaturado con hidruro puente, tal como ocurre en el complejo aniónico de MoW **4**. Sin embargo, la adición del ácido débil [NH₄][PF₆] sobre disoluciones de los aniones **26a** y **26b** en THF conduce a la formación instantánea de los complejos con enlace sencillo metal-metal [MMoCp(μ -H)(μ -PR₂)(CO)₅(NH₃)] [M = Mn, R = Ph (**27a**); M = Re, R = Cy (**27b**)], que presentan una molécula de amoníaco coordinada al átomo de Mn/Re, además del esperable hidruro puente.¹¹⁴ Esto está de acuerdo con la formación inicial del hidruro insaturado (no observado) [MMoCp(μ -H)(μ -PR₂)(CO)₅] [M = Mn, R = Ph (**Ha**); M = Re, R = Cy (**Hb**)], que debido a su alta insaturación evolucionaría rápidamente adicionando una molécula de amoníaco (liberada

amoniaco a uno de los átomos de renio. También la estructura en estado sólido del complejo **27b** se ha determinado mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 57 se representa el correspondiente diagrama ORTEP y en la Tabla 19 se recoge una selección de las distancias y ángulos más relevantes.

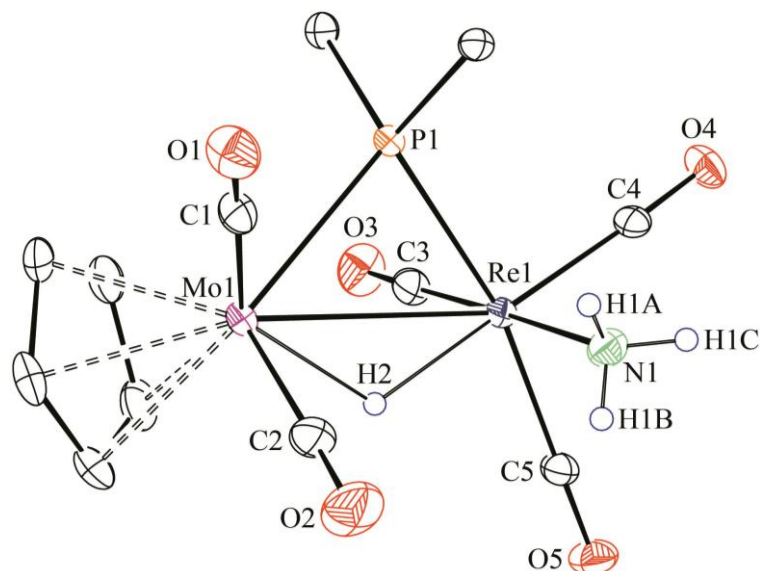


Figura 57. Diagrama ORTEP del compuesto **27b**. Los grupos Cy (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H (excepto el ligando hidruro) han sido omitidos

Tabla 19. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **27b**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	3.1876(3)	Re(1)–P(1)–Mo(1)	80.90(2)
Mo(1)–P(1)	2.4988(7)	Mo(1)–Re(1)–H(2)	30(1)
Re(1)–P(1)	2.4134(8)	P(1)–Re(1)–H(2)	80(1)
Re(1)–N(1)	2.253(3)	P(1)–Re(1)–N(1)	88.9(1)
Mo(1)–H(2)	1.82(4)	P(1)–Mo(1)–C(1)	77.3(1)
Re(1)–H(2)	1.87(4)	P(1)–Mo(1)–C(2)	112.4(1)
Mo(1)–C(1)	1.955(4)	C(1)–Mo(1)–C(2)	76.1(2)
Mo(1)–C(2)	1.953(4)	P(1)–Re(1)–C(3)	90.3(1)
Re(1)–C(3)	1.918(4)	P(1)–Re(1)–C(4)	99.3(1)
Re(1)–C(4)	1.926(3)	P(1)–Re(1)–C(5)	167.3(1)
Re(1)–C(5)	1.954(3)		

El compuesto **27b** está formado por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro Re(CO)₃ unidos por dos ligandos puente, un hidruro y un fósforo algo asimétrico ($\Delta d = 0.085 \text{ \AA}$). Tal como se esperaba, según la regla de los 18 electrones, este complejo presenta un enlace metal-metal sencillo, lo que es coherente con el valor de la distancia intermetálica encontrada, $3.1876(3) \text{ \AA}$, que es idéntica a la medida para el complejo isoelectrónico hexacarbonílico [MoReCp(μ -H)(μ -PPh₂)(CO)₆] [$3.188(1) \text{ \AA}$].⁷⁵ También se corrobora la coordinación de una molécula de NH₃ al átomo de renio, con una distancia Re–N de $2.253(3) \text{ \AA}$. Esta distancia es comparable a las encontradas en otros aminocomplejos, como en el compuesto de renio anteriormente mencionado [$2.234(7) \text{ \AA}$].¹¹⁷

Los datos espectroscópicos del compuesto **27b** en disolución son consistentes con la estructura en estado sólido. Aunque no se ha podido determinar la estructura del complejo **27a** debido a su inestabilidad, los datos espectroscópicos en disolución son similares a los del compuesto **27b**, de lo que se deduce que ambos poseen una estructura análoga. Los espectros IR de las especies **27** exhiben un patrón análogo al observado para el complejo con ligando NCMe **25** (Figura 58) de manera que presentan un fragmento M(CO)₃ con los carbonilos en posición facial.⁸⁰

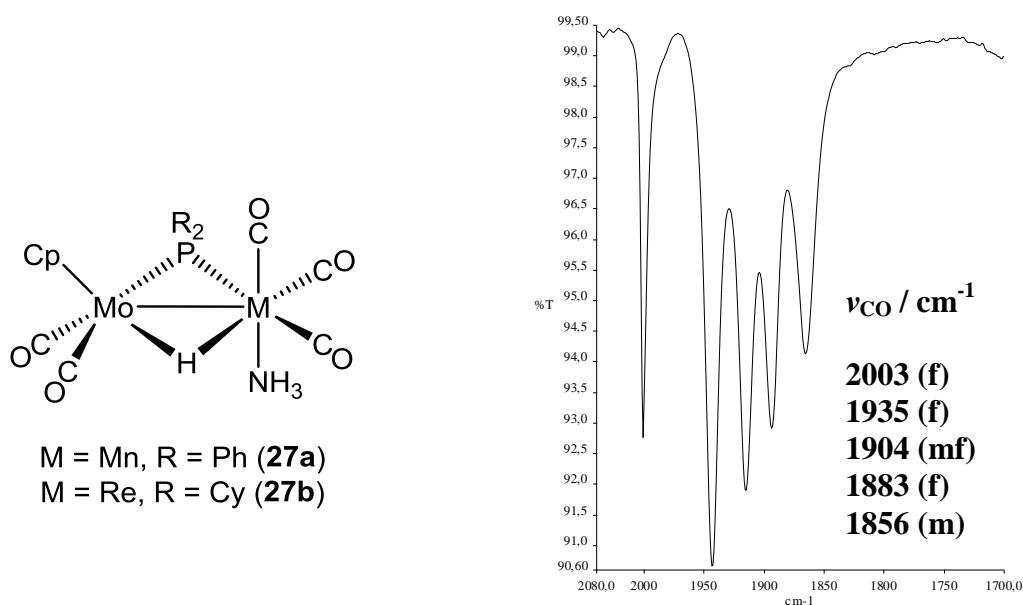


Figura 58. Estructura de los compuestos de tipo **27** y espectro IR en THF del compuesto **27b**

Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de las especies **27** muestran señales a 160.7 ppm (**27a**) y 135.1 ppm (**27b**), valores muy similares a los obtenidos para los correspondientes complejos hexacarbonílicos **I**, lo que resulta coherente con la propuesta de un enlace sencillo metal-metal. Por otra parte, los espectros ^1H RMN exhiben señales a -12.53 ppm ($J_{\text{HP}} = 38$ Hz) para el complejo **27a** y a -10.56 ppm ($J_{\text{HP}} = 20$ Hz) para el **27b**, lo que corrobora la retención en disolución de un ligando hidruro puente entre los dos metales, siendo estos parámetros espectroscópicos similares a los encontrados para las especies de tipo **I**. La coordinación del ligando NH_3 se deduce de la presencia en el espectro ^1H RMN de un singulete en cada caso para los tres hidrógenos equivalentes de la molécula, que aparecen en posiciones moderadamente apantalladas [-1.39 ppm (**27a**) y -0.06 ppm (**27b**)].

2.2.2.3. Reactividad de los aniones frente a electrófilos metálicos

2.2.2.3.1. Reacciones con $[\text{AuCl}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$

Se ha estudiado la reactividad de los aniones de tipo **26** frente al complejo $[\text{AuCl}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$, fuente de fragmentos catiónicos de oro $[\text{Au}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]^+$ isolobulares con el protón (H^+), pero que proporcionan una mayor protección estérica al centro metálico insaturado, por lo que es de esperar que las reacciones de este catión transcurran de modo similar a la protonación. La reacción de los aniones **26** con un equivalente de $[\text{AuCl}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$ tiene lugar a temperatura ambiente, generándose rápidamente los correspondientes clústeres insaturados $[\text{AuMMoCp}(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_5\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$ [$\text{M} = \text{Mn}$, $\text{R} = \text{Ph}$ (**28a**); $\text{M} = \text{Re}$, $\text{R} = \text{Cy}$ (**28b**)] con buenos rendimientos.¹¹⁴ En la reacción con el anión **26a** también se forman pequeñas cantidades del complejo saturado $[\text{AuMnMoCp}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$ (**29**), resultado de la incorporación adicional de un carbonilo al átomo de Mn y del cual no se observan cantidades apreciables en la reacción del anión **26b**. Cabe destacar que los resultados de estas reacciones no dependen de la estequiometría empleada, ya que también se han llevado a cabo

empleando un exceso de reactivo (3 equivalentes) y se han obtenido los mismos resultados.

2.2.2.3.1.1. *Caracterización estructural de los compuestos de tipo 28*

El estudio de la estructura en estado sólido del compuesto **28a** mediante difracción de rayos X confirma la incorporación del fragmento de Au(I) al centro dimetálico en el anión de partida, como se puede observar en el diagrama ORTEP de la molécula representado en la Figura 59. En la Tabla 20 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más relevantes de este compuesto.

Tabla 20. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **28a**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Mn(1)	2.705(1)	Mn(1)–P(1)–Mo(1)	71.00(5)
Mo(1)–P(1)	2.410(2)	Mn(1)–Au(1)–Mo(1)	58.78(2)
Mn(1)–P(1)	2.243(2)	P(1)–Mo(1)–Au(1)	75.59(4)
Mo(1)–Au(1)	2.775(1)	P(1)–Mn(1)–Au(1)	80.69(5)
Mn(1)–Au(1)	2.721(1)	P(2)–Au(1)–Mn(1)	145.77(5)
Au(1)–P(2)	2.312(2)	P(2)–Au(1)–Mo(1)	153.48(4)
Mo(1)–C(1)	1.970(8)	P(1)–Mo(1)–C(1)	92.3(2)
Mo(1)–C(2)	2.012(8)	P(1)–Mo(1)–C(2)	126.5(2)
Mn(1)–C(3)	1.814(8)	C(1)–Mo(1)–C(2)	83.2(3)
Mn(1)–C(4)	1.773(7)	P(1)–Mn(1)–C(3)	160.4(2)
Mn(1)–C(5)	1.773(7)	P(1)–Mn(1)–C(4)	94.9(2)
		P(1)–Mn(1)–C(5)	104.2(3)

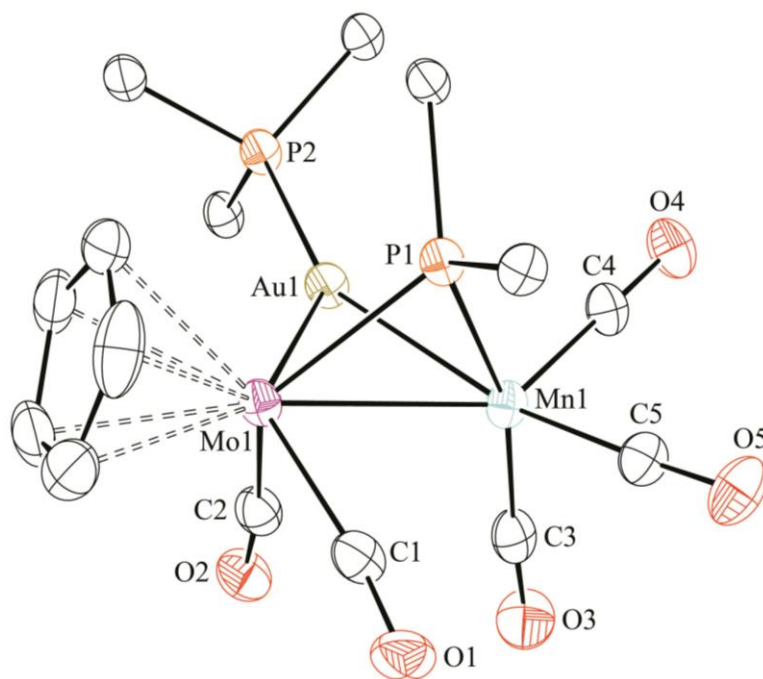


Figura 59. Diagrama ORTEP del compuesto **28a**. Los grupos fenilo y arilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H han sido omitidos

La estructura del compuesto **28a** está formada por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro Mn(CO)₃ unidos por dos grupos puente, un ligando fosfuro y un fragmento AuPR₃. El grupo PCy₂ está enlazado a los átomos metálicos de modo similar, puesto que la diferencia de distancias Mo–P y Mn–P es de 0.17 Å, similar a la diferencia de radios covalentes entre Mo y Mn (0.15 Å).¹¹⁶ El anillo central PMnMoAu se encuentra significativamente plegado ($\theta_{\text{PMoMnAu}} = 98.8^\circ$), lo que puede interpretarse como el resultado natural de la interacción del fragmento de Au(I) con el orbital HOMO-2 del anión de partida **26a**. Esta interacción no modifica el recuento general de electrones del centro MoMn, que se mantiene en 32 electrones; por lo tanto, se debe formular para esta molécula un enlace doble Mo=Mn. De acuerdo con esto, mientras que las distancias de enlace Mo–Au [2.775(1) Å] y Mn–Au [2.721(1) Å] resultan similares a las medidas para la especie saturada [AuMnMo{ μ - κ^2 : η^3 -C(PCy₃)S₂}(CO)₆(PPh₃)] (2.768 y 2.772 Å, respectivamente),¹¹⁸ la distancia Mo–Mn [2.705(1) Å] es significativamente más

¹¹⁸ Wang, M.; Miguel, D.; López, E.M.; Pérez, J.; Riera, V.; Bois, C.; Jeannin, Y. *Dalton Trans.* **2003**, 961.

corta (ca. 0.3 Å) y resulta coherente con la retención de un enlace doble metal-metal, siendo de hecho muy similar a la calculada para el anión **26a** (2.726 Å).

Los datos espectroscópicos en disolución de los complejos de tipo **28** son coherentes con la estructura determinada para **28a** en estado sólido, de manera que en los espectros IR se observan tres bandas en la zona de tensión C–O con un patrón similar al observado para los complejos yoduro **IV**, lo que es indicativo de la presencia de un oscilador $M(CO)_3$ piramidal.⁸⁰

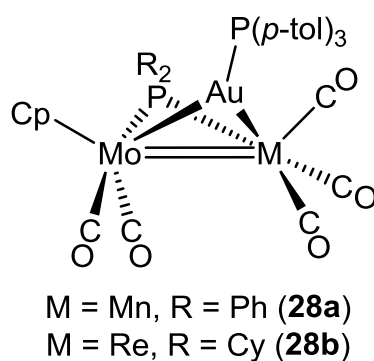


Figura 60. Estructura de los compuestos de tipo **28**

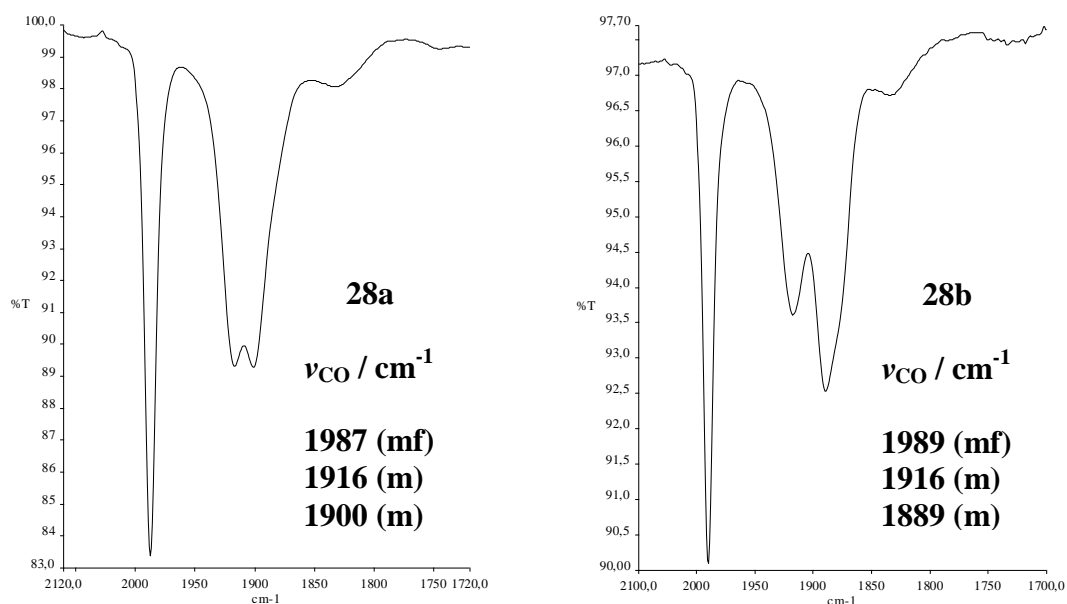


Figura 61. Espectros IR en CH_2Cl_2 de los compuestos de tipo **28a** (izquierda) y **28b** (derecha)

Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de los complejos de tipo **28** muestran en ambos casos dos señales acopladas entre ellas [$J_{\text{PP}} = 23$ Hz (**28a**), 18 Hz (**28b**)], como era de esperar para un acoplamiento a través de tres enlaces en este tipo de clústeres. El desplazamiento químico del átomo de fósforo del ligando PR_2 de cada complejo [120.7 ppm (**28a**); 111.6 ppm (**28b**)] es comparable al medido en los correspondientes aniones de partida **26** (ca. 130 ppm) y en definitiva resulta coherente con la formulación de un enlace doble $\text{Mo}=\text{M}$. Por otro lado, los desplazamientos químicos de los grupos AuPR_3 [62.9 ppm (**28a**), 68.2 ppm (**28b**)] son comparables a los encontrados en la literatura para clústeres que contienen este grupo puente entre dos centros metálicos (cf. 64.0 ppm en el complejo $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$).²⁵

2.2.2.3.1.2. Caracterización estructural del compuesto **29**

Los datos espectroscópicos disponibles indican que la estructura del compuesto **29** es similar a la que presentan los complejos saturados $[\text{AuMnMoCp}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}$),¹¹² los cuales se obtienen en la reacción del anión hexacarbonílico $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]^-$ con un pequeño exceso de $[\text{AuI}(\text{PPh}_3)]$ o $[\text{AuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})]$, respectivamente. A su vez estas especies son análogas al complejo de plata $[\text{AgMnMoCp}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)]$, cuya estructura ha sido determinada mediante difracción de rayos X de monocristal.¹¹² Todas estas moléculas están constituidas por un fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ y otro $\text{Mn}(\text{CO})_4$ unidos a través de dos ligandos puente, un fosforo y un grupo AuPR_3 , como se muestra en la Figura 62.

El espectro IR en disolución del compuesto **29** muestra en la zona de tensión C–O cinco bandas entre 2025 y 1864 cm^{-1} con un patrón similar al observado para el complejo **1a**. Estas bandas se encuentran desplazadas a frecuencias más bajas (~ 30 cm^{-1}) en comparación con **1a**, a excepción de la primera banda, que presenta una diferencia aún mayor (57 cm^{-1}), sin ninguna explicación razonable. Esta diferencia en las frecuencias, que también se ha observado en los complejos análogos anteriormente mencionados,¹¹² es indicativa de una mayor densidad

electrónica en los centros de molibdeno y manganeso, lo que se debe a la menor electronegatividad del átomo de oro en comparación con el de hidrógeno. El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **29** muestra dos señales débilmente acopladas entre ellas ($J_{\text{PP}} = 4$ Hz). Sin embargo, el desplazamiento químico del fósforo puente es de 200.8 ppm, esto es, unas 90 ppm superior al del clúster insaturado **28a**, lo que es consistente con el cambio en el orden de enlace Mo–Mn operado.

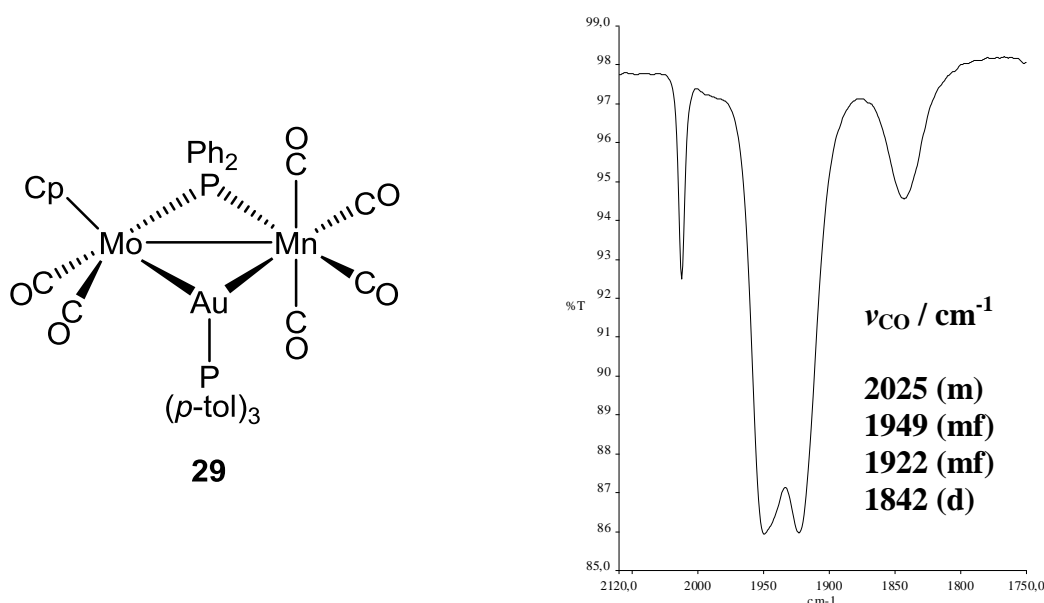


Figura 62. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **29**

2.2.2.3.2. Reacciones con SnPh_3Cl

La reacción de SnPh_3Cl en THF con los aniones de tipo **26**, ambos preparados a partir de los complejos yoduro **IV**, conduce a mezclas de reacción complejas de las que no se ha podido aislar ni identificar ningún compuesto. Sin embargo, si la reacción se lleva a cabo empleando el anión **26b** obtenido mediante reducción del complejo acetonitrilo **25** en THF, entonces se forma selectivamente el complejo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(2\kappa\text{-SnPh}_3)(\text{CO})_5(2\kappa\text{-NCMe})]$ (**30**), en el que el electrófilo se ha coordinado al átomo de renio en posición terminal, junto con una molécula de acetonitrilo. También se puede obtener el compuesto **30** si la reacción del anión **26b** con SnPh_3Cl se lleva a cabo en NCMe, pero en estas condiciones se consigue con un menor rendimiento.¹¹⁴ Cabe

mencionar que el modo habitual de unión de los grupos SnR_3 a un átomo metálico es el terminal, como ocurre en el complejo **30**, mientras que existen pocos ejemplos en la literatura de complejos con el grupo stannilo puente entre dos metales, entre los que se pueden destacar los compuestos insaturados $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SnPh}_3)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).^{25,26}

El ligando acetonitrilo en el compuesto **30** puede ser fácilmente desplazado por CO y, en efecto, al borbotear monóxido de carbono sobre una disolución de la especie **30** se forma selectivamente el complejo hexacarbonílico $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(2\kappa\text{-SnPh}_3)(\text{CO})_6]$ (**31**), con retención del grupo estannilo en posición terminal.

2.2.2.3.2.1. Caracterización estructural del compuesto **30**

La estructura del compuesto **30** fue determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 63 se muestra el diagrama ORTEP de la molécula y en la Tabla 21 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más relevantes.

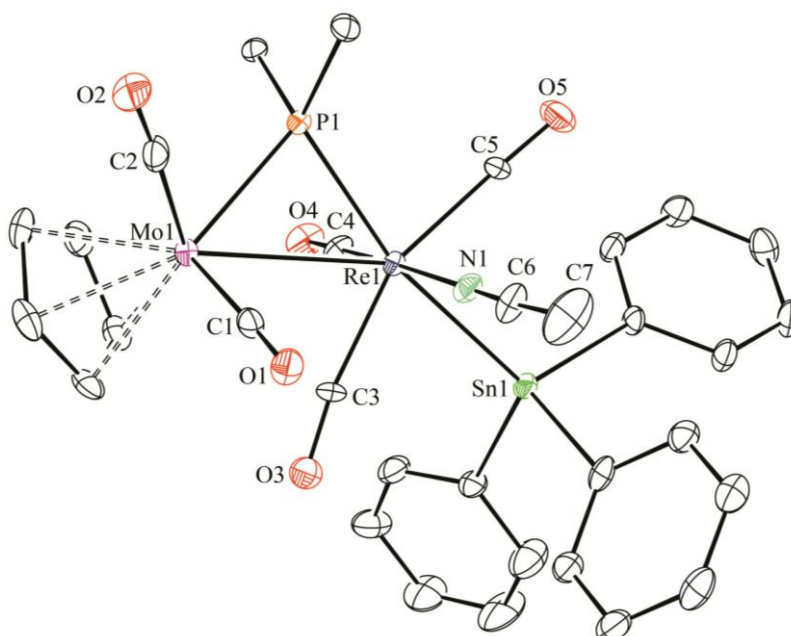


Figura 63. Diagrama ORTEP del compuesto **30**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C^1) y los átomos de H han sido omitidos

Tabla 21. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **30**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	3.1059(5)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	80.26(5)
Mo(1)–P(1)	2.398(2)	N(1)–Re(1)–P(1)	95.4(2)
Re(1)–P(1)	2.421(2)	N(1)–Re(1)–Sn(1)	86.3(1)
Re(1)–Sn(1)	2.7369(5)	P(1)–Re(1)–Sn(1)	166.74(4)
Re(1)–N(1)	2.152(5)	Sn(1)–Re(1)–Mo(1)	143.67(2)
N(1)–C(6)	1.134(9)	N(1)–Re(1)–Mo(1)	91.3(1)
Mo(1)–C(1)	1.954(7)	O(1)–C(1)–Mo(1)	178.0(5)
Mo(1)–C(2)	1.947(8)	O(2)–C(2)–Mo(1)	176.7(6)
Re(1)–C(3)	1.977(6)	O(3)–C(3)–Re(1)	170.6(6)
Re(1)–C(4)	1.899(6)	O(4)–C(4)–Re(1)	179.1(6)
Re(1)–C(5)	1.990(6)	O(5)–C(5)–Re(1)	177.3(6)

La estructura muestra la coordinación terminal del grupo SnPh₃ al fragmento de renio en posición *trans* al ligando fósforo [P(1)–Re(1)–Sn(1) = 166.74(4)°]. La distancia Re–Sn es de 2.7369(5) Å, valor esperable para un enlace sencillo, que resulta comparable a los determinados para el complejo mononuclear [ReCp(SnPh₃)₂(CO)₂] (2.7342(9) y 2.731(1) Å).¹¹⁹ La esfera de coordinación del átomo de renio se completa con tres ligandos carbonilo dispuestos en disposición meridional y con un ligando acetonitrilo fuertemente unido al metal, con una distancia de enlace de 2.152(5) Å, que se encuentra en el intervalo habitual de los enlaces Re–NCMe recogidos en la literatura.¹²⁰ Por otro lado, la distancia Mo–Re de 3.1059(5) Å es ligeramente inferior al valor medido para el complejo **27b** (*ca.* 0.07 Å), pero aún es consistente con la propuesta de un enlace sencillo entre estos átomos.

¹¹⁹ Lee, S.W.; Yang, K.; Martin, J.A.; Bott, S.G.; Richmond, M.G. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 232, 57.

¹²⁰ (a) Dudle, B.; Rajesh, K.; Blacque, O.; Berke, H. *Organometallics* **2011**, 30, 2986. (b) Uddin, M.N.; Mottalib, M.A.; Begum, N.; Gosh, S.; Raha, A.K.; Haworth, D.T.; Lindeman, S.V.; Siddiquee, T.A.; Bennett, D.W.; Hogarth, G.; Nordlander, E.; Kabir, S.E. *Organometallics* **2009**, 28, 1514. (c) Adams, R.D.; Captain, B.; Pellechia, P.J. *Organometallics* **2007**, 26, 6564.

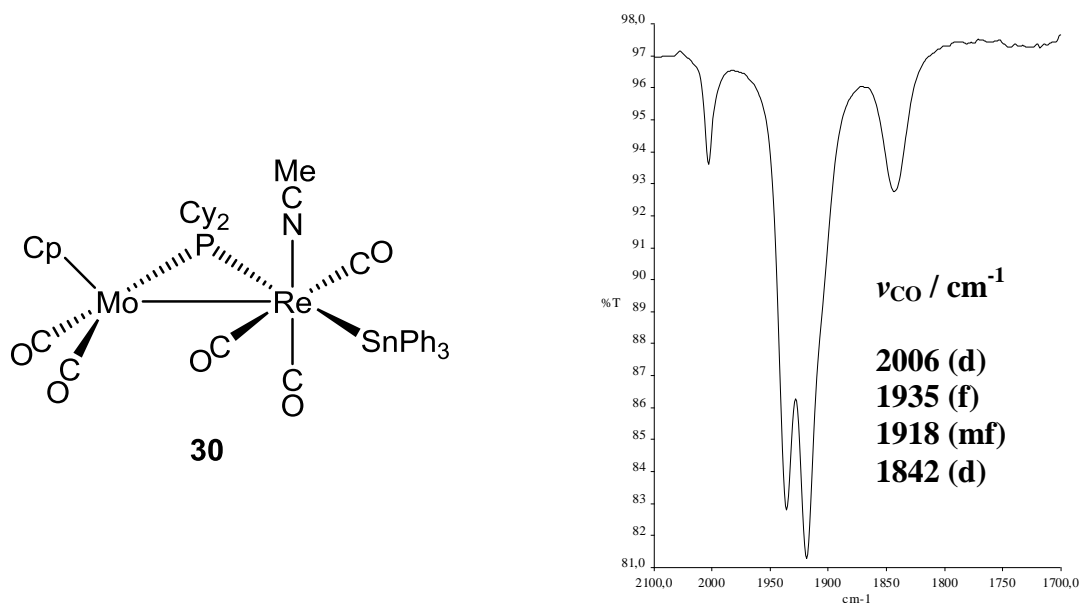


Figura 64. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **30**

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **30** son coherentes con la estructura en estado sólido, y en particular con la retención de la disposición meridional de los ligandos carbonilo unidos al renio, como indica la baja intensidad de la banda de tensión simétrica C–O del oscilador Re(CO)₃, evidente en el espectro IR recogido en la Figura 64.⁸⁰ El espectro ³¹P{¹H} RMN de **30** exhibe una resonancia a 217.5 ppm con un par de satélites, debidos al acoplamiento ³¹P–Sn ($J_{P-117Sn} \approx J_{P-119Sn} = 183$ Hz). El valor del desplazamiento químico es similar al encontrado para el complejo yoduro terminal **IIIb**, y está de acuerdo con la presencia del enlace sencillo metal-metal observado en estado sólido. Los espectros ¹H y ¹³C{¹H} RMN confirman la coordinación del ligando acetonitrilo al átomo de renio, con señales poco desapantalladas para el grupo CH₃ a 1.20 y 2.7 ppm, respectivamente, similares a las encontradas para el complejo **25**.

2.2.2.3.2.2. Caracterización estructural del compuesto **31**

La estructura del compuesto **31** es análoga a la del complejo hexacarbonílico con yoduro terminal **IIIb**, pero con un grupo SnPh_3 en lugar del ligando yoduro, como se puede observar en la Figura 65. El espectro IR en disolución del compuesto **31** exhibe cinco bandas en la zona de tensión C–O con un patrón similar al de la especie **IIIb**, lo que confirma la presencia de un fragmento $\text{Re}(\text{CO})_4\text{L}$ con los ligandos carbonilo situados en el mismo plano. Por otra parte, el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de la especie **31** presenta una señal con un desplazamiento químico (206.4 ppm) y una constante de acoplamiento $^{31}\text{P}\text{--}\text{Sn}$ ($J_{\text{P-117Sn}} \approx J_{\text{P-119Sn}} = 92$ Hz), similares a los observados para el compuesto precursor **30**, como era de esperar.

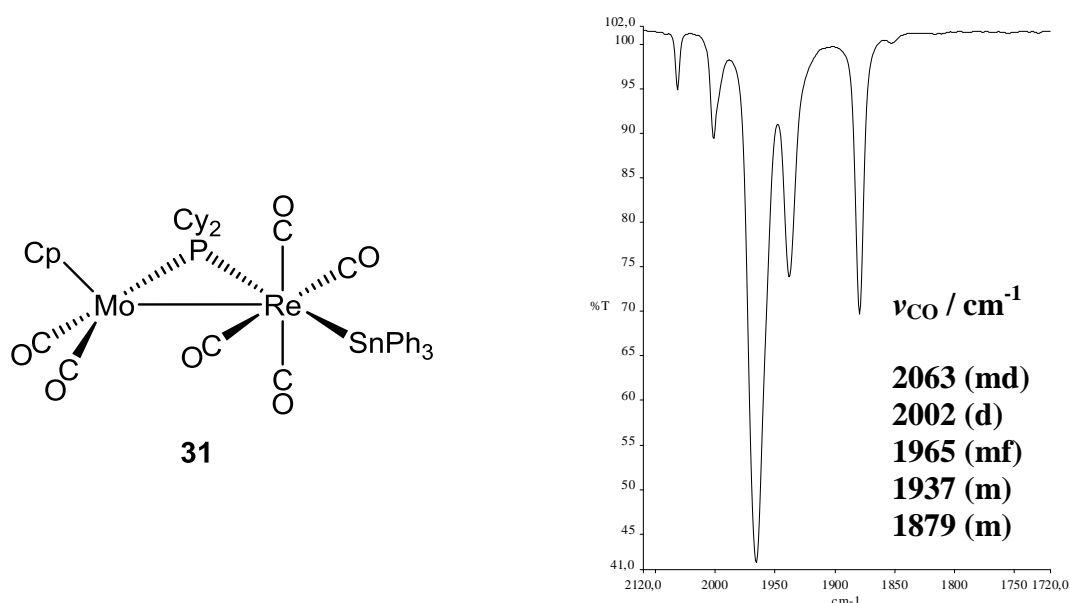


Figura 65. Estructura y espectro IR en hexano del compuesto **31**

2.2.2.4. Reacción del anión **26b** con diazald

El anión **26b** reacciona a temperatura ambiente en THF con diazald $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}]$, fuente del catión $[\text{NO}]^+$, para generar selectivamente el complejo nitrosilo saturado $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5(1\kappa\text{-NO})]$ (**32**). Aunque no se han conseguido cristales adecuados para su estudio difractométrico, los datos espectroscópicos en disolución indican que presenta un fragmento

MoCp(CO)(NO) y otro Re(CO)₄ unidos por un ligando fósforo puente. En efecto, el espectro IR en disolución del compuesto **32** exhibe seis bandas de tensión C–O entre 2073 y 1654 cm⁻¹; las cuatro primeras poseen las frecuencias y el patrón típico de un complejo con un fragmento Re(CO)₄ similar al observado para la especie **Ib**, como se muestra en la Figura 66. La banda a frecuencia más baja se encuentra en la zona de tensión N–O habitual para ligandos nitrosilo terminales, como por ejemplo en el complejo [Mo₂Cp₂Cl(μ-PCy₂)(CO)(NO)₂] (ν_{NO}: 1649 y 1607 cm⁻¹).¹²¹ De ello se concluye que el ligando nitrosilo se encuentra unido al átomo de molibdeno.

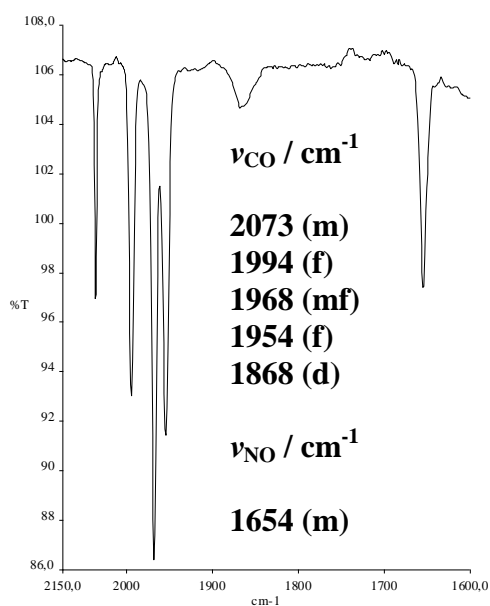
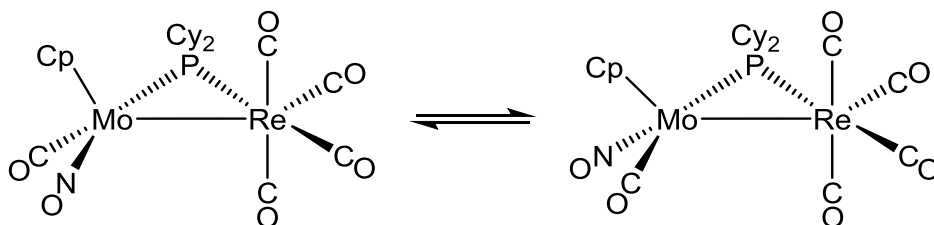


Figura 66. Estructura y espectro IR en hexano del compuesto **32**



Esquema 21. Estructura propuesta para los dos isómeros del compuesto **32**

¹²¹ Toyos, A. *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo **2016**.

Los espectros RMN del compuesto **32** indican la presencia de dos isómeros en equilibrio (**A** y **B**, Esquema 21). En el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a temperatura ambiente aparece una única señal fina a 138.5 ppm, que se va ensanchando progresivamente al bajar la temperatura, hasta que a 193 K se comienza a desdoblar en dos señales. Al llegar a 173 K, ambas señales aparecen como singuletes un poco anchos a 141.2 y 136.6 ppm, que se asignan a los isómeros **A** y **B**, respectivamente, los cuales se encuentran en una proporción relativa aproximada **A/B** de 3. Los desplazamientos químicos de estas señales son similares a los de los complejos **Ib** y **27b**, lo que concuerda con la propuesta de un enlace sencillo metal-metal para estos isómeros.

En el espectro ^1H RMN a temperatura ambiente del compuesto **32** se observa una única señal para el ligando Cp. Al bajar progresivamente la temperatura hasta alcanzar los 173 K no se observa ningún cambio en dicha señal y, desafortunadamente, no fue posible bajar aún más la temperatura para conseguir su desdoblamiento. Esto sí se consigue en el correspondiente espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, que a 173 K muestra señales separadas para los Cp de cada isómero. Además, en este espectro también se observan las señales de los ligandos carbonilo del isómero mayoritario, uno en la zona característica de carbonilos unidos a Mo y cuatro en la zona característica de carbonilos unidos a Re, lo que corrobora la propuesta de que el ligando nitrosilo se encuentra unido al Mo.

A partir de estos datos no se puede identificar la estructura de cada uno de los isómeros **A** y **B**, aunque la hipótesis más probable es que la diferencia estructural entre ellos radique simplemente en la disposición relativa de los ligandos carbonilo y nitrosilo unidos a Mo. En uno de los isómeros, el ligando carbonilo estaría en disposición *trans* respecto al fósforo, mientras que en el otro estaría posicionado en *cis*, aunque con los datos disponibles no es posible saber cuál de ellos es el isómero mayoritario. Desafortunadamente, todos los intentos de obtener cristales de alguno de estos isómeros aptos para su estudio difractométrico resultaron infructuosos.

Se ha estudiado la estabilidad térmica y fotoquímica del complejo **32** para evaluar su posible descarbonilación y la posibilidad de generar un derivado insaturado. Sin embargo, esta especie permanece estable al calentar a reflujo de tolueno, y si se irradia con luz visible-UV una disolución de este complejo en tolueno, incluso a baja temperatura y/o empleando una lámpara de baja potencia (16 W), se obtienen mezclas de reacción complejas de las que no ha sido posible aislar o identificar ningún producto.

2.2.2.4.1. Reacción del compuesto **32** con $[\text{NO}][\text{BF}_4]$

La reacción del compuesto **32** con $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ genera mayoritariamente el complejo catiónico $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5(1\kappa\text{-NO})_2][\text{BF}_4]$ (**33**), que no posee enlace intermetálico. Durante esta reacción tiene lugar la incorporación de un catión $[\text{NO}]^+$ al átomo de molibdeno, acompañada de la migración del ligando carbonilo, que pasa a unirse al átomo de renio. La estructura de la especie **33** en estado sólido fue determinada mediante difracción de rayos X en monocristal y el correspondiente diagrama ORTEP se recoge en la Figura 67.

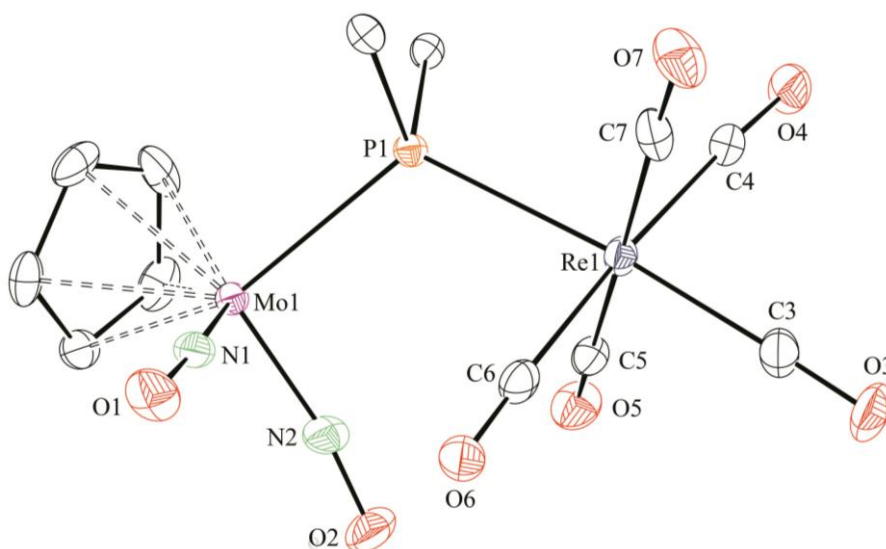


Figura 67. Diagrama ORTEP del catión en el compuesto **33**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C^1) y los átomos de H han sido omitidos

Tabla 22. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **33**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–P(1)	2.576(2)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	115.09(5)
Re(1)–P(1)	2.570(1)	N(1)–Mo(1)–N(2)	89.0(2)
Mo(1)–N(1)	1.839(5)	N(1)–Mo(1)–P(1)	96.3(1)
Mo(1)–N(2)	1.832(5)	N(2)–Mo(1)–P(1)	96.5 (2)
N(1)–O(1)	1.162(6)	O(1)–N(1)–Mo(1)	169.9(4)
N(2)–O(2)	1.169(6)	O(2)–N(2)–Mo(1)	170.7(5)
Re(1)–C(3)	1.976(6)	C(3)–Re(1)–P(1)	174.7(2)
Re(1)–C(4)	2.021(6)	C(4)–Re(1)–P(1)	98.3 (2)
Re(1)–C(5)	2.018(6)	C(5)–Re(1)–P(1)	87.6(2)
Re(1)–C(6)	2.006(6)	C(6)–Re(1)–P(1)	85.7(1)
Re(1)–C(7)	2.014(6)	C(7)–Re(1)–P(1)	90.6(2)

El compuesto **33** está formado por un fragmento MoCp(NO)₂ y otro Re(CO)₅ unidos a través de un ligando puente diciclohexilfosfuro bastante simétrico, de manera que el átomo de renio se encuentra en un entorno octaédrico. Las distancias del átomo de renio a los carbonos de los CO (*ca.* 2.0 Å) son significativamente más largas que las distancias Mo–N (*ca.* 1.8 Å), lo que era de esperar debido a la mayor fortaleza y orden de enlace de las uniones M–N respecto a las M–C y al menor radio covalente del nitrógeno frente al carbono.

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **33** son coherentes con la estructura en estado sólido. El espectro IR muestra cuatro bandas entre 2150 y 1770 cm⁻¹, de las cuales las dos primeras se encuentran en la zona de tensión C–O, una banda débil a 2143 cm⁻¹ y una segunda banda intensa a frecuencia más baja, separada ~ 100 cm⁻¹ de la anterior, que muestran el patrón de un fragmento pentacarbonílico Re(CO)₅.⁸⁰ Por último, las bandas a frecuencias más bajas corresponden a bandas de tensión N–O de dos ligandos nitrosilo que se encuentran enlazados al mismo metal, como se deduce de la gran

separación entre ambas bandas ($\sim 80 \text{ cm}^{-1}$),⁸⁰ siendo análogas a las encontradas para el compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$.¹²²

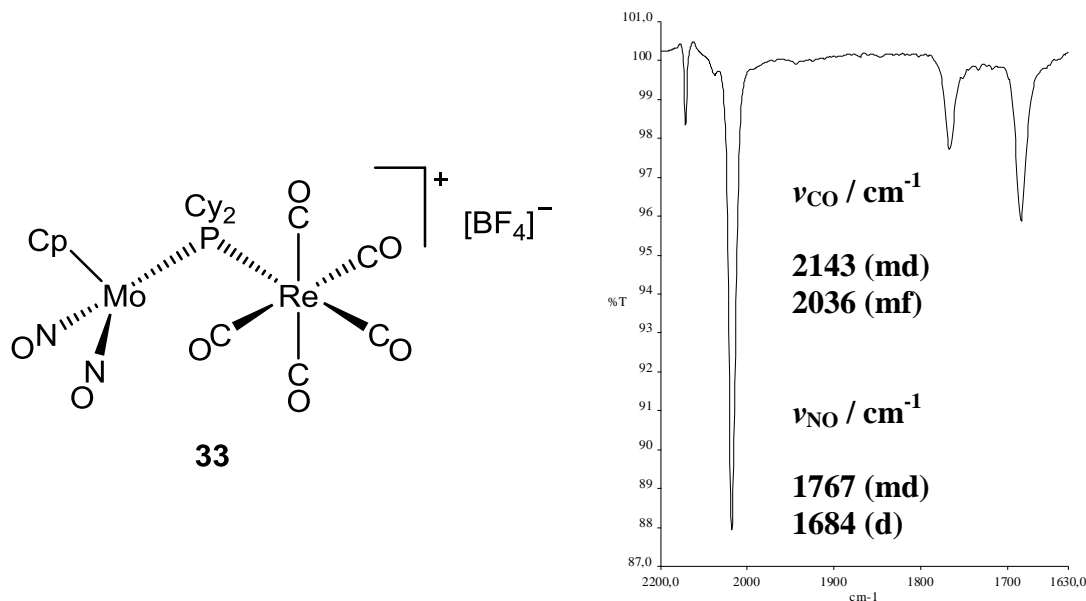


Figura 68. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **33**

Finalmente, debe destacarse que el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **33** muestra una señal muy desapantallada, a -22.0 ppm, desplazamiento químico característico de complejos dinucleares con ligandos fosforo puente y sin enlace intermetálico,⁸¹ como se ha observado en los complejos yoduro de tipo **II**.

2.2.2.5. Reactividad del anión **26b** frente a moléculas con enlaces E–H

En esta sección se discute en detalle la reactividad del anión MoRe **26b** frente a moléculas dadoras sencillas de elementos del bloque *p* (E) que presentan un enlace E–H (fosfinas secundarias, tioles o alquinos terminales), con lo que se pretende determinar la capacidad del anión **26b** para inducir la activación de dichos enlaces. Como se verá a continuación, el anión **26b** es capaz de adicionar este tipo de moléculas bajo condiciones suaves de reacción, pero no induce la activación del enlace E–H, sino que para ello es necesario protonar los intermedios aniónicos resultantes de la adición inicial.

¹²² Álvarez, M.A.; García, M.E.; Martínez, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2009**, 28, 6293.

2.2.2.5.1. Reacción con difenilfosfina

El anión **26b** reacciona con cantidades estequiométricas de HPPh_2 en THF para formar selectivamente el complejo aniónico saturado $\text{Na}[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5(2\kappa\text{-PPh}_2)]$ (**34**), en el cual se ha coordinado la molécula de fosfina al átomo de renio en posición *trans* al fosforo puente. Este compuesto no ha podido ser aislado ni purificado convenientemente debido a su inestabilidad, por lo que solo ha sido posible su caracterización en disolución.¹²³ Además, aunque se ha intentado forzar la escisión del enlace P–H de la fosfina coordinada en el anión **34** mediante calentamiento, no se ha observado ningún cambio en este complejo tras 2 horas a reflujo de THF.

El espectro IR del compuesto **34** en THF exhibe cinco bandas de tensión C–O con frecuencias similares a las del anión de partida **26b**. Sin embargo, la banda más energética, correspondiente a la tensión simétrica del fragmento $\text{Re}(\text{CO})_3$, muestra una intensidad muy débil, lo que indica una disposición meridional de los carbonilos, de donde se deduce que la fosfina se encuentra coordinada al renio en posición *trans* respecto del ligando fosfuro, como se muestra en la Figura 69.⁸⁰

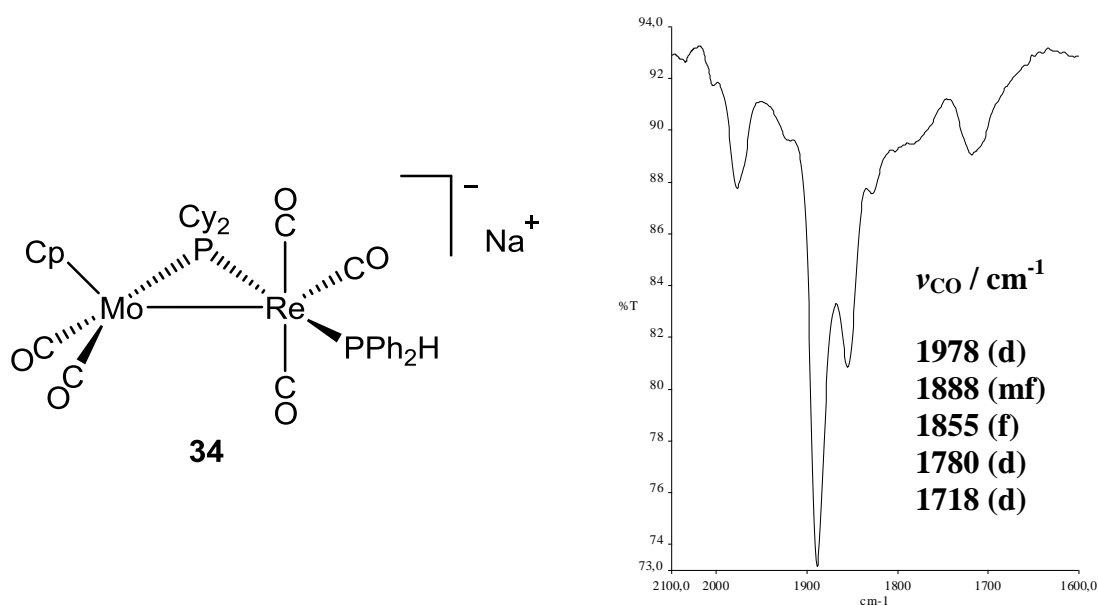


Figura 69. Estructura propuesta y espectro IR en THF del complejo aniónico **34**

¹²³ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2018**, en prensa (DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00129).

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **34** muestra dos dobletes, a 161.4 ppm para el ligando puente PCy_2 y a 6.6 ppm para la fosfina coordinada. El valor del desplazamiento químico del ligando fosfuro es comparable al del anión hexacarbonílico $\text{Na}[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$ (162 ppm), como era de esperar. La constante de acoplamiento P–P tiene un valor elevado (67 Hz), lo que corrobora la disposición transoide de los dos átomos de fósforo unidos al átomo de renio, de manera que este se encuentra en un entorno pseudo-octaédrico.¹²⁴ Además, la presencia del ligando fosfina sin alteración del enlace P–H se confirma con la señal de fósforo de este ligando, que muestra un acoplamiento P–H muy elevado (347 Hz), característico de las uniones directas entre estos núcleos, como por ejemplo en el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\text{SnPh}_3)(\text{CO})_2(\text{PHCy}_2)]$ ($J_{\text{PH}} = 325$ Hz).¹²⁵

Cabe mencionar que, teniendo en cuenta la orientación espacial del orbital LUMO en el anión de partida **26b**, se esperaría que la incorporación de cualquier ligando a este anión tuviera lugar sobre el átomo de renio en posición *cis* respecto al fosfuro. La geometría del anión **34** se puede explicar suponiendo una primera etapa de reacción en la que tendría lugar la coordinación de la fosfina al anión **26b** efectivamente en tal posición *cis*, lo que iría seguido de un proceso de reordenamiento rápido de este ligando a la posición *trans*, la cual presenta menos repulsiones estéricas entre los ligandos PCy_2 y HPPH_2 .

2.2.2.5.1.1. Protonación del anión **34** con $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$

El anión **34** se protona fácilmente empleando el ácido débil $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$, lo que conduce rápidamente a la formación del compuesto *mer*- $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5(2\kappa\text{-PPh}_2)]$ (**mer-35**) como único producto de reacción.¹²³ Este complejo mantiene la geometría del anión de partida **34**, como se demuestra con el espectro IR en disolución representado en la Figura 70, además de un ligando hidruro puente entre los metales. Las bandas de tensión C–O son comparables a

¹²⁴ Jameson, C.J. en “*Methods in Stereochemical Analysis. Phosphorous-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*” Vol. 8, A.P. Marchand (Ed.); VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**, Capítulo 6.

¹²⁵ Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2006**, *25*, 5374.

las observadas para el anión **34**, pero desplazadas entre 60 y 100 cm^{-1} a frecuencias más altas, como se espera tras la protonación de un anión binuclear con retención de la geometría. La disposición meridional de los carbonilos en el fragmento octaédrico de renio está indicada de nuevo por la débil intensidad de la banda a mayor frecuencia (2036 cm^{-1}), así como por la elevada constante de acoplamiento P–P de los ligandos PCy_2 y HPPh_2 (65 Hz), que indica que ambos ligandos están en *trans*.

El espectro ^1H RMN de este compuesto muestra una señal a -13.07 ppm para el ligando hidruro, con dos acoplamientos del mismo orden con cada uno de los átomos de fósforo, similares al acoplamiento que presenta el complejo **Ib**, lo que confirma que el ligando hidruro se encuentra en posición *cis* respecto a los dos fósforos. Por otra parte, se observa una elevada constante de acoplamiento P–H (358 Hz), tanto en el espectro ^{31}P RMN como en el de ^1H RMN, como ocurre en el anión precursor **34**, lo que corrobora la presencia del ligando HPPh_2 .

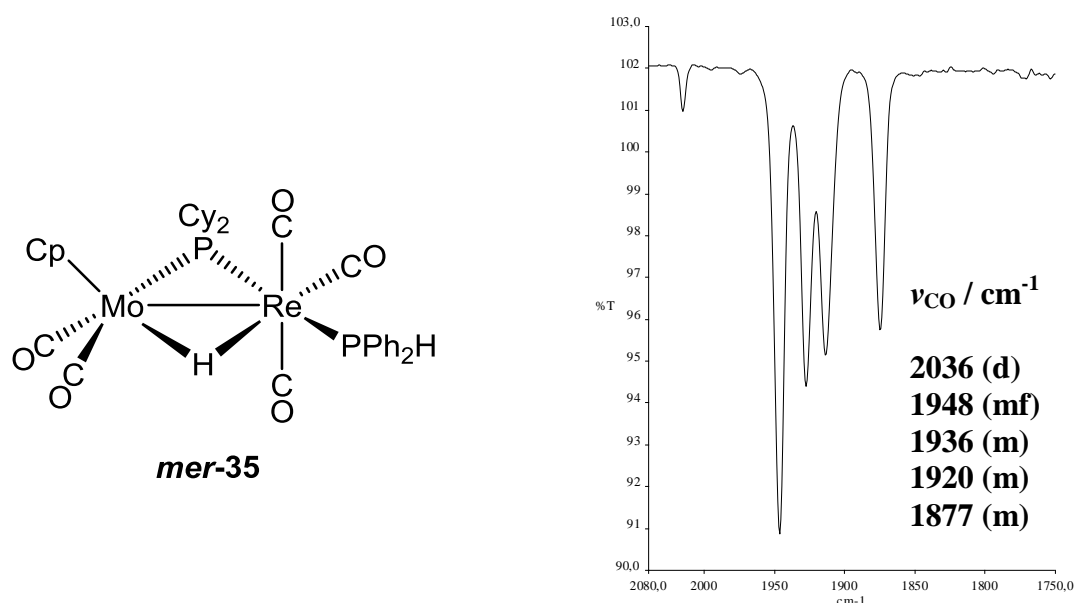


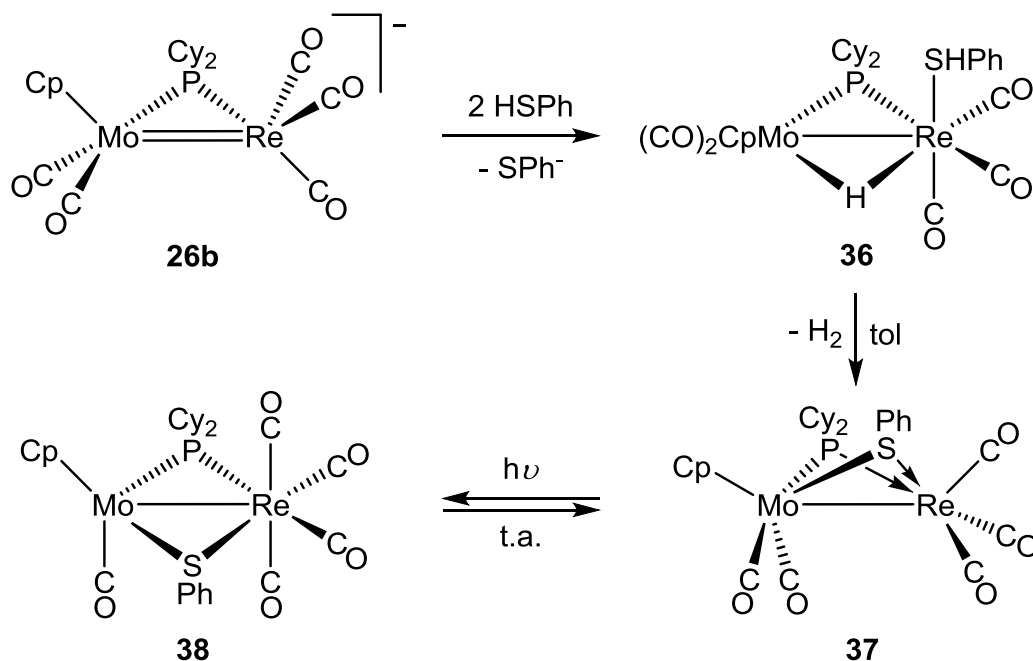
Figura 70. Estructura y espectro IR en hexano del compuesto *mer-35*

Análogamente a lo que sucede con el anión **34**, el tratamiento térmico del complejo *mer-35* no produce ninguna reacción, incluso calentando a reflujo de tolueno. Para que tenga lugar la activación del enlace P–H del ligando fosfina es

necesario irradiar con luz visible-UV una disolución de este complejo. Esta reacción se discutirá con detalle más adelante, en la sección 2.2.4.4.1.1.

2.2.2.5.2. Reacción con tiofenol

En la reacción del anión **26b** con dos equivalentes de tiofenol en THF se genera instantáneamente el complejo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(2\kappa\text{-SHPH})(\text{CO})_5]$ (**36**), el cual se encuentra en disolución como una mezcla de dos isómeros (*syn* y *anti*).¹²³ La formación del compuesto **36** es similar a la del complejo **27b** obtenido en la reacción del anión **26b** con $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$, ya que el tiofenol presenta mayor acidez de Brønsted ($pK_a \approx 6$) que la sal de amonio ($pK_a \approx 9$), por lo que es razonable asumir que la reacción con tiofenol comienza con la protonación del anión **26b** en el enlace intermetálico. En este proceso se generaría el complejo hidruro insaturado **Hb** que, como se ha comentado, es inestable y adicionaría rápidamente una segunda molécula de tiofenol para generar el complejo **36**.



Esquema 22. Derivados del anión **26b** tras su reacción con tiofenol

El compuesto **36** es estable en THF durante varias horas, pero no ha podido ser aislado de las mezclas de reacción, ya que al tratar de purificarlo se deshidrogena dando lugar al complejo tiolato $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SPh})(1\kappa\text{-$

$(CO)_2(2\kappa-CO)_3]$ (**37**).¹²³ Es posible obtener el compuesto **37** selectivamente si, una vez generado *in situ* el compuesto **36** en THF, se evapora el disolvente a vacío y, a continuación, el sólido resultante se disuelve en tolueno y se agita a temperatura ambiente durante una hora.

2.2.2.5.2.1. Caracterización estructural del compuesto **36**

Como se ha comentado, el compuesto **36** se encuentra en disolución como una mezcla de dos isómeros en proporción relativa 1.6:1, representados en la Figura 71. Estos isómeros se diferencian en la posición relativa (*syn* o *anti*) de los ligandos tiol y Cp respecto al plano del anillo central MoHPRe de la molécula, de manera que el isómero mayoritario presumiblemente será el que presenta una conformación *anti*, al ser esta disposición la más favorecida estéricamente.

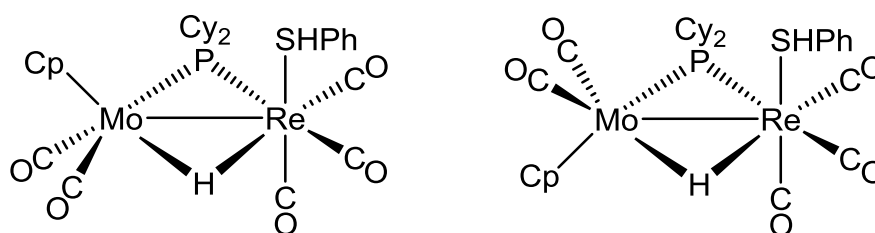


Figura 71. Estructura propuesta para los isómeros *syn* y *anti*-**36**

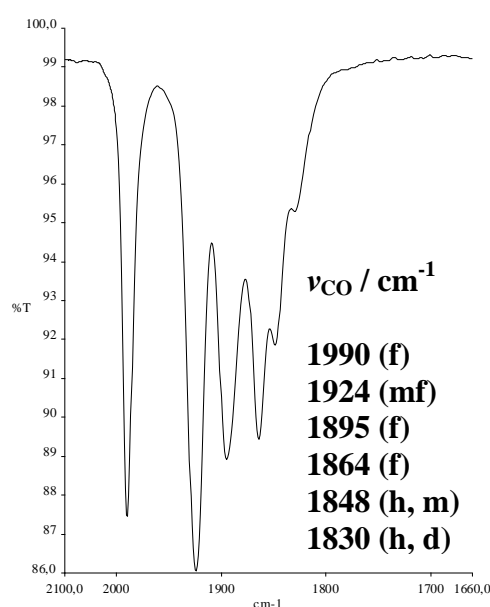


Figura 72. Espectro IR en THF de la mezcla de compuestos **36**

Los datos espectroscópicos en disolución de los isómeros **36** indican que son muy similares entre ellos, así como a los compuestos **25** y **27b**, que poseen ligandos acetonitrilo y amoníaco, respectivamente, en posición *cis* respecto a los ligandos fósforo e hidruro. El espectro IR en disolución muestra un patrón de bandas de tensión C–O revelador de la disposición facial de los carbonilos unidos al renio, mientras que la aparición de seis bandas, en lugar de cinco, es debido a la presencia de los dos isómeros en disolución. Cabe destacar que estas bandas se encuentran desplazadas unos 10 cm^{-1} a frecuencias más bajas que las observadas para el aminocomplejo **27b**, lo que sugiere que el ligando HSP_h se encuentra unido al renio mediante un enlace más fuerte que el ligando NH₃.

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **36** presenta dos señales, una para cada isómero, 130.1 ppm (*syn*) y 129.3 ppm (*anti*), con desplazamientos similares a los medidos para los complejos **25** y **27b**, lo que está de acuerdo con la presencia de un enlace sencillo intermetálico. También en el espectro ^1H RMN se observan las señales correspondientes al ligando hidruro puente de ambos isómeros, que una vez más son análogos a los que muestran los complejos **25** y **27b**. Por otro lado, los desplazamientos químicos del grupo S–H en los dos isómeros (0.10 y 0.04 ppm) son comparables a los obtenidos para distintos complejos de cromo descritos en la literatura del tipo $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}(\text{HSR})]$ (L = CO, PEt₃), que se encuentran en el intervalo 2.80-0.77 ppm.¹²⁶

2.2.2.5.2.2. Caracterización estructural del compuesto **37**

Se ha llevado a cabo un estudio de la estructura en estado sólido del compuesto **37** mediante difracción de rayos X de monocristal, como se puede observar en el diagrama ORTEP de la molécula representado en la siguiente figura:

¹²⁶ Darensbourg, M.Y.; Longridge, E.M.; Payne, V.; Reibenspies, J.; Riordan, C.G.; Springs, J.J.; Calabrese, J.C. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2721.

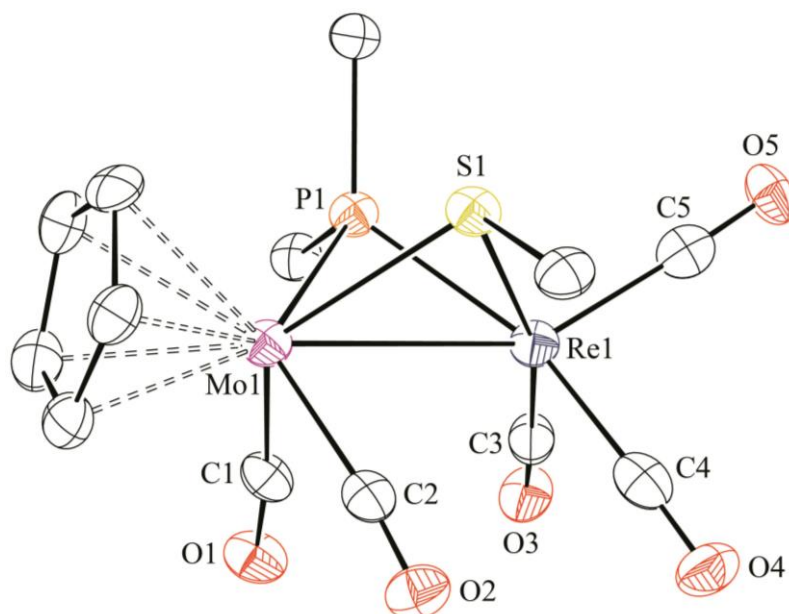


Figura 73. Diagrama ORTEP del compuesto **37**. Los grupos ciclohexilo y fenilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H han sido omitidos

Tabla 23. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **37**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	2.9702(8)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	73.94(7)
Mo(1)–P(1)	2.519(2)	Mo(1)–S(1)–Re(1)	73.05(5)
Re(1)–P(1)	2.418(2)	P(1)–Mo(1)–S(1)	71.95(7)
Mo(1)–S(1)	2.529(2)	P(1)–Re(1)–S(1)	74.87(7)
Re(1)–S(1)	2.461(2)	P(1)–Mo(1)–C(1)	80.5(3)
Mo(1)–C(1)	1.97(1)	P(1)–Mo(1)–C(2)	125.2(3)
Mo(1)–C(2)	2.02(1)	C(1)–Mo(1)–C(2)	79.5(3)
Re(1)–C(3)	1.92(1)	P(1)–Re(1)–C(3)	93.2(3)
Re(1)–C(4)	1.94(1)	P(1)–Re(1)–C(4)	162.3(3)
Re(1)–C(5)	1.93(1)	P(1)–Re(1)–C(5)	106.0(3)

La estructura en estado sólido del complejo **37** está constituida por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro Re(CO)₃ con entorno piramidal, los cuales están unidos mediante dos ligandos puente: un tiolato y un grupo PCy₂. El anillo central MoPReS está bastante plegado, con un ángulo de torsión ($\theta_{\text{PMoReS}} = 96.5^\circ$) similar al medido en el clúster de oro **28a**. Esto define un entorno de coordinación de banqueta de cuatro patas alrededor del átomo de molibdeno, mientras que el entorno del renio se puede definir como una pirámide de base cuadrada, sin tener en cuenta el enlace intermetálico, o de un octaedro distorsionado, si se tiene en cuenta esta interacción. Por otra parte, la distancia metal-metal de 2.9702(8) Å está de acuerdo con la propuesta del enlace sencillo que resulta de la aplicación de la regla de los 18 electrones para esta molécula, y es muy superior a la medida en el clúster insaturado **28a** [2.705(1) Å], como era de esperar a pesar de la similitud estructural entre ambas especies. Además, puesto que los fragmentos de Mo y Re tienen 15 y 13 electrones, respectivamente, se espera que los átomos de P y S de los ligandos puente estén unidos asimétricamente a los metales, con una contribución formal de un electrón al Mo y de dos electrones al Re. Esto está de acuerdo con las diferencias en las distancias medidas a estos ligandos, siendo la distancia Re–P aproximadamente 0.1 Å inferior a la Mo–P, mientras que las diferencias en las distancias M–S son algo menores (~ 0.07 Å).

Los datos espectroscópicos en disolución del complejo **37** están totalmente de acuerdo con la estructura determinada en estado sólido. En el espectro IR se observan cinco bandas en la zona de tensión C–O, de las cuales las tres bandas más energéticas muestran el patrón típico de un oscilador Re(CO)₃, como ya se ha visto a lo largo de este capítulo. Por otra parte, el espectro ³¹P{¹H} RMN muestra una señal bastante apantallada (52.6 ppm), con un desplazamiento químico similar al obtenido para el complejo yoduro puente **IVb**, lo que podría estar relacionado con la fuerte desviación de la planicidad del anillo central MoPReS, aunque este no puede ser el único factor, pues el clúster insaturado **28b** muestra un desplazamiento químico bastante superior para el ligando PCy₂ (111.6 ppm) a pesar de su similitud estructural.

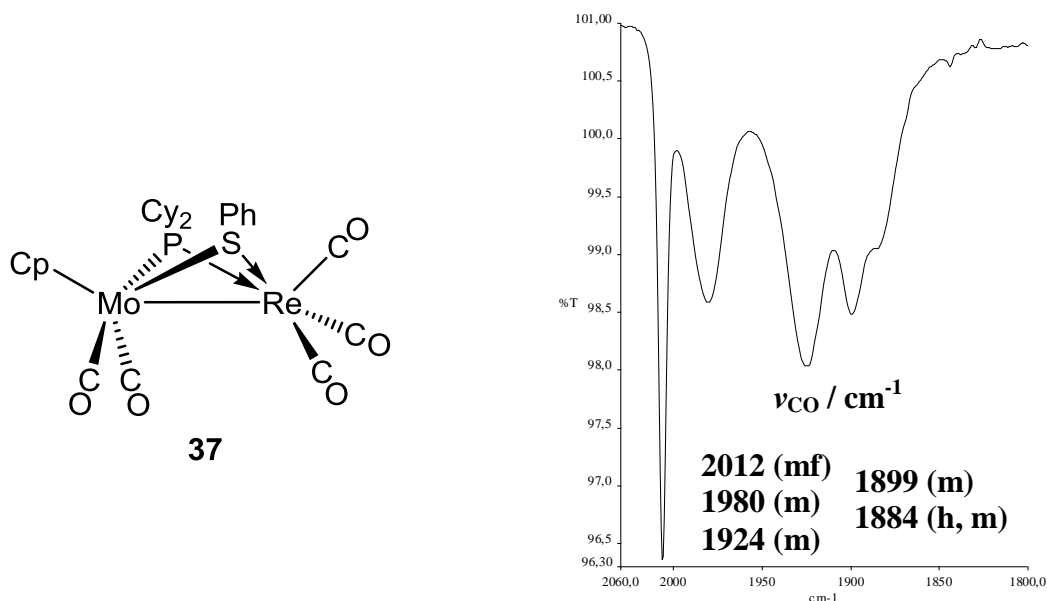


Figura 74. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **37**

2.2.2.5.2.3. *Isomerización del compuesto 37 y estudios DFT de los compuestos de tipo [MoReCp(μ-PCy₂)(μ-X)(CO)₅] (X = SPh, PPh₂, Cl, I)*

Durante los estudios de reactividad llevados a cabo durante la presente investigación, se ha observado que los complejos pentacarbonílicos del tipo [MoReCp(μ-PCy₂)(μ-X)(CO)₅] pueden presentar dos tipos de isómeros dependiendo de la distribución de los carbonilos en los metales. Uno de ellos es el que presentan los complejos **IVb** y **37** (estructura tipo **A**), que ya se ha comentado con detalle; en cambio, el segundo tipo de isómero se encontró en el complejo con dos ligandos fosforo puente [MoReCp(μ-PCy₂)(μ-PPh₂)(1κ-CO)(2κ-CO)₄] (**45**), que se discutirá con detalle más adelante, en la sección 2.2.4.4.1.1. La estructura del compuesto **45** está formada por un fragmento MoCp(CO) y otro Re(CO)₄, y el anillo central MoPReP es prácticamente plano, mientras que la distancia intermetálica es ligeramente más larga (estructura tipo **B**). A partir de estas observaciones, resultó de interés comprobar si el complejo con un grupo tiolato puente **37** también sería capaz de adoptar una estructura de tipo **B**, para lo cual se ha realizado un estudio DFT de los isómeros **A** y **B** de este compuesto. También se decidió ampliar este estudio a complejos análogos [MoReCp(μ-PCy₂)(μ-X)(CO)₅] con puentes X = PPh₂, Cl, I.¹²³

Tabla 24. Estructuras y energías libres relativas calculadas (DFT/B3LYP) para los isómeros **A** y **B** de los compuestos de tipo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_5]$ ($\text{X} = \text{SPh}, \text{PPh}_2, \text{Cl}, \text{I}$). Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C^1) y los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad

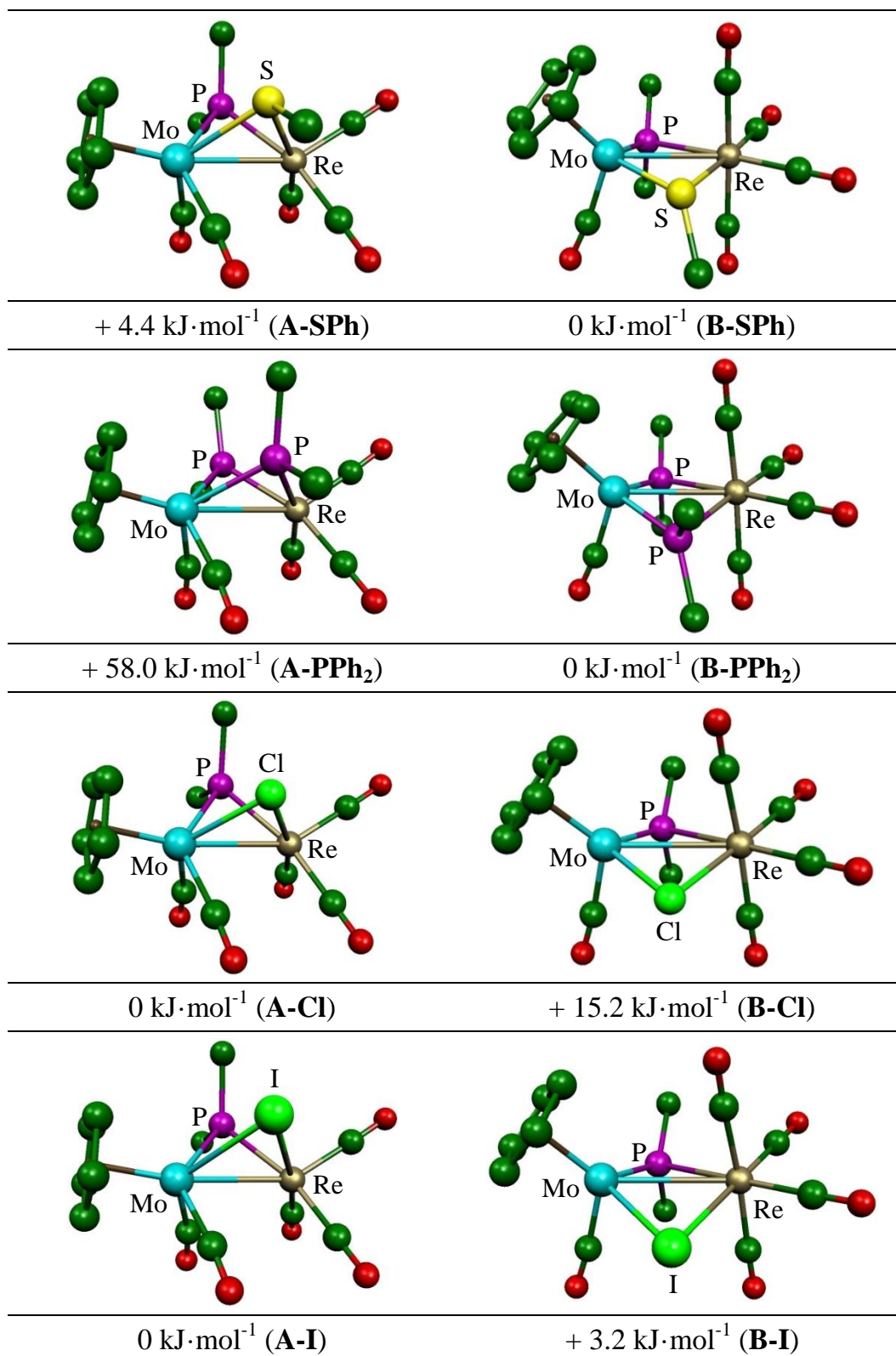


Tabla 25. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) calculados (DFT/B3LYP) para los isómeros **A** y **B** de los compuestos [MoReCp(μ -PCy₂)(μ -X)(CO)₅] (X = SPh, PPh₂, Cl, I)

Isómero	Mo–Re	θ_{PMoReX}	$\Delta d(\text{P})^a$	$\Delta d(\text{X})^b$
A-SPh	3.057	96.2	0.129	0.074
B-SPh	3.191	165.1	–0.301	–0.156
A-PPh₂	3.155	107.2	0.163	0.153
B-PPh₂	3.215	156.7	–0.233	–0.222
A-Cl	3.025	98.4	0.125	0.031
B-Cl	3.215	156.9	–0.351	–0.043
A-I	3.041	100.3	0.128	0.058
B-I	3.293	155.1	–0.343	–0.042

^a $d(\text{Mo-P})-d(\text{Re-P})$ para el ligando PCy₂. ^b $d(\text{Mo-X})-d(\text{Re-X})$ para el grupo X (X = SPh, PPh₂, Cl, I).

En primer lugar, se observa que la estructura optimizada para el compuesto **37 (A-SPh)** es muy similar a la determinada en estado sólido mediante difracción de rayos X, aunque las distancias calculadas en las que están involucrados átomos metálicos están ligeramente sobreestimadas, como ocurre habitualmente en este tipo de cálculos. Además de esto, los resultados del cálculo revelan que, independientemente de cual sea el grupo X, los isómeros **A** y **B** presentan las mismas diferencias estructurales: 1) un anillo central MoPReX muy plegado en el isómero **A**, con un ángulo de torsión de unos 100°, frente a 160° en el isómero **B**; 2) una distinta asimetría en los ligandos puente PCy₂ y X, los cuales están más cerca del renio en los isómeros **A**, pero más cerca del molibdeno en los isómeros **B** como consecuencia del distinto número de electrones de cada metal en estos isómeros; 3) una distancia intermetálica más corta en los isómeros de tipo **A**.

Las energías libres calculadas para estos compuestos muestran que la estabilidad termodinámica relativa de los isómeros depende en gran medida de los ligandos puente X; en concreto, parece que depende de los impedimentos estéricos en cada uno. Por un lado, la estructura de tipo **A** para el grupo PPh₂ está

muy desfavorecida ($58.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), lo que sin duda es debido a las repulsiones estéricas entre los grupos Ph y Cy de los ligandos fosforo, los cuales se encuentran forzados a ocupar posiciones cercanas por la distorsión del anillo central MoPreX. En cambio, la estructura de tipo **A** se encuentra muy favorecida en el complejo con un ligando cloruro puente, ya que en este caso la ausencia de impedimentos estéricos permite un mayor acercamiento de los fragmentos metálicos, es decir, una mayor interacción intermetálica. No obstante, la elevada electronegatividad del cloruro también podría ser otro factor a tener en cuenta en la estabilización del isómero **A**, ya que recientemente se ha determinado que en los compuestos de tipo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_2]$ las distancias Mo–Mo son menores cuando los grupos X tienen átomos dadores más electronegativos. De hecho, esto resulta coherente con los resultados para el complejo con puente yoduro, en cuyo caso el isómero **A** es prácticamente de la misma energía que **B** (solo $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ más estable).

En el caso del complejo con un ligando SPh, el grupo Ph puede orientarse lejos del ligando PCy₂ en el isómero **A** (compuesto **37**) minimizando las repulsiones estéricas entre estos grupos. Como resultado de ello, la energía libre calculada en fase gas es similar a la del isómero **B**, siendo tan solo $4.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ superior, con una diferencia aún menor en disolución de tolueno ($0.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ más estable el isómero **B**). De ello se deduce que la isomerización del compuesto **37** en su isómero **B** podría ser un proceso termodinámicamente viable. Para lograr este objetivo, en primer lugar, se estudió la estabilidad térmica de esta especie calentándola a reflujo de tolueno, pero lo único que se observa es la descomposición progresiva de la misma. Sin embargo, si se irradia con luz visible-UV una disolución de este complejo en tolueno, tiene lugar su transformación parcial en el correspondiente isómero de tipo **B** $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SPh})(1\kappa\text{-CO})(2\kappa\text{-CO})_4]$ (**38**), aunque esta transformación no puede completarse, pues en estas condiciones solo se alcanzan mezclas con una proporción relativa **38/37** de 3:2 (a temperatura ambiente). Además, el compuesto **38** tampoco se ha podido aislar, debido a que es termodinámicamente inestable y, tanto a temperatura ambiente como durante las cromatografías a baja

temperatura (-30 °C), empleando distintos rellenos, se transforma de nuevo en el complejo **37**, que resulta ser el isómero termodinámicamente más estable de los dos. La isomerización del compuesto **38** al **37** se completa tras 1 hora a temperatura ambiente en tolueno, como se ha demostrado tras seguir esta transformación mediante espectroscopia RMN.

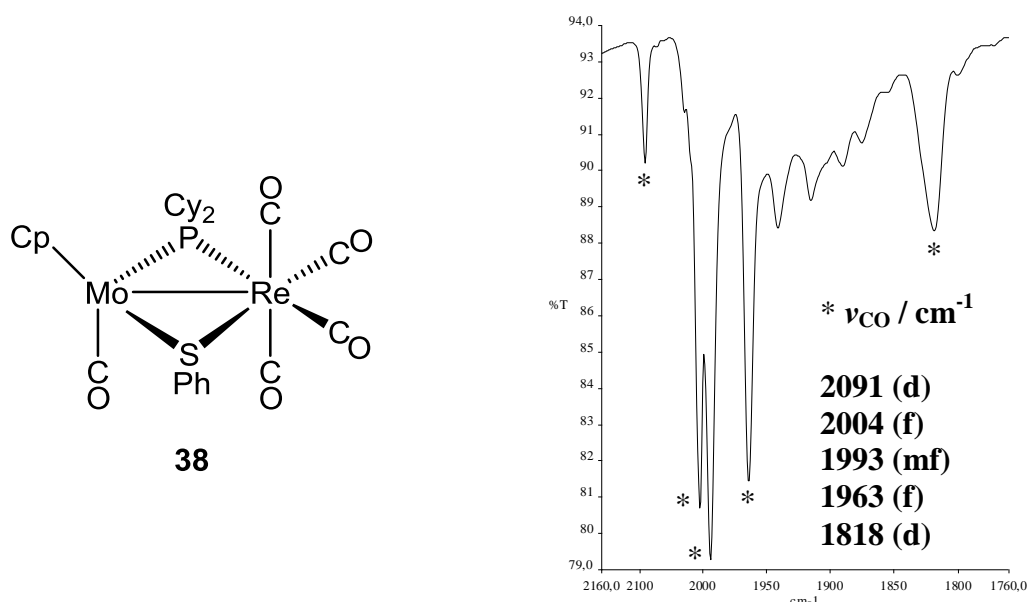


Figura 75. Espectro IR en hexano del compuesto **38** (*) (El resto de bandas del espectro pertenecen al isómero **37**)

Tabla 26. Frecuencias de tensión C–O (cm⁻¹) calculadas (DFT/B3LYP) y experimentales (en hexano) de los compuestos **37** y **38**, con las intensidades relativas indicadas entre paréntesis

37			38		
Calcd.	Exp.	Calcd./Exp.	Calcd.	Exp.	Calcd./Exp.
2098 (82)	2020 (mf)	1.039	2154 (35)	2091 (d)	1.030
2068 (57)	1990 (m)	1.039	2077 (76)	2004 (f)	1.036
2023 (100)	1934 (f)	1.046	2069 (100)	1993 (mf)	1.038
2010 (57)	1915 (f)	1.050	2045 (68)	1963 (f)	1.042
1995 (2)	1901 (m)	1.049	1918 (67)	1818 (d)	1.055

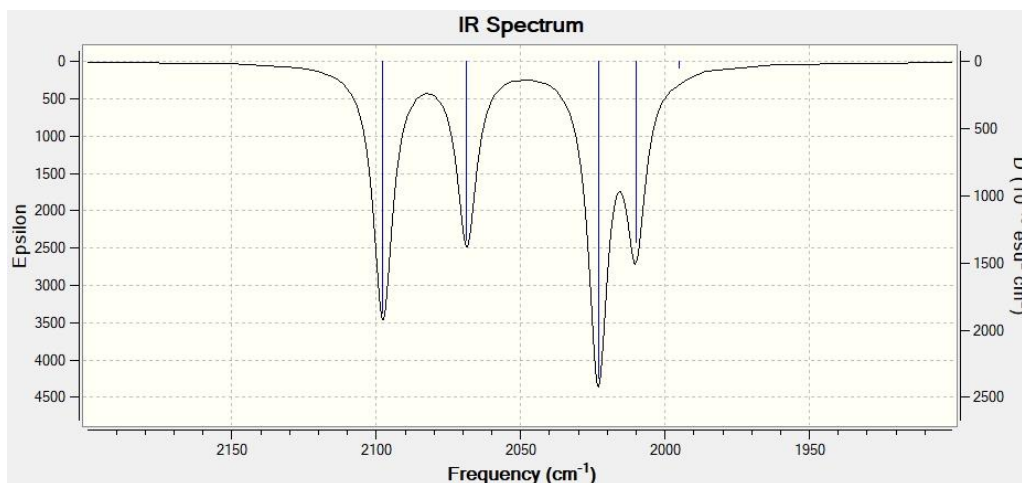


Figura 76. Espectro IR calculado (DFT/B3LYP) del isómero **A-SPh (37)**

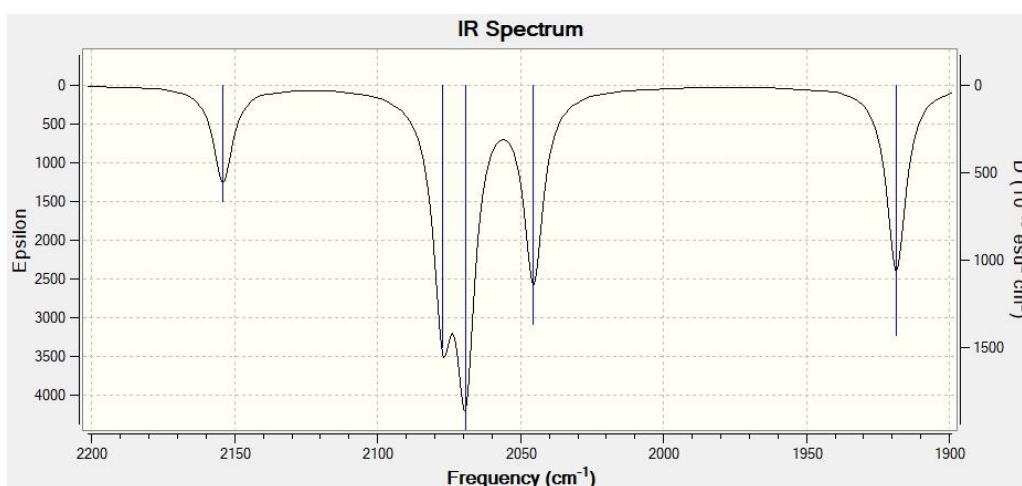


Figura 77. Espectro IR calculado (DFT/B3LYP) del isómero **B-SPh (38)**

Los datos espectroscópicos en disolución de las mezclas de los isómeros **37** y **38** han permitido extraer los datos correspondientes al compuesto **38**. El desplazamiento químico de ^{31}P del compuesto **38** (204.6 ppm) resulta muy superior al observado para su isómero **37**, lo que es otra prueba de la distinta geometría de estos isómeros. Por otra parte, dado que en hexano el compuesto **38** es más soluble que el **37**, el espectro IR de la mezcla en este disolvente permite obtener claramente las bandas de tensión C–O del compuesto **38**, como se puede observar en la Figura 75, las cuales están totalmente de acuerdo con las frecuencias e intensidades calculadas (DFT/B3LYP) para este compuesto (Figura 77 y Tabla 26). La banda que aparece a mayor frecuencia con una intensidad

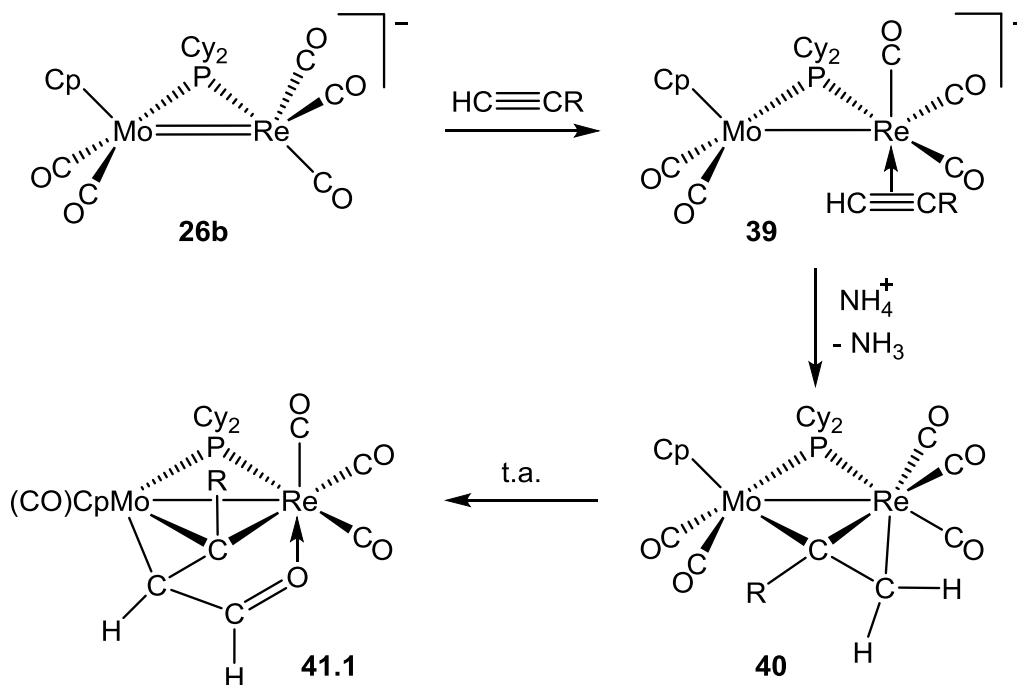
media (2091 cm^{-1}) es característica de un fragmento $\text{Re}(\text{CO})_4$ y corresponde a la tensión simétrica de los ligandos carbonilo, y la banda a frecuencia más baja (1818 cm^{-1}) se debe a la vibración del único carbonilo unido a molibdeno.

2.2.2.5.3. Reacciones con alquinos

El anión **26b** reacciona con exceso de (*p*-tolil)acetileno en THF para generar selectivamente el complejo aniónico $\text{Na}[\text{MoReCp}\{2\eta^2\text{-CHC}(p\text{-tol})\}(\mu\text{-PCy}_2)(1\kappa\text{-CO})_2(2\kappa\text{-CO})_3]$ (**39**), en el cual ha tenido lugar la coordinación η^2 de una molécula de alquino sobre el átomo de renio en posición *cis* respecto al grupo fósforo, como se puede observar en el Esquema 23. El anión **39** reacciona con un exceso de $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ en THF, formándose instantáneamente una disolución de color granate que contiene como producto mayoritario el derivado alquenilo $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}1\kappa:2\eta^2\text{-C}(p\text{-tol})\text{CH}_2\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5]$ (**40**), junto con pequeñas cantidades de la especie **Ib**.¹²³ El compuesto **40** podría formarse tras la protonación del carbono terminal del alquino, que es el más accesible, aunque tampoco se puede descartar la posibilidad de que la protonación ocurra en el enlace intermetálico, a lo que seguiría una inserción rápida del alquino en el enlace resultante Mo-H-Re , siendo este proceso muy común en las reacciones entre complejos con hidruro puente y alquinos, como ya se ha comentado anteriormente.^{32,33}

Desafortunadamente, el compuesto **40** resultó ser bastante inestable, por lo que no ha podido aislarse de las mezclas de reacción, y en disolución se transforma rápidamente para generar una mezcla de dos isómeros (*syn* y *anti*, en una proporción relativa 3:1) del complejo formilalquenilo $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}1\eta^2:2\kappa^2_{\text{C,O}}\text{-C}(p\text{-tol})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{H}\}(\mu\text{-PCy}_2)(1\kappa\text{-CO})(2\kappa\text{-CO})_3]$ (**41.1**), junto con una pequeña cantidad del compuesto **Ib**.¹²³ La formación de los isómeros de tipo **41.1** requiere el acoplamiento del alquenilo y de un carbonilo, junto con la transposición de un átomo de hidrógeno, de manera que el ligando resultante se une en modo $\sigma:\pi$ a través de la función alquenilo, mientras que se coordina al átomo de renio mediante el átomo de oxígeno del grupo formilo (Esquema 23 y

Tabla 27). Estos isómeros pueden separarse mediante técnicas cromatográficas, por lo que han podido ser caracterizadas en disolución, y también se ha determinado la estructura del isómero *anti*-**41.1** mediante difracción de rayos X.



Esquema 23. Derivados del anión **26b** con (*p*-tol)CCH (R = *p*-tol)

El anión **26b** también reacciona con $\text{HC}_2(\text{CO}_2\text{Me})$ a temperatura ambiente, aunque el correspondiente producto no ha sido identificado. Tras añadir un exceso de $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ a la disolución resultante, se obtiene una mezcla de dos compuestos que no han podido ser identificados, excepto por sus resonancias de ^{31}P RMN (δ_{p} : 223.4 y 217.3 ppm), debido a que se transforman rápidamente en el correspondiente complejo formilalquenilo $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}1\eta^2\text{:}2\kappa^2_{\text{C}_2\text{O}}\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHC}(\text{O})\text{H}\}(\mu\text{-PCy}_2)(1\kappa\text{-CO})(2\kappa\text{-CO})_3]$ (**41.2**), junto con cantidades apreciables del complejo **Ib**. Estos compuestos han podido ser separados mediante técnicas cromatográficas, por lo que el complejo **41.2** ha podido ser caracterizado, determinándose que presenta una estructura análoga a la del isómero *syn*-**41.1**.

También se ha estudiado la reacción del anión **26b** con $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$, pero aparentemente ésta no tiene lugar a temperatura ambiente, pues al añadir $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ sobre la disolución resultante se forma selectivamente el

aminocomplejo **27b**, resultado de la reacción de **26b** con el catión NH_4^+ , como ya se ha señalado.

Tabla 27. Datos IR (cm^{-1}) y RMN (ppm) más característicos de los compuestos **39** a **41**

Especie	ν_{CO}^a	δ_{P}^c	$\delta_{\text{H}} [J_{\text{HH}}/\text{Hz}]$ (J_{HP}/Hz) ^c	δ_{C}^c
39	1978 (f), 1903 (m), 1868 (mf), 1854 (h, m), 1809 (d) ^b	202.8 ^{d,e}	CH: 5.99 ^{d,e}	$\text{C}\equiv\text{CH}$: 126.0 $\text{C}\equiv\text{CH}$: 76.7 ^{d,e}
40	2003 (mf), 1933 (f), 1904 (h, f), 1894 (mf), 1875 (m, h) ^b	211.4 ^e	$\text{C}_{\beta}\text{H}_2$: 6.35, 3.16 ^e	C_{α} : 184.5 $\text{C}_{\beta}\text{H}_2$: 75.3 ^e
<i>syn</i> - 41.1	2020 (mf), 1952 (m), 1892 (f)	229.4	$\text{C}_{\gamma}(\text{O})\text{H}$: 9.22 C_{β}H : 4.97 [1]	$\text{C}_{\gamma}(\text{O})\text{H}$: 212.1 C_{α} : 175.5 C_{β}H : 57.0
<i>anti</i> - 41.1	2020 (mf), 1950 (f), 1890 (m)	245.4	$\text{C}_{\gamma}(\text{O})\text{H}$: 8.90 [2] C_{β}H : 4.19 [2]	$\text{C}_{\gamma}(\text{O})\text{H}$: 198.0 C_{α} : 146.1 C_{β}H : 56.1
41.2	2026 (mf), 1958 (m), 1910 (mf), 1677 (d)	244.1	$\text{C}_{\gamma}(\text{O})\text{H}$: 9.15 C_{β}H : 4.91 (5)	$\text{C}_{\gamma}(\text{O})\text{H}$: 213.6 C_{α} : 158.7 C_{β}H : 60.4

^a CH_2Cl_2 . ^b THF. ^c CD_2Cl_2 . ^d THF- d_8 . ^e 253 K.

2.2.2.5.3.1. Caracterización estructural del complejo aniónico **39**

Aunque, como se ha comentado, el complejo **39** no ha podido ser aislado debido a su inestabilidad, se ha podido caracterizar en disolución, lo que ha demostrado la presencia de un ligando alquino coordinado η^2 al renio en posición *cis* respecto al grupo fosforo. Cabe destacar que la geometría de este anión está de acuerdo con la orientación espacial del orbital LUMO en el anión de partida, a diferencia de lo que ocurre en el complejo aniónico **34** formado tras la reacción del anión **26b** con HPPH_2 , en el que el ligando fosfina se encuentra coordinado en posición *trans* respecto al ligando fosforo.

El espectro IR en THF del anión **39** muestra cinco bandas de tensión C–O a frecuencias comparables a las del anión **26b**. La fuerte intensidad de la banda más energética (1978 cm^{-1}) es indicativa de la presencia de un fragmento piramidal $\text{Re}(\text{CO})_3$ en este anión, al contrario del anión **34**, cuya banda más energética tiene una intensidad débil. Esto implica que la coordinación del ligando alquino ha tenido lugar en posición *cis* respecto al grupo PCy_2 y casi perpendicular al anillo central MoPre del anión, probablemente en una disposición *anti* respecto al Cp unido al Mo, para minimizar las repulsiones estéricas, como se puede observar en la Figura 78.

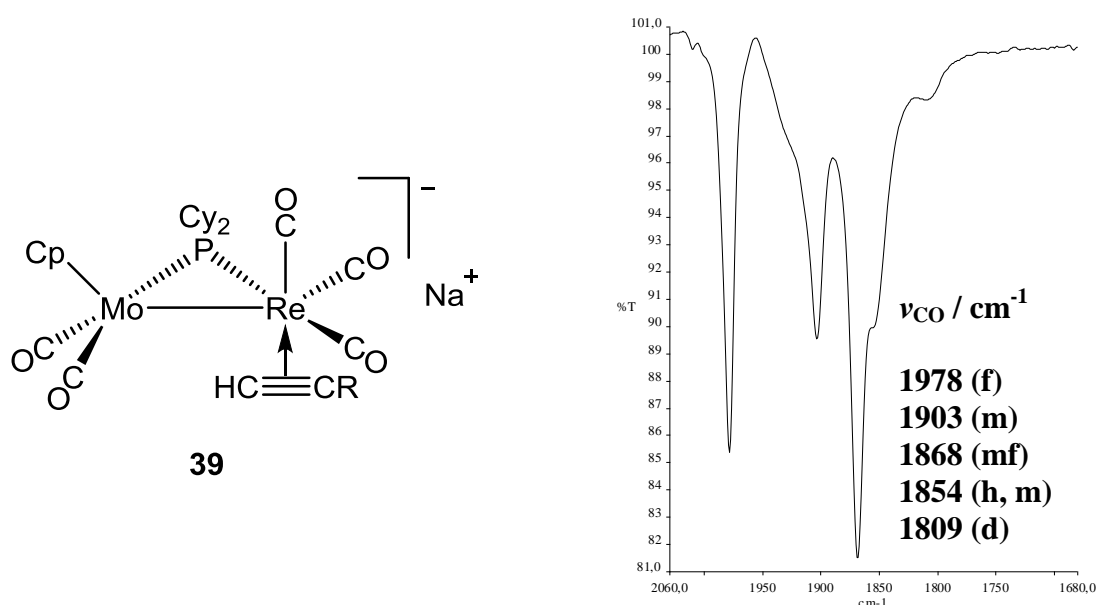


Figura 78. Estructura y espectro IR en THF del anión **39**

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **39** muestra una señal a 202.6 ppm, valor ligeramente superior al esperado para un compuesto aniónico de este tipo, como los compuestos isoelectrónicos **34** y $\text{Na}[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$, que muestran cada uno una señal alrededor de 162.0 ppm. No se ha encontrado ninguna explicación razonable para explicar este hecho experimental, que también se observa para los derivados **40** y de tipo **41** (Tabla 27).

La coordinación η^2 del alquino al renio se corrobora por la presencia de una señal en el espectro ^1H RMN a 5.99 ppm para el CH, y en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN con las dos señales de los carbonos coordinados, una a 126.0 ppm para el

carbono interno del alquino, y otra a 76.7 ppm para el carbono terminal (CH). Estos datos son comparables a los encontrados para complejos con ligandos terminales similares, como es el caso de los compuestos de renio $[\text{ReCp}^*(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HCCR})]$, en los que el hidrógeno del alquino genera resonancias alrededor de 5 ppm y los carbonos del alquino presentan desplazamientos alrededor de 90 (CR) y 70 ppm (CH), respectivamente.¹²⁷ Aunque el desplazamiento del carbono interno en el compuesto **39** es un poco superior a lo esperado, esto podría estar relacionado con la proximidad espacial de los otros ligandos de la molécula; de hecho, los espectros ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN a baja temperatura ponen de manifiesto la rotación lenta del anillo *p*-tolilo en la escala de tiempo de RMN, lo que es indicativo de una severa congestión estérica en el anión **39**.

2.2.2.5.3.2. Caracterización estructural del compuesto **40**

Los datos espectroscópicos del complejo **40** indican que presenta un ligando alqueno α -sustituido unido en modo σ al átomo de molibdeno y π al de renio. En el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN aparece una señal a 211.4 ppm consistente con la presencia de un enlace sencillo metal-metal, pero superior al valor esperado, como sucede en el anión **39**. Por otra parte, el espectro ^1H RMN del compuesto **40** ha permitido determinar que se trata del alqueno α -sustituido al observarse dos señales (6.35 y 3.16 ppm) sin acoplamiento medible entre ellas, lo que es característico de hidrógenos unidos al mismo carbono, como se ha observado en el complejo *trans*-**19**. Además, este ligando muestra en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN señales características a 184.5 ppm (C_α) y 75.3 ppm (C_β), valores también similares a los encontrados para complejos con este tipo de coordinación.^{32,33}

El espectro IR de **40** presenta cinco bandas en la zona de tensión C–O a frecuencias más altas que el anión precursor **39**, como era de esperar. La alta intensidad de la banda a frecuencia más alta es característica de un fragmento

¹²⁷ (a) Casey, C.P.; Selmeczy, A.D.; Nash, J.R.; Yi, C.S.; Powell, D.R.; Hayashi, R.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6698. (b) Casey, C.P.; Ha, Y.; Powell, D.R. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 185.

piramidal $\text{Re}(\text{CO})_3$, igual que se ha observado para otros complejos descritos a lo largo de este capítulo, como el complejo tiolato **37**. En cambio, al comparar los patrones de los espectros IR de los compuestos **37** y **40**, se observa que tienen dos diferencias significativas: 1) la separación entre las dos bandas más energéticas, que es de solo 32 cm^{-1} en el complejo **37** y de 70 cm^{-1} en **40**, y 2) la intensidad de la banda de menor frecuencia, que es media en **37** y muy fuerte en **40**. Todo esto indica que la conformación relativa entre los fragmentos $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ y $\text{Re}(\text{CO})_3$ podría ser diferente para cada una de estas especies.

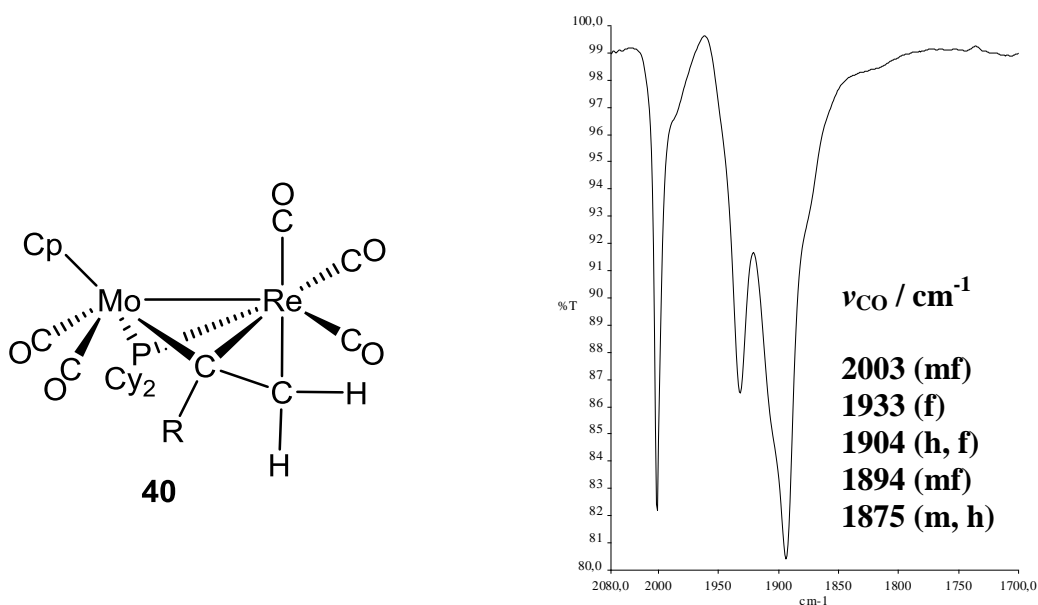


Figura 79. Estructura propuesta y espectro IR en THF del compuesto **40**

Para tener más información acerca de las diferencias estructurales de los compuestos **37** y **40**, se ha llevado a cabo un estudio DFT de algunos isómeros de **40** con distintas conformaciones. Como era de esperar, las conformaciones derivadas de la estructura de **37**, tras sustituir el grupo tiolato por un ligando alquénilo (estructuras **B** y **C** en la Tabla 28) no son las más estables. De hecho, la conformación más estable se consigue mediante una rotación de 180° del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ alrededor del enlace intermetálico (estructura **A** en la Tabla 28), de manera que los fragmentos $\text{Mo}(\text{CO})_2$ y $\text{Re}(\text{CO})_3$ quedarían en una especie de conformación *anti*, lo que justificaría los diferentes patrones observados en los espectros IR de los compuestos **37** y **40**. En cierta manera, la

estructura del compuesto **40** sería similar a la del aminocomplejo **27b**, si se reemplaza el hidruro puente por el carbono del alqueno y el ligando NH_3 por el grupo CH_2 ; de hecho las bandas de tensión C–O de ambos compuestos son bastante similares entre sí.

Tabla 28. Estructuras y energías libres relativas calculadas (DFT/B3LYP) de diversos isómeros del compuesto **40**. Los grupos ciclohexilo y arilo (excepto sus átomos C^1) y la mayoría de los átomos de H han sido omitidos

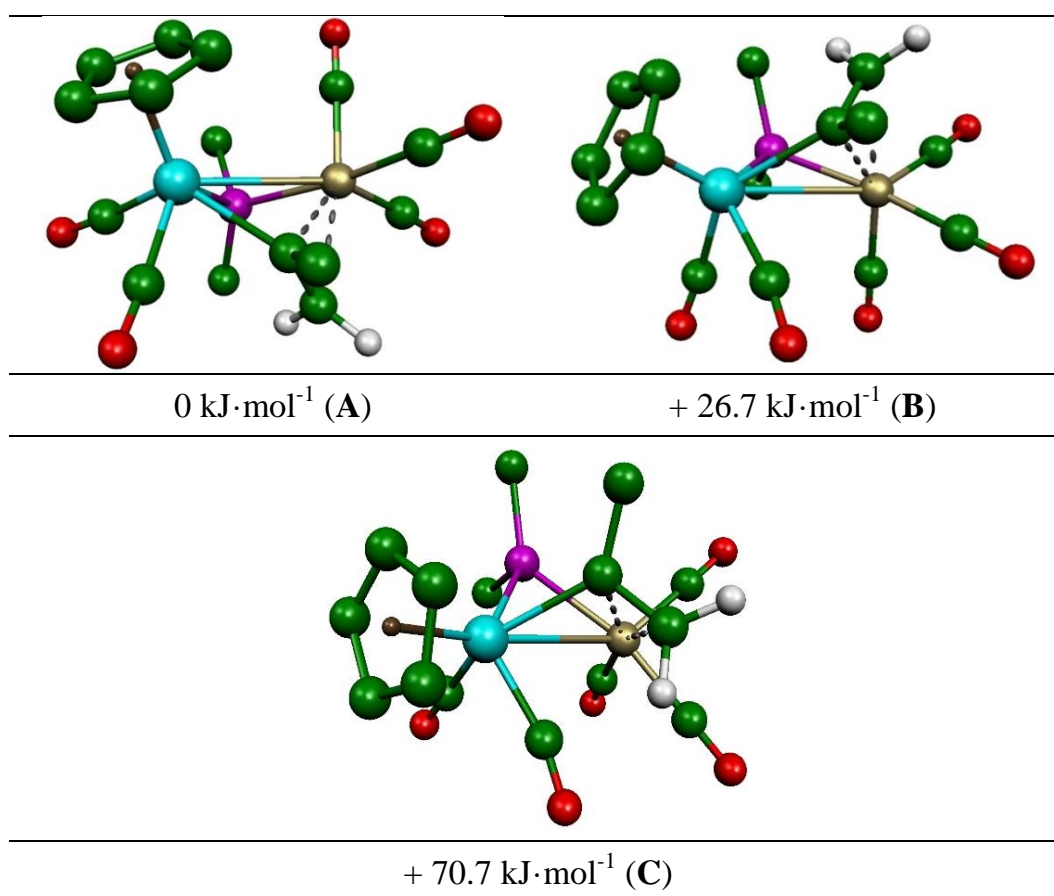


Tabla 29. Frecuencias e intensidades relativas de las vibraciones de tensión C–O calculadas (DFT/B3LYP) para distintos isómeros del compuesto **40**

Isómero	$\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$
A	2086 (62), 2037 (100), 2021 (71), 2000 (75), 1985 (44)
B	2090 (81), 2051 (94), 2019 (100), 2010 (31), 2005 (1)
C	2098 (100), 2049 (72), 2031 (66), 2010 (50), 1959 (28)

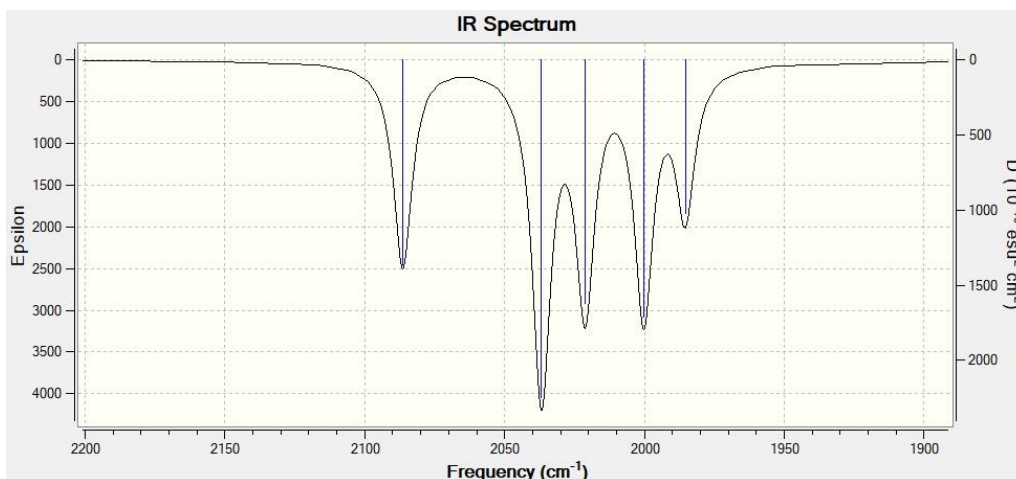


Figura 80. Espectro IR calculado (DFT/B3LYP) del isómero **A** del compuesto **40**

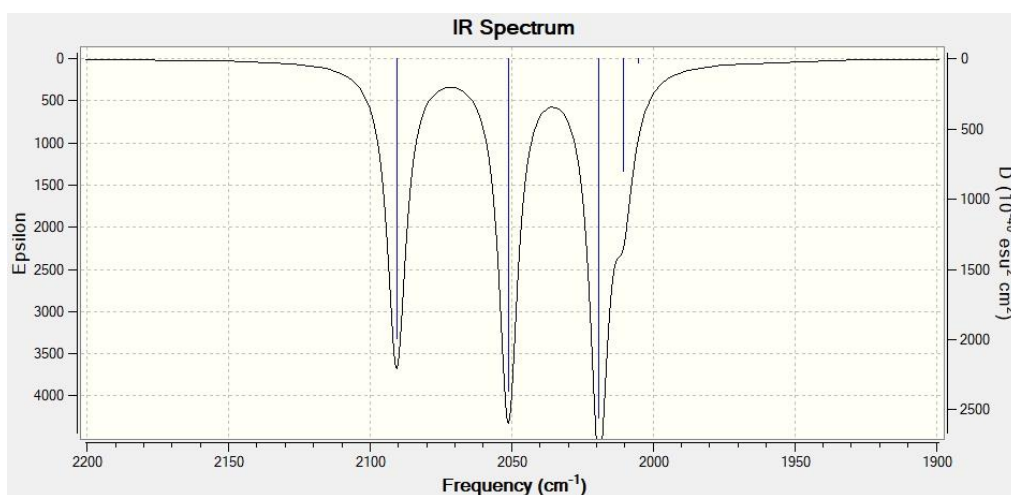


Figura 81. Espectro IR calculado (DFT/B3LYP) del isómero **B** del compuesto **40**

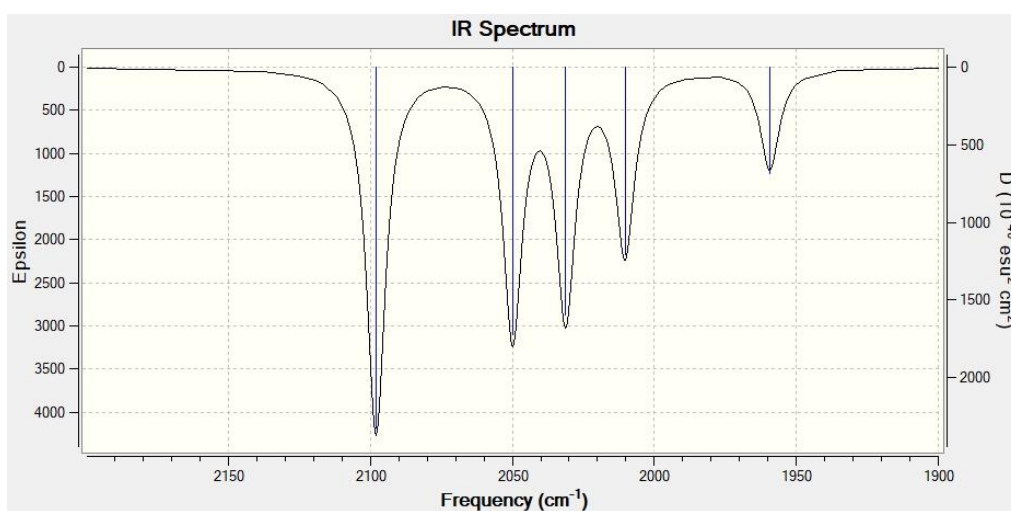


Figura 82. Espectro IR calculado (DFT/B3LYP) del isómero **C** del compuesto **40**

2.2.2.5.3.3. Caracterización estructural de los compuestos de tipo **41**

La estructura del isómero minoritario *anti*-**41.1** se ha determinado mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 30 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos, y el diagrama ORTEP de la molécula se muestra en la Figura 83.

Tabla 30. Selección de distancias y ángulos de enlace para el complejo *anti*-**41.1**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	2.970(1)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	75.74(6)
Mo(1)–P(1)	2.365(2)	Mo(1)–C(7)–Re(1)	84.6(3)
Re(1)–P(1)	2.470(2)	P(1)–Mo(1)–C(6)	108.0(2)
Mo(1)–C(6)	2.25(1)	P(1)–Mo(1)–C(7)	102.4(3)
Mo(1)–C(7)	2.17(1)	P(1)–Re(1)–C(7)	97.0(3)
Re(1)–C(7)	2.24(1)	P(1)–Re(1)–O(5)	81.7(2)
Re(1)–O(5)	2.160(6)	C(5)–O(5)–Re(1)	110.3(6)
C(5)–O(5)	1.30(1)	O(5)–C(5)–C(6)	123.1(8)
C(5)–C(6)	1.40(1)	C(5)–C(6)–C(7)	119.4(8)
C(6)–C(7)	1.45(1)	C(6)–C(7)–C(8)	121.7(8)
C(7)–C(8)	1.47(1)	P(1)–Mo(1)–C(1)	96.6(3)
Mo(1)–C(1)	1.98(1)	P(1)–Re(1)–C(2)	89.3(3)
Re(1)–C(2)	1.93(1)	P(1)–Re(1)–C(3)	97.3(3)
Re(1)–C(3)	1.91(1)	P(1)–Re(1)–C(4)	170.6(3)
Re(1)–C(4)	1.96(1)		

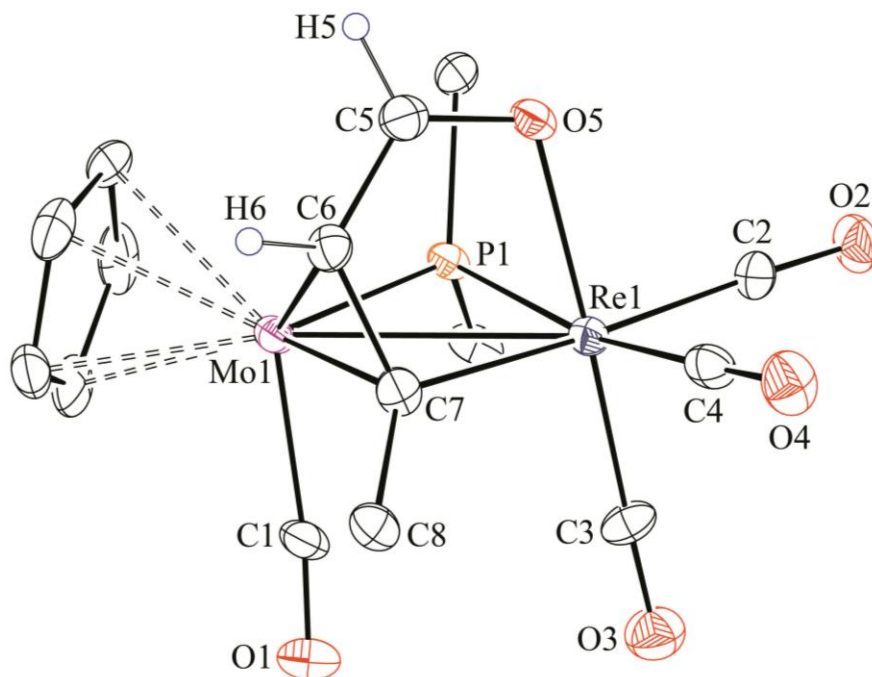


Figura 83. Diagrama ORTEP del compuesto *anti*-**41.1**. Los grupos ciclohexilo y arilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H (excepto H5 y H6) han sido omitidos

La estructura de *anti*-**41.1** está formada por un fragmento MoCp(CO) y otro fragmento piramidal Re(CO)₃ unidos a través de dos ligandos puente, dicitclohexilfosfuro y formilalquenilo. En este caso, el ligando alquenilo actúa como dador de 5 electrones, coordinándose en modo σ a través del C _{α} al átomo de renio [Re(1)–C(7) = 2.24(1) Å] y en modo π a través del doble enlace C _{α} =C _{β} al átomo de molibdeno [Mo(1)–C(6) = 2.25(1) Å; Mo(1)–C(7) = 2.17(1) Å]. Por último, el grupo formilo de este ligando se encuentra unido a través del átomo de oxígeno al renio [Re(1)–O(5) = 2.160(6) Å], lo que completa el entorno octaédrico alrededor de este átomo, formando así un anillo oxametalaciclo de cinco miembros ReC₃O, con una geometría y distancias similares a las encontradas en los compuestos *cis* y *trans*-[Mo₂Cp₂{ μ - κ^2 C₃O: η^2 C₃C–CHC(^tBu)C(O)H}{ μ -P(CH₂CMe₂)C₆H₂^tBu₂}(CO)₂}, los cuales se obtienen en la reacción del complejo fosfinideno [Mo₂Cp₂(μ -PR)(CO)₄] (R = 2,4,6-C₆H₂^tBu₃)

con $\text{HC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ en condiciones fotoquímicas.¹²⁸ Por otra parte, cabe destacar que la distancia $\text{Mo}-\text{C}_\beta$ es más corta que la medida para el clúster $[\text{ReW}_2\text{Cp}^*(\mu-\kappa:\eta^2\text{-CHCHPh})(\text{O})(\text{CO})_8]$, con el ligando alquenilo puente a un enlace $\text{Re}-\text{W}$ ($\text{Re}-\text{C}_\beta = 2.393 \text{ \AA}$).¹²⁹ Este sugiere una fuerte interacción π con el metal para el ligando formilalquenilo en el complejo **anti-41.1**.

La distancia intermetálica de $2.970(1) \text{ \AA}$ indica la presencia de un enlace sencillo, y es similar a la medida para el complejo tiolato **37**. Sin embargo, la estructura de **anti-41.1** en su conjunto puede asimilarse a una estructura tipo **B** (isómero **38**) con el ligando alquenilo en la posición puente y el grupo formilo ocupando la posición axial de un carbonilo del fragmento $\text{Re}(\text{CO})_4$. Por otro lado, la coordinación del ligando fósforo es bastante asimétrica, siendo unos 0.11 \AA más corta la distancia al Mo, para compensar el distinto balance electrónico de ambos centros metálicos. El carbonilo unido al molibdeno y el oxígeno unido al renio se encuentran en lados opuestos del plano definido por el anillo central MoPReC7 de la molécula, el cual es prácticamente plano ($\theta_{\text{PMoReC7}} = 175.7^\circ$). Además, cabe destacar que la disposición relativa del fósforo y de dicho oxígeno coordinado al Re es *cis* [$\text{P}(1)-\text{Re}(1)-\text{O}(5) = 81.7(2) \text{ \AA}$].

Los datos espectroscópicos en disolución del isómero **anti-41.1** son completamente coherentes con la estructura encontrada en estado sólido, siendo similares a los datos de los compuestos **syn-41.1** y **41.2**, aunque con algunas diferencias, las cuales se deben a que presentan una distinta disposición relativa del carbonilo unido a Mo y el oxígeno unido a Re respecto al plano MoPReC_α : *syn* en los compuestos **syn-41.1** y **41.2** o *anti* en el compuesto **anti-41.1**.

Los espectros IR en disolución de los compuestos **41.1** muestran tres bandas en la zona de tensión C–O, de las cuales la banda intensa que aparece a mayor frecuencia (2020 cm^{-1}) es la correspondiente a la tensión simétrica del fragmento $\text{Re}(\text{CO})_3$; en cambio, la banda a frecuencias más bajas, probablemente con una

¹²⁸ García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Sáez, D. *Organometallics* **2017**, *36*, 1756.

¹²⁹ Chi, Y.; Wu, H.-L.; Chen, C.-C.; Su, C.-J.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *Organometallics* **1997**, *16*, 2434.

mayor contribución del fragmento de Mo, tiene diferente intensidad relativa para cada isómero, siendo muy fuerte en el isómero *syn* y mucho más débil en el *anti*, como se puede comparar en la Figura 84. Esta observación está de acuerdo con la distinta orientación espacial de los ligandos de los fragmentos metálicos en los dos isómeros.⁸⁰ Por otra parte, el espectro IR de la especie **41.2** muestra el mismo patrón que el observado para el complejo *syn*-**41.1**, lo que indica que debe presentar igualmente una conformación de tipo *syn*, junto con una banda débil a 1677 cm^{-1} correspondiente al grupo carboxilato del alqueno.

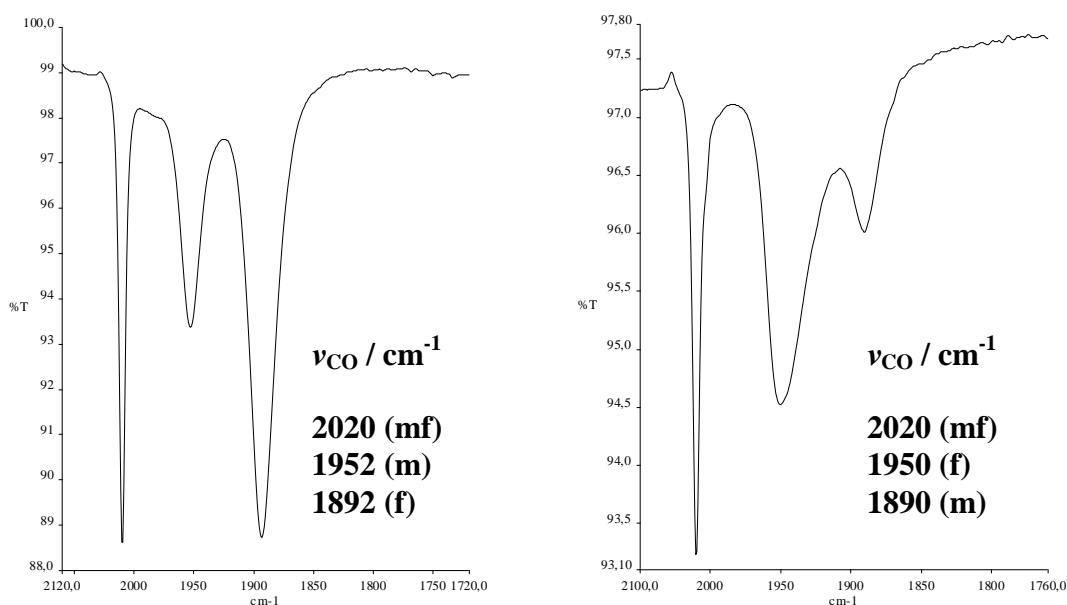


Figura 84. Espectros IR en CH_2Cl_2 de los complejos *syn*-**41.1** (izquierda) y *anti*-**41.1** (derecha)

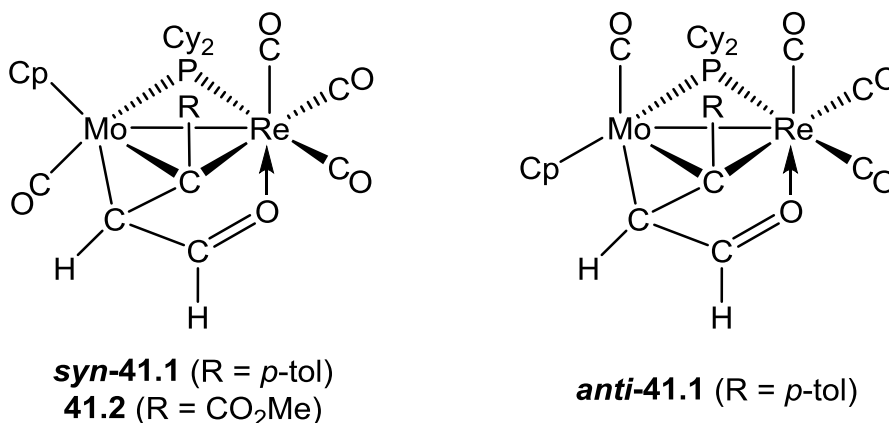


Figura 85. Estructuras de los compuestos de tipo **41**

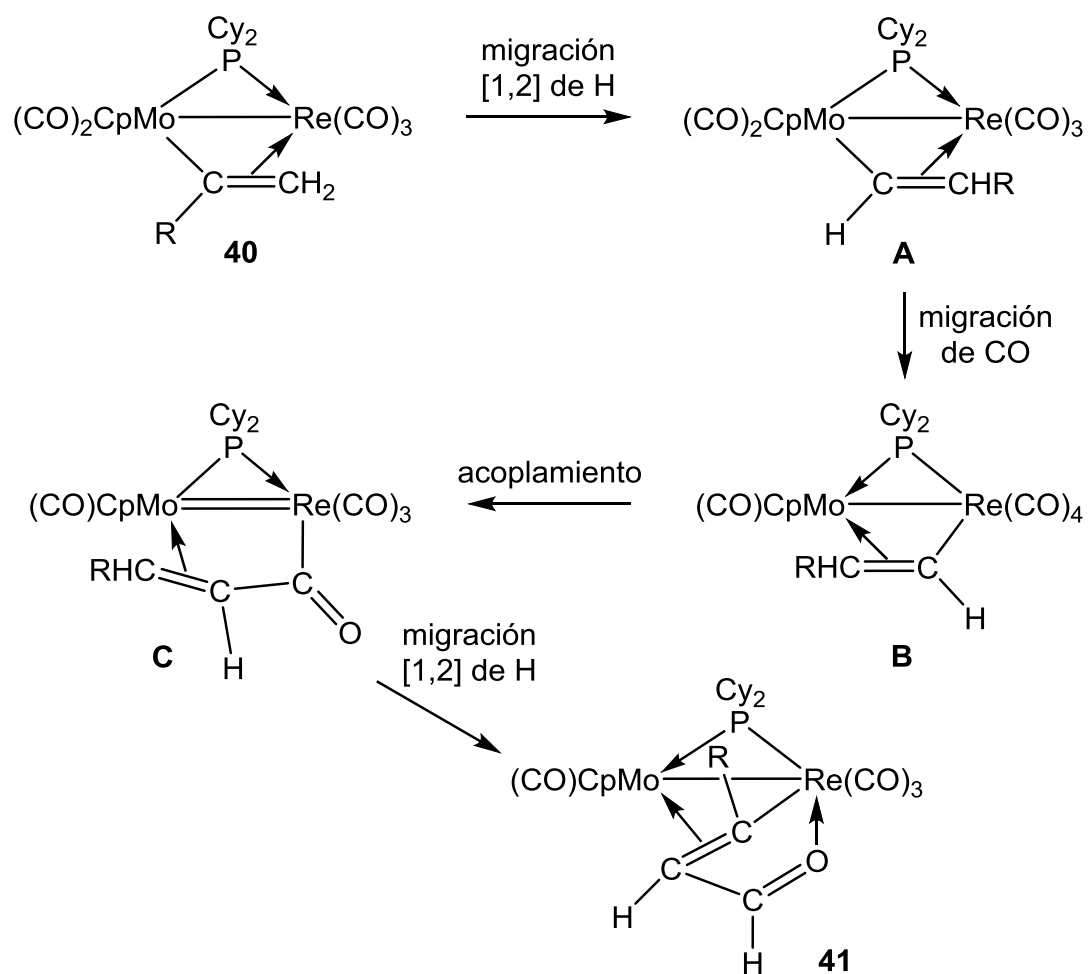
Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de los compuestos de tipo **41** muestran en cada caso una señal fuertemente desapantallada, lo que resulta coherente con la propuesta de un enlace intermetálico sencillo, aunque una vez más se trata de un valor superior al esperado. En sus espectros $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN se muestran las señales correspondientes al ligando formilalquenilo, siendo análogas a las observadas en el complejo de Mo anteriormente mencionado.¹²⁸ También en los espectros ^1H RMN de los compuestos **41** se corrobora la presencia del grupo formilo con una señal a campos muy bajos (*ca.* 9 ppm), que se asigna al átomo de hidrógeno de este grupo.

2.2.2.5.3.4. Mecanismo propuesto para la formación de los compuestos de tipo **41**

La formación de los complejos formilalquenilo de tipo **41** implica necesariamente un proceso de varias etapas, que incluyan un acoplamiento entre el ligando alquenilo y un carbonilo, además de varias migraciones de H, aunque la secuencia de estos pasos es difícil de determinar con exactitud. Previamente, se ha determinado que los complejos formilalquenilo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{C,O}}:\eta^2_{\text{C,C}}\text{-CRCRC(O)H}\}(\text{CO})_2]$ se pueden preparar mediante la reorganización térmica de los correspondientes complejos alquino $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-C}_2\text{R}_2)(\text{PPh}_2\text{H})(\text{CO})_3]$ (R = H, CO₂Me),¹³⁰ y también podría ocurrir un reordenamiento similar en la formación de los derivados del complejo fosfinideno de molibdeno mencionados anteriormente.¹²⁸ En estos casos, un ligando alquenilo podría estar implicado en una etapa intermedia, ya que podría formarse fácilmente tras la escisión del enlace P–H en el ligando PHR₂ para formar el ligando fosfuro, seguido del acoplamiento del ligando hidruro resultante con el alquino puente. Esto daría lugar a intermedios con ligandos puente fosfuro y alquenilo similares al compuesto **40**, previos a la etapa de acoplamiento alquenilo/carbonilo.

¹³⁰ (a) Adams, H.; Biebricher, A.; Gay, S.R.; Hamilton, T.; McHugh, P.E.; Morris, M.J.; Mays, M.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2983. (b) Doel, G.R.; Feasey, N.D.; Knox, S.A.R.; Orpen, A.G.; Webster, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 542.

En el caso de la especie **40** es poco probable que tal acoplamiento ocurra directamente en esta molécula, puesto que esto daría lugar a que el ligando CO se uniera al átomo de carbono del CR, mientras que los compuestos **41** muestran una estructura con una cadena CR–CH–C(O)H. Por tanto, se propone que el compuesto **40** experimentaría en primer lugar, una migración [1,2] de hidrógeno para generar un intermedio alqueno β -sustituido (**A** en Esquema 24). Debe notarse que esta reorganización tiene lugar de manera espontánea en los complejos homonucleares $[M_2Cp_2\{\mu-\kappa^1:\eta^2-C(p\text{-tol})CH_2\}(\mu\text{-PCy}_2)(CO)_2]$ (M = Mo,³³ W).³¹ A continuación, el intermedio **A** podría experimentar una reordenación de un carbonilo similar a la isomerización de los complejos tiolato **37** y **38**, para formar un intermedio **B** que tendría coordinado el ligando alqueno ahora en modo σ al fragmento $Re(CO)_4$; ello permitiría el acoplamiento entre el alqueno y un carbonilo mediante una inserción migratoria convencional. Tal proceso produciría un nuevo intermedio **C** electrónicamente insaturado, ya que el ligando acilo-alqueno generado solo proporciona al centro metálico tres electrones. El ligando formilalqueno dador de cinco electrones presente en los complejos de tipo **41** podría formarse finalmente tras una migración [1,2] de los dos átomos de H en el ligando hidrocarbonado de este intermedio.



Esquema 24. Mecanismo propuesto para la formación de los compuestos **41**

2.2.3. REACTIVIDAD DE LOS AMINOCOMPLEJOS [MMoCp(μ -H)(μ -PR₂)(CO)₅(NH₃)]

En los estudios iniciales de la reactividad de los compuestos **27a,b** y **25** se observó que en condiciones suaves estos complejos son capaces de reaccionar rápidamente con diferentes moléculas dadoras, lo que supone el desplazamiento de los ligandos amoniaco y acetonitrilo, respectivamente. Ello supone que dichos complejos podrían ser sustitutos adecuados de los hidruros insaturados de tipo **H** [MMoCp(μ -H)(μ -PR₂)(CO)₅] (M = Mn, Re), especies que no han podido ser aisladas ni identificadas, como se ha señalado en la sección 2.2.2.2.; por ello se decidió ampliar el estudio de la reactividad de estos compuestos. Los aminocomplejos **27** resultaron bastante inestables, siendo necesario generarlos *in situ*, por lo que no se ha realizado un estudio muy amplio de su comportamiento, que se ha limitado a los procesos de adición de moléculas dadoras sencillas (CO, isocianuros y fosfito), las cuales se comentarán a continuación. En cambio, se ha podido realizar un estudio más amplio de la química del complejo **25**, ya que su preparación es relativamente sencilla y permanece estable durante largos períodos de tiempo, pudiendo ser almacenado de forma convencional.

2.2.3.1. Reacciones de carbonilación

Tal como se ha acaba de comentar, en los compuestos de tipo **27** el ligando NH₃ se puede reemplazar fácilmente por moléculas dadores. En concreto, en la reacción con monóxido de carbono, se intercambia rápidamente este ligando por un carbonilo, lo que da lugar selectivamente a los correspondientes complejos hexacarbonílicos **I**.

2.2.3.2. Reacción del compuesto **27a** con isocianuros

Los isocianuros son moléculas más dadoras que el CO y de mayor volumen, por lo que era de esperar que reaccionaran con el compuesto **27a** de modo análogo al monóxido de carbono. En efecto, este complejo reacciona con CNXyl a baja temperatura (0 °C) y con CN(*p*-C₆H₄OMe) a temperatura ambiente, para

dar los correspondientes productos de sustitución isocianuro/amoniaco sobre el átomo de Mn, $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(2\kappa\text{-CNR})(\text{CO})_5]$ [R = Xyl (**42.4a**), *p*-C₆H₄OMe (**42.5**)], proceso que ocurre con retención de la estereoquímica, como atestigua la estructura en estado sólido del compuesto **42.4a**, determinada mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura y Tabla 31).

La estructura del complejo **42.4a** está formada por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro Mn(CO)₃ unidos mediante dos ligandos puente, un hidruro y un fosforo con coordinación simétrica ($\Delta d = 0.159 \text{ \AA}$), si se tiene en cuenta la diferencia de radios covalentes entre Mo y Mn (0.15 \AA).¹¹⁶ La distancia intermetálica es de 3.0770(4) \AA , similar a la observada en el complejo análogo hexacarbonílico **1a** [3.088(1) \AA], consistente con la formulación de un enlace sencillo Mo–Mn.^{106b} La molécula de isocianuro se coordina al átomo de manganeso en posición perpendicular al plano MoMnP, con una distancia Mn–C de 1.919(3) \AA , que es comparable a las determinadas en otros complejos isocianuro de manganeso (*cf.* 1.91 \AA en el compuesto *trans*-[Mn(CN^tBu)₄(CN)(CO)]).¹³⁰

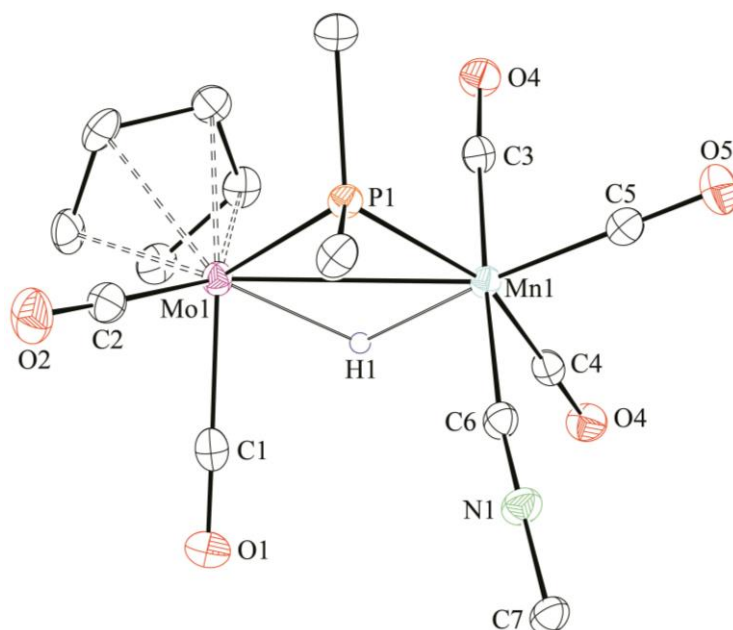


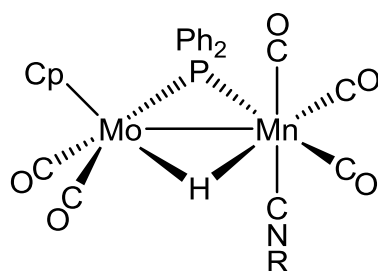
Figura 86. Diagrama ORTEP del compuesto **42.4a**. Los grupos fenilo y arilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H (excepto el ligando hidruro) han sido omitidos

¹³⁰ Halbauer, K.; Görls, H.; Fidler, T.; Imhof, W. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1898.

Tabla 31. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **42.4a**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Mn(1)	3.0770(4)	Mn(1)–P(1)–Mo(1)	81.25(2)
Mo(1)–P(1)	2.441(1)	P(1)–Mo(1)–H(1)	75(1)
Mn(1)–P(1)	2.282(1)	P(1)–Mn(1)–C(6)	88.0(1)
Mn(1)–C(6)	1.919(3)	N(1)–C(6)–Mn(1)	173.6(2)
C(6)–N(1)	1.158(3)	C(6)–N(1)–C(7)	179.6(3)
N(1)–C(7)	1.389(3)	P(1)–Mo(1)–C(1)	111.1(1)
Mo(1)–H(1)	1.83(3)	P(1)–Mo(1)–C(2)	78.7(1)
Mn(1)–H(1)	1.74(3)	C(1)–Mo(1)–C(2)	81.1(1)
Mo(1)–C(1)	1.962(3)	P(1)–Mn(1)–C(3)	91.7(1)
Mo(1)–C(2)	1.973(3)	P(1)–Mn(1)–C(4)	161.5(1)
Mn(1)–C(3)	1.827(3)	P(1)–Mn(1)–C(5)	101.1(1)
Mn(1)–C(4)	1.819(3)		
Mn(1)–C(5)	1.793(3)		

Los datos espectroscópicos del compuesto **42.4a** en disolución son consistentes con la estructura en estado sólido y también son similares a los datos del complejo **42.5**, de lo que se deduce que ambos presentan una estructura análoga (Figura 87). Los espectros IR muestran en ambos casos cinco bandas, de las cuales la más energética es una banda de tensión C–N típica de un ligando isocianuro terminal en disposición lineal, como se ha visto para el compuesto **13**. El resto de bandas se corresponden con la tensión C–O de los ligandos carbonilo, y muestran un patrón indicativo de la presencia de fragmentos $M(CO)_3$ piramidales, lo que dejaría el ligando isocianuro en disposición *cis* respecto al ligando fosfuro, como ocurre en los precursores **27**.



R = Xyl (**42.4a**), *p*-C₆H₄OMe (**42.5**)

Figura 87. Estructura de los compuestos **42.4a** y **42.5**

2.2.3.3. Reacción del compuesto **27a** con P(OMe)₃

El trimetilfosfito reacciona rápidamente con el complejo **27a** formando selectivamente el compuesto [MnMoCp(μ-H)(μ-PPh₂)(CO)₅{2κ-P(OMe)₃}] (**43**), una especie que ya había sido preparada anteriormente por el grupo del Prof. Mays tras irradiar con luz visible-UV una mezcla del complejo hexacarbonílico **Ia** con P(OMe)₃.^{106a} En este estudio se proponía una estructura para el compuesto **43** en la que el ligando P(OMe)₃ se encontraba en posición *cis* respecto al grupo fosfuro; sin embargo, el espectro IR en disolución de esta especie no está de acuerdo con esta estructura, sino que indica con claridad que dicho ligando se encuentra en *trans* respecto al fosfuro. Esto debe ser necesariamente así toda vez que, como se puede observar en la Figura 88, la intensidad débil de la banda de tensión C–O simétrica del fragmento Mn(CO)₃ revela sin lugar a dudas una disposición meridional de los carbonilos, con un patrón similar al observado para el compuesto *mer-35*.

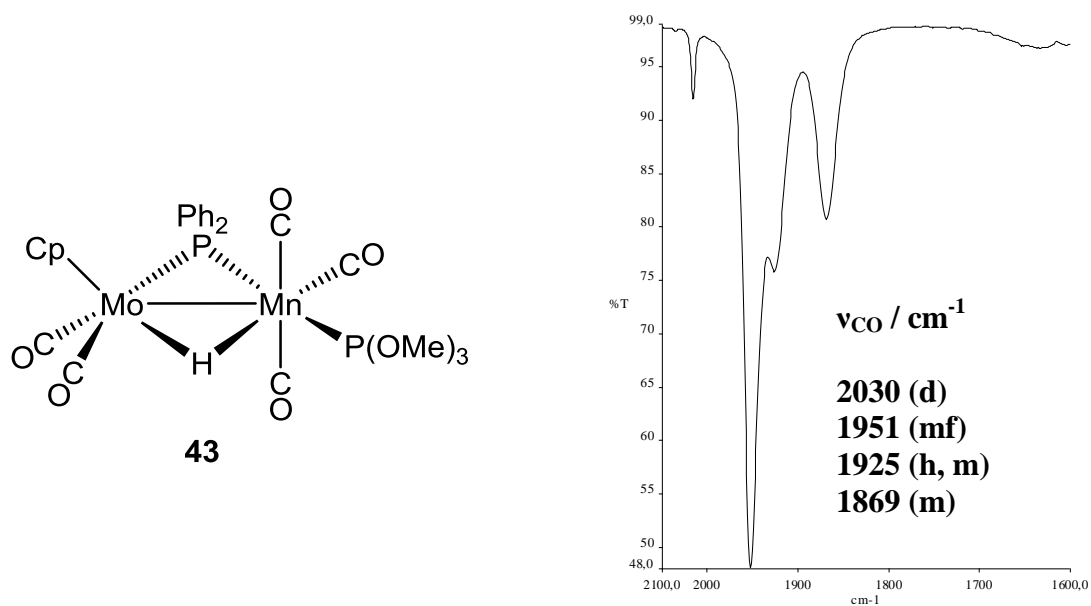


Figura 88. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **43**

La estereoquímica del producto de la reacción del compuesto **27a** con P(OMe)₃ no es la esperada, por lo que se propone un proceso análogo al que ocurre en la formación del anión **34** que se forma en la reacción del anión **26b** con HPPPh₂. En primer lugar tendría lugar la sustitución del ligando NH₃ por una molécula de P(OMe)₃ en la posición *cis* respecto al fósforo, lo que iría seguido de una rápida isomerización que sitúa al ligando en la posición *trans* respecto a este voluminoso grupo, lo cual está más favorecida desde el punto de vista estérico.

2.2.4. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO [MoReCp(μ -H)(μ -PCy₂)(CO)₅(2 κ -NCMe)]

2.2.4.1. Estabilidad térmica y fotoquímica del compuesto **25**

Para comenzar con el estudio del comportamiento químico del complejo **25**, se llevó a cabo un análisis de su estabilidad térmica y fotoquímica en disolución, con el fin de establecer los límites experimentales para las posteriores reacciones a estudiar de esta especie. Al calentar a reflujo de tolueno el compuesto **25** durante 15 minutos se obtienen como únicos productos de reacción el complejo **Ib** y el clúster tetranuclear [Mo₂Re₂Cp₂(μ -PCy₂)₂(CO)₈] (**44**), en una proporción relativa de 2:1.¹¹⁵ También al irradiar con luz visible-UV disoluciones del complejo **25** se forma una mezcla similar de los compuestos **Ib** y **44**, aunque en la reacción térmica se obtiene el complejo **44** con un mayor rendimiento. Las reacciones fotoquímicas se llevaron a cabo en un matraz de cuarzo empleando distintas condiciones y disolventes (THF y tolueno), y en todos los casos se obtuvo el mismo resultado.

La especie **44** se genera formalmente mediante la dimerización del fragmento radicalario [MoReCp(μ -PCy₂)(CO)₄], el cual se podría formar en un proceso de varias etapas de reacción que supondría la pérdida de NCMe, CO y deshidrogenación del compuesto de partida **25**. Cabe destacar que no ha sido posible preparar el compuesto **44** directamente a partir del compuesto hexacarbonílico **Ib**, ni siquiera empleando unas condiciones de reacción similares, y tampoco se han observado este tipo de productos en el tratamiento térmico o fotoquímico de los hidruros homonucleares de molibdeno y wolframio [M₂Cp₂(μ -H)(μ -PCy₂)(CO)₂].¹

La estructura del complejo **44** ha sido determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 89 se muestra el diagrama ORTEP de la molécula y en la Tabla 32 se recoge una selección de las principales distancias y ángulos de enlace.

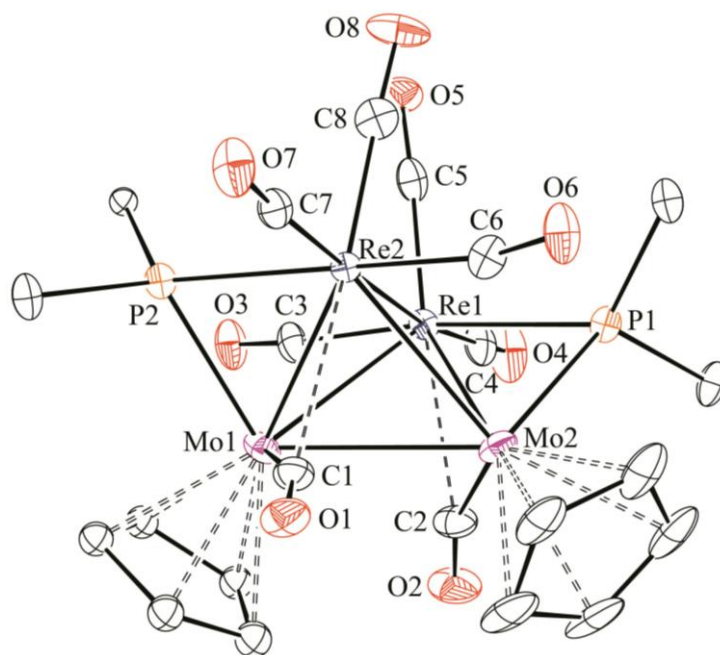


Figura 89. Diagrama ORTEP del compuesto **44**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H han sido omitidos

Tabla 32. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **44**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	2.8977(5)	Mo(1)–P(2)–Re(2)	71.65(4)
Mo(1)–Re(2)	2.8375(5)	Mo(2)–P(1)–Re(1)	71.05(4)
Mo(1)–Mo(2)	2.9607(8)	Mo(1)–Re(2)–Mo(2)	61.87(2)
Mo(2)–Re(1)	2.8164(7)	Re(1)–Mo(1)–Mo(2)	57.46(1)
Mo(2)–Re(2)	2.9206(7)	Re(2)–Mo(1)–Re(1)	67.11(1)
Re(1)–Re(2)	3.1703(3)	Re(2)–Mo(1)–Mo(2)	60.45(2)
Mo(2)–P(1)	2.431(2)	Mo(2)–Re(1)–Mo(1)	62.40(2)
Re(1)–P(1)	2.417(1)	P(2)–Mo(1)–Re(2)	54.23(4)
Mo(1)–P(2)	2.422(2)	P(2)–Mo(1)–Re(1)	92.03(4)
Re(2)–P(2)	2.426(2)	P(1)–Re(1)–Mo(2)	54.71(4)
Mo(1)–C(1)	1.94(1)	P(1)–Re(1)–Mo(1)	116.91(4)
Mo(2)–C(2)	1.95(1)	P(2)–Re(2)–Mo(1)	54.12(4)
Re(2)–C(1)	2.58(1)	P(2)–Re(2)–Mo(2)	115.81(4)
Re(1)–C(2)	2.54(1)		

El compuesto **44** está formado por un esqueleto tetraédrico Mo_2Re_2 con dos grupos PCy_2 en posición puente sobre las aristas Mo-Re . Las esferas de coordinación de los átomos metálicos se completan con ligandos carbonilo, tres en cada uno de los átomos de Re y uno en los de Mo , además de un grupo Cp en cada Mo . Cabe destacar que los ligandos carbonilo unidos a molibdeno presentan una interacción semipunte con uno de los átomos de Re . Este clúster presenta 58 electrones de valencia, dos menos de los que corresponden a un clúster tetraédrico saturado; esto se traduce en distancias Mo-Re relativamente cortas, las cuales se encuentran en el intervalo 2.82-2.92 Å, que resultan unos 0.3-0.4 Å más cortas que la distancia determinada para el enlace sencillo intermetálico en el complejo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]$ [3.188(1) Å].⁷⁵ En cambio, las distancias homometálicas en el complejo **44** [$\text{Mo}(1)\text{-Mo}(2) = 2.9607(8)$ Å; $\text{Re}(1)\text{-Re}(2) = 3.1703(3)$ Å] son similares a los valores de referencia para este tipo de enlaces sencillos, lo que sugiere que la insaturación electrónica del clúster está esencialmente localizada en los enlaces heterometálicos.

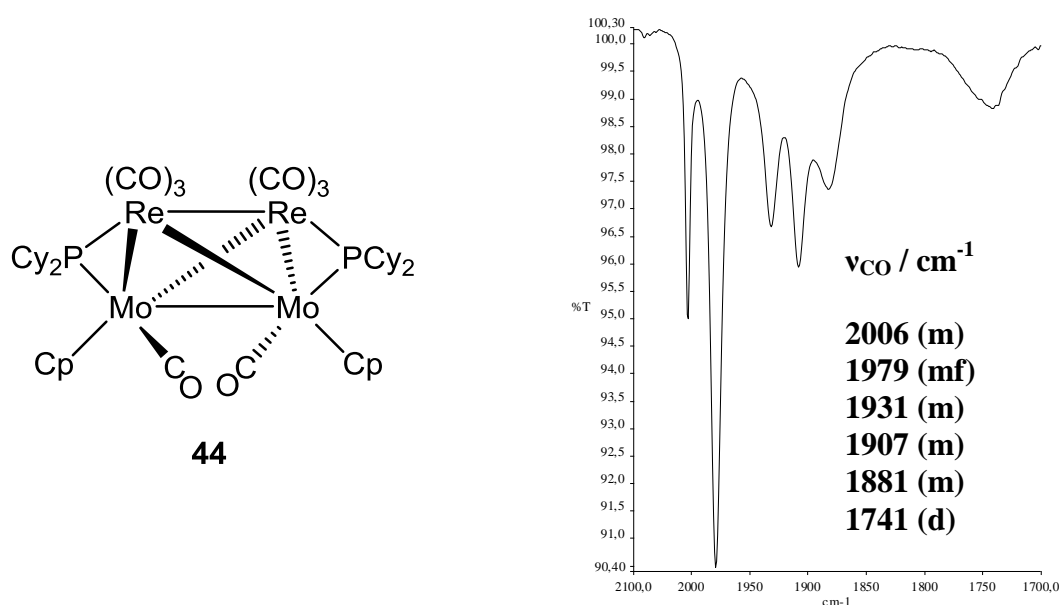


Figura 90. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **44**

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **44** están completamente de acuerdo con la estructura encontrada en el cristal, y denotan incluso la retención de la coordinación semipunte de los carbonilos unidos a

molibdeno, como indica la presencia de una banda a frecuencia anómalamente baja (1741 cm^{-1}) en el espectro IR, recogido en la Figura 90, y un desplazamiento químico de ^{13}C (249.2 ppm) más elevado de lo habitual en carbonilos terminales. Por otra parte, los espectros RMN corroboran la simetría de esta molécula, que supone la equivalencia de los dos ligandos fosforo (δ_P : 198.1 ppm), así como de los dos grupos ciclopentadiénilo.

2.2.4.2. Reacción de carbonilación

Como ya se ha comentado, el ligando acetonitrilo en el compuesto **25** puede ser fácilmente desplazado por moléculas dadoras, como ilustra su reacción con monóxido de carbono, en la que tiene lugar el desplazamiento de dicho ligando por un carbonilo en el átomo de renio, para generar rápidamente el complejo hexacarbonilo **Ib** como único producto de reacción.

2.2.4.3. Reacción con isocianuros

Una reacción del compuesto **25** similar a la carbonilación es la reacción con isocianuros. En efecto, el complejo **25** reacciona con CNXyl a temperatura ambiente para generar selectivamente el complejo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(2\kappa\text{-CNXyl})(\text{CO})_5]$ (**42.4b**), que resulta análogo a los productos obtenidos a partir del aminocomplejo **27a**, como era de esperar. De hecho, los datos espectroscópicos de **42.4b** son muy similares a los del complejo de manganeso **42.4a**, e indicativos de la disposición del ligando isocianuro en *cis* respecto al ligando fosforo, y no serán discutidos en detalle.

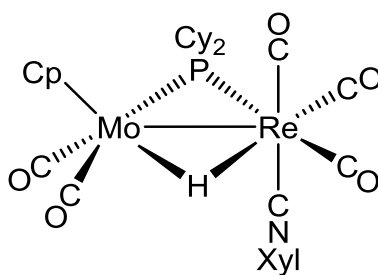


Figura 91. Estructura del compuesto **42.4b**

2.2.4.4. Reacciones frente a moléculas con enlaces E–H

En este apartado se comentará la reactividad del compuesto **25** con moléculas que contienen un enlace E–H (E = elemento del bloque *p*), como son fosfinas secundarias, boranos, tioles, aldehídos o alquinos terminales. De manera análoga a lo que se ha discutido para el anión **26b**, estas reacciones podrían provocar la activación de dicho enlace E–H, lo que se ha observado en algunos casos.

2.2.4.4.1. Reacciones con fosfinas secundarias

El compuesto **25** reacciona rápidamente con HPh₂ a temperatura ambiente para generar el complejo *fac*-[MoReCp(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₅(2κ-PPh₂)] (*fac*-**35**), un isómero del complejo *mer*-**35** formado tras la protonación el anión **34**. Cabe destacar que la isomerización de la especie *fac*-**35** para generar selectivamente el compuesto *mer*-**35** tiene lugar mediante tratamiento térmico (a 90 °C en tolueno durante 1 hora 15 minutos).

El complejo *fac*-**35** presenta el ligando fosfina coordinado al renio en posición *cis* respecto del grupo fosfuro (Figura 92), tal como se ha determinado gracias a su espectro IR, el cual muestra bandas con el patrón típico de un complejo ML₃(CO)₃ con los ligandos carbonilo reteniendo la disposición facial respecto al complejo de partida **25**. Esta disposición también se corrobora con la constante de acoplamiento P–P (22 Hz), que tiene un valor muy inferior al medido en el complejo *mer*-**35** (65 Hz), lo que indica que los grupos PCy₂ y PPh₂H se encuentran en disposición relativa *cis*.¹²⁴ El resto de la caracterización de este complejo es análoga a la realizada para su isómero *mer*-**35**, por lo que no se discutirá con más detalle.

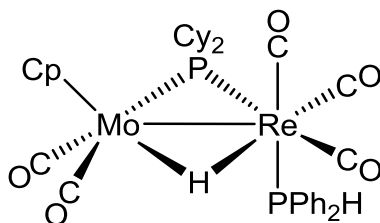


Figura 92. Estructura del compuesto *fac*-**35**

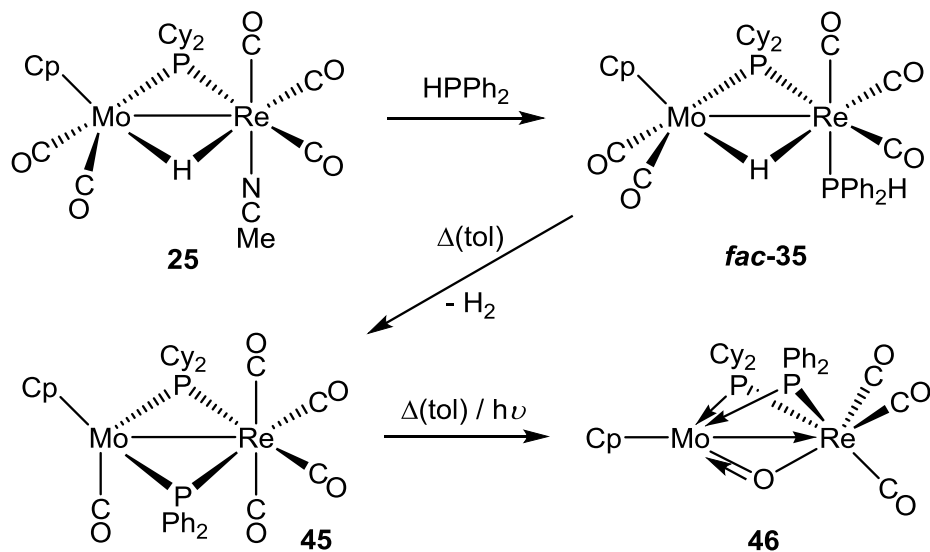
2.2.4.4.1.1. Deshidrogenación de los compuestos de tipo **35**

Con el fin de obtener complejos insaturados, se ha estudiado la descarbonilación de las especies derivadas de las reacciones con HPPh₂. Como se ha comentado, en el complejo aniónico **34** no tiene lugar la escisión del enlace P–H de la fosfina mediante tratamiento térmico. En cambio, la irradiación con luz visible-UV de la especie *fac*-**35** en THF a temperatura ambiente durante 15 minutos conduce mayoritariamente a la formación del complejo bisfosfuro saturado [MoReCp(μ -PCy₂)(μ -PPh₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₄] (**45**), tras la eliminación de H₂ entre el ligando hidruro y el átomo de hidrógeno de la fosfina, como se observa en el Esquema 25. Este proceso también supone la transferencia de un ligando carbonilo del átomo de Mo al de Re, como se ha podido demostrar mediante el estudio de difracción de rayos X de su estructura en estado sólido. Aunque también se obtiene el compuesto **45** tras la irradiación de disoluciones de la especie *mer*-**35**, se requieren tiempos de reacción más largos (1 hora y 30 minutos en THF) que cuando se emplea su isómero *fac*-**35**.

La descarbonilación del complejo **45**, tanto térmica como fotoquímica, no da lugar al esperado complejo insaturado, sino que conduce progresivamente a la formación del oxocomplejo [MoReCp(μ -O)(μ -PCy₂)(μ -PPh₂)(2 κ -CO)₃] (**46**), como se muestra en el Esquema 25. Como método preparativo para obtener el complejo **46**, se consigue un mejor rendimiento mediante calentamiento de disoluciones del compuesto **45** a reflujo de tolueno durante 2 horas. Aunque la fuente de oxígeno para la formación del complejo **46** no ha sido claramente identificada, parece probable que ésta proceda de la reacción de la especie insaturada (no observada), formada tras la descarbonilación de la especie **45**, con las trazas inevitables de O₂ presentes en el medio de reacción.

También se han estudiado las reacciones del anión **26b** y del complejo **25** con HPCy₂, una fosfina con un sustituyente más voluminoso que el fenilo, con el objetivo de preparar el correspondiente complejo insaturado con dos ligandos PCy₂ puente. Desafortunadamente, se ha determinado que esta fosfina presenta un comportamiento análogo al observado para HPPh₂, generándose el mismo tipo

de productos en las mismas condiciones de reacción, y tampoco se ha conseguido detectar ni aislar el complejo bisfosforo insaturado perseguido.



Esquema 25. Derivados del complejo **25** con HPPH_2

2.2.4.4.1.1. Caracterización estructural del compuesto **45**

La estructura en estado sólido del compuesto **45** se ha determinado mediante difracción de rayos X, y en la Figura 93 se puede observar el diagrama ORTEP de esta molécula.

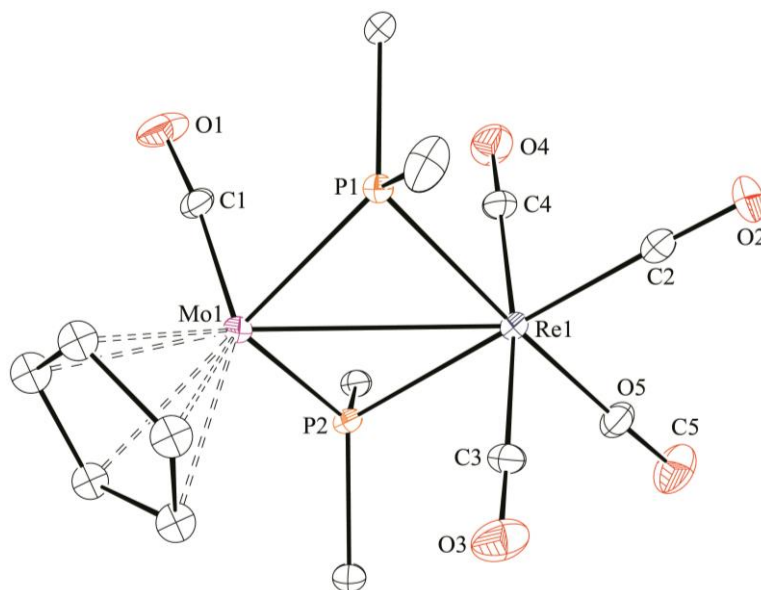


Figura 93. Diagrama ORTEP del compuesto **45**. Los grupos ciclohexilo y fenilo (excepto sus átomos C^1) y los átomos de H han sido omitidos

Tabla 33. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **45**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	3.0970(5)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	78.18(5)
Mo(1)–P(1)	2.363(2)	Mo(1)–P(2)–Re(1)	79.04(5)
Mo(1)–P(2)	2.346(2)	P(1)–Re(1)–P(2)	95.14(5)
Re(1)–P(1)	2.543(2)	P(1)–Mo(1)–P(2)	104.92(6)
Re(1)–P(2)	2.516(2)	P(1)–Mo(1)–C(1)	86.8(2)
Mo(1)–C(1)	1.91(1)	P(1)–Re(1)–C(2)	87.1(2)
Re(1)–C(2)	1.97(1)	P(1)–Re(1)–C(3)	88.5(2)
Re(1)–C(3)	1.99(1)	P(1)–Re(1)–C(4)	88.2(2)
Re(1)–C(4)	2.03(1)	P(1)–Re(1)–C(5)	177.4(2)
Re(1)–C(5)	1.98(1)		

La estructura del compuesto **45** presenta dos fragmentos MoCp(CO) y Re(CO)₄ unidos mediante dos ligandos fosforo puente, PCy₂ y PPh₂. El anillo central MoReP₂ de la molécula resulta prácticamente plano ($\theta_{\text{P1MoReP2}} = 16.0^\circ$) y los dos ligandos fosforo presentan una coordinación asimétrica, encontrándose más cerca del átomo de Mo que del de Re, para contrarrestar el diferente número de electrones que tiene cada fragmento metálico (13 e⁻ vs. 15 e⁻). Estas observaciones están de acuerdo con los cálculos teóricos realizados para este compuesto y que han sido comentados en la sección 2.2.2.5.2.3., de manera que este compuesto presenta una estructura de tipo **B**. Además, la distancia intermetálica de 3.0970(5) Å, concordante con la formulación de un enlace sencillo, es ligeramente más larga que la determinada para el complejo **37**, que posee una estructura de tipo **A**, tal como era de esperar a la vista de los cálculos teóricos efectuados sobre estas especies.

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **45** están de acuerdo con la estructura encontrada en estado sólido, así como con los estudios teóricos de este compuesto. El espectro IR muestra cinco bandas de tensión C–O análogas a las observadas para el complejo tiolato **38**, de las cuales las cuatro primeras

corresponden esencialmente a vibraciones del fragmento tetracarbonílico $\text{Re}(\text{CO})_4$ en entorno local C_{2v} , como indica la intensidad (media) de la banda de mayor frecuencia, mientras que la banda a frecuencia más baja (1794 cm^{-1}) se asigna a la vibración del único ligando CO unido a Mo (Figura 94).

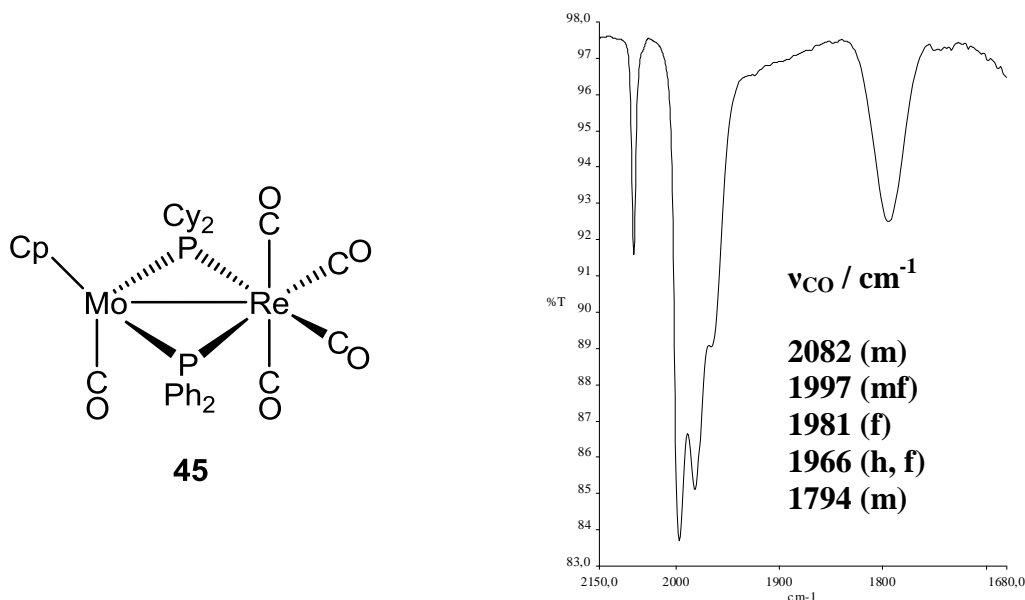


Figura 94. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **45**

En el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **45** se observa una señal para cada grupo fosforo, a 189.9 ppm (PCy_2) y a 153.0 ppm (PPh_2), siendo el desplazamiento del primero similar al observado para el complejo tiolato **38**, como era de esperar debido a su similitud geométrica. Las señales de los fosfuros no están acopladas entre ellas, lo que indica que el anillo central MoReP_2 es esencialmente plano,¹²⁴ de acuerdo con la estructura en estado sólido, y como se ha observado previamente, por ejemplo, en los complejos de fórmula general $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-PR}'_2)(\text{CO})_2]$.²² El resto de los datos espectroscópicos son los esperados y no precisan comentarios adicionales.

2.2.4.4.1.1.2. Caracterización estructural del compuesto **46**

La estructura del compuesto **46** también se ha determinado mediante difracción de rayos X. En la Figura 95 se muestra el diagrama ORTEP de la molécula y en la Tabla 34 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace.

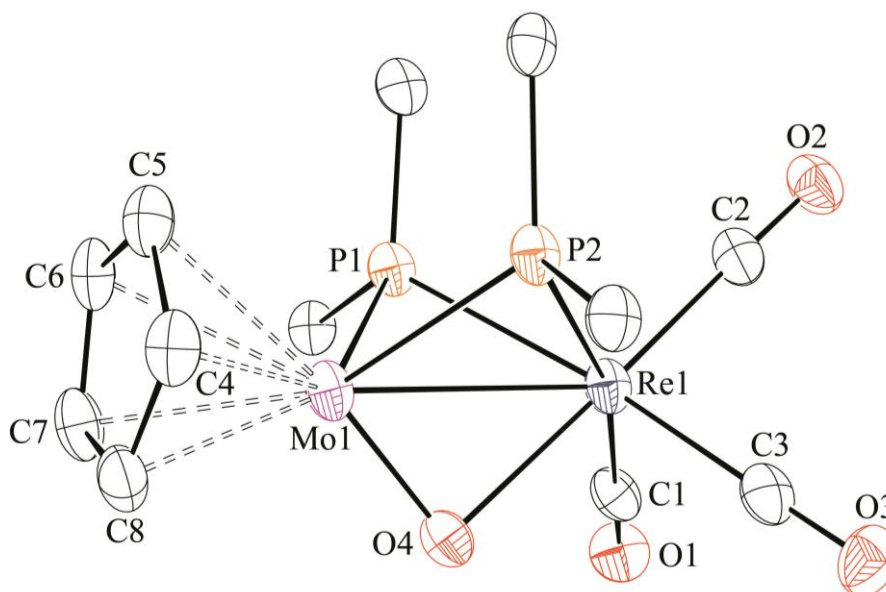


Figura 95. Diagrama ORTEP del compuesto **46**. Los grupos ciclohexilo y fenilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H han sido omitidos

Tabla 34. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **46**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	2.8640(6)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	71.68(4)
Mo(1)–P(1)	2.377(2)	Mo(1)–P(2)–Re(1)	71.48(4)
Mo(1)–P(2)	2.393(2)	Mo(1)–O(4)–Re(1)	90.3(2)
Re(1)–P(1)	2.511(2)	P(1)–Mo(1)–P(2)	83.76(6)
Re(1)–P(2)	2.508(2)	P(1)–Re(1)–P(2)	78.76(5)
Mo(1)–O(4)	1.800(5)	P(1)–Mo(1)–O(4)	92.7(2)
Re(1)–O(4)	2.218(5)	P(2)–Mo(1)–O(4)	90.9(2)
Re(1)–C(1)	1.95(1)	P(1)–Re(1)–O(4)	80.0(1)
Re(1)–C(2)	1.92(1)	P(2)–Re(1)–O(4)	79.1(1)
Re(1)–C(3)	1.96(1)	P(1)–Re(1)–C(1)	93.3(2)
Mo(1)–C(4)	2.29(1)	P(1)–Re(1)–C(2)	99.0(2)
Mo(1)–C(5)	2.41(1)	P(1)–Re(1)–C(3)	170.0(2)
Mo(1)–C(6)	2.43(1)	P(2)–Re(1)–C(1)	166.4(2)
Mo(1)–C(7)	2.32(1)	P(2)–Re(1)–C(2)	99.5(2)
Mo(1)–C(8)	2.26(1)	P(2)–Re(1)–C(3)	94.5(2)

La estructura del compuesto **46** en el cristal está formada por un fragmento MoCp y un fragmento Re(CO)₃ piramidal unidos a través de un ligando oxo y dos ligandos fosfuro (PCy₂ y PPh₂), lo que genera entornos pseudo-octaédricos alrededor de ambos metales (considerando el grupo Cp como equivalente a tres posiciones coordinativas). La coordinación de los ligandos puente es asimétrica, siendo las distancias medidas al átomo de Mo significativamente más cortas que para el Re, lo que probablemente compensa, en parte, el menor número de electrones del fragmento de Mo (11 electrones) respecto del de Re (13 electrones). Además, esta diferencia es aún más significativa teniendo en cuenta que el radio covalente del Mo es aproximadamente 0.03 Å superior al del Re.¹¹⁶ Cabe destacar que, mientras las distancias Mo–P son *ca.* 0.12 Å más cortas que las Re–P, la diferencia en las distancias M–O es mucho más pronunciada ($\Delta d = 0.418$ Å); de hecho, la distancia Mo(1)–O(4) de 1.800(5) Å se acerca a los valores medidos en complejos ciclopentadienilos con un enlace terminal M–O, como por ejemplo en el compuesto **18** [W–O = 1.713(5) Å], lo que indica una sustancial multiplicidad en este enlace. Por tanto, el ligando oxo se debe considerar como un ligando dador formalmente de cuatro electrones, de los cuales aportaría tres al átomo de Mo y uno al de Re. Este tipo de coordinación asimétrica de un ligando oxo puente se ha observado anteriormente en los complejos [MMo₂Cp₂Cp'(μ-N)(μ-O)(μ-PR₂)(CO)₃] (R = Ph, Cy; M = Mn, Re).¹³¹ Además, en el caso del complejo **46**, como consecuencia de la fuerte interacción π(Mo–O) se produce un notable alargamiento (*ca.* 0.15 Å) en las distancias del Mo a los carbonos del grupo Cp en posición *trans* respecto al ligando oxo (C5 y C6). Esta fuerte influencia *trans* es una característica de complejos ciclopentadienílicos con ligando oxo terminales.¹³²

La coordinación asimétrica de los ligandos fosfuro, junto con la coordinación π del ligando oxo al átomo de molibdeno, genera un recuento de electrones desequilibrado en los fragmentos metálicos de este complejo de 34 electrones,

¹³¹ Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Toyos, A.; Vega, M.F. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3942.

¹³² Bottomley, F.; Sutin, L. *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 339.

por lo que debe proponerse un enlace sencillo intermetálico de acuerdo con la regla de los 18 electrones, aunque se trata de un enlace dativo, tal como se muestra en la Figura 96. Aunque la distancia Mo–Re de 2.8640(6) Å es significativamente más corta que el valor de referencia para este tipo de enlaces (3.05 Å), aún es consistente con la propuesta de un enlace sencillo, teniendo en cuenta que la presencia de tres ligandos puente entre los metales produce en sí mismo un acortamiento de esta distancia, un efecto estructural que ya se ha observado anteriormente.¹³³

Hasta el momento, no se ha caracterizado estructuralmente ningún complejo MoRe con un ligando oxo puente que permita realizar un estudio comparativo con los datos del compuesto **46**, pero se han descrito algunos clústeres WRe₂ con un ligando oxo puente sobre un enlace Re–W.^{128,134} A pesar de que las esferas de coordinación de los metales en estos clústeres no son exactamente iguales a las de los metales en el compuesto **46**, es interesante destacar que todos ellos presentan una fuerte asimetría de los ligandos oxo (W–O = 1.77-1.80 Å, Re–O = 2.14-2.19 Å), que también se encuentra en posición puente sobre enlaces cortos Re–W (2.79-2.87 Å), como ocurre en la especie **46**.

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **46** son coherentes con la estructura encontrada en el cristal. El espectro IR muestra tres bandas de tensión C–O de intensidad elevada, indicativas de un oscilador piramidal Re(CO)₃, lo que indica que en disolución se retiene la geometría pseudo-octaédrica que presenta el átomo de renio en el cristal, como se puede observar en la Figura 96. El espectro ³¹P{¹H} RMN exhibe una señal para cada uno de los dos ligandos fosforo, a 80.3 ppm (PCy₂) y 44.0 ppm (PPh₂). El acoplamiento entre estas señales, de 21 Hz, es similar al encontrado para los complejos de tipo [M₂Cp₂(μ-PRR')(μ-PR''R''')(μ-CO)] (M = Mo, W),²² lo que es coherente con los ángulos P(1)–M–P(2) (ca. 81.3°) medidos en el cristal. Igualmente, los acoplamientos

¹³³ Pétilion, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Muir, K.W. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 203.

¹³⁴ (a) Chi, Y.; Cheng, P.-S.; Wu, H.-L.; Hwang, D.-K.; Su, P.-C.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1839. (b) Carriedo, G.A.; Jeffery, J.C.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1597.

P–C de los ligandos carbonilo observados en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN resultan coherentes con el entorno octaédrico alrededor del átomo de renio, encontrándose valores muy superiores para los acoplamientos en *trans* (33-37 Hz) en comparación con los acoplamientos en *cis* (5-8 Hz).

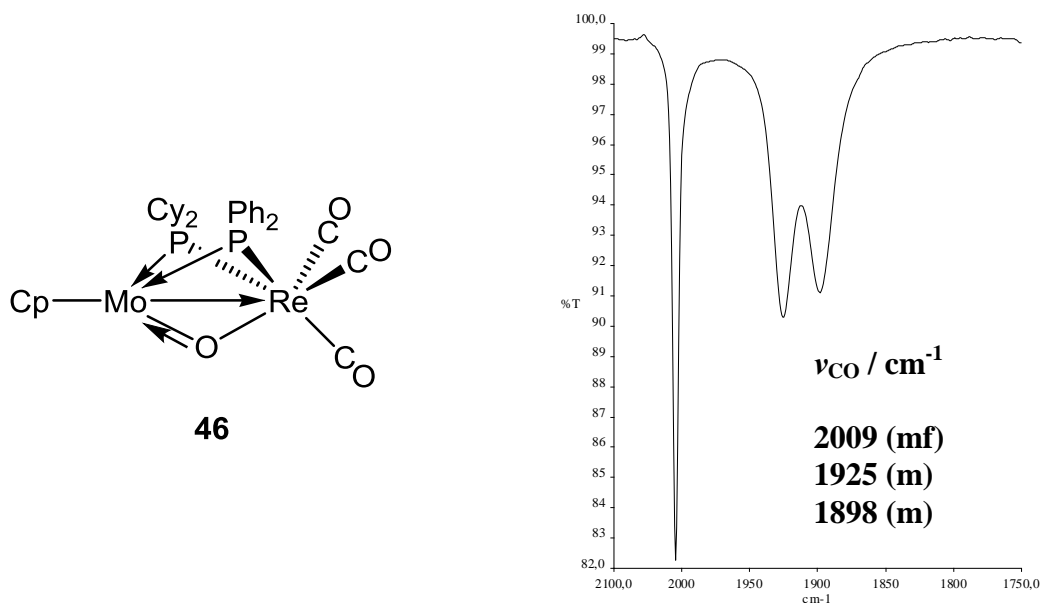


Figura 96. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **46**

2.2.4.4.1.2. Reacción del complejo hexacarbonílico **Ib** con HPPPh₂

El compuesto hexacarbonílico **Ib** no reacciona a temperatura ambiente con HPPPh₂, pero al calentar esta mezcla a reflujo de tolueno se obtiene selectivamente el isómero *mer-35*. En cambio, la irradiación con luz visible-UV de una disolución del compuesto **Ib** junto con HPPPh₂ en tolueno conduce a la formación del complejo [MoReCp(μ-H)(μ-PCy₂)(1κ-CO)(2κ-CO)₄(1κ-PHPPh₂)] (**47**), que posee una fosfina coordinada al átomo de molibdeno, siendo éste un isómero estructural de los compuestos de tipo **35** y con una estructura análoga a la del complejo acetonitrilo **24**. Aunque el compuesto **47** es inestable y se transforma lentamente a temperatura ambiente en el isómero *fac-35*, ha podido ser aislado mediante técnicas cromatográficas a baja temperatura, y también ha sido posible su caracterización en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 97 se muestra el diagrama ORTEP de esta molécula y en la Tabla 35 se recoge una selección de sus ángulos y distancias de enlace.

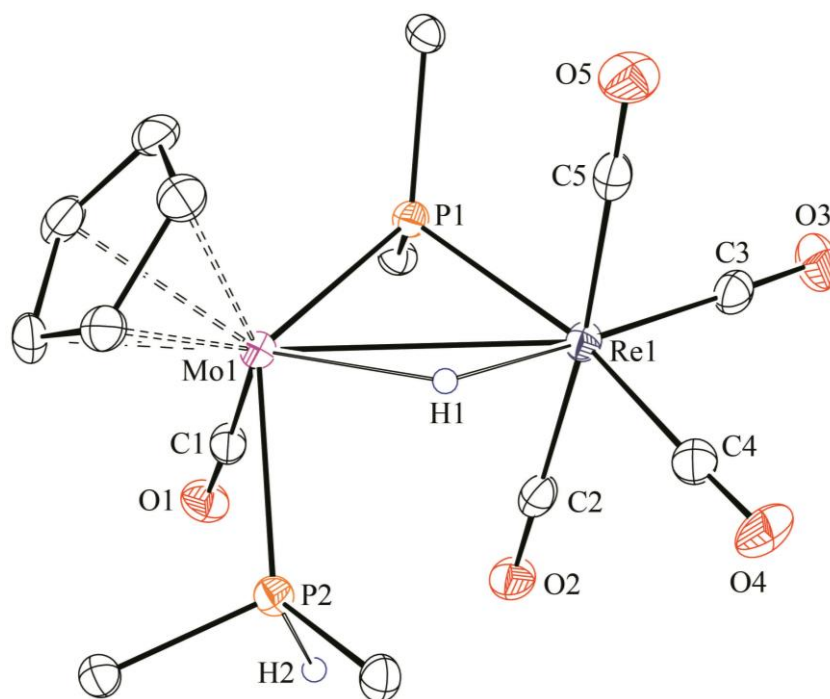


Figura 97. Diagrama ORTEP del compuesto **47**. Los grupos ciclohexilo y fenilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H (excepto el ligando hidruro y H2) han sido omitidos

Tabla 35. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **47**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	3.1855(4)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	80.77(3)
Mo(1)–P(1)	2.474(1)	P(1)–Mo(1)–H(1)	81(2)
Re(1)–P(1)	2.442(1)	P(1)–Mo(1)–P(2)	128.28(4)
Mo(1)–P(2)	2.437(1)	P(2)–Mo(1)–C(1)	75.2(1)
Mo(1)–H(1)	2.10(7)	P(1)–Mo(1)–C(1)	82.6(1)
Re(1)–H(1)	1.88(7)	P(1)–Re(1)–C(2)	86.8(1)
Mo(1)–C(1)	1.926(5)	P(1)–Re(1)–C(3)	98.2(2)
Re(1)–C(2)	2.000(5)	P(1)–Re(1)–C(4)	166.1(1)
Re(1)–C(3)	1.943(5)	P(1)–Re(1)–C(5)	89.5(1)
Re(1)–C(4)	1.987(5)		
Re(1)–C(5)	1.996(5)		

La estructura del compuesto **47** está formada por un fragmento MoCp(CO) y otro Re(CO)₄ unidos a través de dos ligandos puente, un fosfuro y un hidruro. El molibdeno completa su esfera de coordinación con un ligando fosfina HPPh₂, con una distancia Mo–P de 2.437(1) Å, un valor similar al medido en el complejo [Mo₂Cp₂(μ-PCy₂)(SnPh₃)(CO)₂(PHCy₂)] [2.450(1) Å].¹²⁵ Además, dicho ligando se encuentra en posición *trans* respecto al grupo fosfuro [P(1)–Mo(1)–P(2) = 128.28(4)°]. Por otra parte, la distancia metal-metal [3.1855(4) Å] es idéntica a la determinada para los complejos isoelectrónicos [MoReCp(μ-H)(μ-PPh₂)(CO)₆] [3.188(1) Å]⁷⁵ y **27b**, ambos con enlace sencillo intermetálico.

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **47** corroboran la estructura determinada en estado sólido. En el espectro IR se muestran cinco bandas de tensión C–O, de las cuales las cuatro primeras exhiben el patrón típico de un fragmento tetracarbonílico Re(CO)₄ análogo al observado para el complejo **45**. Por último, la banda a frecuencia más baja pertenece a un único carbonilo unido a Mo, como se puede observar en la Figura 98. El espectro ³¹P{¹H} RMN del compuesto **47** muestra dos señales, una a 121.3 ppm para el grupo PCy₂ y otra a 47.6 ppm para la fosfina terminal. Estas señales se encuentran débilmente acopladas (*J*_{PP} = 4 Hz), lo que es coherente con una disposición relativa *transoide* de estos ligandos,¹³⁵ como ocurre en el cristal.

¹³⁵ Una tendencia general establecida para ²*J*_{XY} en complejos del tipo [MCpXYL₂] es que |*J*_{cis}| > |*J*_{trans}|, al contrario de la tendencia observada para los complejos con geometría octaédrica. Ver referencia 124 y Wrackmeyer, B.; Alt, H.G.; Maisel, H.E. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 125.

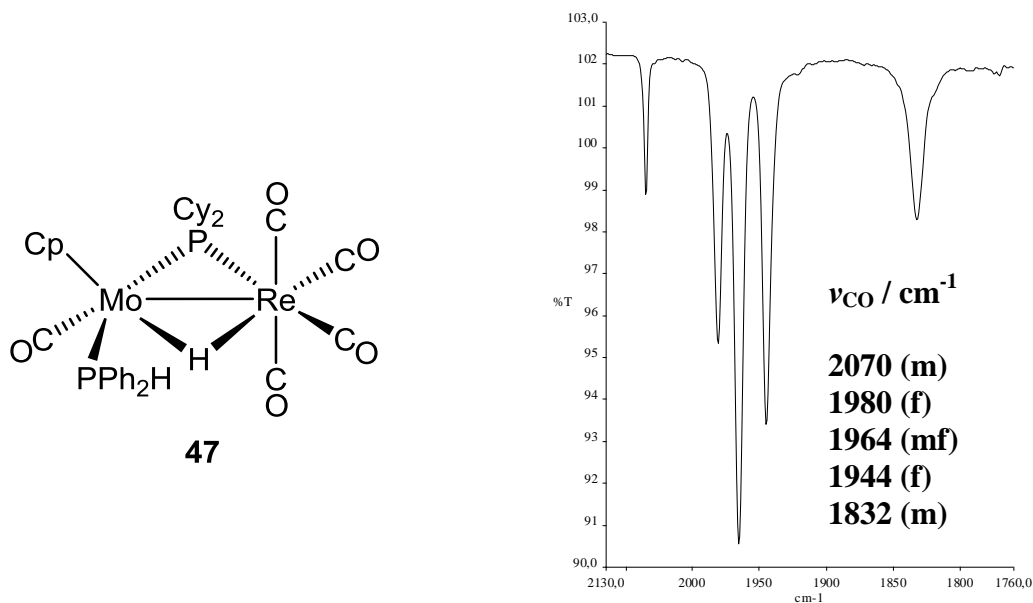
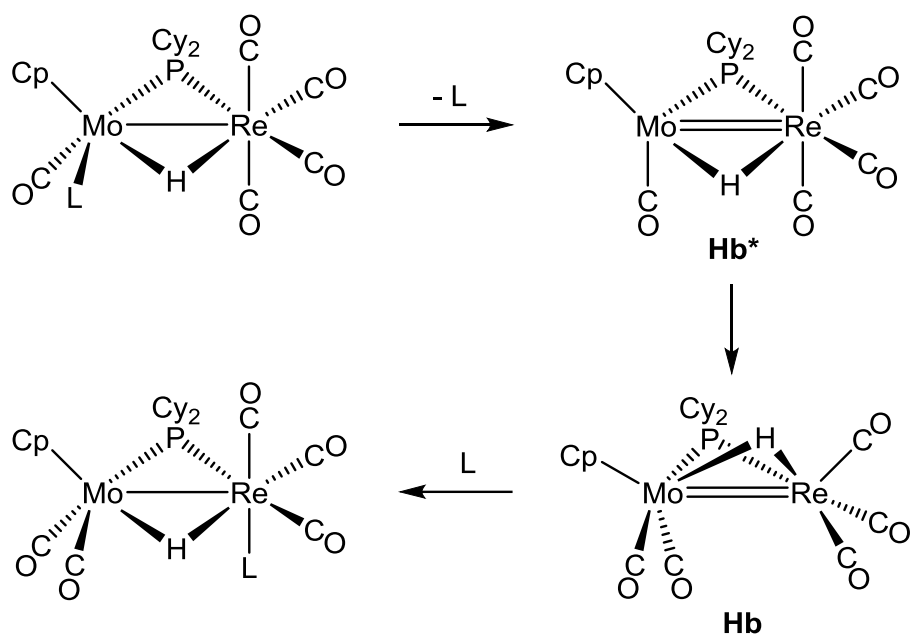


Figura 98. Estructura y espectro IR en hexano del compuesto **47**

El complejo **47** reproduce exactamente el mismo comportamiento observado para el compuesto **24**, que posee un ligando NCMc coordinado al átomo de Mo, ya que ambos se transforman a temperatura ambiente para generar los correspondientes isómeros con el ligando coordinado al átomo de Re y exhiben una disposición facial de los ligandos carbonilo. En ambos casos debe tratarse de una isomerización disociativa, siendo prueba de ello el hecho de que la transformación del complejo **24** en **25** a temperatura ambiente dependa del disolvente empleado, pues resulta lenta en disolución de acetonitrilo (2 horas), mientras que en CH₂Cl₂ es muy rápida (5 minutos). Resulta interesante que la isomerización de **47** a temperatura ambiente conduzca específicamente al isómero *fac*-**35** y no al *mer*-**35**, termodinámicamente más estable. Esto podría ser debido a la participación del hipotético hidruro insaturado [MoReCp(μ -H)(μ -PCy₂)(CO)₅] (**Hb** en el Esquema 26) en el transcurso de la reacción. En efecto, la disociación del ligando L en el complejo **24** o en el **47** generaría una especie insaturada **Hb*** (Esquema 26) que podría experimentar una isomerización para dar el hidruro **Hb** (una reorganización análoga a la transformación de la especie **38** en **37**), con una geometría análoga al clúster **28b**. La re-coordinación de L al átomo de renio se produciría de modo natural en *cis* respecto al ligando fósforo y en *anti* respecto al ligando Cp.



Esquema 26. Mecanismo propuesto para la isomerización de **24** y **47**

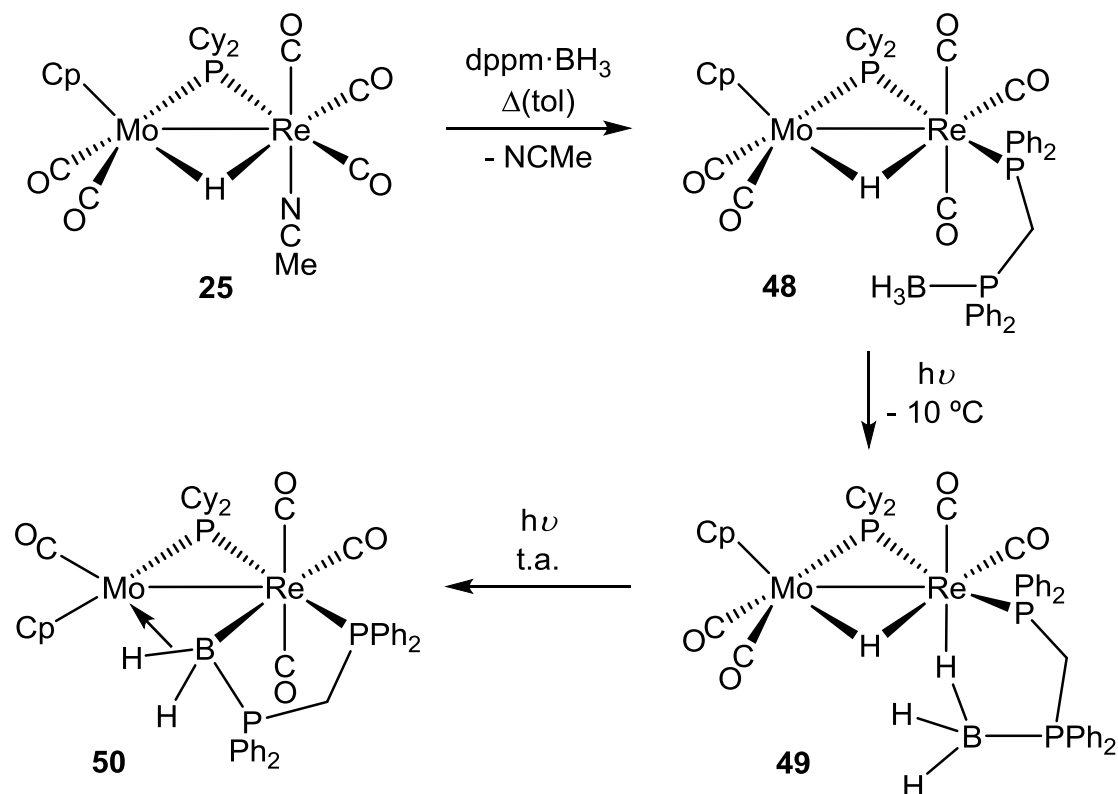
2.2.4.4.2. Reacción con el aducto $dppm \cdot BH_3$

La reacción del complejo **25** con el aducto $dppm \cdot BH_3$ tiene lugar bajo activación térmica (reflujo de tolueno) para dar lugar mayoritariamente al producto de sustitución $[MoReCp(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_5(2\kappa_P-dppm \cdot BH_3)]$ (**48**), con una geometría similar a la del compuesto *mer-35* y en el que el grupo borano de la difosfina permanece libre (Esquema 27). Con el objeto de inducir la activación de uno de los enlaces B–H del ligando coordinado, se calentó a reflujo de tolueno una disolución del complejo **48**, sin observar transformaciones significativas. En cambio, al irradiar con luz visible-UV una disolución de **48** en tolueno a baja temperatura ($-10\text{ }^\circ\text{C}$) se obtiene el complejo agóstico $[MoReCp(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_4(2\kappa^2_{P,B}-dppm \cdot BH_3)]$ (**49**), que mantiene el ligando hidruro puente del complejo precursor **48**. La formación de la especie **49** se produce tras la eliminación de un ligando carbonilo del fragmento de renio y la coordinación de un enlace B–H del grupo BH_3 a dicho metal, tal como se ha podido demostrar espectroscópicamente y a través de un estudio de difracción de rayos X.

La posterior irradiación con luz visible-UV a temperatura ambiente del compuesto **49** no conduce a su descarbonilación, sino que tiene lugar la

eliminación de hidrógeno molecular procedente de un hidrógeno del borano y del ligando hidruro, formándose el complejo difosfina-borilo [MoReCp(μ -PCy₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₃(μ -1 η^2 :2 κ^2 _{P,B}-dppm·BH₂)] (**50**), como se puede observar en el Esquema 27. El estudio de rayos X de la especie **50** muestra que presenta una estructura con un ligando borilo puente estabilizado por su unión a la difosfina, el cual se une al renio a través de una interacción Re–B convencional, y al Mo a través de una interacción tricéntrica B–H–Re. Es importante destacar que, hasta donde sabemos, este tipo de coordinación no tiene precedentes en la literatura.

Aunque también se ha estudiado la reacción del anión **26b** con el aducto dppm·BH₃, esta no tiene lugar tras 5 minutos agitando en THF, y al protonar con [NH₄][PF₆] únicamente se forma el aminocomplejo **27b**.



Esquema 27. Derivados del complejo **25** tras su reacción con el aducto dppm·BH₃

2.2.4.4.2.1. Caracterización estructural del compuesto **48**

El complejo **48** presenta una estructura análoga a la propuesta para el compuesto *mer-35*, en la que el aducto $\text{dppm}\cdot\text{BH}_3$ se encuentra coordinado al renio a través de su átomo de fósforo libre, en disposición *trans* respecto al grupo fosforo (Figura 99), mientras que los tres ligandos carbonilo unidos a renio adoptan una disposición meridional, como revela su espectro IR en disolución. El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **48** exhibe tres señales, de las cuales la más desapantallada (142.6 ppm, $J_{\text{PP}} = 70$ Hz) se asigna al ligando PCy_2 , con un desplazamiento similar al medido en el complejo *mer-35*. Las otras dos señales se asignan a los dos átomos de fósforo del grupo *dppm*, una señal ancha a 13.3 ppm correspondiente al átomo unido a BH_3 , y un doblete de dobletes a -2.7 ppm ($J_{\text{PP}} = 70, 11$ Hz) correspondiente al átomo coordinado a renio.

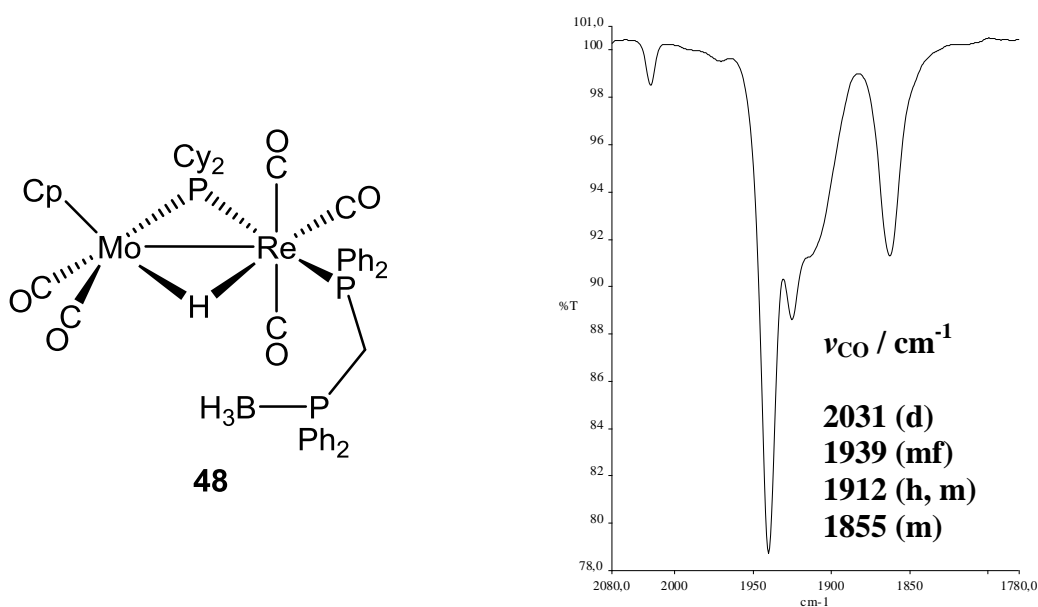


Figura 99. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **48**

2.2.4.4.2.2. Caracterización estructural del compuesto **49**

La caracterización del complejo **49** se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 100 se muestra el diagrama ORTEP de la molécula y en la Tabla 36 una selección de sus parámetros geométricos.

Tabla 36. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **49**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	3.2075(5)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	82.56(4)
Mo(1)–P(1)	2.486(1)	Mo(1)–H(1)–Re(1)	118(4)
Re(1)–P(1)	2.374(1)	Re(1)–H(3)–B(1)	130(5)
Re(1)–P(2)	2.376(1)	P(1)–Re(1)–H(3)	89(2)
Mo(1)–H(1)	1.80(7)	P(1)–Re(1)–H(1)	79(2)
Re(1)–H(1)	1.95(7)	P(1)–Mo(1)–H(1)	79(2)
Re(1)–H(3)	1.88(7)	P(1)–Mo(1)–C(1)	105.4(2)
Re(1)···B(1)	2.843(7)	C(1)–Mo(1)–C(2)	80.1(2)
B(1)–H(2)	1.11(7)	P(1)–Mo(1)–C(2)	72.0(2)
B(1)–H(3)	1.23(7)	P(1)–Re(1)–C(3)	97.8(2)
B(1)–H(4)	1.10(7)	P(1)–Re(1)–C(4)	89.3(2)
P(3)–B(1)	1.922(6)	P(1)–Re(1)–P(2)	172.68(5)
Mo(1)–C(1)	1.940(6)	P(2)–C(22)–P(3)	109.3(3)
Mo(1)–C(2)	1.960(6)		
Re(1)–C(3)	1.910(6)		
Re(1)–C(4)	1.890(6)		

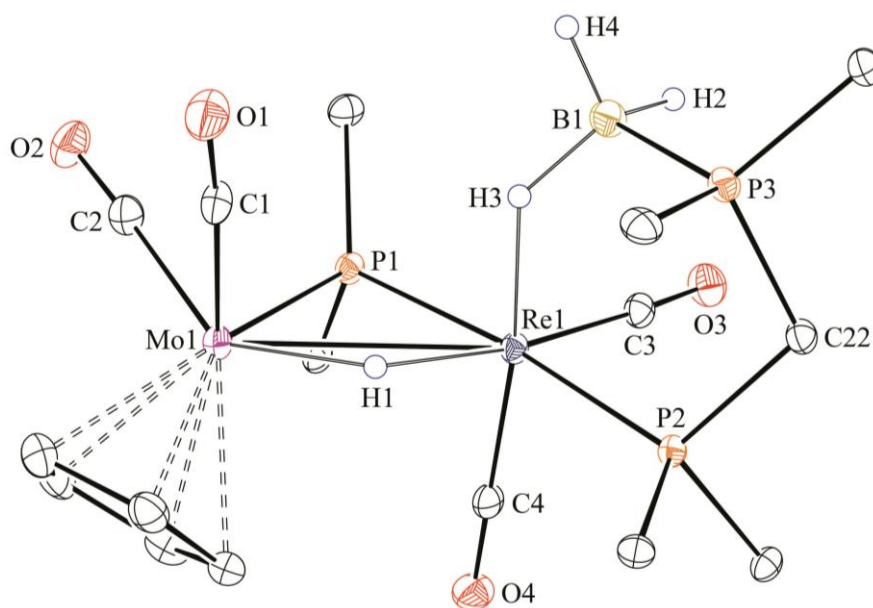


Figura 100. Diagrama ORTEP del compuesto **49**. Los grupos ciclohexilo y fenilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H (excepto el ligando hidruro y los hidrógenos del grupo BH₃) han sido omitidos

La estructura del compuesto **49** está formada por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro Re(CO)₂ unidos a través de dos ligandos puente, un hidruro y un fósforo. Además, el aducto dppm·BH₃ se encuentra coordinado al renio mediante su átomo de fósforo libre, en posición *trans* respecto al fósforo [P(1)–Re(1)–P(2) = 172.68(5)°], y a través del grupo borano mediante una interacción B–H–Re, en posición *cis* respecto al fósforo [P(1)–Re(1)–H(3) = 89(2)°]. Si se considera el grupo BH como un único ligando, el renio se encuentra en un entorno pseudo-octaédrico y el compuesto resulta saturado (34 electrones), por lo que debe formularse un enlace sencillo Mo–Re. La distancia intermetálica de 3.2075(5) Å es consistente con tal formulación y es similar a la medida en el complejo **47**. Las distancias de los tres enlaces B–H no son iguales entre ellas, sino que la correspondiente a la interacción B–H–Re es unos 0.12 Å más larga que las otras dos, como era de esperar, mientras que las otras dos distancias son análogas a las determinadas en el aducto dppm·BH₃ libre.¹³⁶ En definitiva, el ligando

¹³⁶ (a) Merle, N.; Koicok-Köhn, G.; Mahon, M.F.; Frost, C.G.; Ruggerio, G.D.; Weller, A.S.; Willis, M.C. *Dalton Trans.* **2004**, 3883. (b) Martin, D.R.; Merkel, C.M.; Ruiz, J.P. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 115, L29.

dppm·BH₃ se coordina al átomo de renio a través del fósforo libre y de un enlace B–H, pudiendo calificarse entonces al compuesto **49** como un complejo agóstico.¹³⁷

El ángulo Re–H–B en este caso es de 130(5)°, un valor muy elevado, indicativo de que este compuesto presenta una coordinación B–H/Re de tipo “end-on” (Figura 101), como se ha observado para otros complejos de la literatura, como las especies [M(CO)₅(κ_H-BH₃·L)] (M = Cr, W; L = NMe₃, PMe₃, PPh₃)¹³⁸ o el compuesto [Fe₂{κ_{S,S,H}-(SCH₂)₂NMeBH₃}],¹³⁹ con ángulos B–H–M entre 115° y 130°. También cabe mencionar los complejos con ligandos carbaboranos con una interacción *exopoliédrica* de tres centros y dos electrones B–H–Re, como por ejemplo, las especies [PPh₄][6,10-{Re(CO)₄}-m-(μ-H)-n,n,n-(CO)₃-*closo*-n,1-ReCB₈H₈] (m = 10, n = 6; m = 6, n = 10) (*ca.* 2.35 Å)¹⁴⁰ y [8,9,10-{Au(PPh₃)}-3,4,8-{Re(CO)₃}-3,4-(μ-H)₂-8,8-(CO)₂-7-Ph-*nido*-8,7-RhCB₉H₇] (2.37 Å).¹⁴¹ En el compuesto **49** la distancia Re–B [2.843(7) Å] es significativamente más larga que dichas distancias, mientras que la distancia del renio al hidrógeno unido a boro es comparable a las distancias Re–H de ligandos hidruro puente, todo lo cual corrobora la coordinación de tipo “end-on” del enlace B–H en el compuesto **49**.

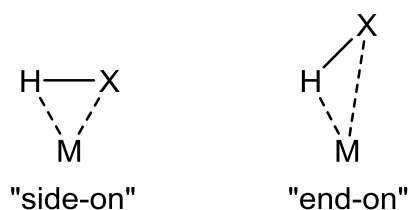


Figura 101. Modos de coordinación de un enlace X–H a un metal (X = C, Si, B, etc)

¹³⁷ Kubas, G.J. “*Metal Dihydrogen and σ-Bond Complexes: Structure, Theory and Reactivity*” Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**.

¹³⁸ Shimoi, M.; Nagai, S.; Ichikawa, M.; Kawano, Y.; Katoh, K.; Uruichi, M.; Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11704.

¹³⁹ Lalaoui, N.; Woods, T.; Rauchfuss, T.B.; Zampella, G. *Organometallics* **2017**, *36*, 2054.

¹⁴⁰ Carr, M.J.; McGrath, T.D.; Stone, F.G.A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 713.

¹⁴¹ McGrath, T.D.; Du, S.; Hodson, B.E.; Stone, F.G.A. *Organometallics* **2006**, *25*, 4452.

En un trabajo realizado anteriormente por el grupo del Prof. Weller se han preparado complejos mononucleares con metales de los grupos 6 y 8 de fórmula general $[ML_n(\kappa_H\text{-BH}_3\cdot\text{dppm})]$ mediante la reacción del aducto $\text{dppm}\cdot\text{BH}_3$ con compuestos que presentan ligandos débilmente unidos al metal, como olefinas o nitrilos. En concreto, se han obtenido los complejos $[M(\text{CO})_4(\kappa_H\text{-BH}_3\cdot\text{dppm})]$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$) a través de la reacción del complejo $[M(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ (nbd = norbornadieno) con el aducto $\text{dppm}\cdot\text{BH}_3$, y se ha determinado la estructura del complejo de cromo mediante difracción de rayos X. En este trabajo también se prepararon y caracterizaron mediante difracción de rayos X los complejos de rutenio $[\text{RuCp}(\kappa_H\text{-BH}_3\cdot\text{dppm})(\text{PR}_3)][\text{PF}_6]$ ($R = \text{Me, OMe}$). Estas especies se sintetizan mediante la adición de un equivalente de PMe_3 o $\text{P}(\text{OMe})_3$ y de dicho aducto sobre una disolución del compuesto $[\text{RuCp}(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]$, tras la sustitución de los ligandos acetonitrilo.^{136a} Todos estos complejos presentan una coordinación del aducto $\text{dppm}\cdot\text{BH}_3$ al metal análoga a la del compuesto **49**, esto es, a través del átomo de fósforo libre y de un enlace de tres centros y dos electrones B–H–M con una geometría de tipo “end-on” (Figura 101).

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **49** son coherentes con la estructura determinada en estado sólido. En el espectro IR, recogido en la Figura 102, se observan tres bandas de tensión C–O en la zona esperada, sin que se pueda identificar la tensión B–H correspondiente a la interacción B–H–Re, que se espera en la misma región.

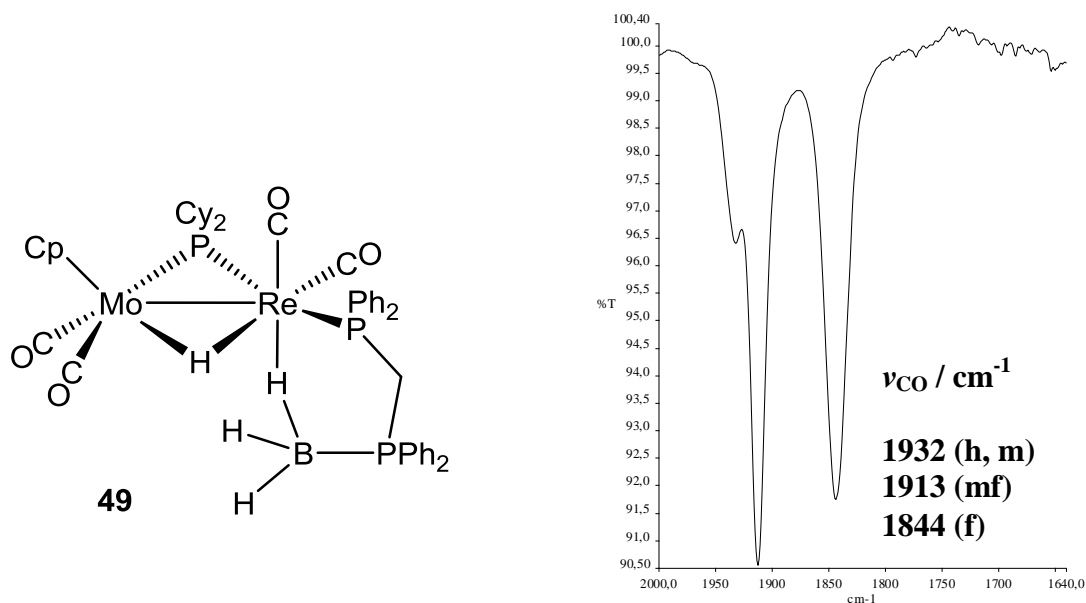


Figura 102. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **49**

El espectro ¹H RMN del complejo **49** muestra dos señales para el grupo CH₂, como se puede observar en la Figura 103, como corresponde a la ausencia de elementos de simetría de la molécula. Inesperadamente, sin embargo, el grupo BH₃ exhibe una única señal ancha a -3.24 ppm ($J_{\text{HB}} \approx 65$ Hz) para sus tres átomos de hidrógeno no equivalentes, incluso a baja temperatura, lo que sugiere la existencia de un proceso dinámico en disolución que intercambia las posiciones de estos átomos. De hecho, el desplazamiento químico observado se corresponde con el promedio de los valores típicos de los desplazamientos químicos para grupos BH terminales y grupos BH coordinados a metal, que se sitúan respectivamente sobre 1-2 ppm y alrededor de -10 ppm. Muy probablemente, el proceso fluxional subyacente implica el giro del grupo borano, lo que hace que las posiciones de los tres hidrógenos se intercambien rápidamente en la escala de tiempo de RMN. Un proceso similar ya se ha descrito anteriormente para otros complejos de este tipo.^{138,139} Además, esta señal muestra acoplamiento con boro, que de nuevo debe ser un valor promedio entre los correspondientes a las dos posiciones de los hidrógenos (coordinado y terminal), siendo el valor de esta constante en el aducto libre de 112 Hz. El espectro ¹¹B{¹H} RMN del compuesto **49** exhibe una señal ancha para el grupo

borano a -41.62 ppm, un valor negativo en la zona esperada para este tipo de ligandos y que es muy similar al medido para el aducto libre (-37.1 ppm).¹³⁶

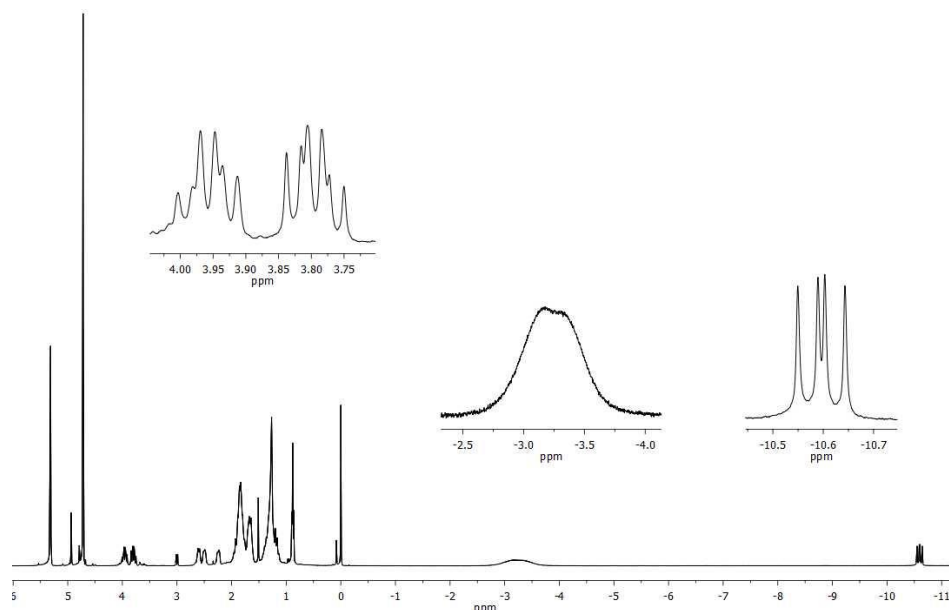


Figura 103. Espectro ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **49**

Por último, cabe mencionar que el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de la especie **49** muestra tres señales (Figura 104), una a 153.8 ppm ($J_{\text{PP}} = 100, 11$ Hz) correspondiente al grupo PCy_2 , otra a 17.9 ppm ($J_{\text{PP}} = 100, 81$ Hz) para el grupo PPh_2 unido a renio y finalmente una señal ancha a 15.5 ppm que se asigna al grupo PPh_2 unido a boro. El elevado valor de la constante de acoplamiento P–P entre los grupos fósforo y Re–PPh_2 (100 Hz) corrobora la disposición relativa en *trans* de estos ligandos alrededor del átomo de Re, como se observa en el cristal.

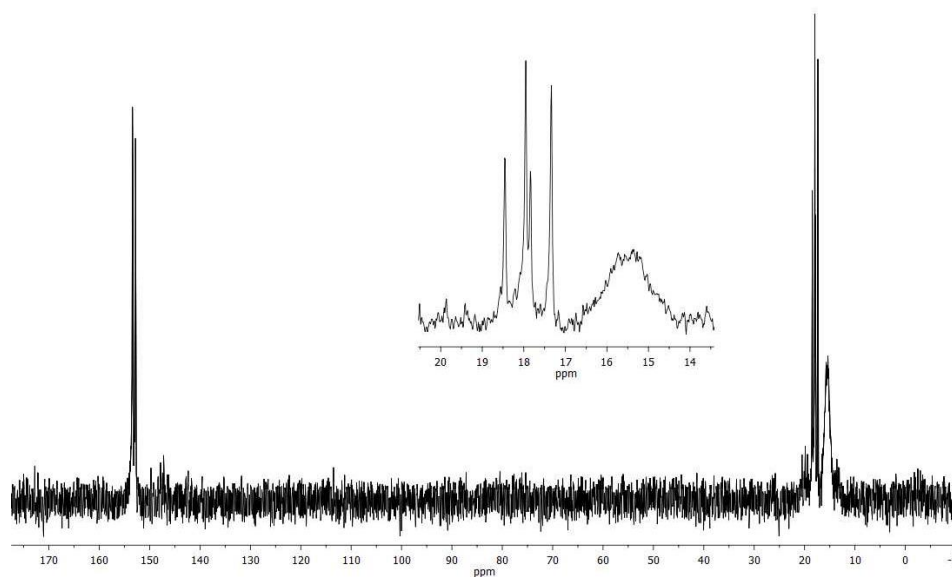


Figura 104. Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **49**

2.2.4.4.2.3. Caracterización estructural del compuesto **50**

En el caso del compuesto **50** también ha sido posible su caracterización en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal, y en la siguiente figura se muestra el diagrama ORTEP de la molécula en el cristal:

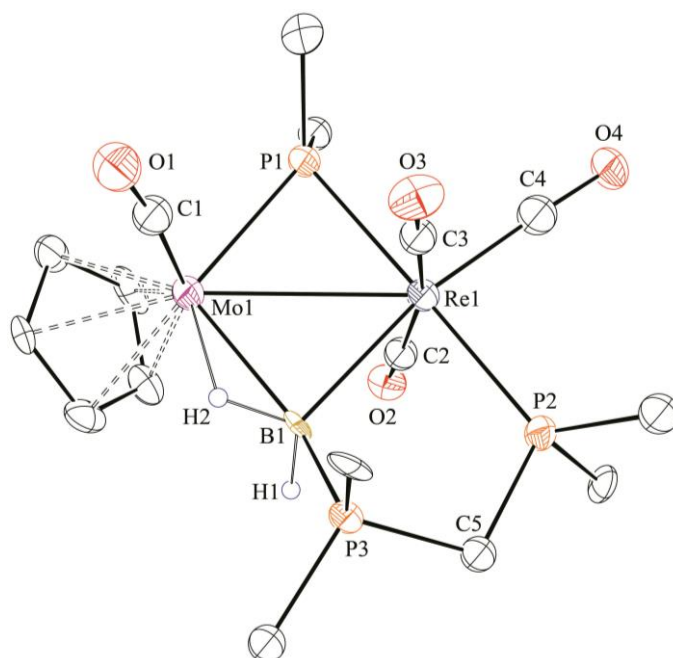


Figura 105. Diagrama ORTEP del compuesto **50**. Los grupos ciclohexilo y fenilo (excepto sus átomos C^1) y los átomos de H (excepto H1 y H2) han sido omitidos

Tabla 37. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **50**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	3.075(1)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	79.0(1)
Mo(1)–P(1)	2.379(4)	Mo(1)–B(1)–Re(1)	82.1(5)
Re(1)–P(1)	2.455(3)	Mo(1)–H(2)–B(1)	95(7)
Re(1)–P(2)	2.398(3)	P(1)–Mo(1)–B(1)	101.6(4)
Mo(1)–B(1)	2.30(1)	P(1)–Re(1)–B(1)	97.3(3)
Re(1)–B(1)	2.38(2)	P(1)–Mo(1)–H(2)	121(4)
Mo(1)–H(2)	1.9(1)	P(1)–Mo(1)–C(1)	86.4(5)
B(1)–H(1)	1.12(5)	C(1)–Mo(1)–B(1)	105.6(6)
B(1)–H(2)	1.2(1)	P(1)–Re(1)–C(2)	88.7(4)
P(3)–B(1)	1.93(2)	P(1)–Re(1)–C(3)	86.7(4)
Mo(1)–C(1)	1.94(2)	P(1)–Re(1)–C(4)	92.5(4)
Re(1)–C(2)	2.00(2)	P(1)–Re(1)–P(2)	178.8(1)
Re(1)–C(3)	1.99(2)	P(2)–C(5)–P(3)	108.0(6)
Re(1)–C(4)	1.91(2)	P(3)–B(1)–Mo(1)	143(1)
		P(3)–B(1)–Re(1)	108.3(6)

La estructura del compuesto **50** está formada por un fragmento MoCp(CO) y otro Re(CO)₃ enlazados a través de dos ligando puente, un grupo fosfuro y un borilo. Este último ligando se encuentra unido al renio a través de un enlace σ [Re(1)–B(1) = 2.38(2) Å] y al molibdeno a través de un enlace tricéntrico (3 centros y 2 electrones) [Mo(1)–B(1) = 2.30(1) Å, Mo(1)–H(2) = 1.9(1) Å]. En este caso, se trata de una coordinación η^2 -BH de tipo “side-on” con el átomo de molibdeno (Figura 101), como se deduce de la distancia B–Mo, que es bastante inferior a la medida en la especie precursora **49**, y del orden de las medidas en los complejos de renio mencionados anteriormente,^{140,141} así como del reducido valor del ángulo Mo–H–B [95(7)°], que es significativamente inferior al medido en el complejo **49** [130(5)°], y del orden de los determinados en complejos con este

tipo de geometría descritos en la literatura.¹⁴² Aunque en la literatura no hay ningún precedente de ligandos fosfina-borilo como el presente en el complejo **50**, se han encontrado dos complejos dinucleares de wolframio que presentan un ligando con un grupo BHR puente en un entorno comparable al observado en **50**, $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-MeCB(H)Et}\}(\text{CO})_4]$ ¹⁴³ y $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-PhCB(H)CH}_2\text{Ph}\}(\text{CO})_4]$.¹⁴⁴ Debe señalarse también que los complejos con enlace sencillo Re–B son muy escasos en la literatura, y solo unos pocos se han caracterizado mediante difracción de rayos X, como el complejo borilo $[\text{Re}(\text{BCl}_2)(\text{CO})_5]$ $[\text{Re}–\text{B} = 2.19(1) \text{ \AA}]$.¹⁴⁵

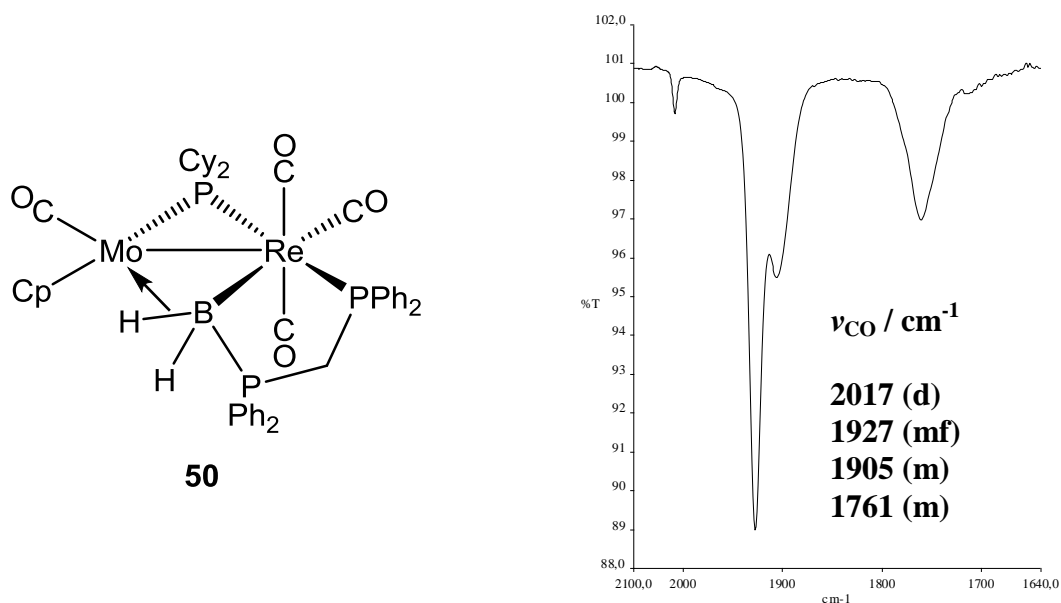


Figura 106. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **50**

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **50** corroboran la estructura determinada en estado sólido. Como se observa en la Figura 106, el espectro IR muestra cuatro bandas de tensión C–O, y las tres más energéticas presentan el patrón típico de un fragmento $\text{Re}(\text{CO})_3$ con los carbonilos en

¹⁴² (a) Press, L.P.; Kosanovich, A.J.; McCulloch, B.J.; Ozerov, O.V. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9487. (b) Buil, M.L.; Cardo, J.J.F.; Esteruelas, M.A.; Fernández, I.; Oñate, E. *Organometallics* **2014**, *33*, 2689.

¹⁴³ Carriedo, G.A.; Elliott, G.P.; Howard, J.A.K.; Lewis, D.B.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1585.

¹⁴⁴ Barratt, D.; Davies, S.J.; Elliott, G.P.; Howard, J.A.K.; Lewis, D.B.; Stone, F.G.A. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 185.

¹⁴⁵ Bauer, J.; Braunschweig, H.; Dewhurst, R.D.; Kraft, K.; Radacki, K. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2327.

disposición meridional, identificado por la débil intensidad de la banda a mayor frecuencia. Ello supone que los ligandos PCy₂ y PPh₂ se posicionen en *trans* alrededor del átomo de renio, lo que a su vez se traduce en un elevado acoplamiento P–P (50 Hz) (Figura 107). Por otra parte, la señal de ¹¹B RMN de la especie **50** aparece a valores positivos (14.2 ppm), con un desplazamiento químico muy superior al medido en el complejo precursor **49**, lo que es consistente con la mayor proximidad del átomo de boro a los átomos metálicos. El espectro ¹H RMN corrobora la retención de una interacción tricéntrica Mo–H–B, pues este átomo de hidrógeno exhibe una resonancia muy apantallada a -11.86 ppm. En el espectro ³¹P{¹H} RMN del compuesto **50** realizado a temperatura ambiente, el grupo PPh₂ unido a B se muestra como un singlete ancho; a medida que se va bajando la temperatura, esta señal se va afinando progresivamente, y a 213 K aparece como un doblete con una anchura de línea casi normal, donde resulta evidente el acoplamiento de 105 Hz entre los grupos PPh₂ (Figura 107). Este efecto térmico es muy común en los espectros de núcleos no cuadrupolares acoplados escalarmente con núcleos de boro, de naturaleza cuadrupolar (¹¹B y ¹⁰B). Tales núcleos con frecuencia presentan resonancias muy anchas a temperatura ambiente. Al reducir la temperatura, la velocidad de relajación de los núcleos de boro se eleva sustancialmente, desapareciendo el efecto de ensanchamiento (y el acoplamiento, si éste fuera visible) con el núcleo no cuadrupolar.¹⁴⁶ Tal fenómeno a veces recibe el nombre de “desacoplamiento térmico”.

¹⁴⁶ Howart, O. en “*Multinuclear NMR*” Mason, J. (Ed.); Plenum Press, New York, **1987**, Capítulo 5.

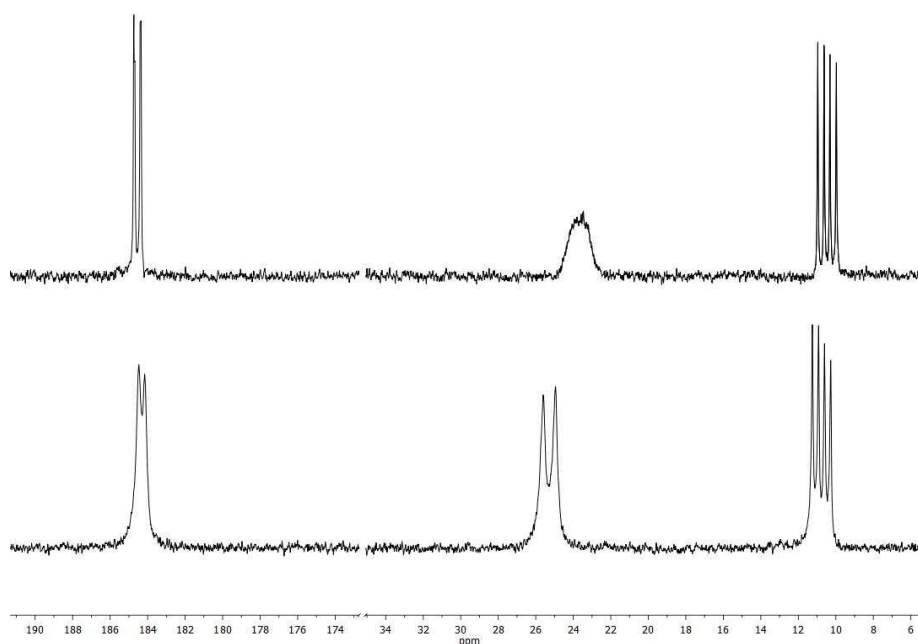


Figura 107. Espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **50** en CD_2Cl_2 : a 298 K (arriba) y a 213 K (abajo)

2.2.4.4.3. Reacción con tiofenol

El complejo **25** reacciona con tiofenol a 60 °C en tolueno o tolueno- d_8 , formándose mayoritariamente el complejo tiolato $[\text{MoReCp}(2\kappa\text{-H})(\mu\text{-SPh})(1\kappa\text{-CO})_2(2\kappa\text{-CO})_3(2\kappa\text{-PHCy}_2)]$ (**51**), resultante de la activación del enlace S–H en una molécula de tiofenol. Como se puede observar en la Figura 108, la esfera de coordinación del átomo de Re se completa con un ligando hidruro y una fosfina, ambos coordinados en posición terminal; por tanto este compuesto resulta ser un isómero del complejo **36**, obtenido en la reacción del anión **26b** con SHPh. El ligando fosfina en el compuesto **51** presumiblemente se forma tras la eliminación reductora de los ligandos fosforo e hidruro en el compuesto de partida. Tal resultado no es el esperado, ya que los ligandos fosforo puente raramente experimentan la eliminación reductora P–H en este tipo de reacciones.

Desafortunadamente, el complejo **51** es bastante inestable y no ha podido ser aislado ni purificado, por lo que su caracterización únicamente ha sido posible a partir de los datos espectroscópicos de las mezclas de reacción. Su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe una señal ancha poco desapantallada a 53.4 ppm, que

presenta una elevada constante de acoplamiento P–H (421 Hz), indicativo de la presencia de un ligando fosfina HPCy_2 . Además, en el espectro ^1H RMN se puede observar una señal a -6.45 ppm ($J_{\text{HP}} = 60$ Hz), que se corresponde con un ligando hidruro coordinado en posición terminal al átomo de renio. La disposición de los ligandos carbonilo alrededor del renio se deduce a partir del espectro IR representado en la Figura 108, que muestra varias bandas de tensión C–O con el patrón típico de un fragmento $\text{Re}(\text{CO})_3$ con los carbonilos en disposición facial, lo que también viene indicado por la elevada constante de acoplamiento (31 Hz) de uno de los carbonilos con el núcleo de ^{31}P , que se observa en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN. Todo ello implica la coordinación del ligando hidruro terminal en posición *cis* respecto de la fosfina.

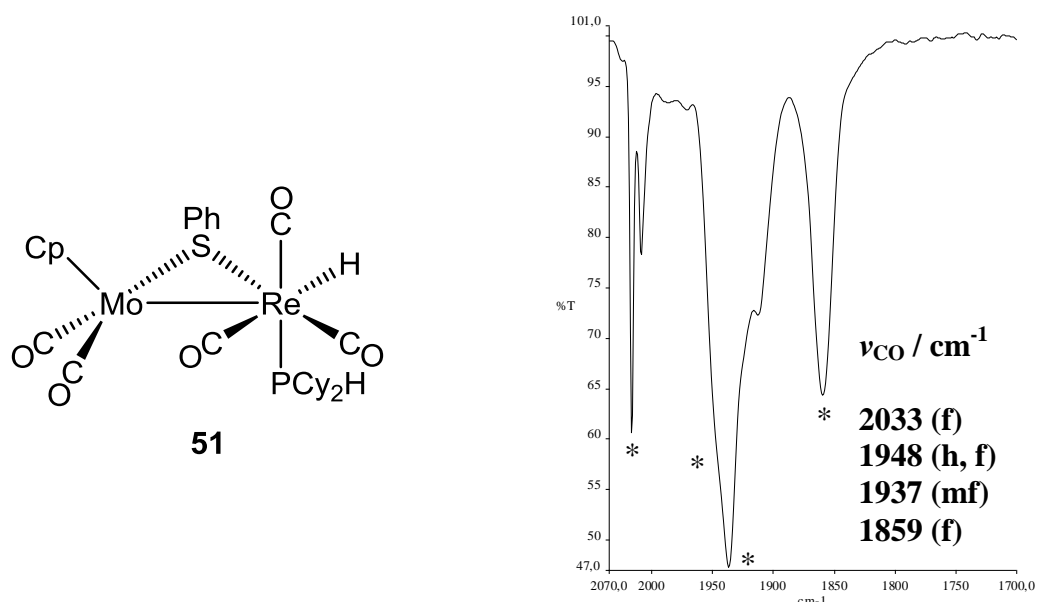


Figura 108. Estructura propuesta y espectro IR en tolueno del compuesto **51** (*)

Vale la pena señalar que, a diferencia de lo que ocurre en la reacción de formación de la especie **51**, los complejos homonucleares insaturados con hidruros puente habitualmente reaccionan con tioles dando lugar a la eliminación intermolecular de H_2 , junto con la sustitución del hidruro por el fragmento SR en posición puente.¹ Sin embargo, las reacciones del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ con hidruros de estaño sí que involucran etapas de reacción intermedias en las que tiene lugar la escisión de enlaces Sn–H y la formación de

enlaces P–H,¹²⁴ aunque estos procesos son reversibles y terminan conduciendo a la deshidrogenación, circunstancia no observada en el compuesto **51**.

Los compuestos **36** y **51** son isómeros, por lo que resulta destacable que la deshidrogenación del complejo **36** ocurra espontáneamente a temperatura ambiente, mientras que en la especie **51** no tenga lugar este proceso, ni siquiera al calentar una disolución de este compuesto a reflujo de tolueno. Por un lado, el complejo **36** presenta en posición puente un ligando hidruro y un fosforo, además de un ligando terminal SHPh; en cambio, el isómero **51** presenta un grupo tiolato puente (SPh), junto con una fosfina (HPCy₂) y un hidruro terminales al renio. También el compuesto *fac*-**35** presenta una estructura similar, con una fosfina terminal sobre el renio, y puentes fosforo e hidruro, pero esta especie tampoco experimenta la deshidrogenación mediante tratamiento térmico, haciéndolo solo bajo activación fotoquímica (entonces tiene lugar la descarbonilación, lo que conduce al compuesto **45**, como ya se ha comentado en la sección 2.2.4.4.1.1.).

Teniendo en cuenta que el enlace S–H es algo más fuerte (347 KJ) que el enlace P–H (328 KJ), cabría esperar que los compuestos con una fosfina coordinada, es decir, los complejos *fac*-**35** y **51**, se deshidrogenaran más fácilmente que el complejo **36**; sin embargo, experimentalmente se determina que esto no ocurre así. Esta observación podría estar relacionada con la distinta polaridad de los enlaces implicados. El hecho de que el enlace S–H sea más polar que el P–H (al ser el azufre más electronegativo que el fósforo), podría rebajar la barrera energética para la eliminación intramolecular de hidrógeno con el ligando hidruro, al proporcionar cierta estabilización electrostática al proceso de aproximación $E-H^{\delta+} \cdots \delta^-H-M$. En definitiva, todo parece indicar que la deshidrogenación en este tipo de compuestos está gobernada más por factores cinéticos que termodinámicos (fortaleza de los enlaces).

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

La reacción del compuesto **25** con el aldehído (p-tol)C(O)H precisamente ilustra el beneficioso efecto de la polaridad de los enlaces E–H [en este caso un enlace C(sp²)–H] sobre los procesos de deshidrogenación que se acaban de discutir en la sección anterior. En efecto, aunque el compuesto **25** no reacciona a temperatura ambiente con (p-tol)C(O)H, al calentar este complejo a reflujo de tolueno y añadir un gran exceso de reactivo se obtienen como productos mayoritarios la especie **Ib** y el compuesto [MoReCp{μ-κ_O:κ_O-O₂C(p-tol)}(μ-PCy₂)(1κ-CO)₂(2κ-CO)₃] (**52**), siendo este último el primer complejo carboxilato heterometálico (Mo–Re) descrito en la literatura.¹¹⁵ Aunque en un principio se podría proponer que la formación del complejo **52** podría ser debida a las trazas del correspondiente ácido carboxílico, (p-tol)CO₂H, presentes en el aldehído comercial, se ha llevado a cabo un experimento independiente en el que se ha comprobado que el complejo **52** no reacciona con ácido benzoico en tolueno a reflujo. Por tanto, la fuente de oxígeno en esta reacción debe encontrarse en las trazas de O₂ presentes en el medio de reacción.

La estructura en estado sólido del complejo **52** se ha determinado mediante difracción de rayos X de monocristal. El diagrama ORTEP de la molécula se muestra en la Figura 109 y en la Tabla 38 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

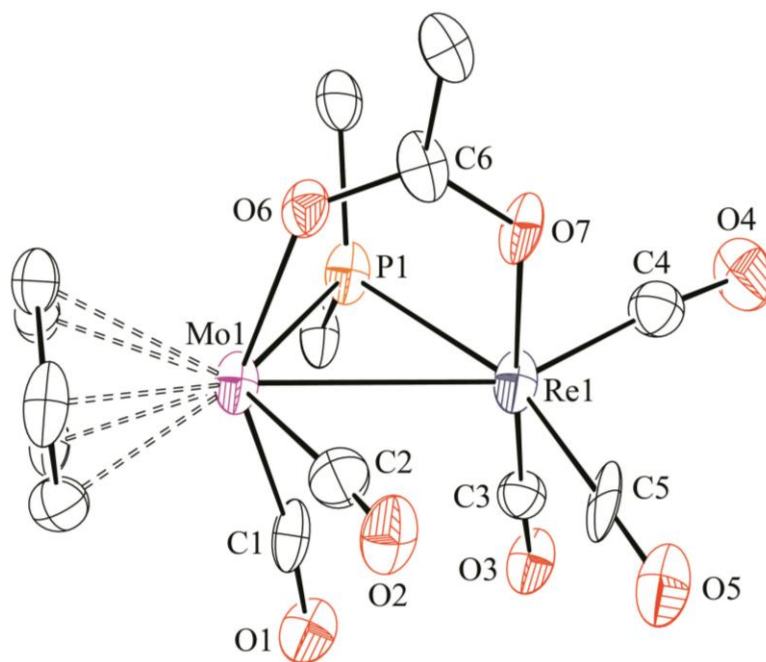


Figura 109. Diagrama ORTEP del compuesto **52**. Los grupos ciclohexilo y arilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H han sido omitidos

Tabla 38. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **52**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	3.033(2)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	75.7(2)
Mo(1)–P(1)	2.523(7)	P(1)–Mo(1)–O(6)	79.0(5)
Re(1)–P(1)	2.418(6)	P(1)–Re(1)–O(7)	88.5(5)
Mo(1)–O(6)	2.16(2)	O(6)–C(6)–O(7)	121(2)
Re(1)–O(7)	2.17(2)	Mo(1)–O(6)–C(6)	132(2)
O(6)–C(6)	1.27(3)	Re(1)–O(7)–C(6)	127(2)
O(7)–C(6)	1.29(3)	P(1)–Mo(1)–C(1)	83(1)
Mo(1)–C(1)	1.98(3)	P(1)–Mo(1)–C(2)	120(1)
Mo(1)–C(2)	2.00(4)	C(1)–Mo(1)–C(2)	79(1)
Re(1)–C(3)	1.88(3)	P(1)–Re(1)–C(3)	91(1)
Re(1)–C(4)	1.87(3)	P(1)–Re(1)–C(4)	104(1)
Re(1)–C(5)	1.86(4)	P(1)–Re(1)–C(5)	160(1)

El compuesto **52** en estado sólido está formado por dos fragmentos MoCp(CO)₂ y Re(CO)₃ unidos a través de dos ligandos puente, un fosfuro y un carboxilato bidentado. La estructura de este compuesto es similar a la que presenta el complejo tiolato **37**, con la misma distribución de los ligandos carbonilo en la molécula y un esqueleto central MoPReO₂ bastante plegado ($\theta_{\text{PMoReO}} = 90.7^\circ$). El valor de la distancia metal-metal de 3.033(2) Å es superior a la determinada para el complejo **37** [2.9702(8) Å], lo que parece ser consecuencia de la presencia de un ligando puente con dos átomos dadores, como es el carboxilato, cuya estructura “abierta” puede provocar el alargamiento del enlace intermetálico en comparación con los ligandos puente de un solo átomo dador. Por otra parte, las distancias C–O medidas para el ligando carboxilato [1.27(3) y 1.29(3) Å] son intermedias entre los valores habituales correspondientes a enlaces dobles y sencillos, lo que es coherente con la deslocalización electrónica de este ligando puente, siendo valores análogos a los determinados para el complejo de molibdeno [Mo₂Cp₂(μ-CPh)(μ-κ_O:κ_O-O₂CPh)(μ-PCy₂)] [BAr'₄] (*ca.* 1.27 Å).¹⁴⁷ Por otro lado, este ligando se encuentra simétricamente unido a ambos metales a través de los átomos de oxígeno [Mo(1)–O(6) = 2.16(2) Å; Re(1)–O(7) = 2.17(2) Å] con unos valores indicativos de enlaces esencialmente sencillos, por lo que debe deducirse que el ligando carboxilato actúa en este caso como un dador de tres electrones.

Los datos espectroscópicos del compuesto **52** están totalmente de acuerdo con la estructura determinada en estado sólido. El espectro IR en disolución exhibe varias bandas entre 2015 y 1541 cm⁻¹, siendo las cinco primeras correspondientes a la tensión C–O de los ligandos carbonilo, con un patrón análogo al obtenido en los complejos **IVb** y **37** que no precisa comentarios adicionales, mientras que la banda a frecuencia más baja (1541 cm⁻¹) se asigna a la tensión asimétrica C–O del ligando carboxilato (Figura 110). En este caso, no se ha identificado la banda correspondiente a la tensión simétrica de este ligando, que se esperaría aproximadamente 100 cm⁻¹ por debajo, como se observa en otros

¹⁴⁷ Álvarez, M.A.; García, M.E.; Menéndez, S.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2014**, *33*, 1181.

complejos con ligandos carboxilato coordinados de modo puente a través de los dos átomos de oxígeno (cf. 1552 y 1449 cm^{-1} en $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa\text{:}\kappa\text{-O}_2\text{CMe})(\kappa^1\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{CO})_9]$).¹⁴⁸

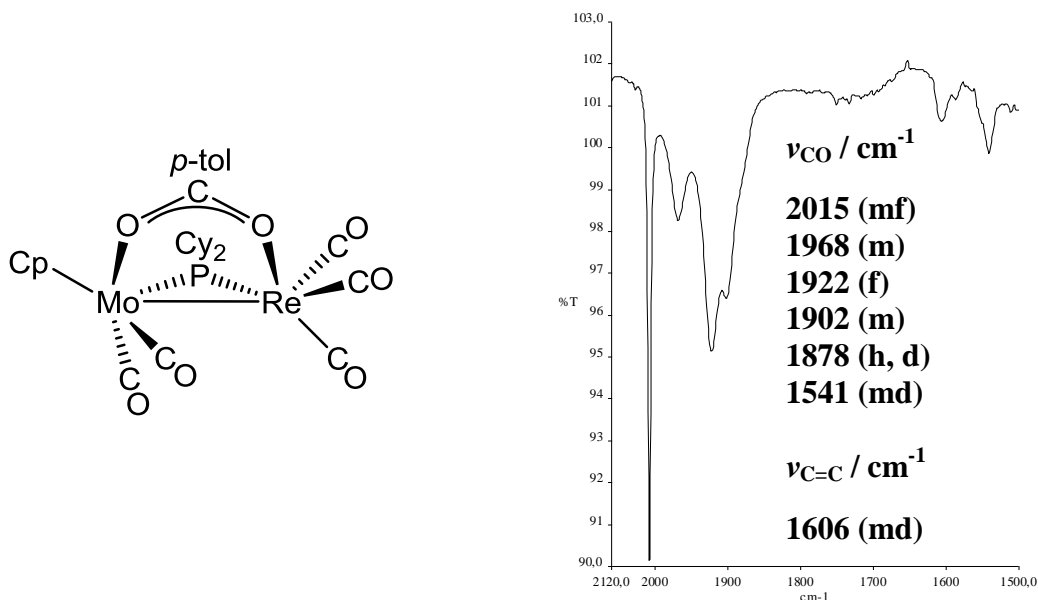


Figura 110. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **52**

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **52** muestra una señal a 94.3 ppm, unas 40 ppm superior al valor obtenido para el complejo tiolato **37**, pero aún en una posición anómalamente apantallada, lo que parece estar relacionado con la geometría plegada del anillo central que forman los átomos metálicos y los ligandos puente, como ya se ha señalado anteriormente. Por otro lado, la presencia del ligando carboxilato se corrobora con una señal a 178.6 ppm en su espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, correspondiente al átomo de carbono carboxílico, además de las señales propias del grupo fenilo.

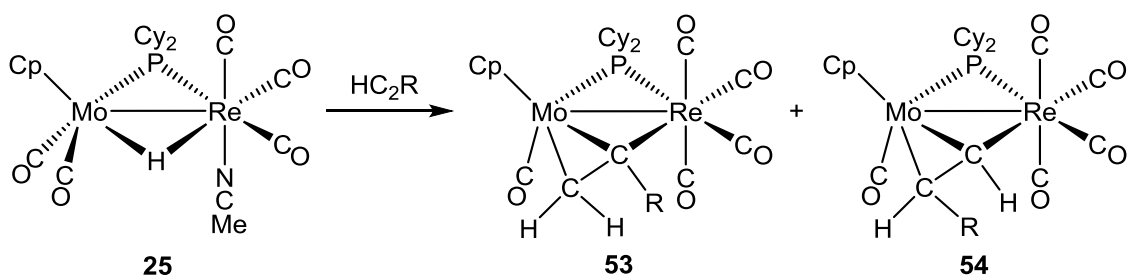
¹⁴⁸ Frauenhoff, G.R.; Wilson, S.R.; Shapley, J.R. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 78.

2.2.4.4.5. Reacciones con alquinos

El compuesto **25** reacciona con diferentes alquinos, tanto terminales como internos, generando productos derivados de la inserción de estas moléculas orgánicas insaturadas en los enlaces M–H. Por un lado, en la reacción del complejo **25** con (*p*-tolil)acetileno, al calentar a reflujo de tolueno durante unos pocos minutos, se obtiene una mezcla de los derivados alqueniilo β -sustituido [MoReCp{ μ -1 η^2 :2 κ -C(*p*-tol)CH₂}(μ -PCy₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₄] (**53.1**) y α -sustituido [MoReCp{ μ -1 η^2 :2 κ -CHCH(*p*-tol)}(μ -PCy₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₄] (**54.1**) en una proporción relativa 1:6 (Esquema 28). Desafortunadamente, estos compuestos no se han podido separar mediante las técnicas habituales. Cabe destacar que con la manipulación el isómero α -sustituido **53.1** se va transformando progresivamente en su isómero β -sustituido **54.1**.

La reacción del compuesto **25** con HC₂(CO₂Me) transcurre de manera análoga a la anterior, aunque en este caso tiene lugar a temperatura ambiente, obteniéndose una mezcla de los isómeros β -sustituido *anti*-[MoReCp{ μ -1 η^2 :2 κ -C(CO₂Me)CH₂}(μ -PCy₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₄] (*anti*-**53.2**) y α -sustituido *anti*-[MoReCp{ μ -1 η^2 :2 κ -CHCH(CO₂Me)}(μ -PCy₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₄] (*anti*-**54.2**) en una proporción relativa 8:1, los cuales tampoco han podido ser separados mediante las técnicas habituales. Con el fin de intentar obtener complejos insaturados, se calentó a reflujo de tolueno esta mezcla de compuestos, pero no se produjo ninguna reacción, ni siquiera tuvo lugar un cambio en las proporciones de estos isómeros α y β -sustituidos, a diferencia de lo que ocurre con el derivado α -sustituido *trans*-**19**, que bajo tratamiento térmico se transforma en su isómero β -sustituido *trans*-**20**, así como en los análogos homonucleares de molibdeno y wolframio (sección 2.1.4.5.). Por otra parte, tampoco la irradiación con luz visible-UV de la mezcla de compuestos *anti*-**53.2** y *anti*-**54.2** en tolueno genera los complejos insaturados deseados, sino que se obtuvo únicamente una mezcla de los isómeros *syn*-**53.2** y *syn*-**54.2**, que tampoco se han podido separar, en proporción relativa 8:1. A temperatura ambiente esta mezcla de isómeros se transforma lentamente en los compuestos precursores *anti*-**53.2** y *anti*-**54.2**.

Debe notarse finalmente que los compuestos de tipo **53** son isómeros del compuesto **40**, residiendo la principal diferencia en la coordinación π del ligando alqueno, que se efectúa sobre el átomo de Mo en los primeros y sobre el de renio en el segundo, lo que se compensa con una distinta distribución de los ligandos carbonilo (1/4 en los de tipo **53**, contra 2/3 en el **40**). Esto marca una gran diferencia de estabilidad, pues mientras que los compuestos de tipo **53** son estables, el compuesto **40** evoluciona espontáneamente a los complejos formilalqueno de tipo **41**, como se ha discutido en la sección 2.2.2.5.3.

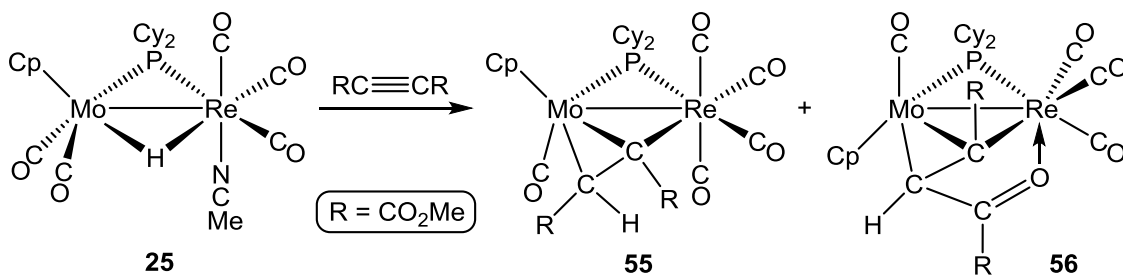


Esquema 28. Reacciones del compuesto **25** con alquinos terminales HC_2R

[R = *p*-tol (**53.1** y **54.1**), CO_2Me (*anti*-**53.2** y *anti*-**54.2**)]

La reacción del compuesto **25** con un ligero exceso de $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ a temperatura ambiente transcurre de modo algo diferente a las anteriores, pues genera una mezcla del compuesto pentacarbonilo $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}1\eta^2:2\kappa\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\}\{\mu\text{-PCy}_2\}(1\kappa\text{-CO})(2\kappa\text{-CO})_4]$ (**55**) y del tetracarbonilo $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}1\eta^2:2\kappa^2_{\text{C,O}}\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\}\{\mu\text{-PCy}_2\}(1\kappa\text{-CO})(2\kappa\text{-CO})_3]$ (**56**) en una proporción relativa 6:1 (Esquema 29). Estos productos difieren en la esfera de coordinación del átomo de renio, de manera que en el compuesto **55** se encuentra unido a cuatro ligandos carbonilo, mientras que en la especie **56** tiene tres carbonilos y está enlazado al átomo de oxígeno del grupo carboxilato unido al C_β del alqueno. Además debe concluirse que la transformación de estos productos ocurre a través de caminos de reacción diferentes, puesto que a través de experimentos separados se ha comprobado que la descarbonilación del compuesto **55** para generar la especie **56** únicamente tiene lugar al calentar sus disoluciones en tolueno a reflujo durante períodos prolongados de tiempo.

También se ha demostrado que el compuesto **56** no se transforma en el **55** al borbotear una corriente de monóxido de carbono a presión atmosférica.



Esquema 29. Reacción del complejo **25** con $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$

Tabla 39. Datos RMN (ppm) más característicos de los derivados de las reacciones del compuesto **25** con alquinos

Compuesto	δ_{P}^a	$\delta_{\text{H}} [J_{\text{HH}}/\text{Hz}] (J_{\text{HP}}/\text{Hz})^a$	$\delta_{\text{C}} [J_{\text{CP}}/\text{Hz}]^a$
53.1	197.0 ^b	$\text{C}_{\beta}\text{H}_2$: 5.14 [1], 3.56 [1] ^b	-
54.1	208.7 ^b	$\text{C}_{\alpha}\text{H}$: 9.74 [11] C_{β}H : 4.09 [11] ^b	$\text{C}_{\alpha}\text{H}$: 134.3 [3] C_{β}H : 69.1 ^b
<i>anti</i> - 53.2	210.1	$\text{C}_{\beta}\text{H}_2$: 4.59 [1], 2.49 [1]	C_{α} : 143.5 [3] $\text{C}_{\beta}\text{H}_2$: 50.8 ^c
<i>anti</i> - 54.2	208.1	$\text{C}_{\alpha}\text{H}$: 9.55 [9] (1) C_{β}H : 3.27 [9]	C_{α} : 141.6 [4] $\text{C}_{\beta}\text{H}_2$: 51.0
<i>syn</i> - 53.2	194.9	$\text{C}_{\beta}\text{H}_2$: 4.03 [2] (2), 3.38 [2]	C_{α} : 132.1 $\text{C}_{\beta}\text{H}_2$: 56.0
<i>syn</i> - 54.2	156.2	$\text{C}_{\alpha}\text{H}$: 8.34 [8] C_{β}H : 3.94 [8]	-
55	207.9	C_{β}H : 2.82	C_{α} : 148.0 [4] C_{β}H : 46.9
56	247.5	C_{β}H : 4.13	$\text{C}_{\gamma}(\text{O})\text{R}$: 196.8 C_{α} : 125.8 [4] C_{β}H : 40.6

^a C_6D_6 . ^b CD_2Cl_2 . ^c Tolueno-*d*₈ a 253 K.

Tabla 40. Datos IR (cm^{-1}) en hexano de los derivados de las reacciones del compuesto **25** con alquinos

Compuestos	ν_{CO}
53.1 y 54.1 (mezcla)	2081 (m), 1999 (f), 1978 (mf), 1966 (f), 1866 (d), 1851 (m)
<i>anti</i> - 53.2 y <i>anti</i> - 54.2 (mezcla)	2087 (m), 1999 (h, m), 1985 (mf), 1968 (h, m), 1855 (m), 1675 (d)
<i>syn</i> - 53.2 y <i>syn</i> - 54.2 (mezcla)	2084 (m), 2002 (f), 1976 (mf), 1960 (h, f), 1862 (m), 1673 (d)
55	2090 (m), 2007 (f), 1993 (mf), 1971 (f), 1895 (m), 1711 (d), 1700 (d)
56	2030 (mf), 1979 (d), 1963 (m), 1941 (h, m), 1916 (d), 1690 (d), 1554 (d)

2.2.4.4.5.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo **53** y **54**

En las reacciones del complejo **25** con alquinos terminales se obtienen mezclas de dos tipos de derivados alquenoilo, α y β sustituidos, los cuales no han podido ser separados. Sin embargo, ha sido posible caracterizar estos compuestos en las mezclas de isómeros, gracias a las distintas proporciones en las que están presentes. Como se recoge en la Tabla 40, los espectros IR en disolución de los compuestos de tipo **53** y **54** muestran el mismo patrón que los complejos **38** y **45**, indicativo de la presencia de un fragmento $\text{Re}(\text{CO})_4$ y otro $\text{Mo}(\text{CO})$. En el caso de los derivados del $\text{HC}_2(\text{CO}_2\text{Me})$, su espectro IR muestra una banda débil adicional a frecuencia más baja, correspondiente a la tensión C–O del grupo carboxilato.

Gracias a los espectros ^1H RMN (Tabla 39), se puede identificar la estereoquímica del ligando alquenoilo en cada tipo de complejos. Por un lado, los compuestos de tipo **53** son los alquenoilos α -sustituidos, ya que muestran, en cada caso, dos resonancias C–H próximas en desplazamiento y débilmente acopladas entre ellas (1-2 Hz), indicativo de hidrógenos unidos al mismo átomo de carbono. En cambio, en cada una de las especies de tipo **54** se observan ahora dos señales

C–H con una alta constante de acoplamiento mutuo (9-11 Hz) y una de ellas presenta además un desplazamiento químico elevado (ca. 9 ppm).

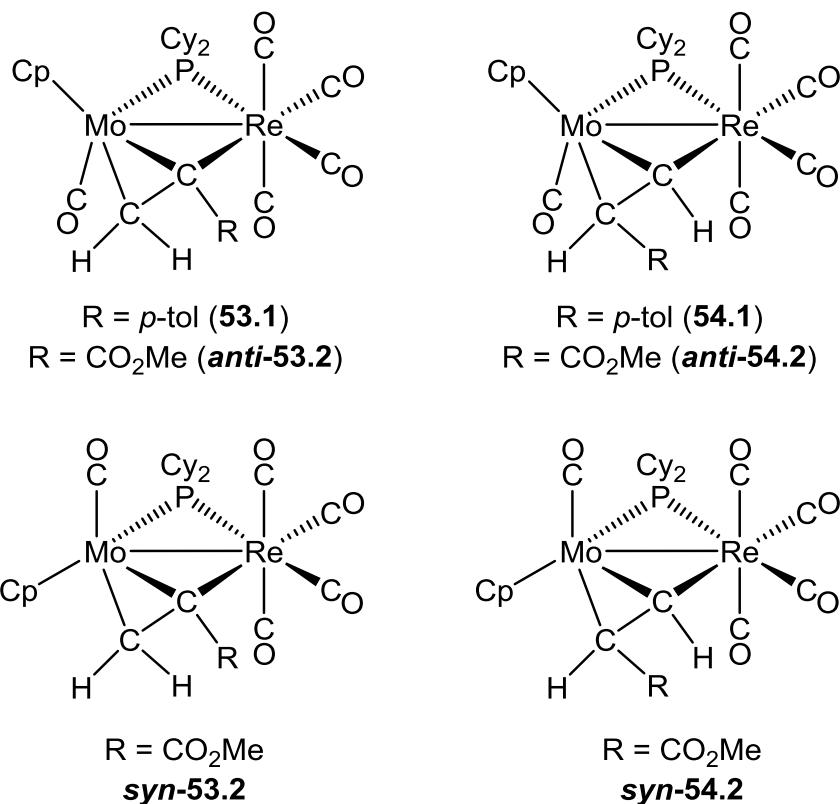


Figura 111. Estructura de los compuestos de tipo **53** y **54**

Los isómeros *syn* y *anti* en los compuestos **53.2** y **54.2** se diferencian en la disposición relativa del grupo Cp y el átomo C_β del ligando alquenilo, ambos unidos al molibdeno, respecto del plano MoRePC_α, como se muestra en la Figura 111. Esto permite explicar la baja estabilidad térmica de los isómeros *syn*, que a temperatura ambiente se transforman en los correspondientes isómeros *anti*, puesto que estos últimos isómeros son los que presentan una estructura menos congestionada estéricamente.

2.2.4.4.5.2. Caracterización estructural de los compuestos 55 y 56

Se ha determinado la estructura en estado sólido del compuesto **55** mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 112 se muestra el diagrama ORTEP de la molécula y en la Tabla 41 se recoge una selección de los ángulos y distancias de enlace más relevantes.

Tabla 41. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **55**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	2.9938(3)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	75.57(2)
Mo(1)–P(1)	2.381(1)	Mo(1)–C(10)–Re(1)	86.8(1)
Re(1)–P(1)	2.503(1)	P(1)–Mo(1)–C(11)	118.0(1)
Mo(1)–C(11)	2.308(3)	P(1)–Mo(1)–C(10)	102.5(1)
Mo(1)–C(10)	2.110(3)	P(1)–Re(1)–C(10)	95.1(1)
Re(1)–C(10)	2.244(3)	C(11)–C(10)–C(7)	123.1(3)
C(10)–C(11)	1.435(4)	C(11)–C(10)–C(7)	123.1(3)
C(11)–C(9)	1.484(4)	C(10)–C(11)–C(9)	122.1(3)
C(10)–C(7)	1.488(4)	P(1)–Mo(1)–C(1)	85.6(1)
Mo(1)–C(1)	1.973(4)	P(1)–Re(1)–C(2)	90.1(1)
Re(1)–C(2)	2.001(3)	P(1)–Re(1)–C(3)	89.1(1)
Re(1)–C(3)	1.964(3)	P(1)–Re(1)–C(4)	178.9(1)
Re(1)–C(4)	1.964(3)	P(1)–Re(1)–C(5)	88.5(1)
Re(1)–C(5)	2.009(3)		

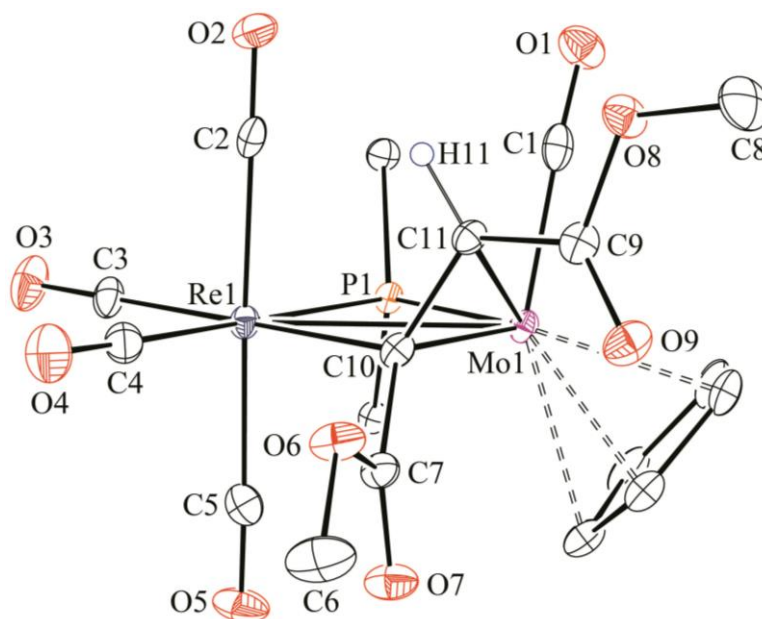


Figura 112. Diagrama ORTEP del compuesto **55**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H (excepto H11) han sido omitidos

La molécula del compuesto **55** se compone de un fragmento MoCp(CO) y otro Re(CO)₄ unidos por dos ligandos puente, un PCy₂ y un alqueno, este último enlazado fuertemente al átomo de renio vía σ [Re–C(10) = 2.244(3) Å] y al de molibdeno vía π [Mo–C(11) = 2.308(3) Å, Mo–C(10) = 2.110(3) Å], de manera que en este compuesto el ligando alqueno actúa como un dador de tres electrones. La conformación de los sustituyentes CO₂Me del grupo alqueno es de tipo *cis*, lo que sin duda es más favorable desde el punto de vista estérico. Finalmente, debe notarse que el anillo central MoReC _{α} P de esta molécula es prácticamente plano ($\theta_{\text{PMoReC10}} = 179.1^\circ$), por lo que la estructura del compuesto **55** debe considerarse similar a la de los compuestos **38** y **45**, que son los correspondientes isómeros de tipo **B** en los cálculos realizados.

Para la especie **56** también se ha determinado su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X. El diagrama ORTEP de la molécula se recoge en la Figura 113, y una selección de las distancias y ángulos de enlace más relevantes en la Tabla 42.

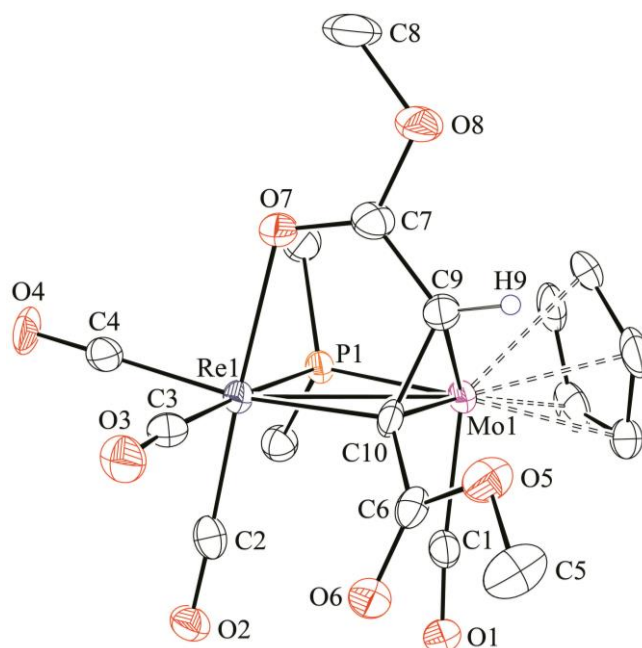


Figura 113. Diagrama ORTEP del compuesto **56**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de H (excepto H9) han sido omitidos

Tabla 42. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **56**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	2.9943(5)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	76.59(5)
Mo(1)–P(1)	2.360(2)	Mo(1)–C(10)–Re(1)	86.9(2)
Re(1)–P(1)	2.470(2)	P(1)–Mo(1)–C(9)	108.8(2)
Mo(1)–C(9)	2.256(7)	P(1)–Mo(1)–C(10)	101.0(2)
Mo(1)–C(10)	2.137(7)	P(1)–Re(1)–C(10)	95.5(2)
Re(1)–C(10)	2.215(6)	P(1)–Re(1)–O(7)	87.1(1)
Re(1)–O(7)	2.217(4)	Re(1)–O(7)–C(7)	111.4(4)
O(7)–C(7)	1.25(1)	O(7)–C(7)–C(9)	123.4(6)
C(7)–C(9)	1.45(1)	C(7)–C(9)–C(10)	116.7(6)
C(9)–C(10)	1.46(1)	P(1)–Mo(1)–C(1)	93.7(2)
Mo(1)–C(1)	2.00(1)	P(1)–Re(1)–C(2)	92.3(2)
Re(1)–C(2)	1.89(1)	P(1)–Re(1)–C(3)	177.5(2)
Re(1)–C(3)	1.97(1)	P(1)–Re(1)–C(4)	90.4(2)
Re(1)–C(4)	1.96(1)		

La estructura del compuesto **56** es similar a la determinada para la especie *anti-41.1*, puesto que consiste en un fragmento MoCp(CO) y otro Re(CO)₃ piramidal unidos a través de dos ligandos puente, un fosfuro y un ligando alquenilo, el cual actúa como dador de 5 electrones coordinándose en modo σ a través del C _{α} al átomo de renio [Re–C(10) = 2.215(6) Å] y vía π a través del doble enlace C _{α} =C _{β} al de molibdeno [Mo–C(9) = 2.256(7) Å, Mo–C(10) = 2.137(7) Å]. A diferencia de lo observado en el compuesto **55**, la conformación de los sustituyentes CO₂Me del grupo alquenilo es ahora de tipo *trans*. Esto permite al átomo de renio completar su entorno de coordinación enlazándose al oxígeno del grupo carboxilato unido al C _{β} del alquenilo [Re(1)–O(7) = 2.217(4) Å], formando así un anillo de cinco miembros ReC₃O. Además, igual que en el compuesto **55**, se observa que el anillo central MoReC _{α} P de la molécula en la especie **56** casi es perfectamente plano ($\theta_{\text{PMoReC10}} = 177.5^\circ$).

Al comparar las distancias del ligando alquenilo en los compuestos **55** y **56** se observa que muestran unos valores similares, con unas distancias Mo–C _{β} algo más largas que la medida en la especie *anti-41.1*, por lo que se deduce que estos compuestos presentan una interacción del enlace π del ligando alquenilo con el metal algo más débil que en el compuesto *anti-41.1*.

Los datos espectroscópicos en disolución para las especies **55** y **56** son coherentes con la estructura encontrada en el cristal en cada caso. Por un lado, como se observa en la Figura 114, el espectro IR del compuesto **55** muestra siete bandas de tensión C–O, de las cuales las cuatro primeras pertenecen a los ligandos carbonilo unidos a renio y muestran el patrón característico de un fragmento tetracarbonílico Re(CO)₄, análogo a los descritos a lo largo de esta Memoria para este tipo de complejos, como en el caso de la especie **Ib**. Las dos bandas a frecuencias más bajas, localizadas a 1711 y 1700 cm⁻¹, corresponden a la tensión C–O de los dos grupos CO₂Me presentes en el compuesto.

En cambio, el espectro IR en disolución del complejo **56** (Figura 115) muestra a frecuencias más altas solo tres bandas de tensión C–O correspondientes a los ligandos carbonilo unidos a renio, con un patrón

característico de complejos con un fragmento piramidal $\text{Re}(\text{CO})_3$, como el compuesto *anti*-**41.1**. Por otra parte, de las dos bandas de tensión C–O a frecuencias más bajas, la banda a 1666 cm^{-1} se asigna a la tensión C–O del grupo CO_2Me no coordinado, mientras que la banda a 1556 cm^{-1} se asigna a tensión C–O del grupo carboxilato coordinado al átomo de renio.

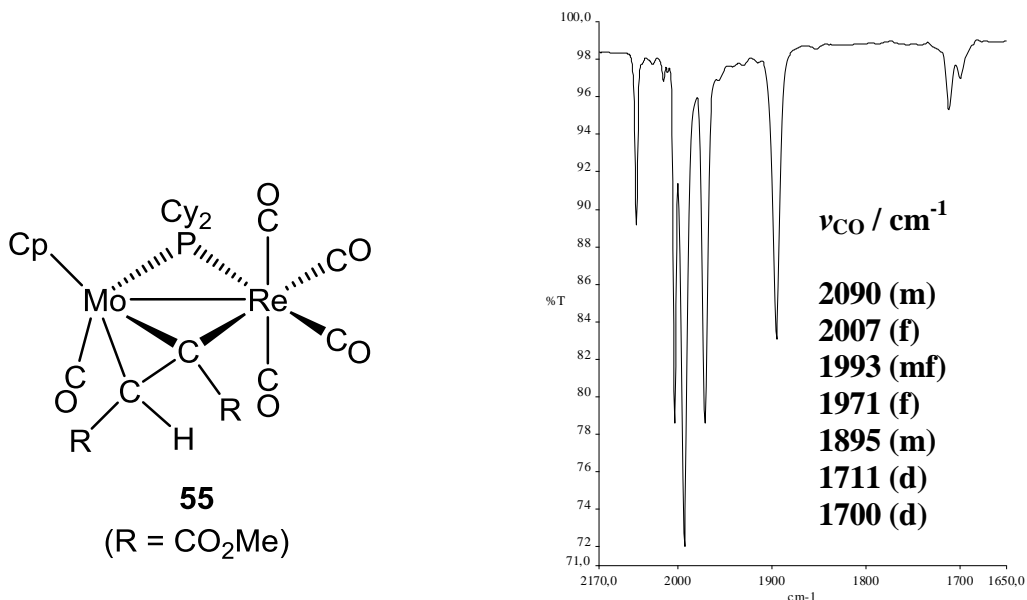


Figura 114. Estructura y espectro IR en hexano del compuesto **55**

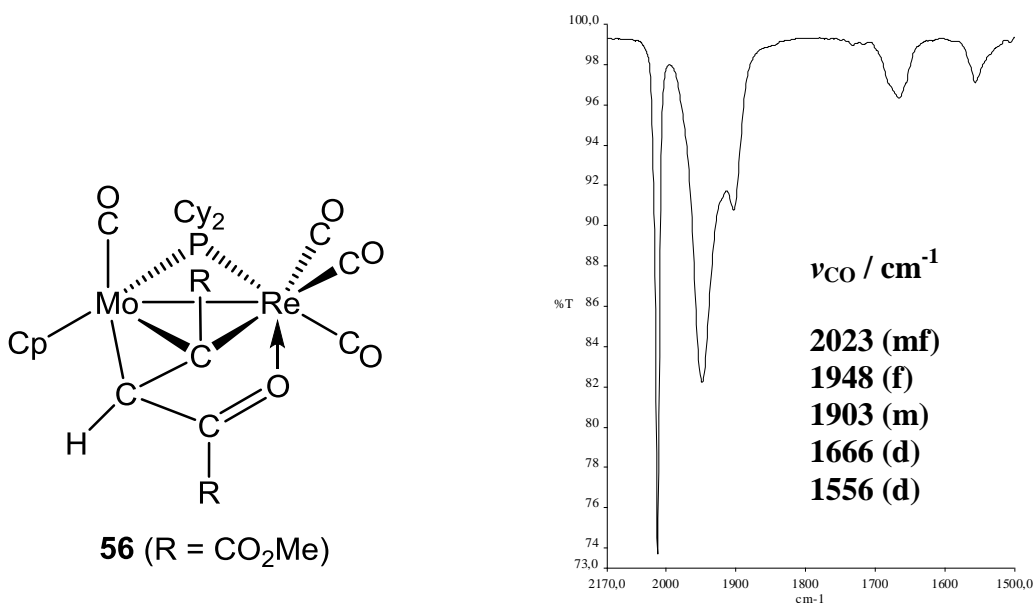


Figura 115. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **56**

En los espectros $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de estas especies se observan las señales correspondientes a los C_α y C_β de los ligandos alquénicos en las regiones esperadas para este tipo de carbonos (Tabla 39). Además, el compuesto **56** muestra una señal para el grupo carboxilato coordinado a 196.8 ppm, una posición significativamente más desapantallada que para los grupos carboxilato no coordinados (alrededor de 180 ppm en el compuesto **55** y 179.8 ppm en **56**). El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **55** muestra una señal fuertemente apantallada a 207.9 ppm, un valor similar al determinado para el complejo **40**, mientras que el compuesto **56** presenta una señal de ^{31}P a 247.5 ppm, que a su vez su valor es análogo al de los complejos *anti*-**41.1** y **41.2**. En ambos casos estos valores resultan coherentes con la propuesta de un enlace intermetálico sencillo en este tipo de complejos.

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 100T del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo. Las frecuencias correspondientes a las absorciones presentes en los espectros se expresan en unidades del número de onda (cm^{-1}). Los espectros de infrarrojo en disolución se registraron en la zona del espectro comprendida entre 2400 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a la tensión C–O, C–N y N–O de los ligandos carbonilo, isocianuro y nitrosilo, respectivamente. Para ello, se utilizaron ventanas de CaF_2 con una separación de 0.1 mm. Los espectros de compuestos en estado sólido se registraron en la zona comprendida entre 4000 y 1000 cm^{-1} , y fueron efectuados en dispersión de Nujol utilizando como soporte dos monocristales de CaF_2 .

3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN fueron realizados en los espectrómetros BRUKER AV-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 de diámetro (con válvula de tipo Young para los experimentos a baja temperatura), 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 hercios (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 utilizado para los espectros de ^1H y ^{13}C . Para los registros de ^{11}B se ha tomado como referencia la señal del $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ en THF a

temperatura ambiente, siendo el criterio de signos idéntico al empleado en los espectros de ^1H y ^{13}C . Todos los espectros de ^{13}C , ^{31}P y ^{11}B se efectuaron con desacoplamiento total de protón a temperatura ambiente, salvo que se especifique lo contrario, y se expresan como $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ respectivamente. Los espectros de RMN se adquirieron en CD_2Cl_2 y a temperatura ambiente, salvo que se especifique lo contrario.

3.1.3. Análisis elemental

Los análisis elementales de C, H, N y S se determinaron con un analizador FISIONS EA-1108 del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico de la Universidad de Vigo. El criterio de concordancia seguido ha sido, en general, la admisión de un error relativo máximo de un 1% en el tanto por ciento de carbono, respecto al teórico. En los casos en los que no se aportan datos de análisis elemental, éste no se ha podido 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 que se discuten en esta Memoria fue realizado a partir de los datos tomados en la Unidad de Difracción de Rayos X de Monocristal de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, empleando un difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur Nova y radiación CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). La resolución estructural de estos complejos fue llevada a cabo por la Dra. María de los Ángeles Álvarez Fidalgo, del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

3.1.5. Cálculos teóricos

Los cálculos teóricos realizados en esta Memoria han sido 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 Gaussian03,¹⁵⁰ usando el funcional híbrido B3LYP.¹⁵¹ Los átomos metálicos se describen mediante el potencial efectivo de “core” de Hay y Wadt en combinación con la base doble- ζ LANL2DZ.¹⁵² Para el resto de los elementos (P, O, C, H, S y N) se empleó la base 6-31G*.¹⁵³ Las geometrías han sido optimizadas mediante técnicas de gradiente sin ninguna restricción de simetría y partiendo de coordenadas obtenidas en los correspondientes análisis difractométricos, y comprobando mediante cálculos de frecuencias que, efectivamente, se alcanzaron mínimos en las superficies de energía potencial. Los cálculos que incluyen el efecto de la dispersión se realizaron empleando el funcional B3LYP corregido con la función empírica de dispersión de Grimme y colaboradores.¹⁵⁴ Los cálculos de energías en disolución se realizaron utilizando el método de solvatación PCM desarrollado por Tomasi y colaboradores,¹⁵⁵ tal y como viene implementado en el paquete Gaussian 03.

¹⁵⁰ 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.; Peterson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; and Pople, J.A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

¹⁵¹ (a) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

¹⁵² Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

¹⁵³ (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.

¹⁵⁴ (a) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463. (b) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.

¹⁵⁵ (a) Mieritus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117. (b) Mieritus, S.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *56*, 239. (c) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.

3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN

Todas las reacciones se han llevado a cabo en matraces tipo Schlenk, o en matraces provistos de válvula de cierre tipo Young, bajo atmósfera de argón (99.995%). Se ha evitado en todo momento el contacto con el aire y la humedad atmosférica. Los reactivos sólidos se desoxigenaron a vacío antes de ser empleados. Los disolventes se purificaron previamente de acuerdo con los métodos establecidos en la bibliografía,¹⁵⁶ y se destilaron en atmósfera de argón inmediatamente antes de ser utilizados. El término éter se refiere al éter dietílico, el término hexano hace referencia a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en el intervalo 60-65 °C y el término xileno se refiere a la mezcla de isómeros (orto, meta y para) que destila en el intervalo 137-140 °C.

Las reacciones térmicas se llevaron a cabo en baños de aceite termostatados, para garantizar una mayor homogeneidad térmica en la mezcla de reacción. Cuando ha sido necesario enfriar por debajo de 0 °C se han utilizado baños criogénicos de acetona.

Las reacciones fotoquímicas con luz visible-UV se llevaron a cabo con una lámpara de Hg de 400 W (Applied Photophysics), utilizando matraces de vidrio Pyrex convencional o de cuarzo, provistos de una camisa que permite la refrigeración externa con agua (15 °C aproximadamente) o con isopropanol en circuito cerrado a la temperatura regulada por un criostato.

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

Las cromatografías se llevaron a cabo con alúmina de actividad IV o II, o con sílica gel (Scharlau, 230-400 mesh) empaquetadas con éter de petróleo. La desactivación de la alúmina se consigue por adición de la cantidad necesaria de agua destilada y desoxigenada sobre la alúmina comercial previamente desoxigenada (Scharlau, actividad I, 70-290 mesh). Las cromatografías se

¹⁵⁶ Armarego, W.L.F.; Chai, C.C.L. *Purification of Laboratory Chemicals* 5ª Ed. Elsevier, Oxford **2003**.

llevaron a cabo con 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.

Los disolventes deuterados empleados en los estudios de RMN fueron previamente desoxigenados y almacenados bajo argón en presencia de tamices moleculares para eliminar posibles trazas de agua.

Todos los reactivos empleados fueron adquiridos de fuentes comerciales convencionales y utilizados sin ulterior purificación. Los compuestos N_2CPh_2 ,¹⁵⁷ $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$,¹⁵⁸ $[\text{MnMoCp}(\text{CO})_8]$ ¹⁵⁹ y $[\text{AuCl}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$ ¹⁶⁰ fueron preparados siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía.

¹⁵⁷ Miller, J.B. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 560.

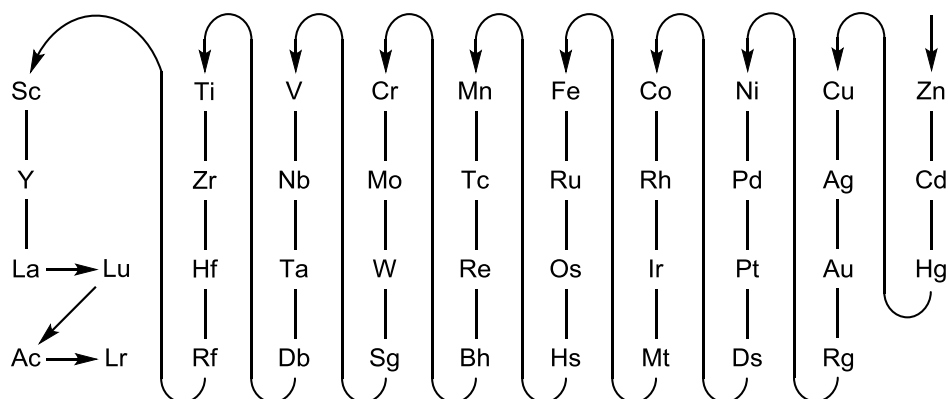
¹⁵⁸ Strohmeier, W. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 873.

¹⁵⁹ Ginley, D.S.; Wrighton, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *17*, 4908.

¹⁶⁰ Braunstein, P.; Lehrer, H.; Matt, D.; *Inorg. Synth.* **1990**, 218.

3.3. FORMULACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Para formular algunos de los complejos recogidos en esta Memoria es necesario indicar a que átomo metálico está unido un determinado ligando y, así, poder diferenciar posibles isómeros o distintas coordinaciones de los ligandos. En los casos que esto sea necesario, los complejos se formulan, en general, siguiendo las recomendaciones de la IUPAC,¹⁶¹ lo que requiere en primer lugar asignar una numeración a los átomos metálicos de estos compuestos, y que se realiza siguiendo el esquema que se recoge a continuación:



Esquema 30. Secuencia de numeración de los metales de transición

De tal modo que cuanto más tarde aparezca un átomo en la secuencia más bajo será el número asignado a dicho metal. Una vez numerados los átomos centrales, se utilizan los habituales símbolos κ y η para especificar la conectividad de los diferentes ligandos a cada uno de estos átomos metálicos. Un ejemplo sencillo para explicar esta nomenclatura es el complejo heterometálico $[\text{CoRe}(\text{CO})_9]$ (Figura), en el que el átomo de renio se numeraría con el 1, mientras que el cobalto sería el número 2. De este modo el complejo se formularía como $[\text{CoRe}(1\kappa\text{-CO})_5(2\kappa\text{-CO})_4]$. En la Figura aparecen recogidos otros ejemplos de la numeración de los átomos centrales en complejos heterometálicos.

¹⁶¹ Connelly, N.G.; Damhus, T.; Hartshorn, R.M.; Hutton, A.T. (Eds.) "Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations" RSC Publishing, Cambridge, U.K., 2005.

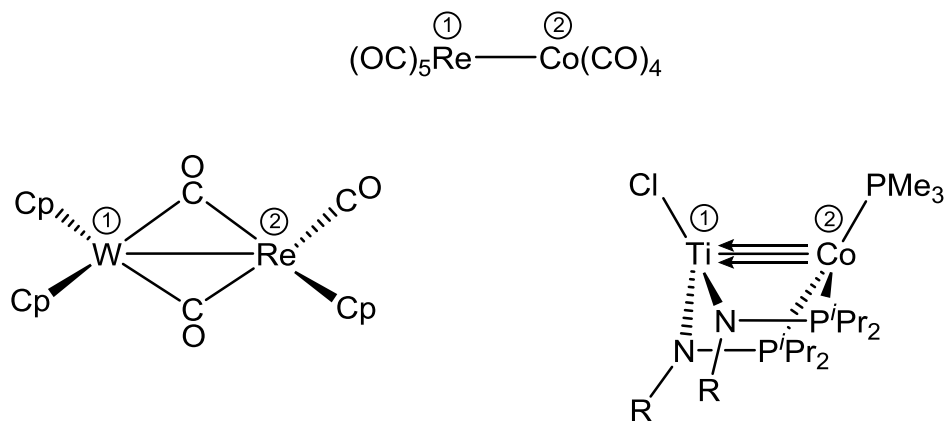


Figura 116. Ejemplos de la numeración de los átomos centrales en complejos heterometálicos

En la presente investigación, se han estudiado complejos con centros heterometálicos MoW, MoMn y MoRe, lo que llevaría a descriptores del tipo Mo(2)–W(1), Mo(1)–Mn(2) y Mo(1)–Re(2). Para evitar confusiones en la nomenclatura de los complejos heterometálicos MoW se ha decidido mantener el descriptor 1 para el átomo de molibdeno en estos compuestos, a pesar de que la nomenclatura IUPAC indicaría unas prioridades de numeración diferentes. A continuación, se muestran algunos ejemplos relevantes de la nomenclatura utilizada en esta Memoria:

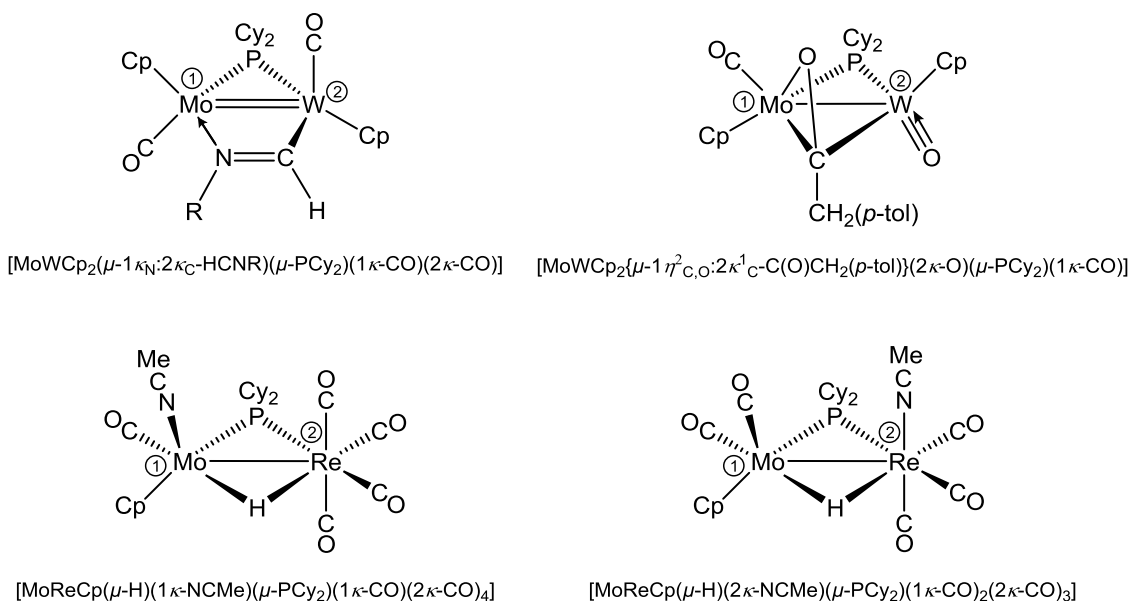


Figura 117.

3.4. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTRÓSCOPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

3.4.1. Síntesis de $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ (**1**)

En un matraz equipado con cierre Young se disuelven 550 mg de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ (1.122 mmol), 730 mg de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ (1.120 mmol) y 500 μl de HPCy_2 (2.280 mmol) en 3 ml de xileno. La mezcla resultante se calienta durante 6 horas a 180 °C con la válvula Young cerrada, obteniéndose una disolución naranja. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo resultante se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:5, que se filtra mediante transfer. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido se redisuelve en la misma mezcla de disolventes y se cromatografía en una columna rellena de sílica gel refrigerada a -20 °C. Con la misma mezcla se eluye una primera fracción naranja que contiene el compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ (90 mg, 13%). A continuación, con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:3 se eluye una fracción naranja de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **1** como un sólido microcristalino naranja (460 mg, 29%). Finalmente, con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:3 se eluye una última fracción naranja, que contiene el compuesto $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ (80 mg, 10%). El compuesto **1** es completamente soluble en todos los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1922 (mf), 1847 (f) cm^{-1} .

IR (hexano): 1932 (mf), 1865 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 121.49 MHz): δ 178.9 (s, $J_{\text{PW}} = 197$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 400.13 MHz): δ 5.04, 5.02 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.89 (m, 1H, Cy), 2.77 (m, 1H, Cy), 2.51 (m, 2H, Cy), 1.78 (m, 2H, Cy), 1.62 (m, 4H, Cy), 1.32 (m, 8H, Cy), 0.90 (m, 2H, Cy), 0.15 (m, 2H, Cy), -14.56 (d, $J_{\text{HP}} = 30$, $J_{\text{HW}} = 40$, 1H, $\mu\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 100.63 MHz): δ 242.4 (d, $J_{\text{CP}} = 27$, CO-Mo), 236.4 (s, CO-Mo), 235.1 (d, $J_{\text{CP}} = 19$, CO-W), 222.9 (s, CO-W), 90.3 (s, $J_{\text{CW}} = 49$, Cp-W), 88.5 (s, Cp-Mo), 41.1 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, $2\text{C}^1(\text{Cy})$], 32.4, 32.0 [2s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 30.7 [s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.3, 28.1 [2d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.4 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.3 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.2 [s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{MoO}_4\text{PW}$	%C 43.35, %H 4.62
Encontrado	%C 43.08, %H 4.57

3.4.2. Síntesis de $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4][\text{BF}_4]$ (2)

En un matraz de vidrio se disuelven 350 mg del compuesto **1** (0.486 mmol) en 20 ml de CH_2Cl_2 . A esta disolución se le añaden 90 μl de HBF_4 (disolución en Et_2O al 56%, 0.656 mmol) y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos, obteniéndose una disolución verde oscuro, que se concentra a vacío y se filtra sobre tierra de diatomeas. A continuación, se lleva a sequedad y el residuo resultante se lava con éter (4 x 8 ml) para generar un sólido verde oscuro que contiene el compuesto **2** esencialmente puro.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2003 (m), 1961 (mf), 1934 (f), 1907 (h, m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.16 MHz): δ 170.1 (sa, $J_{\text{PW}} = 255$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (400.54 MHz): δ 6.03, 5.86 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.52-0.53 (m, 22H, Cy) ppm.

3.4.3. Síntesis de $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-I})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (3)

En un matraz de vidrio de media camisa que contiene aproximadamente 0.486 mmol del compuesto **2** disuelto en 15 ml de dicloroetano, se añade NaI (300 mg, 3.336 mmol). La mezcla resultante se calienta a reflujo durante una hora y media, obteniéndose una disolución verde que se filtra mediante cánula.

Una vez eliminado el disolvente a vacío se genera un sólido verde, que contiene mayoritariamente la especie **3**, y que no ha podido ser purificada adicionalmente.

Datos espectroscópicos:

IR (C₂H₄Cl₂): 1866 (h, m), 1829 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 121.49 MHz): δ 125.8 (s, J_{PW} = 307, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 300.09 MHz): δ 5.01, 4.96 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.40-1.07 (m, 22H, Cy) ppm.

3.4.4. Preparación de suspensiones de Na[MoWCp₂(μ-PCy₂)(μ-CO)₂] (**4**)

A una disolución que contiene aproximadamente 0.486 mmol del compuesto **3** en 15 ml de THF, se añade un exceso de amalgama de sodio al 0.5% (ca. 1 ml, 3 mmol). La mezcla se agita vigorosamente durante 20 minutos, obteniéndose una suspensión naranja que contiene mayoritariamente el compuesto **4**. Esta suspensión se transfiere mediante cánula para eliminar el exceso de amalgama y puede ser empleada “*in situ*” para posteriores estudios de reactividad. El compuesto **4** es muy inestable y se descompone rápidamente durante la manipulación, por lo que no ha podido ser caracterizado completamente.

Datos espectroscópicos:

IR (THF): 1565 cm⁻¹.

3.4.5. Síntesis de [MoWCp₂H(μ-PCy₂)(CO)₂] (**5**)

A una disolución que contiene aproximadamente 0.486 mmol del compuesto **4**, preparada “*in situ*” en 15 ml de THF, se añade [NH₄][PF₆] (120 mg, 0.736 mmol). La mezcla resultante se agita durante 5 minutos, tras los cuales se obtiene una disolución granate que contiene como componente mayoritario el compuesto **5**, junto con pequeñas cantidades del compuesto **1**. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo obtenido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:5 y se filtra mediante cánula para eliminar el exceso de sales. De nuevo, los disolventes se

eliminan a vacío y el residuo se redissuelve en CH₂Cl₂/hexano 1:5 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:3 se eluye una banda de color verde de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **5** como un sólido granate microcristalino (260 mg, 80%). Este compuesto existe en disolución como una mezcla de isómeros puente [MoWCp₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₂] (**5P**) y terminal [MoWCp₂(2κ-H)(μ-PCy₂)(CO)₂] (**5T**), cuya proporción en disolución varía con el disolvente y la temperatura. El compuesto es parcialmente soluble en hexano y totalmente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1869 (h, d), 1821 (mf), 1762 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.16 MHz): δ 210.0 (sa, μ-PCy₂) ppm.

³¹P{¹H} RMN (183 K, 162.01 MHz): δ 232.8 (s, J_{PW} = 248, μ-PCy₂, **5T**), 197.3 (s, J_{PW} = 330, μ-PCy₂, **5P**) ppm.

³¹P{¹H} RMN (tol-*d*₈, 183 K, 162.00 MHz): δ 226.2 (s, J_{PW} = 250, μ-PCy₂, **5T**), 192.9 (s, J_{PW} = 331, μ-PCy₂, **5P**) ppm.

¹H RMN (400.54 MHz) δ 5.25, 5.18 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.52-1.00 (m, 22H, Cy), -3.92 (sa, 1H, μ-H) ppm.

¹H RMN (203 K, 400.13 MHz). Isómero **5T**: δ 5.41, 5.30 (2s, 2 x 5H, Cp), -1.42 (d, J_{HP} = 32, J_{HW} = 69, H-W) ppm. Isómero **5P**: δ 5.23, 5.19 (2s, 2 x 5H, Cp), -6.39 (sa, J_{HW} = 117, μ-H) ppm. Relación **T/P** = 1.8.

¹H RMN (183 K, 400.13 MHz). Isómero **5T**: δ 5.43, 5.31 (2s, 2 x 5H, Cp), -1.46 (d, J_{HP} = 32, J_{HW} = 70, H-W) ppm. Isómero **5P**: δ 5.24, 5.19 (2s, 2 x 5H, Cp), -6.41 (d, J_{HP} = 3, J_{HW} = 118, μ-H) ppm. Relación **T/P** = 2.5.

¹H RMN (tol-*d*₈, 183 K, 400.13 MHz). Isómero **5T**: δ 5.02, 4.89 (2s, 2 x 5H, Cp), -1.25 (d, J_{HP} = 31, J_{HW} = 68, H-W) ppm. Isómero **5P**: δ 4.75, 4.73 (2s, 2 x 5H, Cp), -5.65 (s, J_{HW} = 119, μ-H) ppm. Relación **T/P** = 0.6.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.48 MHz): δ 257.1 (sa, CO), 240.5 (sa, CO), 88.0, 87.6 (2s, Cp), 48.9 [da, $J_{\text{CP}} = 20$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 46.5 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 32.9 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 32.8 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 32.3, 31.9 [2s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 26.9 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.9 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.7, 26.6 [2d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 25.4, 25.3 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (183 K, 100.63 MHz): δ 276.2 (s, CO-W, **5T**), 251.0 (d, $J_{\text{CP}} = 7$, CO-Mo, **5T**), 246.0 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, CO-Mo, **5P**), 235.8 (s, CO-W, **5P**), 90.7, 90.6 (2s, Cp, **5T**), 87.9, 87.5 (2s, Cp, **5P**), 45.2, 43.3 [2d, $J_{\text{CP}} = 21$, $\text{C}^1(\text{Cy})$, **5T**], 36.0 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^2(\text{Cy})$, **5P**], 34.9, 33.7 [2s, $\text{C}^2(\text{Cy})$, **5T**], 32.5, 32.3, 32.2 [3s, $\text{C}^2(\text{Cy})$, **5P**], 31.4 [s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$, **5T**], 28.2-26.7 [m, $4\text{C}^3(\text{Cy})$, **5T + 5P**], 26.3, 26.1 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$, **5T + 5P**] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{MoO}_2\text{PW}$ (5 · CH_2Cl_2)	%C 40.08, %H 4.71
Encontrado	%C 39.71, %H 5.23

3.4.6. Reacción del compuesto 4 con CH_3I

A una suspensión que contiene aproximadamente 0.060 mmol del compuesto **4** en un matraz con válvula de cierre Young, y preparada “*in situ*” en 4 ml de THF, se añaden 40 μl de CH_3I (0.643 mmol). La mezcla se agita durante un día a temperatura ambiente, tras lo que se obtiene una disolución marrón que contiene mayoritariamente el compuesto $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-}1\eta^2\text{:}2\kappa^1\text{-CH}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**6.1**) junto con una pequeña cantidad del compuesto $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ (**7**). Una vez eliminado el disolvente a vacío, el residuo obtenido se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:5 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:3 se eluye una banda marrón de la que se obtiene, tras la eliminación de disolventes a vacío, el compuesto **6.1** como un sólido de color marrón (22 mg, 57%). Este compuesto es prácticamente insoluble en hexano y completamente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales. Con CH_2Cl_2 puro se eluye una segunda fracción marrón de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto

7, como un sólido marrón microcristalino (7 mg, 17%). El compuesto **7** es parcialmente soluble en hexano y completamente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos del compuesto **6.1**:

IR (CH₂Cl₂): 1854 (h, m), 1812 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.16 MHz): δ 116.5 (s, J_{PW} = 310, μ-PCy₂) ppm.

³¹P{¹H} RMN (233 K, 162.16 MHz): δ 115.0 (s, J_{PW} = 307, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (400.54 MHz): δ 5.24, 5.22 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.33-1.14 (m, 22H, Cy), -0.86 (d, J_{HP} = 2, J_{HC} = 122, 3H, μ-CH₃) ppm.

¹H RMN (233 K, 400.54 MHz): δ 5.29, 5.28 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.28-1.06 (m, 22H, Cy), -0.87 (d, J_{HP} = 1, J_{HC} = 122, 3H, μ-CH₃) ppm.

¹³C{¹H} RMN (233 K, 100.73 MHz): δ 245.9 (d, J_{CP} = 12, CO), 241.4 (d, J_{CP} = 8, CO), 88.5, 88.1 (2s, Cp), 47.0 [d, J_{CP} = 22, 2C¹(Cy)], 34.0, 33.9 [2d, J_{CP} = 3, C²(Cy)], 32.7, 32.6 [2s, C²(Cy)], 28.2 [d, J_{CP} = 12, 2C³(Cy)], 28.0, 27.8 [2d, J_{CP} = 11, C³(Cy)], 26.4, 26.3 [2s, C⁴(Cy)], -44.6 (s, μ-CH₃) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₂₅H₃₅MoO₂PW %C 44.27, %H 5.20

Encontrado %C 44.73, %H 5.59

3.4.7. Síntesis de [MoWCp₂(μ-1η²:2κ¹-CH₂Ph)(μ-PCy₂)(CO)₂] (6.2)

A una suspensión que contiene aproximadamente 0.045 mmol del compuesto **4**, preparada “*in situ*” en 6 ml de THF, en un tubo con válvula de cierre Young, se añaden 78 μl de cloruro de bencilo (0.678 mmol). La mezcla se agita durante 5 días a temperatura ambiente y aislada de la luz, tras los cuales se obtiene una disolución de color marrón oscuro. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con CH₂Cl₂ y se filtra a través de tierra de diatomeas. Tras evaporar el disolvente del filtrado, el residuo resultante se disuelve en una mezcla

CH₂Cl₂/hexano 1:7, y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:5 se eluye una banda marrón de la que se obtiene, tras la eliminación de disolventes a vacío, el compuesto **6.2** como un sólido microcristalino de color marrón (24 mg, 71%). Este compuesto es parcialmente soluble en hexano y completamente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales. Los cristales del compuesto **6.2** empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión lenta a baja temperatura (-20 °C) de capas de hexano y tolueno en una disolución concentrada del compuesto en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1865 (h, m), 1823 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.51 MHz): δ 111.2 (s, $J_{PW} = 305$, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (300.13 MHz): δ 7.18 [ft, $J_{HH} = 8$, 2H, H³(Ph)], 6.96 [fd, $J_{HH} = 7$, 2H, H²(Ph)], 6.86 [ft, $J_{HH} = 7$, 1H, H⁴(Ph)], 5.42, 5.07 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.47 (d, $J_{HH} = 15$, 1H, μ-CH₂), 2.37-0.98 (m, 22H, Cy), -2.02 (d, $J_{HH} = 15$, 1H, μ-CH₂) ppm.

¹³C{¹H} RMN (75.48 MHz): δ 243.8 (d, $J_{CP} = 11$, CO), 240.3 (d, $J_{CP} = 8$, CO), 155.3 [s, C¹(Ph)], 127.6, 127.2 [2s, C^{2,3}(Ph)], 122.1 [s, C⁴(Ph)], 89.0, 87.9 (2s, Cp), 49.8 [d, $J_{CP} = 23$, C¹(Cy)], 47.5 [d, $J_{CP} = 22$, C¹(Cy)], 34.3, 34.2 [2d, $J_{CP} = 3$, C²(Cy)], 33.3, 33.1 [2s, C²(Cy)], 28.4 [d, $J_{CP} = 12$, 2C³(Cy)], 28.3 [d, $J_{CP} = 11$, C³(Cy)], 28.2 [d, $J_{CP} = 10$, C³(Cy)], 26.6 [s, 2C⁴(Cy)], -3.9 (s, μ-CH₂) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₁ H ₃₉ MoO ₂ PW	%C 49.36, %H 5.21
Encontrado	%C 49.09, %H 5.33

3.4.8. Síntesis de [MoWCp₂(μ-COMe)(μ-PCy₂)(μ-CO)] (7)

Sobre una suspensión que contiene aproximadamente 0.030 mmol del compuesto **4**, preparada “*in situ*” en 6 ml de THF en un matraz con válvula de

cierre Young, se añaden 30 μl de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (0.317 mmol). Tras agitar la mezcla durante 18 horas a temperatura ambiente, se obtiene una disolución marrón. Una vez eliminado el disolvente a vacío, el residuo se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:7 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:3 se eluye una banda marrón de la que se obtiene, tras la eliminación de disolventes a vacío, el compuesto **7** como un sólido de color marrón (17 mg, 84%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1653 cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 162.16 MHz): δ 194.5 (s, $J_{\text{PW}} = 345$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 400.13 MHz): δ 5.82, 5.72 (2s, 2 x 5H, Cp), 3.33 (s, 3H, OMe), 1.92-0.38 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 100.63 MHz): δ 348.3 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\mu\text{-COMe}$), 298.2 (sa, $\mu\text{-CO}$), 93.9, 93.1 (2s, Cp), 65.3 (s, OMe), 42.6, 41.7 [2d, $J_{\text{CP}} = 21$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.4, 34.3, 33.9, 33.6 [4s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 27.8-27.4 [m, $4\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.6, 26.4 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{MoO}_2\text{PW}$ %C 44.27, %H 5.20

Encontrado %C 44.68, %H 5.66

3.4.9. Síntesis de $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-CH})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ (8.1**)**

En un matraz de vidrio provisto con camisa se disuelven 22 mg del compuesto **6.1** (0.032 mmol) en 4 ml de tolueno. Esta disolución se irradia con luz visible-UV dejando pasar un flujo de N_2 (99.9995%). Tras 25 minutos, se obtiene una disolución de color marrón granate, que contiene mayoritariamente el compuesto $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-CH})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ (**8.1**) y cantidades apreciables de la especie **1**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se disuelve en una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:5 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina

IV refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:1 se eluye una banda granate de la que se obtiene, tras llevar a sequedad, el compuesto **8.1** como un sólido de color rojo (14 mg, 68%). Este compuesto es prácticamente insoluble en hexano y totalmente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1661 cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 121.51 MHz): δ 195.0 (s, *J*_{PW} = 345, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 18.70 (s, *J*_{HW} = 20, 1H, μ-CH), 5.84, 5.75 (2s, 2 x 5H, Cp), 1.83-0.63 (m, 19H, Cy), 0.48-0.33 (m, 3H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100.63 MHz): δ 369.4 (d, *J*_{CP} = 11, μ-CH), 296.6 (d, *J*_{CP} = 5, μ-CO), 94.6, 93.8 (2s, Cp), 42.6 [d, *J*_{CP} = 22, C¹(Cy)], 40.4 [d, *J*_{CP} = 20, C¹(Cy)], 34.1, 34.0, 33.7, 33.1 [4s, C²(Cy)], 27.5 [d, *J*_{CP} = 11, C³(Cy)], 27.4 [d, *J*_{CP} = 12, 3C³(Cy)], 26.4, 26.1 [2s, C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₂₄H₃₃MoOPW %C 44.47, %H 5.13

Encontrado %C 44.74, %H 5.55

3.4.10. Reacción de descarbonilación de 6.2

En un matraz de vidrio provisto con camisa se disuelven 24 mg del compuesto **6.2** (0.032 mmol) en 6 ml de tolueno. Esta disolución se irradia con luz visible-UV dejando pasar un flujo de N₂ (99.9995%) durante 15 minutos, obteniéndose una disolución de color marrón rojizo, que contiene como producto mayoritario el compuesto [MoWCp₂(μ-CPh)(μ-PCy₂)(μ-CO)] (**8.2**), junto con pequeñas cantidades del complejo [MoWCp₂(μ-PCy₂)₂(μ-CO)] (**9**). Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se disuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:7 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:3 se eluye una banda marrón de la que se obtiene, una vez eliminados los disolventes a vacío, el compuesto **8.2** como un sólido de color

marrón (14 mg, 60%). El compuesto **8.2** es parcialmente soluble en hexano y completamente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales. Con CH₂Cl₂ puro se eluye una fracción rosa de la cual, tras llevar a sequedad, se obtiene el compuesto **9** como un sólido rosa (5 mg, 19%).

Datos espectroscópicos del compuesto **8.2**:

IR (CH₂Cl₂): 1662 cm⁻¹.

IR (hexano): 1705 cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.00 MHz): δ 199.7 (s, *J*_{PW} = 341, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (400.13 MHz): δ 7.12 [ft, *J*_{HH} = 8, 2H, H³(Ph)], 6.99 [t, *J*_{HH} = 7, 1H, H⁴(Ph)], 6.57 [fd, *J*_{HH} = 7, 2H, H²(Ph)], 5.94, 5.87 (2s, 2 x 5H, Cp), 1.98-0.93 (m, 17H, Cy), 0.68-0.48 (m, 5H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.63 MHz): 375.0 (d, *J*_{CP} = 11, μ-CPh), 302.4 (d, *J*_{CP} = 6, μ-CO), 166.5 [s, C¹(Ph)], 127.8 [s, C³(Ph)], 124.1 [s, C⁴(Ph)], 121.0 [s, C²(Ph)], 96.0, 95.2 (2s, Cp), 43.6 [d, *J*_{CP} = 23, C¹(Cy)], 42.4 [d, *J*_{CP} = 21, C¹(Cy)], 34.2, 34.1, 33.6, 33.3 [4s, C²(Cy)], 27.5 [d, *J*_{CP} = 12, C³(Cy)], 27.5 [d, *J*_{CP} = 12, C³(Cy)], 26.4, 26.3 [2s, C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental del compuesto **8.2**:

Calculado para C₃₀H₃₇MoOPW %C 49.74, %H 5.15

Encontrado %C 49.52, %H 5.00

Datos espectroscópicos del compuesto **9**:

IR (CH₂Cl₂): 1638 cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 162.17 MHz): δ 203.6 (s, *J*_{PW} = 364, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 400.54 MHz): δ 5.75, 5.64 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.02-0.81 (m, 44H, Cy) ppm.

3.4.11. Síntesis de $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CHN}^t\text{Bu})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**10.3**)

Sobre una disolución de 20 mg del compuesto **5** (0.030 mmol) en 6 ml de CH_2Cl_2 a 0 °C, se añaden 4 μl de CN^tBu (0.035 mmol), obteniéndose instantáneamente una disolución naranja. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo obtenido se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:7 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una banda naranja, que contiene el compuesto $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CHN}^t\text{Bu})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**10.3**), como una mezcla de dos isómeros (**A** y **B**) en proporción relativa **A/B** 3:1. Tras llevar esta mezcla a sequedad se obtiene un sólido naranja (17 mg, 76%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1844 (h, m), 1818 (mf) cm^{-1} .

Isómero A:

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 162.17 MHz): δ 104.1 (s, $J_{\text{PW}} = 287$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 400.13 MHz): δ 5.24, 5.03 (2d, $J_{\text{HP}} = 1$, 2 x 5H, Cp), 2.80 (d, $J_{\text{HP}} = 2$, 1H, CHN), 2.03-0.94 (m, 22H, Cy), 0.76 (s, 9H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 100.63 MHz): δ 92.3, 86.0 (2s, Cp), 52.9 [s, $\text{C}^1(^t\text{Bu})$], 51.5 (d, $J_{\text{CP}} = 31$, CHN), 49.3 [d, $J_{\text{CP}} = 17$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 44.1 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 35.9 34.3 [2s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.2 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.8 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 30.9 [s, $\text{C}^2(^t\text{Bu})$], 28.9-28.0 [m, $4\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.0, 26.7 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ RMN (243 K, 100.63 MHz): δ 239.8 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, CO-Mo), 231.7 (d, $J_{\text{CP}} = 2$, CO-W), 92.4, 86.4 (2s, Cp), 52.9 [s, $\text{C}^1(^t\text{Bu})$], 52.5 (d, $J_{\text{CP}} = 31$, CHN), 49.1 [d, $J_{\text{CP}} = 19$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 42.7 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 35.6 [d, $J_{\text{CP}} = 2$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.1 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.8 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.0 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 30.8 [s, $\text{C}^2(^t\text{Bu})$], 28.7 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.2 [m, $3\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.8, 26.6 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Isómero B:

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 162.17 MHz): δ 103.6 (s, $J_{\text{PW}} = 297$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 400.13 MHz): δ 5.14, 5.11 (2d, $J_{\text{HP}} = 1$, 2 x 5H, Cp), 3.34 (d, $J_{\text{HP}} = 1$, 1H, CHN), 2.03-0.94 (m, 22H, Cy), 0.75 (s, 9H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 100.63 MHz): δ 89.5, 88.1 (2s, Cp), 56.1 (d, $J_{\text{CP}} = 28$, CHN), 53.4 [s, $\text{C}^1(^t\text{Bu})$], 48.5 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 43.9 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 35.9, 34.4 [2s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.1 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.7 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 30.9 [s, $\text{C}^2(^t\text{Bu})$], 28.9-28.0 [m, $4\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.6, 26.3 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{MoNO}_2\text{PW}$ %C 46.60, %H 5.66, %N 1.87

Encontrado %C 46.88, %H 5.81, %N 1.52

3.4.12. Síntesis de $[\text{MoWCp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CHN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (10.4)

En un matraz de vidrio se disuelven 20 mg del compuesto **5** (0.030 mmol) en 3 ml de CH_2Cl_2 . Sobre esta disolución a 0 °C se añade 1 ml de una disolución 0.03 M de $\text{CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})$ en CH_2Cl_2 (0.030 mmol). La mezcla se agita a 0 °C durante 10 minutos, obteniéndose una disolución naranja oscuro. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido resultante se disuelve en CH_2Cl_2 /hexano 1:5 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:2 se eluye una banda naranja que contiene el compuesto $[\text{MoWCp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CHN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**10.4**), como una mezcla de dos isómeros (**A** y **B**) en proporción relativa **A/B** 3:2. Una vez eliminados los disolventes de esta mezcla, se obtiene el compuesto **10.4** como un sólido naranja (18 mg, 75%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1854 (h, m), 1828 (mf) cm^{-1} .

Isómero A:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 107.3 (s, $J_{\text{PW}} = 287$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 5.31, 5.02 (2d, $J_{\text{HP}} = 1$, 2 x 5H, Cp), 3.72 (s, 3H, OMe), 3.25 (d, $J_{\text{HP}} = 2$, 1H, CHN), 2.21-0.74 (m, 22H, Cy) ppm.*

Isómero B:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 106.4 (s, $J_{\text{PW}} = 291$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 5.31, 5.08 (2d, $J_{\text{HP}} = 1$, 2 x 5H, Cp), 3.34 (d, $J_{\text{HP}} = 1$, 1H, CHN), 3.72 (s, 3H, OMe), 2.21-0.72 (m, 22H, Cy) ppm.*

* Las señales correspondientes a los grupos C_6H_4 no han podido ser asignadas con claridad a cada uno de los isómeros.

3.4.13. Reacción de 5 con CNXyl

A una disolución de 20 mg del compuesto **5** (0.030 mmol) en 6 ml de CH_2Cl_2 , se adicionan 600 μl de una disolución 0.05 M de CNXyl en hexano (0.030 mmol; Xyl = 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$) a 0 °C. Tras 5 minutos de agitación se forma una disolución verde oscuro, que contiene mayoritariamente el complejo $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-}1\kappa_{\text{N}}:2\kappa_{\text{C}}\text{-HCNXyl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**11**). Este compuesto resultó ser térmicamente inestable y, tanto a temperatura ambiente como durante los intentos de cromatografía, se transforma mayoritariamente en el compuesto aminocarbino $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-CNHXyl})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ (**12**), por lo que no ha podido ser purificado convenientemente. A su vez, el compuesto **12** se encuentra en disolución como una mezcla de isómeros (**A** y **B**) en proporción relativa **A/B** 3:2. Tanto el compuesto **11** como la mezcla de isómeros **12.A,B** son completamente solubles en los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos del compuesto 11:

IR (CH_2Cl_2): 1833 (f), 1792 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.50 MHz): δ 81.2 (s, $J_{\text{PW}} = 218$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.13 MHz): δ 11.96 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 1H, CH), 7.34-6.78 (m, 3H, C_6H_3), 5.36, 5.00 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.30, 2.25 (2s, 2 x 3H, CH_3), 2.07-0.98 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.47 MHz): δ 244.7 (d, $J_{\text{CP}} = 14$, CO-Mo), 237.9 (d, $J_{\text{CP}} = 7$, CO-W), 217.1 (s, $J_{\text{CW}} = 84$, CHN), 156.4 [s, $\text{C}^1(\text{Xyl})$], 132.9, 132.7 [2s, $\text{C}^{2,6}(\text{Xyl})$], 128.7, 128.3, 124.9 [3s, $\text{C}^{3,4,5}(\text{Xyl})$], 90.7, 89.1 (2s, Cp), 48.6 [d, $J_{\text{CP}} = 24$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 41.9 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 36.5, 35.9, 34.8, 34.3 [4s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 29.0-28.0 [m, $4\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.7 [s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$], 19.0 (s, 2CH_3) ppm.

Datos IR de la mezcla de isómeros 12:

IR (CH_2Cl_2): 1865 (h, m), 1843 (mf) cm^{-1} .

Datos espectroscópicos del compuesto 12.A:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.16 MHz): δ 78.1 (s, $J_{\text{PW}} = 297$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (400.54 MHz): δ 10.31 (s, 1H, NH), 7.31-7.22 (m, 3H, C_6H_3), 5.40, 4.90 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.33 (s, 6H, CH_3), 2.49-0.93 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.73 MHz): δ 344.4 (d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\mu\text{-CN}$), 233.8 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, CO-Mo), 219.3 (d, $J_{\text{CP}} = 5$, CO-W), 145.2 [s, $\text{C}^1(\text{Xyl})$], 137.0, 136.4 [2s, $\text{C}^{2,6}(\text{Xyl})$], 128.9, 128.3, 127.6 [3s, $\text{C}^{3,4,5}(\text{Xyl})$], 89.9, 87.6 (2s, Cp), 46.6 [d, $J_{\text{CP}} = 24$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 44.5 [d, $J_{\text{CP}} = 22$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 36.5, 35.9, 34.8, 34.2 [4s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 29.0-28.1 [m, $4\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.7 [s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$], 19.0 (s, 2CH_3) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto 12.B:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.16 MHz): δ 79.0 (s, $J_{\text{PW}} = 309$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (400.54 MHz): δ 10.09 (s, 1H, NH), 7.31-7.22 (m, 3H, C_6H_3), 5.41, 4.88 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.36 (s, 6H, CH_3), 2.49-0.93 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.73 MHz): δ 343.2 (d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\mu\text{-CN}$), 228.9 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, CO-Mo), 225.7 (d, $J_{\text{CP}} = 5$, CO-W), 146.1 [s, $\text{C}^1(\text{Xyl})$], 137.2, 137.0 [2s, $\text{C}^{2,6}(\text{Xyl})$], 128.8, 128.3, 127.7 [3s, $\text{C}^{3,4,5}(\text{Xyl})$], 89.0, 88.3 (2s, Cp), 46.7 [d, $J_{\text{CP}} = 24$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 44.5 [d, $J_{\text{CP}} = 21$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 36.6, 35.9, 35.1, 33.7 [4s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 29.0-28.1 [m, $4\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.7 [s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$], 19.0, 18.7 (2s, CH_3) ppm.

3.4.14. Síntesis de [MoWCp₂(μ-H)(μ-PCy₂)(1κ-CN^tBu)(2κ-CN^tBu)(CO)₂] (13)

En un matraz se disuelven 20 mg del compuesto **5** (0.030 mmol) en 1 ml de CH₂Cl₂. Sobre esta disolución a -30 °C se añaden 35 μl de CN^tBu (0.299 mmol), obteniéndose de forma instantánea una disolución naranja que contiene el compuesto **13** como producto mayoritario. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido se disuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:1 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción naranja de la cual, tras eliminar los disolventes, se obtiene el compuesto **13** como un sólido de color naranja (18 mg, 72%). Este compuesto es completamente soluble en los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2093 (d), 2049 (d), 1900 (d), 1801 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 162.16 MHz): δ 158.7 (s, *J*_{PW} = 211, μ-PCy₂) ppm.

³¹P{¹H} RMN (162.16 MHz): δ 159.3 (s, *J*_{PW} = 210, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 5.33 (s, 10H, 2Cp), 2.62-0.80 (m, 22H, Cy), 1.22, 1.18 (2s, 2 x 9H, ^tBu), -15.22 (d, *J*_{HP} = 29, *J*_{HW} = 38, 1H, μ-H) ppm.

¹H RMN (400.13 MHz): δ 5.16, 5.10 (2s, 2 x 5H, Cp), 1.62-1.02 (m, 22H, Cy), 1.48, 1.44 (2s, 2 x 9H, ^tBu), -15.73 (d, *J*_{HP} = 29, *J*_{HW} = 38, 1H, μ-H) ppm.

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100.63 MHz): δ 243.5 (s, CO-Mo), 231.0 (s, CO-W), 193.8 (d, *J*_{CP} = 22, CN), 192.0 (d, *J*_{CP} = 25, CN), 89.0, 86.9 (2s, Cp), 58.6, 58.0 [2s, C¹(^tBu)], 40.3 [d, *J*_{CP} = 19, 2C¹(Cy)], 32.9, 32.8 [2s, C²(Cy)], 31.7, 30.5 [2s, C²(^tBu)], 30.7, 30.5 [2d, *J*_{CP} = 5, C²(Cy)], 29.0, 28.9 [2d, *J*_{CP} = 9, C³(Cy)], 28.2, 28.1 [2d, *J*_{CP} = 13, C³(Cy)], 27.8, 27.7 [2s, C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₃₄H₅₁MoN₂O₂PW %C 49.17, %H 6.19

Encontrado %C 49.00, %H 6.58

3.4.15. Reacción de **5** con exceso de CN(*p*-C₆H₄OMe)

Sobre una disolución de 12 mg de CN(*p*-C₆H₄OMe) (0.090 mmol) en 3 ml de CH₂Cl₂ se gotea lentamente una disolución de 20 mg del compuesto **5** (0.030 mmol) en 5 ml de CH₂Cl₂. De esta manera se obtiene una disolución naranja que contiene una mezcla de los compuestos [MoWCp₂(μ-1κ_C,κ_C:2η²-HCN(*p*-C₆H₄OMe)C{N(*p*-C₆H₄OMe)})(μ-PCy₂)(CO)₂] (**14**) y [MoWCp₂(μ-1η²:2κ_C,κ_C-HCN(*p*-C₆H₄OMe)C{N(*p*-C₆H₄OMe)})(μ-PCy₂){1κ-CN(*p*-C₆H₄OMe)}(CO)] (**15**). Tras llevar a sequedad, el residuo sólido se disuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:1 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada a -20 °C. Con CH₂Cl₂ puro se eluye una fracción naranja de la que se obtiene, tras la eliminación de disolventes, el compuesto **14** como un sólido de color naranja (13 mg, 47%). Este compuesto es completamente soluble en todos los disolventes orgánicos habituales. Con una mezcla CH₂Cl₂/THF 1:1 se extrae una fracción roja, de la que tras eliminar los disolventes se obtiene el compuesto **15** como un sólido rojo (11 mg, 35%). Este compuesto es poco soluble en hexano y totalmente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos del compuesto **14**:

IR (CH₂Cl₂): 1881 (h, m), 1860 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.50 MHz): δ 107.4 (s, *J*_{PW} = 228, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz): δ 7.10 (m, 2H, C₆H₄), 6.79 (m, 4H, C₆H₄), 6.54 (m, 2H, C₆H₄), 5.87 (d, *J*_{HP} = 2, 1H, CHN), 5.29, 4.95 (2s, 2 x 5H, Cp), 3.78, 3.76 (2s, 2 x 3H, OMe), 2.03-0.98 (m, 22H, Cy) ppm.

¹H RMN (253 K, 400.13 MHz): δ 7.09 (fd, *J*_{HH} = 9, 2H, C₆H₄), 6.82 (fd, *J*_{HH} = 9, 2H, C₆H₄), 6.79 (fd, *J*_{HH} = 9, 2H, C₆H₄), 6.59 (fd, *J*_{HH} = 9, 2H, C₆H₄), 5.93 (d, *J*_{HP} = 1, 1H, CHN), 5.30, 4.93 (2s, 2 x 5H, Cp), 3.79, 3.77 (2s, 2 x 3H, OMe), 2.13-0.91 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (253 K, 100.63 MHz): δ 249.1 (d, *J*_{CP} = 10, CO-Mo), 226.0 (s, CO-W), 194.7 (s, MoCN₂), 157.5, 154.8 [2s, C⁴(C₆H₄)], 145.6, 141.2 [2s, C¹(C₆H₄)], 124.6, 122.9 [2s, C²(C₆H₄)], 113.3, 113.1 [2s, C³(C₆H₄)], 101.8 (d,

$J_{CP} = 30$, CHN), 90.4, 87.9 (2s, Cp), 55.8, 55.6 (2s, OMe), 49.5 [d, $J_{CP} = 18$, $C^1(\text{Cy})$], 41.3 [d, $J_{CP} = 7$, $C^1(\text{Cy})$], 35.5 [s, $C^2(\text{Cy})$], 35.4 [d, $J_{CP} = 5$, $C^2(\text{Cy})$], 34.6 [d, $J_{CP} = 4$, $C^2(\text{Cy})$], 32.5 [s, $C^2(\text{Cy})$], 28.8 [d, $J_{CP} = 12$, $C^3(\text{Cy})$], 28.4 [d, $J_{CP} = 12$, $C^3(\text{Cy})$], 28.3 [d, $J_{CP} = 8$, $C^3(\text{Cy})$], 28.1 [d, $J_{CP} = 10$, $C^3(\text{Cy})$], 26.7, 26.5 [2s, $C^4(\text{Cy})$] ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto 15:

IR (CH_2Cl_2): 1994 (d), 1854 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.50 MHz): δ 118.0 (s, $J_{PW} = 186$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 7.16 (fd, $J_{HH} = 9$, 2H, C_6H_4), 6.78 (m, 6H, C_6H_4), 6.54 (s, 4H, C_6H_4), 5.29 (s, 5H, Cp), 5.08 (s, 1H, CHN), 5.05 (s, 5H, Cp), 3.79, 3.77, 3.67 (3s, 3 x 3H, OMe), 2.03-0.92 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.63 MHz): δ 239.8 (d, $J_{CP} = 7$, CO-W), 208.0 (sa, MoCNR), 177.5 (s, MoCN₂), 157.9, 157.5, 157.4 [3s, $C^4(\text{C}_6\text{H}_4)$], 146.9, 142.8, 127.7 [3s, $C^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 126.2, 125.0, 122.9 [3s, $C^2(\text{C}_6\text{H}_4)$], 114.8, 113.8, 113.3 [3s, $C^3(\text{C}_6\text{H}_4)$], 98.9 (d, $J_{CP} = 29$, CHN), 92.0, 85.4 (2s, Cp), 55.9, 55.8, 55.6 (3s, OMe), 49.8 [d, $J_{CP} = 15$, $C^1(\text{Cy})$], 44.4 [d, $J_{CP} = 9$, $C^1(\text{Cy})$], 35.3 [d, $J_{CP} = 3$, $C^2(\text{Cy})$], 35.0 [d, $J_{CP} = 5$, $C^2(\text{Cy})$], 34.9 [d, $J_{CP} = 3$, $C^2(\text{Cy})$], 33.8 [s, $C^2(\text{Cy})$], 28.7 [m, $4C^3(\text{Cy})$], 27.0, 26.8 [2s, $C^4(\text{Cy})$] ppm.

3.4.16. Síntesis [MoWCp₂(2 κ -H)(μ -PCy₂)(1 κ -CO)₂{2 κ -N₂CH(SiMe₃)}] (16.5)

Se disuelven 20 mg del compuesto **5** (0.030 mmol) en 6 ml de CH_2Cl_2 y se añaden 30 μl de una disolución 2 M de $\text{N}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)$ en hexano (0.060 mmol), observándose inmediatamente un cambio de color en la disolución a morado. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo obtenido se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:5 se eluye una banda morada de la que se obtiene, tras la eliminación de disolventes, el compuesto **16.5** como un sólido de color morado (16 mg, 68%). Este compuesto es completamente soluble en todos los disolventes orgánicos habituales.

compuesto **17A** como un sólido rojo (10 mg, 10%). Con la misma mezcla de disolventes se eluye una banda, que contiene mayoritariamente el compuesto **16.6A** y de la que, tras llevar a vacío, se obtiene el compuesto **16.6A** junto con pequeñas cantidades del compuesto **17A**. Con la misma mezcla CH₂Cl₂/hexano se eluye una banda que contiene el compuesto **16.6B** impurificado con el compuesto **17B**. Finalmente, con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:1 se eluye una banda morada, que contiene el compuesto **17B** y de la que, tras llevar a sequedad los disolventes, se obtiene el compuesto **17B** como un sólido morado (32 mg, 32%). Los compuestos **16.6A** y **16.6B** se pueden separar de la mezcla de reacción mediante cromatografía en una columna rellena de sílica gel refrigerada a -30 °C, condiciones en las que los compuestos de tipo **17** se descomponen. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:5 se eluye un banda verde que contiene, tras llevar a sequedad, el compuesto **16.6A** como un sólido verde (18 mg, 20%). Finalmente con la misma mezcla de disolventes se eluye un banda azul en la que se encuentra, tras eliminar los disolventes, el compuesto **16.6B** como un sólido azul (7 mg, 8%). Todos estos compuestos son completamente solubles en los disolventes orgánicos habituales. Los compuestos **17A** y **17B** son térmicamente inestables y se descomponen progresivamente con el tiempo.

Datos espectroscópicos del compuesto **16.6A**:

IR (CH₂Cl₂): 1895 (mf), 1800 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.16 MHz): δ 212.7 (sa, μ-PCy₂) ppm.

³¹P{¹H} RMN (213 K, 162.16 MHz): δ 215.8 (s, J_{PW} = 192, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (400.54 MHz): δ 7.93-6.94 (m, 10H, Ph), 5.26, 5.16 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.35-0.58 (m, 22H, Cy), -1.09 (d, J_{HP} = 32, J_{HW} = 130, 1H, H-W) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.73 MHz): δ 239.8 (d, J_{CP} = 23, CO-Mo), 238.3 (d, J_{CP} = 3, CO-Mo), 163.0 (d, J_{CP} = 2, NCP₂), 138.1, 135.7 [2s, C¹(Ph)], 130.7-127.4 [m, C^{2,3,4}(Ph)], 95.2, 88.6 (2s, Cp), 47.0 [d, J_{CP} = 17, 2C¹(Cy)], 34.9 [d, J_{CP} = 2, C²(Cy)], 34.2 [sa, C²(Cy)], 34.0, 33.9 [2s, C²(Cy)], 28.7, 28.5 [2d, J_{CP} = 12, C³(Cy)], 28.5, 28.4 [2d, J_{CP} = 11, C³(Cy)], 27.0, 26.8 [2s, C⁴(Cy)] ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto **16.6B**:

IR (CH₂Cl₂): 1891 (mf), 1801 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.16 MHz): δ 199.3 (sa, μ-PCy₂) ppm.

³¹P{¹H} RMN (193 K, 162.16 MHz): δ 203.5 (s, J_{PW} = 242, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (400.54 MHz): δ 7.68-7.20 (m, 10H, Ph), 5.21, 5.18 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.21-1.02 (m, 22H, Cy), -0.32 (d, J_{HP} = 32, 1H, H-Mo) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto **17A**:

IR (CH₂Cl₂): 1897 (mf), 1803 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.16 MHz): δ 47.2 (sa, μ-PCy₂) ppm.

³¹P{¹H} RMN (233 K, 162.16 MHz): δ 46.3 (s, J_{PW} = 308, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (400.54 MHz): δ 7.83-7.15 (m, 20H, Ph), 5.38 (s, 5H, Cp), 5.31 (d, J_{HP} = 1, 5H, Cp), 2.33-0.65 (m, 22H, Cy), -4.99 (da, J_{HP} = 52, 1H, H-Mo) ppm.

¹H RMN (233 K, 400.54 MHz): δ 7.91-7.18 (m, 20H, Ph), 5.38, 5.32 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.75-0.73 (m, 22H, Cy), -4.90 (d, J_{HP} = 57, 1H, H-Mo) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto **17B**:

IR (CH₂Cl₂): 1896 (mf), 1805 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.16 MHz): δ 31.8 (sa, μ-PCy₂) ppm.

³¹P{¹H} RMN (193 K, 162.16 MHz): δ 28.1 (s, J_{PW} = 174, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (400.54 MHz): δ 7.65-6.96 (m, 20H, Ph), 5.37, 5.31 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.36-0.58 (m, 22H, Cy), -5.90 (da, J_{HP} = 60, 1H, H-Mo) ppm.

¹H RMN (193 K, 400.54 MHz): δ 8.14-6.84 (m, 20H, 2Ph), 5.40, 5.23 (2s, 2 x 5H, Cp), 3.07 (m, 1H, Cy), 2.80-0.73 (m, 21H, Cy), -6.27 (da, J_{HP} = 60, 1H, H-W) ppm.

¹³C{¹H} RMN (193 K, 100.73 MHz): δ 243.9, 238.6 (2sa, CO-Mo), 142.3, 136.8 [2s, C¹(Ph)], 134.4, 131.2 (2sa, NCPH₂), 129.9-128.5 [m, C^{2,3}(Ph)], 127.5-126.9 [m, C⁴(Ph)], 107.5 (sa, Cp-Mo), 88.5 (s, Cp-W), 46.9 [sa, C¹(Cy)], 36.7 [sa, C¹(Cy)], 33.3-26.3 [m, C^{2,3,4}(Cy)] ppm.

3.4.18. Síntesis de $[\text{MoWCp}_2\{\mu\text{-}1\eta^2\text{:}2\kappa^1\text{-C(O)CH}_2(\textit{p}\text{-tol})\}(2\kappa\text{-O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]$ (18)

En un tubo de RMN con cierre Young se disuelven 15 mg del compuesto **5** (0.023 mmol) en 0.5 ml de tolueno- d_8 . A esta disolución se añaden 4 μl de (*p*-tol)C(O)H (0.034 mmol) y se calienta a 120 °C durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se obtiene una disolución naranja, que contiene mayoritariamente el compuesto **18**. Tras eliminar los disolventes a vacío, el residuo se disuelve en una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:7 y se cromatografía en una columna rellena con alúmina IV. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:1 se eluye una banda naranja de la que, tras llevar a sequedad, se obtiene el compuesto **18** como un sólido microcristalino naranja (14 mg, 78%). El compuesto es completamente soluble en todos los disolventes orgánicos habituales. Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de unas capas de hexano y de tolueno en una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1850 (mf) cm^{-1} .

IR (hexano): 1868 (mf), 1851 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.50 MHz): δ 194.0 (s, $J_{\text{PW}} = 304$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 7.52, 7.25 (2d, $J_{\text{HP}} = 8$, 2 x 2H, C_6H_4), 5.17 (d, $J_{\text{HP}} = 1$, 5H, Cp), 5.05 (s, 5H, Cp), 4.69, 3.75 (2d, $J_{\text{HH}} = 11$, 2 x 1H, CH_2), 2.55 (m, 1H, Cy), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.36-0.95 (m, 21H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.63 MHz): δ 243.8 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, CO-Mo), 217.8 (s, $\mu\text{-C}$), 140.3 [s, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 136.0 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_4)$], 130.3, 129.2 [2s, $\text{C}^{2,3}(\text{C}_6\text{H}_4)$], 100.4, 89.7 (2s, Cp), 67.4 (s, CH_2), 55.5 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 50.1 [d, $J_{\text{CP}} = 22$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 36.5 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 35.3 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.7 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.1 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.8 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.7, 28.4 [2d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.8, 26.8 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$], 21.3 (s, CH_3) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₂ H ₄₁ MoO ₃ PW	%C 49.00, %H 5.27
Encontrado	%C 49.34, %H 5.55

3.4.19. Reacción de 5 con HC₂(*p*-tol) en tolueno a temperatura ambiente

En un matraz con válvula de cierre Young se disuelven 20 mg del compuesto **5** (0.030 mmol) en 6 ml de tolueno y se añaden 8 μ l de HC₂(*p*-tol) (0.063 mmol). Tras 4 horas de agitación, se obtiene una disolución verde oscuro/amarillo que contiene el complejo *trans*-[MoWCp₂{ μ - κ : η^2 -C(*p*-tol)CH₂}(μ -PCy₂)(CO)₂]} (*trans*-**19**), junto a pequeñas cantidades del compuesto *cis*-[MoWCp₂{ μ -1 η^2 :2 κ -C(*p*-tol)CH₂}(μ -PCy₂)(CO)₂]} (*cis*-**19**). A continuación, se evapora el disolvente a vacío y el residuo sólido obtenido se disuelve en CH₂Cl₂ y se filtra a través de tierras de diatomeas. Tras llevar de nuevo a sequedad, el sólido se disuelve en CH₂Cl₂/hexano 1:7 y se cromatografía en una columna rellena con alúmina IV y refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:5 se eluye una banda verde que contiene la mezcla de isómeros **19** en una proporción relativa 7:1. Una vez eliminados los disolventes a vacío, se obtiene un sólido marrón/amarillo (22 mg, 85%). Tanto el complejo *trans*-**19** como su isómero *cis*-**19** resultaron ser térmicamente inestables, de modo que en disolución se transforman progresivamente en las correspondientes especies de tipo **20**. Las mezclas de isómeros **19** son completamente solubles en los disolventes orgánicos habituales. Los espectros de RMN realizados a baja temperatura demuestran la presencia de dos isómeros adicionales para el compuesto *trans*-**19** (**A** y **B**), aunque uno de ellos se encuentra en muy baja proporción, por lo que no ha podido ser caracterizado completamente.

Datos IR de la mezcla de isómeros *cis* y *trans*-**19**:

IR (CH₂Cl₂): 1920 (m), 1886 (f), 1859 (mf), 1782 (m) cm⁻¹.

IR (hexano): 1937 (f), 1903 (f), 1868 (mf), 1798 (d) cm⁻¹.

Datos espectroscópicos del compuesto **trans-19**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.16 MHz): δ 111.9 (sa, $J_{\text{PW}} = 288$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (203 K, 162.16 MHz): δ 106.5 (s, $J_{\text{PW}} = 245$, $\mu\text{-PCy}_2$, isómero **A**), 114.5 (sa, $\mu\text{-PCy}_2$, isómero **B**) ppm.

^1H RMN (400.54 MHz): δ 6.95, 6.67 (2d, $J_{\text{HH}} = 8$, 2 x 2H, C_6H_4), 5.42 (t, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 2$, 1H, C_βH_2), 5.03, 5.00 (2s, 2 x 5H, Cp), 4.62 (d, $J_{\text{HH}} = 2$, 1H, C_βH_2), 2.37 (m, 4H, Cy), 2.27 (s, 3H, CH_3), 2.02-1.11 (m, 18H, Cy) ppm.

^1H RMN (203 K, 400.54 MHz). Isómero **A**: δ 7.05 (d, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, C_6H_4), 6.65 (m, 2H, C_6H_4), 5.48, 5.23 (2s, 2 x 5H, Cp), 5.12, 4.87 (2s, 2 x 1H, C_βH_2), 2.52 (m, 2H, Cy), 2.31 (s, 3H, CH_3), 2.22 (m, 2H, Cy), 2.03-0.64 (m, 18H, Cy) ppm. Isómero **B**: δ 4.95, 4.69 (2s, 2 x 5H, Cp) ppm. Relación **A/B** = 8.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (203 K, 100.73 MHz). Isómero **A**: δ 241.6 (d, $J_{\text{CP}} = 12$, CO-Mo), 236.6 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, CO-W), 183.1 (s, C_α), 152.3 [s, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 136.0 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_4)$], 128.6 [sa, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_4)$], 128.0 [s, $2\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_4)$], 127.0 [sa, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_4)$], 91.0, 88.2 (2s, Cp), 59.1 (s, C_βH_2), 50.3 [d, $J_{\text{CP}} = 28$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 37.2 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.8, 34.0, 33.1 [3s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 30.4 [d, $J_{\text{CP}} = 2$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.6-27.3 [m, $4\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.4, 26.2 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$], 21.2 (s, CH_3) ppm. Isómero **B**: δ 87.6, 84.9 (2s, Cp) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto **cis-19**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.16 MHz): δ 144.5 (s, $J_{\text{PW}} = 358$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

3.4.20. Reacción de 5 con $\text{HC}_2(p\text{-tol})$ a reflujo de tolueno

En un matraz de vidrio de media camisa se disuelven 20 mg del compuesto **5** (0.030 mmol) en 6 ml de tolueno. A esta disolución se añaden 8 μl de $\text{HC}_2(p\text{-tol})$ (0.063 mmol) y la mezcla se calienta a 120 °C. Transcurridos 30 minutos, se obtiene una disolución de color marrón/amarillo que contiene mayoritariamente el compuesto *trans*-[MoWCp₂{ μ -1 η^2 :2 κ -CHCH(*p*-tol)}(μ -PCy₂)(CO)₂] (**trans-20**), junto con su isómero *cis*-[MoWCp₂{ μ - κ : η^2 -CHCH(*p*-tol)}(μ -PCy₂)(CO)₂] (**cis-20**) en una proporción relativa 10:1. Una vez eliminado el disolvente a vacío,

el residuo obtenido se extrae con hexano y se cromatografía en una columna rellena con alúmina IV refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:1 se eluye una fracción verde de la que, tras llevar a sequedad, se obtiene la mezcla de compuestos **20** como un sólido marrón/amarillo (21 mg, 81%). La mezcla de compuestos es completamente soluble en los disolventes orgánicos habituales.

Datos IR de la mezcla de isómeros *cis* y *trans*-20:

IR (CH₂Cl₂): 1921 (d), 1874 (m), 1815 (mf), 1796 (h, f) cm⁻¹.

IR (hexano): 1938 (d), 1886 (f), 1864 (h, d), 1835 (mf), 1810 (f) cm⁻¹.

Datos espectroscópicos del compuesto *trans*-20:

³¹P{¹H} RMN (162.16 MHz): δ 113.6 (s, J_{PW} = 319, μ-PCy₂) ppm.

³¹P{¹H} RMN (233 K, 162.16 MHz): δ 113.3 (s, J_{PW} = 317, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (400.54 MHz): δ 9.55 (d, J_{HH} = 11, 1H, C_αH), 7.16 (d, J_{HH} = 8, 2H, C₆H₄), 7.10 (d, J_{HH} = 7, 2H, C₆H₄), 6.40 (d, J_{HH} = 11, 1H, C_βH), 5.46, 4.99 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.36 (s, 3H, CH₃), 2.34-1.03 (m, 22H, Cy) ppm.

¹H RMN (233 K, 400.54 MHz): δ 9.53 (dd, J_{HH} = 11, J_{HP} = 1, 1H, C_αH), 7.32-6.98 (m, 4H, C₆H₄), 6.31 (d, J_{HH} = 11, 1H, C_βH), 5.51, 5.02 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.38 (s, 3H, CH₃), 2.36-1.00 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (233 K, 100.63 MHz): δ 241.9 (sa, CO-Mo), 237.1 (d, J_{CP} = 10, CO-W), 143.2 [s, C¹(C₆H₄)], 141.9 (s, C_αH), 135.9 [s, C⁴(C₆H₄)], 129.4, 127.0 [2sa, C^{2,3}(C₆H₄)], 95.6 (s, C_βH), 90.5, 88.5 (2s, Cp), 46.4, 44.8 [2d, J_{CP} = 24, C¹(Cy)], 34.2 [s, 2C²(Cy)], 32.7, 32.1 [2s, C²(Cy)], 28.1 [d, J_{CP} = 12, C³(Cy)], 28.1 [d, J_{CP} = 13, C³(Cy)], 27.8 [d, J_{CP} = 10, C³(Cy)], 26.6 [d, J_{CP} = 11, C³(Cy)], 26.4, [s, 2C⁴(Cy)], 21.3 (s, CH₃) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis*-20:

³¹P{¹H} RMN (162.16 MHz): δ 105.4 (s, μ-PCy₂) ppm. En el correspondiente espectro no se pudo medir la constante de acoplamiento ³¹P-¹⁸³W.

Análisis elemental de la mezcla de isómeros **20**:

Calculado para C ₃₃ H ₄₁ MoO ₂ PW	%C 50.79, %H 5.30
Encontrado	%C 50.41, %H 5.05

3.4.21. Síntesis de [MoW₂Cp₂(μ₃-H)(μ-PCy₂)(CO)₇] (21**)**

En un matraz de vidrio provisto de camisa se disuelven 9 mg de W(CO)₆ (0.026 mmol) en 5 ml de THF. Esta disolución se irradia con luz visible-UV dejando pasar un flujo de N₂ (99.9995%) y refrigerado con agua a través de la camisa externa durante 7 minutos. La disolución resultante, que contiene mayoritariamente el compuesto [W(CO)₅(THF)], se adiciona sobre una disolución de 15 mg del compuesto **5** (0.023 mmol) en 4 ml de THF, y a continuación se elimina el disolvente a vacío, redisolviendo el sólido resultante en 6 ml de tolueno. Tras 10 minutos de agitación se obtiene una disolución marrón/amarilla, que contiene el compuesto **21** como producto mayoritario. Tras evaporar el disolvente, el residuo obtenido se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada a -20°C. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:5 se eluye una fracción marrón de la que, tras evaporar los disolventes, se obtiene el compuesto **21** como un sólido marrón impurificado con pequeñas cantidades del complejo **1**. El compuesto **21** es parcialmente soluble en hexano y completamente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2057 (m), 1934 (mf), 1926 (h, f), 1844 (d) cm⁻¹.

IR (hexano): 2059 (m), 1941 (mf), 1932 (mf), 1865 (d), 1840 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 121.50 MHz): δ 160.7 (s, J_{PW} = 329, μ-PCy₂) ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 300.09 MHz): δ 5.04, 4.94 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.28 (m, 1H, Cy), 2.07-0.82 (m, 21H, Cy), -9.97 (d, $J_{\text{HP}} = 2$, $J_{\text{HW}} = 77$, 34, 1H, $\mu_3\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 75.47 MHz): δ 239.7 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, CO), 235.0 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, CO), 197.3 (s, CO_{ax}), 196.8 (s, $J_{\text{CW}} = 124$, CO_{eq}), 191.1 (s, $J_{\text{CW}} = 126$, CO_{eq}), 89.9, 89.1 (2s, Cp), 55.6 [d, $J_{\text{CP}} = 22$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 49.4 [d, $J_{\text{CP}} = 19$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 36.1 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.0 [d, $J_{\text{CP}} = 5$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 32.3 [d, $J_{\text{CP}} = 2$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 31.8 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.0 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.9, 27.8 [2d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.4, 26.3 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{MoO}_7\text{PW}_2$ %C 35.25, %H 3.37

Encontrado %C 35.62, %H 3.30

3.4.22. Síntesis de $[\text{MoRuWCp}_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ (22**)**

Sobre una disolución que contiene 20 mg del compuesto **5** (0.030 mmol) en 4 ml de tolueno se añaden 14 mg de $[\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ (0.031 mmol). La mezcla resultante se irradia con luz visible-UV a -10 °C dejando pasar una corriente de N_2 (99.9995%), obteniéndose tras 4 minutos una disolución granate. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo obtenido se disuelve en una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:3 y se cromatografía en una columna de cromatografía con alúmina II refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:1 se eluye una banda morada de la que, una vez evaporados los disolventes, se obtiene el compuesto **22** como un sólido morado (16 mg, 57%). El compuesto es parcialmente soluble en hexano y completamente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1918 (f), 1892 (mf), 1810 (m), 1768 (d) cm^{-1} .

IR (hexano): 1927 (m), 1901 (mf), 1823 (m), 1800 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 121.50 MHz): δ 223.4 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (233 K, 162.17 MHz): δ 223.5 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 400.13 MHz): δ 4.93, 4.92, 4.87 (3s, 3 x 5H, Cp), 2.72-0.94 (m, 22H, Cy) ppm.

^1H RMN (233 K, 400.54 MHz): δ 5.39, 5.07, 4.99 (3s, 3 x 5H, Cp), 2.50 (m, 1H, Cy), 2.33 (sa, 1H, Cy), 2.20-0.92 (m, 20H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (233 K, 100.73 MHz): δ 239.4 (s, CO-Mo), 224.5 (s, CO-W), 222.4 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, CO-W), 205.0 (d, $J_{\text{CP}} = 12$, CO-Ru), 92.8, 90.4, 86.8 (3s, Cp), 59.7 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $2\text{C}^1(\text{Cy})$], 37.9 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 35.0 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.6 [s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 29.6, 28.8, 28.3 [3d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.4 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.0, 26.9 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{MoO}_4\text{PRuW}$ %C 42.05, %H 4.21

Encontrado %C 42.48, %H 3.98

3.4.23. Síntesis de $[\text{Co}_2\text{MoWCp}_2(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$ (23**)**

Sobre una disolución de 40 mg del compuesto **5** (0.060 mmol) en 5 ml de tolueno a $-60\text{ }^\circ\text{C}$, se adicionan 10 mg de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (0.029 mmol). La mezcla se deja agitar durante 15 minutos a baja temperatura y entonces se deja alcanzar temperatura ambiente, obteniéndose una disolución morada, que contiene como producto mayoritario el compuesto **1** acompañado de pequeñas cantidades del compuesto **23**. Una vez eliminados los disolventes a vacío, el residuo sólido se disuelve en una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:4 y se cromatografía en una columna rellena con alúmina IV y refrigerada a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:1 se eluye una banda morada, que contiene el compuesto **23** (18 mg, 34%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2010 (m), 1976 (mf), 1945 (m), 1920 (h, d), 1849 (d), 1796 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.51 MHz): δ 200.0 (sa, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (233 K, 162.17 MHz): δ 201.0 (s, $J_{\text{PW}} = 257$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.13 MHz): δ 5.95, 5.37 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.23-0.77 (m, 20H, Cy), 0.67 (m, 1H, Cy), 0.19 (m, 1H, Cy), -9.38 (sa, 1H, $\mu\text{-H}$) ppm.

^1H RMN (233 K, 400.54 MHz): δ 6.03, 5.44 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.27-0.78 (m, 20H, Cy), 0.72 (sa, 1H, Cy), 0.50 (sa, 1H, Cy), -9.47 (s, $J_{\text{HW}} = 90$, 1H, $\mu\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (233 K, 100.73 MHz): δ 247.6 (s, CO-Mo), 222.6 (s, CO-W), 220.0 (sa, 4CO-Co), 92.7, 92.0 (2s, Cp), 39.2 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, $2\text{C}^1(\text{Cy})$], 31.7, 31.6, 31.1 [3s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 30.8 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 27.8 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.4 [m, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.8 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 25.9, 25.5 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{28}\text{CoH}_{33}\text{MoO}_6\text{PW}$	%C 37.61, %H 3.72
Encontrado	%C 37.35, %H 3.96

3.4.24. Síntesis de $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]$ (Ia**)**

En un matraz de vidrio de media camisa se disuelven 150 mg de $[\text{MnMoCp}(\text{CO})_8]$ (0.341 mmol) en 10 ml de tolueno y se añaden 65 μl de HPPH_2 (0.374 mmol). Esta mezcla se calienta a reflujo durante 2 horas, obteniéndose una disolución naranja, que contiene mayoritariamente el compuesto $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]$ (**Ia**). Tras llevar a sequedad, el residuo sólido se disuelve en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 1:5 y se cromatografía en una columna rellena de sílica gel refrigerada a -20 °C. Con la misma mezcla se eluye una fracción naranja de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el complejo **Ia** como un sólido naranja microcristalino (85 mg, 42%). Este compuesto es completamente soluble en los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2072 (m), 2000 (m), 1979 (f), 1964 (mf), 1902 (m) cm^{-1} .

IR (tolueno): 2070 (m), 1994 (f), 1978 (f), 1957 (mf), 1890 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 121.50 Hz): δ 158.5 (s, μ -PPh₂) ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 300.09 MHz): δ 7.78-6.82 (m, 10H, Ph), 4.39 (s, 5H, Cp), -12.79 (d, $J_{\text{HP}} = 33$, 1H, μ -H) ppm.

3.4.25. Síntesis de [MoReCp(μ -H)(μ -PCy₂)(CO)₆] (Ib)

En un tubo con cierre Young se disuelven 275 mg de [Mo₂Cp₂(CO)₆] (0.561 mmol), 365 mg de [Re₂(CO)₁₀] (0.560 mmol) y 250 μl de HPCy₂ (1.140 mmol) en 3 ml de xileno. La mezcla se calienta durante 6 horas a 180 °C, obteniéndose una disolución naranja. Tras llevar la disolución a sequedad, el residuo resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:5 y se cromatografía en una columna rellena de sílica gel refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:3 se eluye una fracción naranja de la que, una vez eliminados los disolventes a vacío, se obtienen 340 mg del compuesto **Ib** (43%) como un sólido naranja. El compuesto es totalmente soluble en todos los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2082 (m), 1988 (h, f), 1975 (mf), 1947 (f), 1872 (m) cm⁻¹.

IR (hexano): 2083 (d), 1995 (m), 1974 (mf), 1956 (m), 1890 (m) cm⁻¹.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 121.49 MHz): δ 134.7 (s, μ -PCy₂) ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 300.09 MHz): δ 4.64 (s, 5H, Cp), 2.68-0.61 (m, 22H, Cy) -13.42 (d, $J_{\text{HP}} = 19$, 1H, μ -H) ppm.

3.4.26. Síntesis de [MnMoCp(μ -I)(μ -PPh₂)(CO)₅] (IVa)

Sobre una disolución de 85 mg del compuesto **Ia** (0.149 mmol) en 15 ml de CH₂Cl₂ se añaden 45 μl de DBU (0.301 mmol). Tras 20 minutos agitando se obtiene una disolución naranja en la que se encuentra como producto mayoritario el compuesto [MnMoCp(μ -PPh₂)(CO)₆][DBU-H] [**IR** (CH₂Cl₂): 2002 (f), 1915 (mf), 1873 (f), 1785 (d) cm⁻¹]. A continuación, se adicionan 38 mg de I₂ (0.298 mmol) disueltos en 5 ml de CH₂Cl₂, obteniéndose una disolución naranja de

modo instantáneo que contiene mayoritariamente el compuesto $[\text{MnMoCpI}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]$ (**IIIa**), junto con pequeñas cantidades del compuesto $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-I})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]$ (**IIa**).¹¹² Tras eliminar el disolvente a vacío, dicha mezcla de compuestos se disuelve en 10 ml de tolueno y se calienta a 120 °C durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo se obtiene una disolución naranja, en la que se encuentra el compuesto $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-I})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_5]$ (**IVa**) como componente mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 1:1 y se cromatografía en una columna rellena de sílica gel. Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 1:1 se eluye una banda naranja de la que se obtiene, tras la eliminación de disolventes a vacío, el compuesto **IVa** como un sólido microcristalino naranja (65 mg, 70%). Los datos espectroscópicos de este compuesto son idénticos a los descritos previamente en la literatura para este compuesto.¹¹²

3.4.27. Síntesis de los compuestos $[\text{MoReCp}(\mu\text{-I})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$ (**IIb**) y $[\text{MoReCpI}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$ (**IIIb**)

En un matraz que contiene 50 mg del compuesto **Ib** (0.070 mmol) en 5 ml de THF se añaden 13 μl de DBU (0.087 mmol). Tras 1 hora y media agitando, se observa la formación del compuesto $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6][\text{DBU-H}]$ [**IR** (THF): 2018 (m), 1922 (h, mf), 1916 (mf), 1880 (f), 1780(d) cm^{-1} . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (THF/ D_2O , 121.50 MHz): δ 162.0 (s) ppm]; entonces se añaden 20 mg de I_2 (0.079 mmol), y la mezcla resultante se agita durante 5 minutos, formándose una disolución naranja que contiene una mezcla de los isómeros $[\text{MoReCp}(\mu\text{-I})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$ (**IIb**) y $[\text{MoReCpI}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$ (**IIIb**) en proporción 1:1, junto con pequeñas cantidades del compuesto **Ib**. Tras la eliminación del disolvente a vacío, el residuo se extrae con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de sílica gel refrigerada a -20 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una banda violeta de la que se obtiene, tras llevar a sequedad, el compuesto **IIb** como un sólido violeta (24 mg, 41%). Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 2:1 se eluye una fracción naranja de la que, tras eliminar los disolventes, se obtiene el isómero **IIIb** como un sólido naranja (22 mg, 38%).

Datos espectroscópicos del compuesto **IIb**:

IR (CH₂Cl₂): 2088 (m), 2019 (m), 1984 (mf), 1948 (mf), 1912 (h, d), 1867 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} **RMN** (C₆D₆, 121.49 MHz): δ -122.4 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H **RMN** (C₆D₆, 300.09 MHz): δ 4.64 (s, 5H, Cp), 3.08 (sa, 1H, Cy), 2.82 (m, 1H, Cy), 2.31-0.72 (m, 20H, Cy) ppm.

Análisis elemental del compuesto **IIb**:

Calculado para C₂₃H₂₇IMoO₆PRE %C 32.91, %H 3.24

Encontrado %C 33.02, %H 3.25

Datos espectroscópicos del compuesto **IIIb**:

IR (CH₂Cl₂): 2090 (md), 2039 (md), 1982 (mf), 1937 (m), 1870 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} **RMN** (C₆D₆, 121.49 MHz): δ 191.9 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H **RMN** (C₆D₆, 300.09 MHz): δ 4.96 (s, 5H, Cp), 2.70-0.70 (m, 22H, Cy) ppm.

Análisis elemental del compuesto **IIIb**:

Calculado para C₂₃H₂₇IMoO₆PRE %C 32.91, %H 3.24

Encontrado %C 32.75, %H 3.20

3.4.28. Síntesis de [MoReCp(μ-I)(μ-PCy₂)(CO)₅] (IVb**)**

En un matraz de vidrio con camisa se irradia con luz visible-UV una disolución que contiene una mezcla de los compuestos **IIb** y **IIIb** (preparada como se ha descrito en la sección anterior) en 8 ml de tolueno, pasando una corriente de N₂ (99.9995%). Tras 55 minutos, se obtiene una disolución naranja oscuro que contiene mayoritariamente el compuesto [MoReCp(μ-I)(μ-PCy₂)(CO)₅] (**IVb**). Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo seco se cromatografía en una columna rellena de sílica gel. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:1 se eluye una fracción naranja de la cual se obtiene, tras la eliminación de disolventes a vacío, el compuesto **IVb** como un sólido naranja

oscuro (45 mg, 80%). Este compuesto es insoluble en hexano y completamente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2020 (mf), 1991 (m), 1923 (h, f), 1910 (f), 1886 (h, d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} **RMN** (C₆D₆, 121.49 MHz): δ 55.6 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H **RMN** (C₆D₆, 300.09 MHz): δ 4.56 (s, 5H, Cp), 2.50-0.70 (m, 22H, Cy) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₂₂H₂₇IMoO₅Pre %C 32.56, %H 3.35

Encontrado %C 32.62, %H 3.22

3.4.29. Irradiación del compuesto **Ib** en NCMe

En un matraz de vidrio provisto de camisa se disuelven 280 mg del compuesto **Ib** (0.392 mmol) en 6 ml de acetonitrilo. La disolución se irradia con luz visible-UV dejando pasar un flujo de N₂ (99.9995%) durante 45 minutos, obteniéndose una disolución naranja, en la que se encuentra como producto mayoritario el compuesto [MoReCp(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₅(1κ-NCMe)] (**24**), junto con pequeñas cantidades de [MoReCp(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₅(2κ-NCMe)] (**25**). El compuesto **24** resultó muy inestable, transformándose progresivamente en el compuesto **25**; sin embargo, cuando estas mezclas de reacción se calientan a 80 °C en acetonitrilo, tras 3 minutos, se obtiene una disolución amarilla que contiene el compuesto **25** como único producto organometálico. La disolución se lleva a sequedad y se obtienen 270 mg del compuesto **25** como un sólido naranja pálido microcristalino (95%), que se puede almacenar bajo atmósfera protegida durante períodos prolongados de tiempo. El compuesto **25** es insoluble en hexano y totalmente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos del compuesto **24**:

IR (acetonitrilo): 2064 (d), 1969 (mf), 1924 (f), 1817 (d) cm⁻¹.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.16 MHz): δ 115.4 (s, μ -PCy₂) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (195 K, 162.16 MHz): δ 113.1 (s, μ -PCy₂) ppm.

^1H RMN (195 K, 400.54 MHz): δ 5.13 (s, 5H, Cp), 2.69-0.75 (m, 22H, Cy), 2.37 (s, 3H, CH₃), -9.87 (d, $J_{\text{HP}} = 17$, 1H, μ -H) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto 25:

IR (acetonitrilo): 2010 (f), 1937 (mf), 1915 (f), 1900 (f), 1856 (m) cm⁻¹.

IR (THF): 2010 (f), 1938 (mf), 1917 (f), 1900 (f), 1859 (m) cm⁻¹.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.16 MHz): δ 139.0 (s, μ -PCy₂) ppm.

^1H RMN (400.54 MHz): δ 5.22 (s, 5H, Cp), 2.62 (m, 1H, Cy), 2.34 (m, 1H, Cy), 2.18 (m, 1H, Cy), 2.06 (s, 3H, CH₃), 1.78 (m, 12H, Cy), 1.28 (m, 7H, Cy), -11.12 (d, $J_{\text{HP}} = 20$, 1H, μ -H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.73 MHz): δ 242.3 (d, $J_{\text{CP}} = 25$, CO-Mo), 240.7 (s, CO-Mo), 194.8 (d, $J_{\text{CP}} = 38$, CO-Re), 193.3 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, CO-Re), 192.8 (d, $J_{\text{CP}} = 5$, CO-Re), 120.3 (s, NCMe), 90.2 (s, Cp), 51.9 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, C¹(Cy)], 44.6 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, C¹(Cy)], 37.1 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, C²(Cy)], 36.9 [s, C²(Cy)], 35.0 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, C²(Cy)], 34.7 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, C²(Cy)], 29.7 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, C³(Cy)], 29.1, 28.9, 28.8 [3d, $J_{\text{CP}} = 11$, C³(Cy)], 26.9 [s, 2C⁴(Cy)], 3.27 (s, CH₃) ppm.

Análisis elemental del compuesto 25:

Calculado para C ₂₅ H _{32.5} MoN _{1.5} O ₅ Pre	%C 39.67, %H 4.30, %N 1.93
(25 · ½ NCMe)	

Encontrado	%C 39.60, %H 4.41, %N 2.80
------------	----------------------------

3.4.30. Preparación de disoluciones de Na[MnMoCp(μ -PPh₂)(CO)₅] (26a)

A una disolución de 20 mg del compuesto **IVa** (0.030 mmol) en 5 ml de THF se adiciona un exceso de amalgama de sodio al 0.5% (ca. 1 ml, 3 mmol). La mezcla se agita vigorosamente durante 15 minutos, obteniéndose una disolución morada rojiza que contiene mayoritariamente el compuesto **26a**. Esta disolución

se transfiere mediante cánula para eliminar el exceso de amalgama y puede ser empleada “*in situ*” para posteriores estudios de reactividad. El compuesto es muy inestable a la manipulación y se descompone rápidamente en presencia de aire.

Datos espectroscópicos:

IR (THF): 1968 (f), 1881 (mf), 1864 (h, f), 1804 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (THF- d_8 , 121.49 MHz): δ 131.3 (s, $\mu\text{-PPh}_2$) ppm.

^1H RMN (THF- d_8 , 300.13 MHz): δ 7.60-6.90 (m, 10H, Ph), 5.11 (s, 5H, Cp) ppm.

3.4.31. Preparación de suspensiones de $\text{Na}[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5]$ (**26b**)

Método A: Sobre una disolución de 20 mg del compuesto **IVb** (0.025 mmol) en 6 ml de THF se añade un exceso de amalgama de sodio al 0.5% (ca. 1 ml, 3 mmol). La mezcla se agita vigorosamente durante 10 minutos, obteniéndose una suspensión verde amarillenta que contiene mayoritariamente el compuesto **26b**. Esta suspensión se transfiere mediante una cánula para eliminar el exceso de amalgama y se puede emplear “*in situ*” para posteriores estudios de reactividad. La especie **26b** es inestable y se descompone rápidamente en presencia de aire.

Método B: A un matraz que contiene 20 mg del compuesto **25** (0.0275 mmol) disueltos en 4 ml de THF se añade un exceso de amalgama de sodio al 0.5% (ca. 1 ml, 3 mmol). Tras agitar esta mezcla durante 20 minutos, se genera una suspensión idéntica a la preparada por el método **A** descrito anteriormente. Para algunas de las reacciones estudiadas con el anión **26b** es importante eliminar el acetonitrilo presente en el medio, de manera que la suspensión obtenida se lleva a sequedad y el sólido resultante se disuelve en THF (Método B’).

Datos espectroscópicos:

IR (THF): 1973 (f), 1875 (mf), 1860 (mf), 1803 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (THF- d_8 , 121.49 MHz): δ 129.2 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (THF- d_8 , 400.54 MHz): δ 5.27 (s, 5H, Cp), 2.53 (m, 2H, Cy), 2.28 (m, 1H, Cy), 2.00-0.70 (m, 19H, Cy) ppm.

3.4.32. Síntesis de $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_5(\text{NH}_3)]$ (**27a**)

Sobre una disolución que contiene aproximadamente 0.030 mmol de **26a**, preparado “*in situ*” en 6 ml de THF, se añade un exceso de $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ (40 mg, 0.245 mmol). La reacción ocurre instantáneamente, observándose un cambio de color a amarillo pálido. A continuación, se evapora el disolvente y el residuo sólido se extrae con hexano y se filtra con cánula. Tras llevar a sequedad se obtiene un sólido amarillo que contiene mayoritariamente el compuesto **27a** impurificado con pequeñas cantidades de otros productos, tales como el compuesto **Ia**. El compuesto **27a** resultó ser muy inestable y se descompone rápidamente en presencia de aire o cuando es sometido a vacío durante períodos de tiempo prolongados. El compuesto es completamente soluble en los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (hexano): 2009 (f), 1951 (mf), 1926 (f), 1907 (f), 1873 (m) cm^{-1} .

IR (Nujol): 3381 (d, $\nu_{\text{N-H}}$), 3365(d, $\nu_{\text{N-H}}$), 3288 (d, $\nu_{\text{N-H}}$), 2000 (f), 1940 (mf), 1931 (h, f), 1903 (f), 1871 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (tol- d_8 , 162.17 MHz): δ 160.7 (s, $\mu\text{-PPh}_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (tol- d_8 , 213 K, 162.17 MHz): δ 161.4 (s, $\mu\text{-PPh}_2$) ppm.

^1H RMN (tol- d_8 , 400.13 MHz): δ 8.30-6.37 (m, 10H, Ph), 4.60 (s, 5H, Cp), -1.26 (sa, 3H, NH_3), -12.53 (d, $J_{\text{HP}} = 38$, 1H, $\mu\text{-H}$) ppm.

^1H RMN (tol- d_8 , 213 K, 400.13 MHz): δ 8.10-6.74 (m, 10H, Ph), 4.39 (s, 5H, Cp), -1.39 (s, 3H, NH_3), -12.52 (d, $J_{\text{HP}} = 38$, 1H, $\mu\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (tol- d_8 , 213 K, 100.73 MHz): δ 242.2 (d, $J_{\text{CP}} = 25$, CO-Mo), 239.2 (s, CO-Mo), 224.0 (d, $J_{\text{CP}} = 15$, CO-Mn), 223.8 (d, $J_{\text{CP}} = 15$, CO-Mn), 219.8 (d, $J_{\text{CP}} = 16$, CO-Mn), 141.3 [d, $J_{\text{CP}} = 36$, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 140.3 [d, $J_{\text{CP}} = 30$, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 135.0 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, $2\text{C}^2(\text{Ph})$], 132.7 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $2\text{C}^3(\text{Ph})$], 132.0, 131.9 [2s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 91.7 (s, Cp) ppm.

3.4.33. Síntesis de [MoReCp(μ -H)(μ -PCy₂)(CO)₅(NH₃)] (27b)

Sobre una disolución que contiene aproximadamente 0.025 mmol del compuesto **26b**, preparado “*in situ*” en 6 ml de THF, se añade un exceso de [NH₄][PF₆] (40 mg, 0.245 mmol). La reacción ocurre instantáneamente para generar una disolución amarilla, que contiene como componente mayoritario el compuesto **27b**. Tras llevar a sequedad, el residuo obtenido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:3 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:1 se eluye una fracción amarilla de la cual se obtiene, tras la eliminación de disolventes a vacío, el compuesto **27b** como un sólido naranja (15 mg, 85%). Este compuesto es completamente soluble en los disolventes orgánicos habituales. Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en tolueno.

Datos espectroscópicos:

IR (THF): 2003 (f), 1935 (f), 1904 (mf), 1883 (f), 1856 (m) cm⁻¹.

IR (hexano): 2012 (f), 1941 (mf), 1919 (f), 1900 (f), 1862 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 121.49 MHz): δ 135.1 (s, μ -PCy₂) ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 300.09 MHz): δ 4.81 (s, 5H, Cp), 1.90-0.70 (m, 22H, Cy), -0.06 (sa, 3H, NH₃), -10.56 (d, J_{HP} = 20, 1H, μ -H) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₂₉H₃₉MoO₅NPre (**27b** · C₇H₈) %C 43.83, %H 4.95, %N 1.76

Encontrado %C 43.64, %H 4.32, %N 2.08

3.4.34. Reacción de 26a con [AuCl{P(*p*-tol)₃}]

Sobre una disolución que contiene aproximadamente 0.030 mmol del compuesto **26a**, preparado “*in situ*” en 6 ml de THF, se añaden 17 mg de [AuCl{P(*p*-tol)₃}] (0.031 mmol). Tras agitar la mezcla durante 10 minutos a

temperatura ambiente, se obtiene una disolución verde oscuro que contiene mayoritariamente el compuesto $[\text{AuMnMoCp}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_5\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$ (**28a**), junto con pequeñas cantidades del compuesto $[\text{AuMnMoCp}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$ (**29**). Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:7 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:3 se eluye una banda rosa de la que se obtiene, tras la eliminación de disolventes a vacío, el compuesto **29** como un sólido de color rosa/naranja (6 mg, 19%). Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:1 se eluye una fracción verde oscuro de la que, tras llevar a sequedad, se obtiene el compuesto **28a** como un sólido microcristalino verde oscuro (15 mg, 48%). Los cristales del compuesto **28a** empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en tolueno.

Datos espectroscópicos del compuesto **28a**:

IR (CH_2Cl_2): 1987 (mf), 1916 (m), 1900 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 121.51 MHz): δ 120.7 (d, $J_{\text{PP}} = 23$, $\mu\text{-PPh}_2$), 62.9 [d, $J_{\text{PP}} = 23$, $\text{P}(p\text{-tol})_3$] ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 300.13 MHz): δ 7.80 (m, 4H, Ph), 7.17 [dd, $J_{\text{HP}} = 12$, $J_{\text{HH}} = 8$, 6H, $\text{H}^2(\text{C}_6\text{H}_4)$], 7.07-6.91 (m, 5H, Ph), 6.86 [dd, $J_{\text{HP}} = 2$, $J_{\text{HH}} = 8$, 6H, $\text{H}^3(\text{C}_6\text{H}_4)$], 6.76 (d, $J_{\text{HH}} = 8$, 1H, Ph), 4.81 (s, 5H, Cp), 1.94 (s, 9H, 3 CH_3) ppm.

Análisis elemental del compuesto **28a**:

Calculado para $\text{C}_{43}\text{H}_{36}\text{AuMnMoO}_5\text{P}_2$ %C 49.54, %H 3.48

Encontrado %C 49.12, %H 3.91

Datos espectroscópicos del compuesto **29**:

IR (CH_2Cl_2): 2025 (m), 1949 (mf), 1922 (mf), 1842 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 200.8 (d, $J_{\text{PP}} = 4$, $\mu\text{-PPh}_2$), 56.0 [d, $J_{\text{PP}} = 4$, $\text{P}(p\text{-tol})_3$] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (213 K, 100.73 MHz): δ 232.9 (d, $J_{\text{CP}} = 5$, CO-Mo), 223.9 (d, $J_{\text{CP}} = 8$, CO-Mo), 214.4 (d, $J_{\text{CP}} = 35$, CO-Re), 200.8 (s, CO-Re), 199.4 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, CO-Re), 142.2 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_4)$], 134.0 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_4)$], 130.2 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_4)$], 127.2 [d, $J_{\text{CP}} = 48$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 89.0 (s, Cp), 45.4 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 40.8 [d, $J_{\text{CP}} = 23$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.2, 34.0, 33.3, 31.5 [4s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 27.9 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.8 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.6, 27.4 [2d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.4, 25.3 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$], 21.7 (s, CH_3) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{AuCl}_2\text{MoO}_5\text{P}_2\text{Re}$ (**28b** · CH_2Cl_2) %C 41.59, %H 3.97

Encontrado %C 41.93, %H 3.27

3.4.36. Síntesis de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(2\kappa\text{-SnPh}_3)(\text{CO})_5(2\kappa\text{-NCMe})]$ (30**)**

Sobre una suspensión que contiene aproximadamente 0.018 mmol del compuesto **26b**, preparado “*in situ*” por el método B en 6 ml de THF, se añaden 23 mg de SnPh_3Cl (0.060 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos, obteniéndose una disolución de color verde claro. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 2:1 se eluye una banda naranja de la que se obtiene, tras la eliminación de disolventes a vacío, el compuesto **30** como un sólido naranja microcristalino (9 mg, 46%). El compuesto es bastante soluble en hexano y completamente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales. Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto **30** se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2006 (d), 1935 (f), 1918 (mf), 1842 (d) cm^{-1} .

IR (hexano): 2007 (d), 1940 (f), 1924 (mf), 1913 (h, d), 1854 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.50 MHz): δ 217.5 (s, $J_{\text{PSn}} = 183$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz): δ 7.61 [fdd, $J_{\text{HH}} = 2$, $J_{\text{HH}} = 8$, $J_{\text{HSn}} = 41$, 6H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 7.40-7.20 [m, 9H, $\text{H}^{3,4}(\text{Ph})$], 5.27 (s, 5H, Cp), 3.00-0.80 (m, 22H, Cy), 1.50 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (233 K, 100.73 MHz): δ 242.5, 237.0 (2s, CO-Mo), 225.8 (s, CO-Re), 200.3 (d, $J_{\text{CP}} = 8$, CO-Re), 194.0 (d, $J_{\text{CP}} = 13$, CO-Re), 143.3 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 137.7 [s, $J_{\text{CSn}} = 34$, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 128.5 [s, $J_{\text{CSn}} = 41$, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 128.1 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 122.5 (s, NCMe), 92.6 (s, Cp), 2.7 (s, CH_3) ppm. Las señales correspondientes a los grupos ciclohexilo no se pudieron asignar con claridad debido a su anchura.

En los espectros de este compuesto, los acoplamientos X^{-119}Sn y X^{-117}Sn ($\text{X} = ^{31}\text{P}$, ^1H y ^{13}C) no se resolvieron uno del otro, por lo que los valores dados corresponden a una media de ambos acoplamientos en cada caso.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{MoNO}_5\text{PReSn}$	%C 46.69, %H 4.03, %N 1.21
Encontrado	%C 46.90, %H 4.22, %N 1.30

3.4.37. Síntesis de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(2\kappa\text{-SnPPh}_3)(\text{CO})_6]$ (31**)**

En un matraz de vidrio se disuelven 9 mg del compuesto **30** (0.008 mmol) en 4 ml de CH_2Cl_2 . Sobre esta disolución se borbotea CO durante 1 hora y 20 minutos. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:7 se eluye una banda naranja/rosa de la que se obtiene, tras la eliminación de disolventes a vacío, el compuesto **31** como un sólido naranja/rosa microcristalino (8 mg, 91%). Este compuesto es totalmente soluble en los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2062 (md), 2001 (d), 1966 (mf), 1929 (m), 1861 (d) cm^{-1} .

IR (hexano): 2063 (md), 2002 (d), 1965 (mf), 1937 (m), 1879 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.50 MHz): δ 206.4 (s, $J_{\text{P-Sn}} = 92$, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz): δ 7.71-7.28 (m, 15H, Ph), 5.32 (s, 5H, Cp), 2.70-1.30 (m, 22H, Cy) ppm.

3.4.38. Síntesis de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5(1\kappa\text{-NO})]$ (**32**)

Sobre una suspensión que contiene aproximadamente 0.020 mmol de **26b**, preparado “*in situ*” por el método B’ en 6 ml de THF, se le añaden 8 mg de diazald [$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}$, 0.037 mmol]. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 10 minutos, obteniéndose una disolución amarilla verdosa. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con hexano y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con hexano puro se eluye una fracción amarilla de la que se obtiene, tras la eliminación de disolventes a vacío, el compuesto **32** como un sólido amarillo (13 mg, 91%). El compuesto es completamente soluble en todos los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2072 (f), 1986 (f), 1970 (mf), 1948 (f), 1848 (d), 1635 (m) cm^{-1} .

IR (hexano): 2073 (m), 1994 (f), 1968 (mf), 1954 (m), 1868 (d), 1654 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 121.50 MHz): δ 138.5 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (173 K, 162.16 MHz): δ 141.2 (sa, $\mu\text{-PCy}_2$, isómero **B**), 136.6 (s, $\mu\text{-PCy}_2$, isómero **A**) ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 300.09 MHz): δ 4.88 (s, 5H, Cp), 2.75-0.70 (m, 22H, Cy) ppm.

^1H RMN (173 K, 400.54 MHz). Isómeros **A** y **B**: δ 5.65 (s, 5H, Cp), 3.01-0.60 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (183 K, 100.73 MHz). Isómero **A**: δ 251.5 (sa, CO-Mo), 194.9 (s, CO-Re), 191.5 (s, CO-Re), 188.5 (s, CO-Re), 186.9 (s, CO-Re), 96.5 (s, Cp) ppm. Isómero **B**: δ 94.6 (s, Cp) ppm. No se pudieron asignar con claridad las señales correspondientes a los grupos ciclohexilo debido a su anchura.

Análisis elemental:

Calculado para $C_{22}H_{27}MoNO_6PRe$	%C 36.98, %H 3.81, %N 1.96
Encontrado	%C 36.79, %H 3.07, %N 1.78

3.4.39. Síntesis de $[MoReCp(\mu-PCy_2)(CO)_5(1\kappa-NO)_2][BF_4]$ (33)

A una disolución que contiene 20 mg del compuesto **32** (0.028 mmol) en 4 ml de CH_2Cl_2 enfriada a 0 °C, se añaden aproximadamente 4 mg de $[NO][BF_4]$ (0.034 mmol). Tras 15 minutos agitando se obtiene una disolución verde clara, que se filtra con cánula y se lleva a sequedad. El sólido verde oscuro obtenido se lava con hexano (3 x 5 ml) y se seca a vacío para dar el compuesto **33** (20 mg, 89%). Este compuesto es completamente insoluble en hexano y éter, y soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2143 (md), 2036 (mf), 1767 (md), 1684 (d) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.49 MHz): δ -22.0 (s, $\mu-PCy_2$) ppm.

1H RMN (300.09 MHz): δ 6.16 (s, 5H, Cp), 2.51-0.96 (m, 22H, Cy) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $C_{22}H_{27}BF_4MoN_2O_7PRe$	%C 31.78, %H 3.27, %N 3.37
Encontrado	%C 31.80, %H 3.72, %N 2.98

3.4.40. Síntesis de $Na[MoReCp(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_5(2\kappa-PHPh_2)]$ (34)

Sobre una suspensión que contiene aproximadamente 0.021 mmol del compuesto **26b**, preparado “*in situ*” por el método B’ en 4 ml de THF, se le añaden 4 μl de HPh_2 (0.023 mmol). Tras 5 minutos agitando se obtiene una

disolución amarilla, que contiene mayoritariamente el compuesto **34**. Este compuesto resultó ser muy inestable y se descompone progresivamente con la manipulación, por lo que no ha podido ser aislado ni purificado adicionalmente.

Datos espectroscópicos:

IR (THF): 1978 (d), 1888 (mf), 1855 (f), 1780 (d), 1718 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (THF/ D_2O , 121.51 MHz): δ 161.4 (d, $J_{\text{PP}} = 67$, $\mu\text{-PCy}_2$), 6.6 (d, $J_{\text{PP}} = 67$, PPh_2) ppm.

^{31}P RMN (THF/ D_2O , 121.51 MHz): δ 161.4 (d, $J_{\text{PP}} = 67$, $\mu\text{-PCy}_2$), 6.6 (dd, $J_{\text{PH}} = 347$, $J_{\text{PP}} = 67$, PPh_2) ppm.

3.4.41. Reacción de **34** con $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$

A una disolución que contiene aproximadamente 0.021 mmol del compuesto **34** en 4 ml de THF, se adiciona un exceso de $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ (15 mg, 0.092 mmol). La mezcla se agita durante 5 minutos, obteniéndose una disolución amarilla que contiene el compuesto *mer*- $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5(2\kappa\text{-PPh}_2)]$ (*mer*-**35**) como producto mayoritario. Una vez eliminado el disolvente a vacío, el residuo se disuelve en hexano y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con hexano puro se eluye una banda amarilla de la que, una vez evaporados los disolventes, se obtiene el compuesto *mer*-**35** como un sólido microcristalino amarillo (16 mg, 89%). El compuesto es completamente soluble en todos los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2033 (d), 1940 (mf), 1913 (h, m), 1857 (m) cm^{-1} .

IR (hexano): 2036 (d), 1948 (mf), 1936 (m), 1920 (m), 1877 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 146.0 (d, $J_{\text{PP}} = 65$, $\mu\text{-PCy}_2$), -22.0 (d, $J_{\text{PP}} = 65$, PPh_2) ppm.

^{31}P RMN (121.49 MHz): δ 146.0 (d, $J_{\text{PP}} = 65$, $\mu\text{-PCy}_2$), -22.0 (dd, $J_{\text{HP}} = 358$, $J_{\text{PP}} = 65$, PPh_2) ppm.

3.4.44. Síntesis de [MoReCp(μ -PCy₂)(μ -SPh)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₄] (38)

En un matraz de vidrio provisto con camisa se disuelven 14 mg del compuesto **37** (0.018 mmol) en 4 ml de tolueno y se irradia con luz visible-UV dejando pasar un flujo de N₂ (99.9995%) durante 20 minutos, obteniéndose una disolución de color marrón, que contiene una mezcla del compuesto **37** y de su isómero [MoReCp(μ -PCy₂)(μ -SPh)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₄] (**38**) en una proporción relativa 2:3. No se ha conseguido la isomerización completa debido a que el compuesto **38** resultó ser térmicamente inestable y, tanto a temperatura ambiente como durante los intentos de cromatografía, se transforma progresivamente en el isómero **37**. El compuesto **38** es totalmente soluble en hexano.

Datos espectroscópicos:

IR (hexano): 2091 (d), 2004 (f), 1993 (mf), 1963 (f), 1818 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (tol-*d*₈, 233 K, 161.99 MHz): δ 204.6 (s, μ -PCy₂) ppm.

¹H RMN (tol-*d*₈, 233 K, 400.13 MHz): δ 8.12 (d, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, Ph), 6.87 (m, 3H, Ph), 4.94 (s, 5H, Cp), 2.35-0.76 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (tol-*d*₈, 233 K, 100.63 MHz): δ 235.5 (s, CO-Mo), 188.7 (s, 2CO-Re), 181.5, 181.2 (2s, CO-Re), 144.4 [s, C¹(Ph)], 133.4, 132.0 [2s, C^{2,3}(Ph)], 126.4 [s, C⁴(Ph)], 89.2 (s, Cp), 53.3 [d, $J_{\text{CP}} = 19$, C¹(Cy)], 46.2 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, C¹(Cy)], 36.9, 35.3, 33.8, 33.2 [4s, C²(Cy)], 29.2-27.3 [m, 4C³(Cy)], 26.4, 26.1 [2s, C⁴(Cy)] ppm. No se pudieron asignar con claridad todas las señales correspondientes a los C² y C³ de los grupos fenilo debido al disolvente.

3.4.45. Síntesis de Na[MoReCp{2 η^2 -CHC(*p*-tol)}(μ -PCy₂)(CO)₅] (39)

En un matraz con cierre Young, se añade una suspensión que contiene aproximadamente 0.030 mmol del compuesto **26b**, preparado “*in situ*” por el método B’ en 4 ml de THF, y 10 μ l de HC₂(*p*-tol) (0.079 mmol). Esta mezcla se agita durante 20 minutos, obteniéndose una disolución roja que contiene como producto mayoritario el compuesto Na[MoReCp{2 η^2 -CHC(*p*-tol)}(μ -PCy₂)(1 κ -

$\text{CO})_2(2\kappa\text{-CO})_3]$ (**39**). Esta especie resulta ser muy inestable, descomponiéndose progresivamente durante la manipulación, por lo que no ha podido ser aislada.

Datos espectroscópicos:

IR (THF): 1978 (f), 1903 (m), 1868 (mf), 1854 (h, m), 1809 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (THF- d_8 , 121.49 MHz): δ 202.6 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (THF- d_8 , 253 K, 161.99 MHz): δ 202.8 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (THF- d_8 , 400.13 MHz): δ 7.30 (sa, 2H, C_6H_4), 7.16 (m, 2H, C_6H_4), 5.96 (s, 1H, CH), 4.98 (s, 5H, Cp), 2.75-1.25 (m, 22H, Cy), 2.45 (s, 3H, CH_3) ppm.

^1H RMN (THF- d_8 , 253 K, 400.13 MHz): δ 7.23 (d, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, C_6H_4), 7.15, 7.12 (sistema AB, $J_{\text{HH}} = 8$, 2 x 1H, C_6H_4), 5.99 (s, 1H, CH), 4.98 (s, 5H, Cp), 2.77-1.17 (m, 22H, Cy), 2.46 (s, 3H, CH_3) ppm. La señal de uno de los H del grupo Ph se encuentra debajo de la señal de 7.50 ppm del $\text{HC}_2(p\text{-tol})$ libre.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (THF- d_8 , 253 K, 100.63 MHz): δ 241.8 (d, $J_{\text{CP}} = 13$, CO-Mo), 224.5 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, CO-Mo), 203.8 (d, $J_{\text{CP}} = 8$, CO-Re), 202.4 (d, $J_{\text{CP}} = 27$, CO-Re), 197.4 (d, $J_{\text{CP}} = 4$, CO-Re), 153.6 [s, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 134.0 [s, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_4)$], 133.4 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_4)$], 129.9 [s, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_4)$], 127.7, 119.0 [2s, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_4)$], 126.0 [s, $\text{C}\equiv\text{CH}$], 93.3 (s, Cp), 76.7 (s, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 59.6 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 46.7 [d, $J_{\text{CP}} = 19$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 38.4 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 36.4, 36.0, 35.5 [3s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 29.6, 29.2, 29.03 [3d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 29.02 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.5, 27.4 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$], 21.2 (s, CH_3) ppm.

3.4.46. Reacción de **39** con $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$

A una disolución que contiene aproximadamente 0.030 mmol del compuesto **39** en 4 ml de THF, se añade un exceso de $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ (20 mg, 0.123 mmol). Instantáneamente se obtiene una disolución de color granate, que contiene como mayoritariamente el complejo $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}1\kappa:2\eta^2\text{-C}(p\text{-tol})\text{CH}_2\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5]$ (**40**), junto con pequeñas cantidades del compuesto **Ib**. La especie **40** resultó ser inestable y en disolución se transforma rápidamente para generar mezclas de los

compuestos **Ib**, *syn*-[MoReCp{ μ -1 η^2 :2 κ^2 _{C,O}-C(*p*-tol)C(H)C(O)H}(μ -PCy₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₃] (***syn*-41.1**) y *anti*-[MoReCp{ μ -1 η^2 :2 κ^2 _{C,O}-C(*p*-tol)C(H)C(O)H}(μ -PCy₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₃] (***anti*-41.1**) en proporción relativa 1:6:2. Dichas especies pueden aislarse mediante cromatografía, de manera que, tras llevar a sequedad la disolución, el sólido resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:5, y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada a -20 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una banda naranja que contiene el compuesto **Ib** (4 mg, 19%). Con una mezcla 1:3 CH₂Cl₂/hexano se eluye una banda naranja, de la que tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto ***syn*-41.1** como un sólido naranja microcristalino (13 mg, 53%). Este compuesto es parcialmente soluble en hexano y completamente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales.

Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 3:1 se eluye una banda verde oscuro de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto ***anti*-41.1** como un sólido verde microcristalino (7 mg, 29%). Este compuesto es insoluble en hexano y completamente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales. Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal de ***anti*-41.1** se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos del compuesto 40:

IR (THF): 2003 (mf), 1933 (f), 1904 (h, f), 1894 (mf), 1875 (m, h) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 121.50 MHz): δ 208.7 (s, μ -PCy₂) ppm.

³¹P{¹H} RMN (253 K, 162.16 MHz): δ 211.4 (s, μ -PCy₂) ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 300.09 MHz): δ 6.43 (s, 1H, C $_{\beta}$ H₂), 4.62 (s, 5H, Cp), 3.63 (s, 1H, C $_{\beta}$ H₂), 2.17 (s, 3H, CH₃), 2.50-0.98 (m, 22H, Cy) ppm.*

¹H RMN (253 K, 400.54 MHz): δ 6.35 (s, 1H, C $_{\beta}$ H₂), 4.94 (s, 5H, Cp), 3.16 (s, 1H, C $_{\beta}$ H₂), 2.34 (s, 3H, CH₃), 2.81-0.97 (m, 22H, Cy) ppm.*

* Las señales correspondientes a los grupos *p*-tolilo no se pudieron asignar con claridad debido al exceso de reactivo.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (253 K, 100.73 MHz): δ 239.0 (s, CO-Mo), 238.7 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, CO-Mo), 199.6 (sa, CO-Re), 196.5 (d, $J_{\text{CP}} = 27$, CO-Re), 195.2 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, CO-Re), 184.5 (sa, C_a), 148.9 [s, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 134.9 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_4)$], 132.8, 129.9, 128.1, 119.8 [4sa, $\text{C}^{2,3}(\text{C}_6\text{H}_4)$], 93.4 (s, Cp), 75.3 (s, C_βH_2), 57.5, 45.9 [2d, $J_{\text{CP}} = 15$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 37.9 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 36.3 [d, $J_{\text{CP}} = 2$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.8 [s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 29.1-28.0 [m, $4\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.6 [s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$], 21.7 (s, CH_3) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto *syn-41.1*:

IR (CH_2Cl_2): 2020 (mf), 1952 (m), 1892 (f) cm^{-1} .

IR (hexano): 2028 (f), 1967 (f), 1899 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.16 MHz): δ 229.4 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 9.22 [s, 1H, $\text{C}_\gamma(\text{O})\text{H}$], 7.31 (d, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, C_6H_4), 7.17 (d, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, C_6H_4), 4.97 (d, $J_{\text{HH}} = 1$, 1H, C_βH), 4.92 (s, 5H, Cp), 2.42 (m, 2H, Cy), 2.38 (s, 3H, CH_3), 2.17-1.12 (m, 20H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.63 MHz): δ 243.8 (d, $J_{\text{CP}} = 16$, CO-Mo), 212.1 [s, $\text{C}_\gamma(\text{O})\text{H}$], 198.9 (d, $J_{\text{CP}} = 9$, CO-Re), 197.8 (s, CO-Re), 197.7 (d, $J_{\text{CP}} = 34$, CO-Re), 175.5 (d, $J_{\text{CP}} = 2$, C_a), 152.6 [s, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 136.2 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_4)$], 129.4, 120.7 [2sa, $\text{C}^{2,3}(\text{C}_6\text{H}_4)$], 93.8 (s, Cp), 57.6 [d, $J_{\text{CP}} = 19$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 57.0 (s, C_βH), 47.0 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 37.4 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 36.0 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 35.1 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.4 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.9 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.7, 28.6 [2d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.4 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.7 [s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$], 21.1 (s, CH_3) ppm.

Análisis elemental del compuesto *syn-41.1*:

Calculado para $\text{C}_{31.5}\text{H}_{37}\text{ClMoO}_5\text{PRe}$ (*syn-41.1* · $\frac{1}{2}$ CH_2Cl_2) %C 44.82, %H 4.42

Encontrado %C 44.83, %H 4.30

Datos espectroscópicos del compuesto *anti-41.1*:

IR (CH_2Cl_2): 2020 (mf), 1950 (f), 1890 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.50 MHz): δ 245.4 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 8.90 [d, $J_{\text{HH}} = 2$, 1H, $\text{C}_\gamma(\text{O})\text{H}$], 7.44 (d, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, C_6H_4), 7.11 (d, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, C_6H_4), 5.21 (s, 5H, Cp), 4.19 (d, $J_{\text{HH}} = 2$, 1H, C_βH), 2.36 (s, 3H, CH_3), 2.47-1.20 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.63 MHz): δ 233.8 (d, $J_{\text{CP}} = 7$, CO-Mo), 198.0 [s, $\text{C}_\gamma(\text{O})\text{H}$], 197.5 (s, CO-Re), 197.4 (sa, 2CO-Re), 151.6 [s, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 146.1 (s, C_α), 134.7 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_4)$], 129.1, 127.3 [2s, $\text{C}^{2,3}(\text{C}_6\text{H}_4)$], 88.0 (s, Cp), 56.1 (s, C_βH), 50.9 [d, $J_{\text{CP}} = 25$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 47.4 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 35.1 [d, $J_{\text{CP}} = 2$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.6 [s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.4 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 29.0 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.6 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.3 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.5, 26.4 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$], 21.1 (s, CH_3) ppm.

Análisis elemental del compuesto **anti-41.1**:

Calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{MoO}_5\text{PRe}$	%C 46.44, %H 4.53
Encontrado	%C 46.15, %H 4.20

3.4.47. Síntesis de $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}1\eta^2\text{:}2\kappa^2\text{C}_6\text{O-C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHC}(\text{O})\text{H}\}(\mu\text{-PCy}_2)(1\kappa\text{-CO})(2\kappa\text{-CO})_3]$ (41.2**)**

A una suspensión que contiene aproximadamente 0.017 mmol del compuesto **26b**, preparado “*in situ*” por el método B’ en 5 ml de THF, se añaden 9 μl de $\text{HC}_2(\text{CO}_2\text{Me})$ (0.104 mmol) y, a continuación, un exceso de $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ (20 mg, 0.123 mmol). Instantáneamente se forma una disolución granate que contiene dos productos mayoritarios [$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN ($\text{D}_2\text{O}/\text{THF}$, 121.50 MHz): δ 223.4 (s), 217.3 (s) ppm] y que evolucionan rápidamente hacia la especie **41.2**, junto con cantidades significativas del compuesto **Ib**. Tras llevar a sequedad, el sólido resultante se disuelve en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 1:5 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 1:1 se eluye una fracción granate de la que, una vez eliminados los disolventes, se obtiene el compuesto **41.2** como un sólido granate (8 mg, 61%). Este compuesto es parcialmente soluble en hexano y completamente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2026 (mf), 1958 (m), 1910 (mf), 1677 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.50 MHz): δ 244.1 (s, μ -PCy₂) ppm.

¹H RMN (400.13 MHz): δ 9.15 [s, 1H, C _{γ} (O)H], 5.19 (s, 5H, Cp), 4.91 (d, $J_{HP} = 5$, 1H, C _{β} H), 3.86 (s, 3H, OMe), 2.45-1.09 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.63 MHz): δ 241.2 (d, $J_{CP} = 15$, CO-Mo), 213.6 [s, C _{γ} (O)H], 198.5 (d, $J_{CP} = 9$, CO-Re), 195.8, 194.3 (2s, CO-Re), 180.3 (s, CO₂Me), 158.7 (s, C _{α}), 92.8 (s, Cp), 60.4 (s, C _{β} H), 57.5 [d, $J_{CP} = 19$, C¹(Cy)], 51.8 (s, OMe), 46.6 [d, $J_{CP} = 16$, C¹(Cy)], 36.5 [d, $J_{CP} = 6$, C²(Cy)], 35.4 [d, $J_{CP} = 4$, C²(Cy)], 34.2 [d, $J_{CP} = 4$, C²(Cy)], 32.6 [s, C²(Cy)], 28.4, 28.2 [2d, $J_{CP} = 10$, C³(Cy)], 28.1 [d, $J_{CP} = 11$, C³(Cy)], 27.8 [d, $J_{CP} = 12$, C³(Cy)], 26.1 [s, 2C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₂₆H₃₂MoO₇PRe %C 40.57, %H 4.19

Encontrado %C 40.80, %H 4.56

3.4.48. Síntesis de [MnMoCp(μ -H)(μ -PPh₂)(2 κ -CNXyl)(CO)₅] (42.4a)

Sobre una disolución que contiene 12 mg del compuesto **27a** (0.023 mmol), preparado “*in situ*” en 8 ml de THF, se adicionan 0.670 ml de una disolución 0.05 M de CNXyl en hexano (0.034 mmol) a 0 °C. Después de 30 minutos agitando a baja temperatura, se obtiene una disolución de color naranja que contiene mayoritariamente el compuesto **42.4a**, junto con pequeñas cantidades del compuesto **Ia**. Una vez eliminado el disolvente a vacío, el residuo resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:7 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:5 se eluye una banda naranja de la que, una vez evaporados los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **42.4a** como un sólido microcristalino naranja (10 mg, 65%). Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X de

3.4.51. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{CO})_8]$ (**44**)

Una disolución de 20 mg del compuesto **25** (0.028 mmol) en 4 ml de tolueno se calienta a 120 °C. Tras 15 minutos de reacción, se obtiene una disolución marrón en la que se encuentran como productos mayoritarios los compuestos $[\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{CO})_8]$ (**44**) y **Ib** en una proporción aproximada de 1:2. Esta mezcla se lleva a sequedad, el sólido resultante se disuelve en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción verde de la que se obtiene, tras la eliminación de disolventes a vacío, el compuesto **44** como un sólido verde oscuro microcristalino (11 mg, 30%). Este compuesto también se forma al irradiar con luz visible-UV una disolución del compuesto **25** en tolueno dejando pasar un flujo de N_2 (99.9995%); sin embargo, se obtiene en menores rendimientos. El compuesto **44** es soluble en todos los disolventes orgánicos habituales. Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2006 (m), 1979 (mf), 1931 (m), 1907 (m), 1881 (m), 1741 (d) cm^{-1} .

IR (hexano): 2011 (m), 1985 (mf), 1940 (m), 1917 (m), 1888 (m), 1749 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 121.51 MHz): δ 198.1 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 400.13 MHz): δ 5.24 (s, 10H, 2Cp), 2.86 (m, 2H, Cy), 2.71 (m, 4H, Cy), 2.17 (m, 4H, Cy), 1.96 (m, 2H, Cy), 1.86-1.06 (m, 32H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 100.63 MHz): δ 249.2 (d, $J_{\text{CP}} = 8$, CO-Mo), 195.1 (m, CO-Re), 97.7 (s, Cp), 54.8 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 46.3 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 33.9 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.7 [d, $J_{\text{CP}} = 5$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 32.7, 32.5 [2s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.7 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.2 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.0 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.9 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.7, 26.3 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $C_{45}H_{61}Mo_2O_8P_2Re_2$ (44 · ½ C_6H_{14})	%C 39.85, %H 4.53
Encontrado	%C 40.27, %H 3.96

3.4.52. Síntesis de $[MoReCp(\mu-H)(\mu-PCy_2)(2\kappa-CNXyl)(CO)_5]$ (42.4b**)**

Sobre una disolución de 15 mg del compuesto **25** (0.021 mmol) en 8 ml de THF, se añaden 0.400 ml de una disolución 0.05 M de CNXyl en hexano (0.020 mmol). De forma instantánea, se obtiene una disolución de color amarillo, en la que se encuentra mayoritariamente el compuesto **42.4b**. Tras llevar a sequedad, el residuo se disuelve con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una banda amarilla de la que se obtiene, una vez eliminados los disolventes, el compuesto **42.4b** como un sólido amarillo (14 mg, 83%). El compuesto es completamente soluble en los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2137 (d), 2007 (mf), 1943 (mf), 1933 (h, f), 1922 (h, f), 1860 (d) cm^{-1} .

IR (hexano): 2134 (d), 2010 (f), 1951 (mf), 1941 (m), 1931 (f), 1874 (m) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.49 MHz): δ 132.7 (s, $\mu-PCy_2$) ppm.

1H RMN (300.09 MHz): δ 7.20-7.01 (m, 3H, Ph), 5.24 (s, 5H, Cp), 2.41 (m, 1H, Cy), 2.32 (s, 6H, CH_3), 2.21-1.00 (m, 21H, Cy), -13.02 (d, $J_{HP} = 21$, 1H, $\mu-H$) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $C_{31}H_{25}MoNO_5PRe$	%C 46.27, %H 3.13, %N 1.74
Encontrado	%C 46.55, %H 3.02, %N 2.02

2 horas, obteniéndose una disolución verde oscuro que contiene el compuesto [MoReCp(μ -O)(μ -PCy₂)(μ -PPh₂)(2 κ -CO)₃] (**46**) como producto mayoritario. Tras eliminar los disolventes a vacío, el residuo obtenido se disuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:1 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada a -20 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una banda verde oscuro de la que se obtiene, tras llevar a sequedad, el compuesto **46** como un sólido microcristalino de color verde oscuro (16 mg, 88%). Esta especie es insoluble en hexano, parcialmente soluble en éter y completamente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales. Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en CH₂Cl₂. No ha sido posible realizar el análisis elemental de este compuesto debido a su inestabilidad.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2009 (mf), 1925 (m), 1898 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.49 MHz): δ 80.3 (d, $J_{PP} = 21$, μ -PCy₂), 44.0 (d, $J_{PP} = 21$, μ -PPh₂) ppm.

¹H RMN (300.13 MHz): δ 7.57-7.38 (m, 5H, Ph), 7.19-7.07 (m, 3H, Ph), 6.94-6.80 (m, 2H, Ph), 5.73 (s, 5H, Cp), 2.08-0.75 (m, 20H, Cy), 0.54, 0.16 (2m, 2 x 1H, Cy), 0.16 (m, 1H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.63 MHz): δ 198.0 (dd, $J_{CP} = 37, 7$, CO-Re), 196.7 (dd, $J_{CP} = 33, 8$, CO-Re), 195.5 (t, $J_{CP} = 5$, CO-Re), 145.4 [dd, $J_{CP} = 32, 2$, C¹(Ph)], 136.4 [d, $J_{CP} = 9$, C²(Ph)], 134.5 [d, $J_{CP} = 52$, C¹(Ph)], 131.7 [d, $J_{CP} = 12$, C²(Ph)], 130.5 [d, $J_{CP} = 1$, C⁴(Ph)], 128.9, 128.2 [2d, $J_{CP} = 11$, C³(Ph)], 128.0 [d, $J_{CP} = 3$, C⁴(Ph)], 95.3 (s, Cp), 43.0 [d, $J_{CP} = 23$, C¹(Cy)], 38.0 [d, $J_{CP} = 12$, C¹(Cy)], 34.1 [d, $J_{CP} = 5$, C²(Cy)], 33.7 [d, $J_{CP} = 2$, C²(Cy)], 33.6 [d, $J_{CP} = 5$, C²(Cy)], 33.4 [d, $J_{CP} = 2$, C²(Cy)], 27.8, 27.7 [2d, $J_{CP} = 11$, C³(Cy)], 27.5 [d, $J_{CP} = 12$, C³(Cy)], 27.4 [d, $J_{CP} = 14$, C³(Cy)], 26.7, 25.9 [2s, C⁴(Cy)] ppm.

3.4.56. Síntesis de [MoReCp(μ -H)(μ -PCy₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₄(1 κ -PPh₂)] (47)

En un matraz de vidrio con camisa se disuelven 20 mg de **Ib** (0.028 mmol) en 6 ml de tolueno y se añaden 5 μ l de HPh₂ (0.025 mmol). Esta mezcla se irradia con luz visible-UV dejando pasar un flujo de N₂ (99.9995%) durante 5 minutos. De este modo, se obtiene una disolución amarilla en la que se encuentra el compuesto **47** como producto mayoritario. La disolución se lleva a sequedad y el residuo resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina II refrigerada a -20°C. Con esta misma mezcla de disolventes se eluye una fracción amarilla de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **47** como un sólido amarillo microcristalino (13 mg, 53%). Este compuesto es inestable y a temperatura ambiente evoluciona espontáneamente para generar el isómero *fac*-**35**. El compuesto **47** es completamente soluble en todos los disolventes orgánicos habituales. Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en tolueno. No ha sido posible realizar el análisis elemental de este compuesto debido a su inestabilidad.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2069 (m), 1975 (h, f), 1965 (mf), 1930 (f), 1813 (m) cm⁻¹.

IR (hexano): 2070 (m), 1980 (f), 1964 (mf), 1944 (f), 1832 (m) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2064 (m), 1975 (f), 1962 (mf), 1938 (mf), 1824 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.49 MHz): δ 121.3 (d, $J_{PP} = 4$, μ -PCy₂), 47.6 (d, $J_{PP} = 4$, PPh₂) ppm.

³¹P RMN (121.49 MHz): δ 121.3 (sa, μ -PCy₂), 47.6 (dd, $J_{PH} = 375, 39$, PPh₂) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz): δ 7.80 (m, 2H, Ph), 7.52 (m, 3H, Ph), 7.40 (m, 3H, Ph), 7.33 (m, 2H, Ph), 6.80 (dd, $J_{HP} = 375$, $J_{HH} = 1$, 1H, PPh₂), 4.85 (s, 5H, Cp), 2.75-1.04 (m, 22H, Cy), -12.65 (ddd, $J_{HP} = 39, 19$, $J_{HH} = 1$, 1H, μ -H) ppm.

3.4.58. Síntesis de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4(2\kappa^2_{\text{P,B}}\text{-dppm}\cdot\text{BH}_3)]$ (**49**)

En un matraz de vidrio con camisa se disuelven 30 mg (0.028 mmol) de **48** en 4 ml de tolueno. La mezcla se irradia con luz visible-UV a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ dejando pasar un flujo de N_2 (99.9995%) durante 5 minutos. La disolución amarilla resultante se lleva a sequedad y el residuo obtenido se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:2 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción amarilla de la que se obtiene, tras la eliminación de disolventes a vacío, el compuesto **49** como un sólido microcristalino de color amarillo (23 mg, 78%). Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto se obtuvieron por difusión a baja temperatura ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1932 (h, m), 1913 (mf), 1844 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.16 MHz): δ 153.1 (dd, $J_{\text{PP}} = 100, 11$, $\mu\text{-PCy}_2$), 17.9 (sistema AB dd, $J_{\text{PP}} = 100, 81$, Re-PPh₂), 15.5 (sa, PPh₂BH₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (243 K, 162.16 MHz): δ 153.8 (dd, $J_{\text{PP}} = 100, 11$, $\mu\text{-PCy}_2$), 17.9 (sistema AB dd, $J_{\text{PP}} = 100, 81$, Re-PPh₂), 15.5 (sa, PPh₂BH₃) ppm.

^{31}P RMN (162.16 MHz): δ 153.1 (da, $J_{\text{PP}} = 100$, $\mu\text{-PCy}_2$), 17.9 (m, Re-PPh₂), 15.4 (sa, PPh₂BH₃) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN (128.51 MHz): δ -41.62 (sa, BH₃) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN (243 K, 128.51 MHz): δ -38.24 (sa, BH₃) ppm.

^{11}B RMN (243 K, 128.51 MHz): δ -38.35 (sa, BH₃) ppm.

^1H RMN (400.54 MHz): δ 7.60 (m, 2H, Ph), 7.52 (m, 2H, Ph), 7.49-7.27 (m, 14H, Ph), 7.22 (td, $J_{\text{HH}} = 8$, $J_{\text{HP}} = 4$, 2H, Ph), 4.72 (s, 5H, Cp), 3.96 (td, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HP}} = 9$, 1H, CH₂), 3.79 (td, $J_{\text{HH}} = 14$, $J_{\text{HP}} = 9$, 1H, CH₂), 2.60 (m, 1H, Cy), 2.50 (m, 1H, Cy), 2.24 (m, 1H, Cy), 2.11-1.00 (m, 19H, Cy), -3.24 (da, $J_{\text{HB}} \approx 65$, 3H, BH₃), -10.60 (dd, $J_{\text{HP}} = 21, 16$, 1H, $\mu\text{-H}$) ppm.

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN (400.54 MHz): δ 7.60 (d, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, Ph), 7.51 (m, 2H, Ph), 7.45-7.27 (m, 14H, Ph), 7.22 (t, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, Ph), 4.72 (s, 5H, Cp), 3.96, 3.79 (2d, $J_{\text{HH}} = 14$, 2 x 1H, CH₂), 2.60 (d, $J_{\text{HH}} = 12$, 1H, Cy), 2.50 (d, $J_{\text{HH}} = 12$, 1H, Cy), 2.24 (d, $J_{\text{HH}} = 12$, 1H, Cy), 2.05-1.06 (m, 19H, Cy), -3.20 (da, $J_{\text{HB}} \approx 65$, 3H, BH₃), -10.60 (s, 1H, μ -H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (243 K, 100.73 MHz): δ 245.0 (s, CO-Mo), 244.4 (d, $J_{\text{CP}} = 23$, CO-Mo), 201.4 (t, $J_{\text{CP}} = 5$, CO-Re), 197.6 (d, $J_{\text{CP}} = 7$, CO-Re), 141.2-120.9 (m, Ph), 90.2 (s, Cp), 52.6 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, C¹(Cy)], 48.6 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, C¹(Cy)], 36.9, 35.4 [2s C²(Cy)], 35.0 [sa, C²(Cy)], 34.0 [s, C²(Cy)], 29.1 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, C³(Cy)], 28.7 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, C³(Cy)], 28.7 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, C³(Cy)], 28.5 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, C³(Cy)], 27.0, 26.9 [2s, C⁴(Cy)], 25.3 (t, $J_{\text{CP}} = 33$, CH₂) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C _{49.5} H ₅₇ BMoO ₄ P ₃ Re (49 · ½ C ₇ H ₈)	%C 53.96, %H 5.21
Encontrado	%C 53.51, %H 4.83

3.4.59. Síntesis de [MoReCp(μ -PCy₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₃(μ -1 η^2 :2 κ^2 _{P,B}-dppm·BH₂)] (50)

En un matraz de vidrio con camisa se disuelven 23 mg del compuesto **49** (0.022 mmol) en 3 ml de tolueno. Tras irradiar la mezcla con luz visible-UV dejando pasar un flujo de N₂ (99.9995%) durante 25 minutos, se obtiene una disolución naranja. Una vez eliminado el disolvente a vacío, el residuo se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:1 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada a -10 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una banda naranja de la que se obtiene, tras llevar a sequedad, la especie **50** como un sólido de color naranja (14 mg, 60%). Este compuesto es parcialmente soluble en éter, insoluble en hexano y totalmente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales. Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en tolueno.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2017 (d), 1927 (mf), 1905 (m), 1761 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.16 MHz): δ 184.5 (dd, $J_{PP} = 55, 7$, μ-PCy₂), 23.7 (sa, PPh₂BH₂), 10.5 (dd, $J_{PP} = 105, 55$, Re-PPh₂) ppm.

³¹P{¹H} RMN (213 K, 162.16 MHz): δ 184.3 (da, $J_{PP} = 50$, μ-PCy₂), 25.3 (d, $J_{PP} = 105$, PPh₂BH₃), 10.8 (dd, $J_{PP} = 105, 50$, Re-PPh₂) ppm.

¹¹B{¹H} RMN (128.51 MHz): δ 14.2 (sa, BH₂) ppm.

¹¹B{¹H} RMN (213 K, 128.51 MHz): δ 13.3 (sa, BH₂) ppm.

¹¹B RMN (128.51 MHz): δ 14.2 (sa, BH₂) ppm.

¹H RMN (400.54 MHz): δ 7.74 (m, 2H, Ph), 7.66 (m, 2H, Ph), 7.58-7.27 (m, 14H, Ph), 7.09 (m, 2H, Ph), 5.65 (sa, 1H, BH), 5.06 (s, 5H, Cp), 4.41 (m, 2H, CH₂), 2.50 (m, 1H, Cy), 2.37 (m, 2H, Cy), 2.14 (m, 1H, Cy), 2.04-0.98 (m, 18H, Cy), -11.86 (sa, 1H, μ-MoHB) ppm.

¹H RMN (213 K, 400.54 MHz): δ 7.75 (t, $J_{HH} = J_{HP} = 8$, 4H, Ph), 7.64 (m, 3H, Ph), 7.59-7.38 (m, 8H, Ph), 7.34 (t, $J_{HH} = 7$, 1H, Ph), 7.17 (m, 2H, Ph), 7.07 (m, 2H, Ph), 5.51 (sa, 1H, BH), 5.11 (s, 5H, Cp), 4.53 (m, 1H, CH₂), 4.35 (m, 1H, CH₂), 2.45 (m, 1H, Cy), 2.37 (m, 1H, Cy), 2.27 (m, 1H, Cy), 2.14 (m, 1H, Cy), 2.03-0.93 (m, 18H, Cy), -11.88 (da, $J_{HP} = 27$, 1H, μ-MoHB) ppm.

¹H{³¹P} RMN (213 K, 400.54 MHz): δ 7.75 (d, $J_{HH} = 8$, 4H, Ph), 7.64 (m, 3H, Ph), 7.57-7.37 (m, 8H, Ph), 7.34 (t, $J_{HH} = 7$, 1H, Ph), 7.17 (d, $J_{HH} = 7$, 2H, Ph), 7.08 (d, $J_{HP} = 7$, 2H, Ph), 5.50 (sa, 1H, BH), 5.11 (s, 5H, Cp), 4.53, 4.36 (2d, $J_{HH} = 15$, 2 x 1H, CH₂), 2.50 (sa, 1H, Cy), 2.37 (m, 1H, Cy), 2.27 (m, 1H, Cy), 2.14 (m, 1H, Cy), 2.06-0.93 (m, 18H, Cy), -11.86 (s, 1H, μ-MoHB) ppm.

¹H{¹¹B} RMN (213 K, 400.54 MHz): δ 7.72 (m, 4H, Ph), 7.58 (m, 3H, Ph), 7.54-7.34 (m, 8H, Ph), 7.30 (m, 1H, Ph), 7.15 (m, 2H, Ph), 7.04 (m, 2H, Ph), 5.47 (s, 1H, BH), 5.08 (s, 5H, Cp), 4.49 (m, 1H, CH₂), 4.33 (m, 1H, BH), 2.50 (m, 1H, Cy), 2.37 (m, 1H, Cy), 2.27 (m, 1H, Cy), 2.14 (m, 1H, Cy), 2.02-0.99 (m, 18H, Cy), -11.86 (da, $J_{HP} = 30$, 1H, μ-MoHB) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (213 K, 100.73 MHz): δ 245.4 (s, CO-Mo), 195.7 (s, CO-Re), 192.4 (s, CO-Re), 188.9 (s, CO-Re), 141.7-124.6 (m, Ph), 89.1 (s, Cp), 58.0, 48.8 [2sa, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 38.4, 35.9, 35.0, 34.2 [4s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 29.4, 29.3 [2s, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.5 [m, $2\text{C}^3(\text{Cy}) + \text{CH}_2$], 26.9, 26.6 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{47}\text{H}_{53}\text{BCl}_2\text{MoO}_4\text{P}_3\text{Re}$ (**50** · CH_2Cl_2) %C 49.57, %H 4.69

Encontrado %C 47.74, %H 3.82

3.4.60. Síntesis de $[\text{MoReCp}(2\kappa\text{-H})(\mu\text{-SPh})(1\kappa\text{-CO})_2(2\kappa\text{-CO})_3(2\kappa\text{-PHCy}_2)]$ (51**)**

En un tubo de RMN con cierre Young, se disuelven 15 mg del compuesto **25** (0.021 mmol) en 0.5 ml de tolueno- d_8 y se añaden 4 μl de PhSH (0.039 mmol). La mezcla se calienta a 60 °C durante 15 minutos, obteniéndose una disolución marrón verdoso que contiene el compuesto **51** mayoritariamente. Este compuesto es inestable y se descompone lentamente con la manipulación, por lo que no ha podido ser aislado como un sólido puro. El compuesto es insoluble en hexano y completamente soluble en el resto de los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (tolueno): 2033 (f), 1948 (h, f), 1937 (mf), 1859 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (tol- d_8 , 162.16 MHz): δ 53.4 (sa, PHCy_2) ppm.

^{31}P RMN (tol- d_8 , 162.16 MHz): δ 53.4 (da, $J_{\text{PH}} = 321$, PHCy_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (tol- d_8 , 193 K, 162.16 MHz): δ 52.9 (sa, PHCy_2 , isómero **A**), 39.4 (sa, PHCy_2 , isómero **B**) ppm.

^{31}P RMN (tol- d_8 , 193 K, 162.16 MHz): δ 52.9 (dd, $J_{\text{PH}} = 325$, 60, PHCy_2 , isómero **A**), 39.5 (da, $J_{\text{HP}} = 323$, PHCy_2 , isómero **B**) ppm.

^1H RMN (tol- d_8 , 400.54 MHz): δ 4.63 (s, 5H, Cp), 4.32 (d, $J_{\text{HP}} = 321$, 1H, PHCy_2), 1.70-0.37 (m, 22H, Cy), -6.45 (d, $J_{\text{HP}} = 60$, 1H, H-Re) ppm.

^1H RMN (tol- d_8 , 193 K, 400.54 MHz). Isómero **A**: δ 4.68 (s, 5H, Cp), 4.28 (d, $J_{\text{HP}} = 321$, 1H, PHCy_2), 1.98-0.34 (m, 22H, Cy), -6.36 (d, $J_{\text{HP}} = 67$, 1H, H-Re) ppm. Isómero **B**: δ 4.24 (s, 5H, Cp), -5.67 (d, $J_{\text{HP}} = 22$, 1H, H-Re) ppm. Relación **A/B** = 14.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (tol- d_8 , 193 K, 100.63 MHz). Isómero **A**: δ 246.2, 239.6 (2s, CO-Mo), 198.3, 196.8 (2sa, CO-Re), 193.7 (d, $J_{\text{CP}} = 31$, CO-Re), 89.4 (s, Cp), 34.4 [d, $J_{\text{CP}} = 17$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.0 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 33.6, 32.2, 31.4, 31.0 [4s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 35.0-26.1 [m, $\text{C}^{3,4}(\text{Cy})$] ppm. Isómero **B**: δ 87.7 (s, Cp) ppm. Las señales correspondientes a los grupos fenilo no se pudieron asignar con claridad debido al exceso de reactivo empleado.

3.4.61. Síntesis de $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}\kappa_{\text{O}}:\kappa_{\text{O}}\text{-O}_2\text{C}(p\text{-tol})\}(\mu\text{-PCy}_2)(1\kappa\text{-CO})_2(2\kappa\text{-CO})_3]$ (**52**)

En un matraz de vidrio con media camisa se disuelven 40 mg del compuesto **25** (0.056 mmol) en 5 ml de tolueno y se añaden 165 μl de ($p\text{-tol}$)C(O)H (1.400 mmol). La mezcla se calienta a reflujo de tolueno durante 10 minutos, obteniéndose una disolución marrón, que contiene como componentes mayoritarios los compuestos **Ia** y **52**. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido se disuelve en una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:5 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV y refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:3 se eluye una banda naranja de la que, tras eliminar los disolventes, se obtiene el compuesto **52** como un sólido naranja microcristalino (12 mg, 26%). El compuesto es poco soluble en hexano y completamente soluble en el resto de los disolventes orgánicos habituales. Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2015 (mf), 1968 (m), 1922 (f), 1902 (m), 1878 (h, d), 1606 (md, $\nu_{\text{C=C}}$), 1541 (md) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 94.3 (s, $\mu\text{-PCy}_2$) ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 7.43 (d, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, C_6H_4), 7.10 (d, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, C_6H_4), 5.74 (s, 5H, Cp), 2.33 (s, 3H, CH_3), 2.21-0.48 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.63 MHz): δ 241.2 (d, $J_{\text{CP}} = 5$, CO-Mo), 231.4 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, CO-Mo), 202.9 (d, $J_{\text{CP}} = 45$, CO-Re), 199.0 (d, $J_{\text{CP}} = 3$, CO-Re), 197.2 (d, $J_{\text{CP}} = 5$, CO-Re), 178.6 [d, $J_{\text{CP}} = 2$, $\text{O}_2\text{C}(p\text{-tol})$], 143.1 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_4)$], 129.8 [s, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_4)$], 129.4 [s, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 129.1 [s, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_4)$], 94.0 (s, Cp), 45.8 [d, $J_{\text{CP}} = 23$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 35.9 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.7 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.2 [d, $J_{\text{CP}} = 2$, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.7, 28.6 [2d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.3 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.1 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.4, 25.9 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$], 21.7 (s, CH_3) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{MoO}_7\text{PRe}$	%C 43.96, %H 4.18
Encontrado	%C 43.73, %H 4.86

3.4.62. Reacción de 25 con $\text{HC}_2(p\text{-tol})$

A una disolución que contiene 20 mg del compuesto **25** (0.028 mmol) en 6 ml de tolueno, se añaden 20 μl de $\text{HC}_2(p\text{-tol})$ (0.158 mmol). Tras calentar a reflujo de tolueno durante 6 minutos, se obtiene una disolución granate que contiene una mezcla de los compuestos $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}1\eta^2\text{:}2\kappa\text{-C}(p\text{-tol})\text{CH}_2\}\{\mu\text{-PCy}_2\}(1\kappa\text{-CO})(2\kappa\text{-CO})_4]$ (**53.1**) y $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}1\eta^2\text{:}2\kappa\text{-CHCH}(p\text{-tol})\}\{\mu\text{-PCy}_2\}(1\kappa\text{-CO})(2\kappa\text{-CO})_4]$ (**54.1**), junto con una pequeña cantidad del complejo **Ib**. Después de llevar a sequedad, el residuo sólido se disuelve en hexano y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada a -20 °C. Con hexano puro se eluye una banda naranja de la que, tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene un sólido naranja en el que se encuentran los isómeros **53.1** y **54.1** en una proporción 1:6 (17 mg, 76%). La mezcla de compuestos es parcialmente soluble en hexano y completamente soluble en el resto de disolventes orgánicos habituales.

Datos IR de la mezcla (53.1 y 54.1):

IR (CH₂Cl₂): 2081 (m), 1991 (h, f), 1974 (mf), 1951 (f), 1871 (d), 1838 (d) cm⁻¹.

IR (hexano): 2081 (m), 1999 (f), 1978 (mf), 1966 (f), 1866 (d), 1851 (m) cm⁻¹.

Datos espectroscópicos del compuesto 53.1:

³¹P{¹H} RMN (162.17 MHz): δ 197.0 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (400.54 MHz): δ 7.40 (d, J_{HH} = 8, 2H, C₆H₄), 7.15 (d, J_{HH} = 8, 2H, C₆H₄), 5.14 (d, J_{HH} = 1, 1H, C_βH₂), 4.94 (s, 5H, Cp), 3.56 (d, J_{HH} = 1, 1H, C_βH₂), 2.36 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.73 MHz): δ 93.0 (s, Cp) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto 54.1:

³¹P{¹H} RMN (162.17 MHz): δ 208.7 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (400.54 MHz): δ 9.74 (d, J_{HH} = 11, 1H, C_αH), 7.31 (d, J_{HH} = 8, 2H, C₆H₄), 7.07 (d, J_{HH} = 8, 2H, C₆H₄), 4.84 (s, 5H, Cp), 4.09 (d, J_{HH} = 11, 1H, C_βH), 2.57 (m, 1H, Cy), 2.30 (s, 3H, CH₃), 2.13-1.11 (m, 21H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.73 MHz): δ 240.1 (d, J_{CP} = 16, CO-Mo), 188.8 (d, J_{CP} = 7, CO-Re), 186.1 (d, J_{CP} = 22, CO-Re), 182.5 (d, J_{CP} = 4, CO-Re), 181.7 (d, J_{CP} = 3, CO-Re), 145.3 [s, C⁴(C₆H₄)], 135.6 [s, C¹(C₆H₄)], 134.3 (d, J_{CP} = 3, C_αH), 129.1 [s, C²(C₆H₄)], 125.0 [s, C³(C₆H₄)], 92.7 (s, Cp), 69.1 (s, C_βH), 57.3 [d, J_{CP} = 11, C¹(Cy)], 52.8 [d, J_{CP} = 19, C¹(Cy)], 38.7 [d, J_{CP} = 6, C²(Cy)], 36.7 [s, C²(Cy)], 35.3 [m, 2C²(Cy)], 29.1 [d, J_{CP} = 9, C³(Cy)], 28.6 [d, J_{CP} = 9, C³(Cy)], 28.6 [d, J_{CP} = 11, C³(Cy)], 28.5 [d, J_{CP} = 13, C³(Cy)], 26.7, 26.4 [2s, C⁴(Cy)], 21.1 (s, CH₃) ppm.

Análisis elemental (mezcla):

Calculado para C ₃₁ H ₃₆ MoO ₅ PRe	%C 46.44, %H 4.53
Encontrado	%C 46.29, %H 4.54

3.4.63. Reacción de 25 con HC₂(CO₂Me)

A una disolución que contiene 15 mg del compuesto **25** (0.021 mmol) en 6 ml de tolueno, se añaden 11 μ l de HC₂(CO₂Me) (0.124 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora y 10 minutos, obteniéndose una disolución rojiza. Después de llevar a sequedad, el residuo resultante se disuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:5 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:3 se eluye una fracción violeta, obteniéndose una disolución roja que contiene una mezcla de los compuestos *anti*-[MoReCp{ μ -1 η^2 :2 κ -C(CO₂Me)CH₂}(μ -PCy₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₄] (*anti*-**53.2**) y *anti*-[MoReCp{ μ -1 η^2 :2 κ -CHCH(CO₂Me)}(μ -PCy₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₄] (*anti*-**54.2**) en una proporción 8:1 aproximadamente. Tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene un sólido rojo (14 mg, 87%). Esta mezcla de compuestos no ha podido ser separada mediante las técnicas habituales, por lo que los datos espectroscópicos de estos compuestos han sido obtenidos a partir de dichas mezclas. La mezcla de compuestos es completamente soluble en los disolventes orgánicos habituales.

Datos IR de la mezcla (*anti*-**53.2** y *anti*-**54.2**):

IR (CH₂Cl₂): 2087 (m), 1999 (h, m), 1985 (mf), 1968 (h, m), 1855 (m), 1675 (d) cm⁻¹.

IR (hexano): 2087 (m), 2005 (f), 1988 (mf), 1969 (f), 1873 (f), 1707 (d), 1687 (d) cm⁻¹.

Datos espectroscópicos del compuesto *anti*-**53.2**:

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 121.50 MHz): δ 210.1 (s, μ -PCy₂) ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 4.84 (s, 5H, Cp), 4.59 (d, $J_{\text{HH}} = 1$, 1H, C $_{\beta}$ H₂), 3.53 (s, 3H, OMe), 2.52 (m, 1H, Cy), 2.49 (d, $J_{\text{HH}} = 1$, 1H, C $_{\beta}$ H₂), 2.42-0.82 (m, 21H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100.63 MHz): δ 232.4 (d, $J_{\text{CP}} = 16$, CO-Mo), 188.9 (d, $J_{\text{CP}} = 8$, CO-Re), 185.5 (d, $J_{\text{CP}} = 22$, CO-Re), 182.6 (d, $J_{\text{CP}} = 3$, CO-Re), 181.2 (s,

CO₂Me), 181.1 (d, $J_{CP} = 3$, CO-Re), 143.5 (d, $J_{CP} = 3$, C_α), 93.2 (s, Cp), 58.0 [d, $J_{CP} = 12$, C¹(Cy)], 52.5 [d, $J_{CP} = 20$, C¹(Cy)], 51.5 (s, OMe), 50.8 (s, C_βH₂), 37.8 [d, $J_{CP} = 6$, C²(Cy)], 36.7 [d, $J_{CP} = 1$, C²(Cy)], 35.6 [d, $J_{CP} = 5$, C²(Cy)], 34.9 [d, $J_{CP} = 2$, C²(Cy)], 28.8 [d, $J_{CP} = 9$, C³(Cy)], 28.4 [m, 3C³(Cy)], 26.4, 26.2 [2s, C⁴(Cy)] ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto **anti-54.2**:

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 121.50 MHz): δ 208.1 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 9.55 (dd, $J_{HH} = 9$, $J_{HP} = 1$, 1H, C_αH), 4.92 (s, 5H, Cp), 3.48 (s, 3H, OMe), 3.27 (d, $J_{HH} = 9$, 1H, C_βH), 2.42-0.82 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100.63 MHz): δ 237.3 (d, $J_{CP} = 16$, CO-Mo), 188.4 (d, $J_{CP} = 8$, CO-Re), 185.2 (d, $J_{CP} = 11$, CO-Re), 181.7 (d, $J_{CP} = 4$, CO-Re), 181.2 (s, CO-Re), 177.2 (s, CO₂Me), 141.6 (d, $J_{CP} = 4$, C_αH), 92.6 (s, Cp), 57.1 [d, $J_{CP} = 12$, C¹(Cy)], 53.2 [d, $J_{CP} = 17$, C¹(Cy)], 52.0 (s, OMe), 51.0 (s, C_βH), 38.6 [d, $J_{CP} = 6$, C²(Cy)], 36.8, 35.5 [2s, C²(Cy)], 35.1 [d, $J_{CP} = 2$, C²(Cy)], 28.9-28.1 [m, 4C³(Cy)], 26.5, 26.2 [2s, C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental (mezcla):

Calculado para C ₂₆ H ₃₂ MoO ₇ PRe	%C 41.05, %H 4.22
Encontrado	%C 40.82, %H 4.60

3.4.64. Síntesis de los compuestos *syn-53.2* y *syn-54.2*

En un matraz de vidrio con camisa se disuelve la mezcla de compuestos **anti-53.2** y **anti-54.2** en 5 ml de tolueno y se irradia con luz visible-UV y dejando pasar una corriente de N₂ (99.9995%). Tras 1 hora y 10 minutos, se obtiene una disolución marrón verdoso que, tras llevar a sequedad, se disuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:2 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción gris, que contiene una mezcla de los compuestos **syn-53.2** y **syn-54.2** en proporción 8:1. A temperatura ambiente esta mezcla de isómeros se transforma lentamente en los compuestos

precursores *anti-53.2* y *anti-54.2*. La mezcla de compuestos es completamente soluble en los disolventes orgánicos habituales, incluidos éter y hexano.

Datos IR de la mezcla (*syn-53.2* y *syn-54.2*):

IR (CH₂Cl₂): 2084 (m), 2002 (f), 1976 (mf), 1960 (h, f), 1862 (m), 1673 (d) cm⁻¹.

IR (hexano): 2084 (m), 2012 (f), 1978 (f), 1971 (h, m), 1959 (mf), 1877 (m), 1692 (d) cm⁻¹.

Datos espectroscópicos del compuesto *syn-53.2*:

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 121.49 MHz): δ 194.9 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 300.09 MHz): δ 4.88 (s, 5H, Cp), 4.03 (t, J_{HH} = J_{HP} = 2, 1H, C_βH₂), 3.71 (s, 3H, OMe), 3.38 (d, J_{HH} = 2, 1H, C_βH₂), 2.40-0.81 (m, 22H, Cy) ppm.

¹H RMN (tol-*d*₈, 253 K, 400.54 MHz): δ 4.80 (s, 5H, Cp), 3.96 (s, 1H, C_βH₂), 3.65 (s, 3H, OMe), 3.34 (s, 1H, C_βH₂), 2.65-0.63 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (tol-*d*₈, 253 K, 100.73 MHz): δ 233.7 (d, J_{CP} = 6, CO-Mo), 187.2, 186.5 (2s, CO-Re), 184.5 (d, J_{CP} = 23, CO-Re), 182.7 (d, J_{CP} = 5, CO-Re), 180.3 (s, CO₂Me), 132.1 (s, C_α), 90.5 (s, Cp), 56.0 (s, C_βH₂), 53.8 [d, J_{CP} = 18, C¹(Cy)], 53.0 [d, J_{CP} = 12, C¹(Cy)], 52.2 (s, OMe), 36.7, 35.6 [2s, C²(Cy)], 33.8 [d, J_{CP} = 4, C²(Cy)], 33.1 [s, C²(Cy)], 28.4 [d, J_{CP} = 11, C³(Cy)], 28.2 [d, J_{CP} = 12, C³(Cy)], 27.8 [d, J_{CP} = 10, C³(Cy)], 27.8 [d, J_{CP} = 8, C³(Cy)], 26.5, 26.1 [2s, C⁴(Cy)] ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto *syn-54.2*:

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 121.49 MHz): δ 156.2 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 8.34 (d, J_{HH} = 8, 1H, C_αH), 5.00 (s, 5H, Cp), 3.94 (d, J_{HH} = 8, 1H, C_βH), 3.45 (s, 3H, OMe), 2.40-0.81 (m, 22H, Cy) ppm.

¹H RMN (tol-*d*₈, 253 K, 400.54 MHz): δ 8.23 (d, J_{HH} = 8, 1H, C_αH), 4.92 (s, 5H, Cp), 3.86 (d, J_{HH} = 8, 1H, C_βH), 3.40 (s, 3H, OMe), 2.65-0.63 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (tol-*d*₈, 253 K, 100.73 MHz): δ 92.0 (s, Cp) ppm.

Análisis elemental (mezcla):

Calculado para C ₂₆ H ₃₂ MoO ₇ PRE	%C 40.57, %H 4.19
Encontrado	%C 40.82, %H 4.60

3.4.65. Reacción de 25 con C₂(CO₂Me)₂

A una disolución que contiene 30 mg de **25** (0.042 mmol) en 6 ml de tolueno, se añaden 20 μ l de C₂(CO₂Me)₂ (0.162 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 horas y 20 minutos, obteniéndose una disolución roja, que contiene una mezcla de los compuestos [MoReCp{ μ -1 η^2 :2 κ -C(CO₂Me)CH(CO₂Me)}(μ -PCy₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₄] (**55**) y [MoReCp{ μ -1 η^2 :2 κ^2 _{C,O}-C(CO₂Me)CH(CO₂Me)}(μ -PCy₂)(1 κ -CO)(2 κ -CO)₃] (**56**), en una proporción relativa 6:1. Después de llevar a sequedad, el residuo se disuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:2 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina II refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:2 se eluye una fracción violeta de la que, tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **55** como un sólido microcristalino rojo (20 mg, 58%). Con la misma mezcla de disolventes se eluye una segunda banda violeta de la que, tras llevar a sequedad, se obtiene un sólido microcristalino rojo que contiene una mezcla de los compuestos **55** y **56**. El compuesto **55** es térmicamente inestable, de modo que el calentamiento a reflujo en tolueno de sus disoluciones durante 2 horas conduce a su transformación en la especie **56** de un modo cuantitativo. Esta última especie puede ser entonces aislada mediante técnicas cromatográficas.

Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto **55** se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en CH₂Cl₂. Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto **56** se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en tolueno. Las especies **55** y **56** son completamente solubles en los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos del compuesto 55:

IR (CH₂Cl₂): 2090 (m), 1991 (mf), 1973 (h, m), 1885 (m), 1701 (d), 1692 (d) cm⁻¹.

IR (hexano): 2090 (m), 2007 (f), 1993 (mf), 1971 (f), 1895 (m), 1711 (d), 1700 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 162.17 MHz): δ 207.9 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 400.54 MHz): δ 5.30 (s, 5H, Cp), 3.85, 3.48 (2s, 2 x 3H, OMe), 2.82 (s, 1H, C_βH), 2.50 (m, 1H, Cy), 2.23 (m, 2H, Cy), 2.07-0.78 (m, 19H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100.73 MHz): δ 235.2 (d, J_{CP} = 16, CO-Mo), 187.6 (d, J_{CP} = 8, CO-Re), 185.1 (d, J_{CP} = 22, CO-Re), 182.4 (d, J_{CP} = 3, CO-Re), 180.8 (s, CO-Re), 178.2, 176.1 (2s, CO₂Me), 148.0 (d, J_{CP} = 4, C_α), 95.0 (s, Cp), 57.9 [d, J_{CP} = 12, C¹(Cy)], 54.2 [d, J_{CP} = 19, C¹(Cy)], 52.0, 51.1 (2s, OMe), 46.9 (s, C_βH), 38.5 [d, J_{CP} = 7, C²(Cy)], 36.9 [d, J_{CP} = 2, C²(Cy)], 35.5 [d, J_{CP} = 6, C²(Cy)], 35.1 [d, J_{CP} = 2, C²(Cy)], 28.7 [d, J_{CP} = 9, C³(Cy)], 28.4 [d, J_{CP} = 10, C³(Cy)], 28.3 [d, J_{CP} = 12, C³(Cy)], 28.1 [d, J_{CP} = 11, C³(Cy)], 26.4, 26.1 [2s, C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental del compuesto 55:

Calculado para C₂₈H₃₄MoO₉Pre %C 40.63, %H 4.14

Encontrado %C 40.42, %H 3.96

Datos espectroscópicos del compuesto 56:

IR (CH₂Cl₂): 2023 (mf), 1948 (f), 1903 (m), 1666 (d), 1556 (d) cm⁻¹.

IR (hexano): 2030 (mf), 1979 (d), 1963 (m), 1941 (h, m), 1916 (d), 1690 (d), 1554 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 121.50 MHz): δ 247.5 (s, μ-PCy₂) ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 4.65 (s, 5H, Cp), 4.13 (s, 1H, C_βH), 3.89, 2.81 (2s, 2 x 3H, OMe), 2.17-0.91 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100.63 MHz): δ 229.9 (d, J_{CP} = 7, CO-Mo), 197.6 (d, J_{CP} = 9, CO-Re), 196.8 [s, C_γ(O)(OMe)], 195.9 (d, J_{CP} = 35, CO-Re), 194.4 (d,

$J_{CP} = 3$, CO-Re), 179.8 (s, CO₂Me), 125.8 (d, $J_{CP} = 4$, C_a), 88.8 (s, Cp), 52.9, 51.8 (2s, OMe), 51.5 [d, $J_{CP} = 24$, C¹(Cy)], 50.0 [d, $J_{CP} = 11$, C¹(Cy)], 40.6 (s, C_βH), 34.9 [d, $J_{CP} = 3$, C²(Cy)], 34.2, 34.1 [2s, C²(Cy)], 32.1 [d, $J_{CP} = 2$, C²(Cy)], 28.7, 28.2 [2d, $J_{CP} = 11$, C³(Cy)], 28.1 [d, $J_{CP} = 12$, C³(Cy)], 28.0 [d, $J_{CP} = 10$, C³(Cy)], 26.2 [s, 2C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental del compuesto 56:

Calculado para C₂₇H₃₄MoO₈Pre

%C 40.55, %H 4.29

Encontrado

%C 40.67, %H 3.97

4. CONCLUSIONES

En la presente investigación se ha llevado a cabo la síntesis de nuevos complejos binucleares heterometálicos con metales de los grupos 6 y 7, tanto neutros como aniónicos, estabilizados por puentes dialquilfosfuro, lo que ha permitido realizar un amplio estudio del comportamiento químico de estos compuestos. El análisis de todos los resultados obtenidos permite extraer las siguientes conclusiones:

1. El complejo aniónico $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2]^-$ (**4**) se ha podido generar a partir del hidruro $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ en un proceso de varias etapas [protonación, adición de Γ^- y reducción con $\text{Na}(\text{Hg})$], análogas a las empleadas para preparar el anión homonuclear de wolframio. El estudio de la reactividad química del anión **4** permite determinar que presenta dos centros nucleofílicos localizados respectivamente en la región intermetálica y en los átomos de oxígeno de los ligandos CO, al igual que ocurre para los aniones homonucleares de Mo y W. Esto convierte a esta especie en un intermedio con un elevado potencial sintético.
2. La protonación del anión **4** da lugar al correspondiente complejo hidruro insaturado $[\text{MoWCp}_2\text{H}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**5**), que se encuentra presente en disolución como una mezcla de dos isómeros, los cuales se diferencian en la coordinación del ligando hidruro, puente entre los metales en el isómero minoritario o terminal sobre el átomo de W en el isómero mayoritario. Esto establece ciertas diferencias con los complejos análogos homometálicos, donde el isómero con hidruro puente es el único (Mo_2) o el mayoritario (W_2) en disolución.
3. La reacción del anión **4** con electrófilos hidrocarbonados blandos, tales como CH_3I o ClCH_2Ph , conduce a la adición del electrófilo al metal, formándose los correspondientes complejos alquilo agósticos $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-}1\eta^2\text{:}2\kappa^1\text{-CH}_2\text{R})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, junto con cantidades significativas, en el primer caso, del complejo metoxicarbino $[\text{MoWCp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$, resultado de la incorporación del grupo metilo sobre el átomo de oxígeno. Este último complejo se puede preparar selectivamente mediante la reacción del anión **4**

con $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$. Tal comportamiento puede considerarse comparable e intermedio del que presentan los aniones homonucleares de Mo y W.

4. Los experimentos de reactividad llevados a cabo con el hidruro **5** han puesto de manifiesto su elevada reactividad frente a distintos tipos de sustratos, siendo capaz de adicionar moléculas dadoras en condiciones suaves de reacción. En algunos casos, además de la adición, la molécula entrante se inserta en el enlace metal-hidrógeno, como ocurre con los isocianuros, los cuales generan ligandos que pueden actuar como dadores de tres o cinco electrones. Incluso, pueden incorporarse varias moléculas de isocianuro, induciéndose en algunos casos el acoplamiento C–N entre dos de estas moléculas. En la mayoría de los productos derivados de las reacciones del hidruro **5** se aprecia cierta selectividad estructural, derivada de la formación preferente de enlaces W–C frente a Mo–C.
5. Aunque el estudio de reactividad del anión **4** y el hidruro **5** da lugar a numerosos complejos heterometálicos MoW no descritos con anterioridad y pone de manifiesto la existencia de un efecto estructural heterometálico claro, se ha observado que el comportamiento general es comparable al descrito previamente para sus análogos homonucleares de Mo y W, y que la velocidad a la que ocurren las reacciones estudiadas no es significativamente superior a la observada para dichos complejos homonucleares. En definitiva, el cambio en el comportamiento químico de estos complejos heterometálicos respecto a sus análogos homonucleares debe calificarse de modesto.
6. Se han desarrollado rutas sintéticas eficientes para la preparación de los aniones insaturados $[\text{MMoCp}(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_5]^-$ [$\text{M} = \text{Mn}$, $\text{R} = \text{Ph}$ (**26a**); $\text{M} = \text{Re}$, $\text{R} = \text{Cy}$ (**26b**)], mediante la reducción de complejos yoduro de tipo $[\text{MMoCp}(\mu\text{-I})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_5]$ o mediante la reducción del complejo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5(2\kappa\text{-NCMe})]$ (**25**). Dichos aniones, que resultan ser los primeros aniones heterometálicos con enlace doble Mo–M descritos en la literatura, muestran un comportamiento ambifílico, pudiéndose comportar como nucleófilos o como electrófilos.

7. La protonación con $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ de los aniones de tipo **26** no conduce a la formación de los correspondientes hidruros insaturados, sino que se generan los correspondientes aminocomplejos $[\text{MMoCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_5(\text{NH}_3)]$, que resultaron ser equivalentes sintéticos de los anteriores, puesto que reaccionan rápidamente con diferentes moléculas dadoras en condiciones suaves de reacción con desplazamiento de NH_3 , proceso también observado para el complejo acetonitrilo **25**.
8. El comportamiento electrofílico del anión **26b** se ha analizado a través de sus reacciones frente a moléculas dadoras sencillas L (fosfinas secundarias, tioles y alquinos), que generan inicialmente aniones saturados del tipo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5\text{L}]^-$ con el ligando L específicamente unido al átomo de renio. La activación del enlace E–H en el ligando L únicamente ocurre en los derivados neutros que se forman tras la protonación de los aniones anteriores. Cuando $\text{L} = \text{HSPH}$, la deshidrogenación tiene lugar a temperatura ambiente para dar el derivado tiolato $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SPh})(1\kappa\text{-CO})_2(2\kappa\text{-CO})_3]$, con tres ligandos CO en el renio. Cuando $\text{L} = \text{HPPH}_2$, es necesaria la activación fotoquímica para inducir la deshidrogenación que genera el complejo bisfosfuro $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPH}_2)(1\kappa\text{-CO})(2\kappa\text{-CO})_4]$ el cual, sin embargo, presenta una distinta distribución de los ligandos CO, con cuatro sobre el renio. Los cálculos DFT realizados sobre complejos de tipo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_5]$ revelan que el primer tipo de estructura se estabiliza al reducir el volumen y aumentar la electronegatividad de X. Cuando $\text{X} = \text{SPh}$ ambas estructuras son de energía similar y es posible transformar una en la otra térmica o fotoquímicamente.
9. El resultado de las reacciones del complejo acetonitrilo **25** con moléculas dadoras que poseen un enlace E–H depende de la naturaleza del reactivo empleado y generalmente involucran al ligando hidruro a través de procesos como la inserción en los enlaces M–H (alquinos), la eliminación de H_2 (fosfinas secundarias y aductos fosfina-borano) o reacciones más complejas. En ausencia de reactivo, el complejo **25** muestra un proceso de descomposición térmica y fotoquímica, posiblemente a través de intermedios

radicalarios, que finalmente conduce a la formación del clúster insaturado $[\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{CO})_8]$.

10. El anión **26b** y el hidruro **25** constituyen intermedios sintéticos alternativos, pero no equivalentes, para la activación de moléculas sencillas, como ilustran sus reacciones con tioles y alquinos, que generan isómeros de distinta geometría y distinto comportamiento químico en relación con procesos tales como la deshidrogenación o el acoplamiento C–C. El complejo **25** reacciona con tiofenol para dar el complejo $[\text{MoReCp}(2\kappa\text{-H})(\mu\text{-SPh})(1\kappa\text{-CO})_2(2\kappa\text{-CO})_3(2\kappa\text{-PHCy}_2)]$, isómero de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(2\kappa\text{-SPh})(\text{CO})_5]$ que, sin embargo, no experimenta la deshidrogenación, posiblemente debido a la menor polaridad del enlace P–H (*vs.* S–H). Por otro lado, el complejo **25** reacciona con $\text{HC}_2(p\text{-tol})$ para dar los derivados alquenilo $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}1\eta^2\text{:}2\kappa\text{-C}(p\text{-tol})\text{CH}_2\}(\mu\text{-PCy}_2)(1\kappa\text{-CO})(2\kappa\text{-CO})_4]$ y $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}1\eta^2\text{:}2\kappa\text{-CHCH}(p\text{-tol})\}(\mu\text{-PCy}_2)(1\kappa\text{-CO})(2\kappa\text{-CO})_4]$, ambos con una coordinación π del alquenilo al molibdeno, que resulta ser estable. En cambio, el anión **26b** reacciona con el mismo reactivo para dar, tras protonar, el complejo $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}1\kappa\text{:}2\eta^2\text{-C}(p\text{-tol})\text{CH}_2\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5]$ con una coordinación π del alquenilo al renio, que resulta térmicamente inestable y evoluciona mediante acoplamiento alquenilo-carbonilo y migración de hidrógeno para generar el complejo formilalquenilo $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}1\eta^2\text{:}2\kappa_{\text{C}},\kappa_{\text{O}}\text{-C}(p\text{-tol})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{H}\}(\mu\text{-PCy}_2)(1\kappa\text{-CO})(2\kappa\text{-CO})_3]$.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2143.
2. (a) Riera, V.; Ruiz, M.A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1505. (b) Riera, V.; Ruiz, M.A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *Organometallics* **1993**, *12*, 2962.
3. (a) García-Alonso, F.J.; García-Sanz, M.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1167. (b) García-Alonso, F.J.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *Organometallics* **1992**, *11*, 370.
4. (a) Liu, X.-Y.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 4500. (b) Liu, X.-Y.; Riera, V.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **1994**, *13*, 2925.
5. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2010**, *29*, 512.
6. Kameo, H.; Nakahima, Y.; Suzuki, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 10159.
7. Cotton, F.A.; Curtis, N.F.; Harris, C.B.; Jonson, B.F.G.; Lippard, S.J.; Mague, J.T.; Robinson, W.R.; Wood, J.S. *Science* **1964**, *145*, 1305.
8. Cotton, F.A.; Murillo, C.A.; Walton, R.A. “*Multiple Bonds between Metal Atoms*”, 3rd Ed., Springer Science and Business Media, Inc., New York, **2005**.
9. Nguyen, T.; Sutton, A.D.; Brynda, M.; Fettingner, J.C.; Long, G.J.; Power, P.P. *Science* **2005**, *310*, 844.
10. Curtis, M.D.; Fotinos, N.A.; Messerle, L.; Sattelberger, A.P. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1559.
11. García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304.
12. Green, M.L.H.; Hubert, J.D.; Mountford, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3793.
13. Álvarez, M.A.; Anaya, Y.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Vaissermann, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 456.
14. García, M.E.; Riera, V.; Rueda, M.T.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4060.
15. Álvarez, M.A.; Anaya, Y.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2004**, *23*, 3950.
16. Álvarez, M.A.; Bois, C.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 102.
17. Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Falvello, L.R.; Soler, T.; Herson, P. *Dalton Trans.* **2004**, 4168.
18. Heinekey, D.M.; Fine, D.A.; Barnhart, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 2530.
19. (a) Van der Linden, J.G.M.; Heck, J.; Walther, B.; Böttcher, H.-C. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *217*, 29. (b) Seyferth, D.; Brewer, K.S.; Wood, T.G.; Cowie, M.; Hilt, R.W. *Organometallics* **1992**, *11*, 2570.

20. Lin, J.T.; Hagen, G.P.; Ellis, J.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2296.
21. García, M.E.; Melón, S.; Ramos, A.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Belletti, D.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 1983.
22. García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Rueda, M.T.; Sáez, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5515.
23. García, M.E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2009**, 8171.
24. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2015**, *34*, 870.
25. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 36.
26. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16044.
27. (a) Bennett, M.J.; Graham, W.A.G.; Hoyano, J.K.; Hutcheon, W.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6232. (b) Comstock, M.C.; Sharpley, J.R.; Adams, R.D.; Perrin, J.R.; *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 208.
28. Prest, D.W.; Mays, M.J.; Raithby, P.R.; Orpen, A.G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 737.
29. Aspinall, H.C.; Deeming, A.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 838.
30. Álvarez, M.A.; Casado-Ruano, M.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11336.
31. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5274.
32. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2013**, *32*, 4543.
33. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 5454.
34. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2007**, *26*, 1461.
35. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2015**, *34*, 3833.
36. (a) Collman, J.P.; Boulatov, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *114*, 3948. (b) Collman, J.P.; Boulatov, R. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4120.
37. Katovic, V.; Templeton, J.L.; Hoxmeier, R.J.; McCarley, R.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5300.
38. (a) Garner, C.D.; Senior, R.G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 580. (b) Garner C.D.; Senior, R.G.; King, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3526.
39. Cotton, F.A.; Hanson, B.E. *Inor. Chem.* **1978**, *17*, 3237.
40. (a) Powers, I.G.; Uyeda, C. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 936. (b) Buchwalter, P.; Rosé, J.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 28.
41. (a) Gade, L.H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2658. (b) Wheatley, N.; Kalck, P. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3379.
42. Morse, M.D. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1049.
43. Winter, M.J. *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 101.

44. Katovic, V.; McCarley, R.E. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1268.
45. Acum, G.A.; Mays, M.J.; Raithby, P.R.; Solan, G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3049.
46. Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2005**, *24*, 3939.
47. (a) Collman, J.P.; Arnold, H.J.; Fitzgerald, J.P.; Weissman, K.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9309. (b) Collman, J.P.; Arnold, H.J. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 586.
48. (a) Collman, J.P.; Harford, S.T.; Franzen, S.; Shreve, A.P.; Woodruff, W.H. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2093. (b) Collman, J.P.; Harford, S.T.; Franzen, S.; Marchon, J.-C.; Maldivi, P.; Shreve, A.P.; Woodruff, W.H. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2085. (c) Collman, J.P.; Arnold, H.J.; Weissman, K.J.; Burton, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9761.
49. Collman, J.P.; Harford, S.T.; Franzen, S.; Eberspacher, T.A.; Shoemaker, R.K.; Woodruff, W.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1456.
50. Collman, J.P.; Boulatov, R.; Jameson, G.B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1271.
51. Schmid, G.; Stutte, B.; Boese, R. *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1239.
52. Slaughter, L.M.; Wolczanski, P.T. *Chem. Commun.* **1997**, 2109.
53. (a) Wu, B.; Wilding, M.J.T.; Kuppaswamy, S.; Bezpalko, M.W.; Foxman, B.M.; Thomas, C.M. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12137. (b) Wu, B.; Bezpalko, M.W.; Foxman, B.M.; Thomas, C.M. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2044. (c) Wu, B.; Gramigma, K.M.; Bezpalko, M.W.; Foxman, B.M.; Thomas, C.M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10909. (d) Krogman, J.P.; Thomas, C.M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5115. (e) Thomas, C.M. *Comments Inorg. Chem.* **2011**, *32*, 14.
54. (a) Eisenhart, R.J.; Clouston, L.J.; Lu, C.C. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2885. (b) Clouston, L.J.; Bernales, V.; Cammarota, R.C.; Carlson, R.K.; Bill, E.; Gagliardi, L.; Lu, C.C. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11669. (c) Clouston, L.J.; Siedschlag, R.B.; Rudd, P.A.; Planas, N.; Hu, S.; Miller, A.D.; Gagliardi, L.; Lu, C.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13142.
55. (a) Dunn, P.L.; Carlson, R.K.; Tonks, I.A. *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *460*, 43. (b) Dunn, P.L.; Carlson, R.K.; Gagliardi, L.; Tonks, I.A. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9892.
56. Culcu, G.; Iovan, D.A.; Krogman, J.P.; Wilding, M.J.T.; Bezpalko, M.W.; Foxman, B.M.; Thomas, C.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9627.
57. (a) Tayebani, M.; Feghali, K.; Gambarotta, S.; Yap, G.P.A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1399. (b) Cotton, F.A.; Matonic, J.H.; Murillo, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7889.
58. Oishi, M.; Kino, M.; Saso, M.; Oshima, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 4658.
59. Jeffery, J.C.; Ruiz, M.A.; Stone, F.G.A. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 231.
60. (a) Hoskins, S.V.; James, A.P.; Jeffery, J.C.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1709. (b) Carlton, L.; Lindsell, W.E.; McCullough, K.J.; Preston, P.N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1693.

61. Grimes, R.N. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5939.
62. (a) Anderson, S.; Jeffery, J.C.; Liao, Y.-H.; Mullica, D.F.; Sappenfield, E.L.; Stone, F.G.A. *Organometallics* **1997**, *16*, 958. (b) Dossett, S.J.; Mullica, D.F.; Sappenfield, E.L.; Stone, F.G.A.; Went, M.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 281. (c) Jeffery, J.C.; Mortimer, M.D.; Stone, F.G.A. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*, 593. (d) Dossett, S.J.; Hart, I.J.; Pilotti, M.U.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 511. (e) Brew, S.A.; Carr, N.; Mortimer, M.D.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 811. (f) Stone, F.G.A. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 53. (g) Brew, S.A.; Dossett, S.J.; Jeffery, J.C.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3709. (h) Jeffery, J.C.; Ruiz, M.A.; Sherwood, P.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1845.
63. Curtis, M.D. *Polyhedron* **1987**, *6*, 759.
64. (a) Amevor, S.F.; Hund, H.-U.; Salzer, A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 79. (b) Chetcuti, M.J.; Grant, B.E.; Fanwick, P.E.; Geselbracht, M.J.; Stacy, A.M. *Organometallics* **1990**, *9*, 1343. (c) Pope, K.R.; Wrighton, M.S. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2321. (d) Hörlein, R.; Herrmann, W.A.; Barnes, C.E.; Weber, C.; Krüger, C.; Ziegler, M.L.; Zahn, T. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *2*, 257. (e) Hörlein, R.; Herrmann, W.A. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, C38. (f) Fotheringham, J.D.; Stephenson, T.A. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *1*, C12. (g) Herrmann, W.A.; Barnes, C.E.; Zahn, T.; Ziegler, M.L. *Organometallics* **1985**, *4*, 172. (h) Herrmann, W.A.; Barnes, C.E.; Serrano, R.; Koumbouris, B. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, C30.
65. Song, X.; Brown, T.L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3220.
66. Pope, K.R.; Wrighton, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4545.
67. Chetcuti, M.J.; Grant, B.E.; Fanwick, P.E.; Geselbracht, M.J.; Stacy, A.M. *Organometallics* **1990**, *9*, 1343.
68. Green, M.; Hankey, D.R.; Howard, J.A.K.; Louca, P.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 757.
69. Green, M.; Orpen, A.G.; Schaverien, C.J.; Williams, I.D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2483.
70. Celedonio, A.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **1997**, *16*, 1378.
71. García, G.; García, M.E.; Melón, S.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Villafañe, F. *Organometallics* **1997**, *16*, 624.
72. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Falvello, L.R.; Bois, C. *Organometallics* **1997**, *16*, 354.
73. (a) Hossain, M.M.; Lin, H.-M.; Zhu, J.; Lin, Z.; Shyu, S.-G. *Organometallics* **2006**, *25*, 440. (b) Hossain, M.M.; Lin, H.-M.; Shyu, S.-G. *Organometallics* **2003**, *22*, 3262.
74. Shyu, S.-G.; Hsu, J.-Y.; Lin, P.-J.; Wu, W.-J.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H.; Wen, Y.-S. *Organometallics* **1994**, *13*, 1699.
75. Haupt, H.-J.; Flörke, U.; Disse, G.; Heinekamp, C. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2191.

76. Haupt, H.-J.; Merla, A.; Flörke, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 999.
77. Pertersen, J.L.; Dahl, L.F.; Willians, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6610.
78. Jones, R.A.; Schwab, S.T.; Stuart, A.L.; Whittlesey, B.R.; Wright, T.C. *Polyhedron* **1985**, *4*, 1689.
79. Bridgeman, A.J.; Mays, M.J.; Woods, A. D. *Organometallics* **2001**, *20*, 2076.
80. Braterman, P.S. *"Metal Carbonyl Spectra"* Academic Press, London, **1975**.
81. Carty, A.J.; McLaughlin, S.A.; Nucciarone, D. en *"Methods in Stereochemical Analysis"*. *"Phosphorous-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis"* Vol. 8, A.P. Marchand (Ed.); VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**, Capítulo 16.
82. (a) Álvarez, C.M.; García, M.E.; Rueda, M.T.; Ruiz, M.A.; Sáez, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 650. (b) Sáez, D. *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo **2005**.
83. Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4857.
84. Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *"Advanced Inorganic Chemistry"* 5th Ed., Wiley-Interscience, New York, **1988**.
85. García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Marchio, L. *Organometallics* **2007**, *26*, 6197.
86. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Bois, C.; Jeannin, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1156.
87. Vega, M.F. *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo **2011**.
88. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Martínez, M.E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2011**, *30*, 2189.
89. Kyba, E.P.; Mather, J.D.; Hassett, K.L.; McKennis, J.S.; Davis, R.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5371.
90. Adatia, T.; McPartlin, M.; Mays, M.J.; Morris, M.J.; Raithby, P.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1555.
91. (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.
92. García-Alonso, F.J.; García-Sanz, M.; Riera, V.; Anillo-Abril, A.; Tiripicchio, A.; Ugozzoli, F. *Organometallics* **1992**, *11*, 801.
93. Adams, R.D.; Golembeski, N.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2579.
94. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Menéndez, S.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2015**, *34*, 1681.
95. (a) Herrmann, W.A. *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 159. (b) Mizobe, Y.; Hidai, M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *139*, 281. (c) Dartiguenave, M.; Menu, M.J.; Deydier, E.; Dartiguenave, Y.; Siebald, H. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 623.

96. Garrou, P.E. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229.
97. Ramos, A. *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo **2005**.
98. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8294.
99. (a) Whited, M.T.; Hofmeister, G.E.; Hodges, C.J.; Jensen, L.T.; Keyes, S.H.; Ngamthiporn, A.; Janzen, D.E. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2014**, *70*, 216. (b) Adams, H.; Bailey, N.A.; Blenkiron, P.; Morris, M.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3589. (c) Churchill, M.R.; Fennessey, J.P. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 953.
100. Chen, J.-D.; Wu, C.-K.; Wu, I.-Y.; Huang, B.-C.; Lin, Y.-C.; Wang, Y. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 173.
101. Anwar, M.K.; Hogarth, G.; Senturk, O.S.; Clegg, W.; Doherty, S.; Elsegood, M.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 341.
102. Akita, M.; Hua, R.; Knox, S.A.R.; Moro-oka, Y.; Nakanishi, S.; Yates, M.I. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 71.
103. Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 321.
104. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Toyos, A.; Vega, M.F. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7068.
105. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Bois, C.; Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1324.
106. (a) Horton, A.D.; Mays, M.J.; Raithby, P.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1557. (b) Horton, A.D.; Mays, M.J.; Raithby, P.R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 247.
107. Ginley, D.S.; Wrighton, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4908.
108. Flörke, U.; Haupt, H.-J. *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 897.
109. Mays, M.J.; Owen, S.M.; Raithby, P.R.; Reinisch, P.F.; Shields, G.P.; Solan, G.A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 123.
110. Raab, K.; Beck, W. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3169.
111. Ingham, W.L.; Coville, N.J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4084.
112. Horton, A.D.; Mays, M.J.; Adatia, T.; Henrick, K.; McPartlin, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1683.
113. Haupt, H.-J.; Disse, G.; Flörke, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1664.
114. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1280.
115. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 912.
116. Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A.E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Álvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
117. Li, J.; Miguel, D.; Morales, M.D.; Riera, V.; García-Granda, S. *Organometallics* **1998**, *17*, 3448.
118. Wang, M.; Miguel, D.; López, E.M.; Pérez, J.; Riera, V.; Bois, C.; Jeannin, Y. *Dalton Trans.* **2003**, 961.

119. Lee, S.W.; Yang, K.; Martin, J.A.; Bott, S.G.; Richmond, M.G. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *232*, 57.
120. (a) Dudle, B.; Rajesh, K.; Blacque, O.; Berke, H. *Organometallics* **2011**, *30*, 2986. (b) Uddin, M.N.; Mottalib, M.A.; Begum, N.; Gosh, S.; Raha, A.K.; Haworth, D.T.; Lindeman, S.V.; Siddiquee, T.A.; Bennett, D.W.; Hogarth, G.; Nordlander, E.; Kabir, S.E. *Organometallics* **2009**, *28*, 1514. (c) Adams, R.D.; Captain, B.; Pellechia, P.J. *Organometallics* **2007**, *26*, 6564.
121. Toyos, A. *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo **2016**.
122. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Martínez, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2009**, *28*, 6293.
123. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2018**, en prensa (DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00129).
124. Jameson, C.J. en “*Methods in Stereochemical Analysis. Phosphorous-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*” Vol. 8, A.P. Marchand (Ed.); VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**, Capítulo 6.
125. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2006**, *25*, 5374.
126. Darensbourg, M.Y.; Longridge, E.M.; Payne, V.; Reibenspies, J.; Riordan, C.G.; Springs, J.J.; Calabrese, J.C. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2721.
127. (a) Casey, C.P.; Selmechzy, A.D.; Nash, J.R.; Yi, C.S.; Powell, D.R.; Hayashi, R.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6698. (b) Casey, C.P.; Ha, Y.; Powell, D.R. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 185.
128. García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Sáez, D. *Organometallics* **2017**, *36*, 1756.
129. Chi, Y.; Wu, H.-L.; Chen, C.-C.; Su, C.-J.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *Organometallics* **1997**, *16*, 2434.
130. (a) Adams, H.; Biebricher, A.; Gay, S.R.; Hamilton, T.; McHugh, P.E.; Morris, M.J.; Mays, M.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2983. (b) Doel, G.R.; Feasey, N.D.; Knox, S.A.R.; Orpen, A.G.; Webster, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 542.
131. Halbauer, K.; Görls, H.; Fidler, T.; Imhof, W. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1898.
132. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Toyos, A.; Vega, M.F. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3942.
133. Bottomley, F.; Sutin, L. *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 339.
134. Pétilion, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Muir, K.W. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 203.
135. Wrackmeyer, B.; Alt, H.G.; Maisel, H.E. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 125.
136. (a) Chi, Y.; Cheng, P.-S.; Wu, H.-L.; Hwang, D.-K.; Su, P.-C.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1839. (b) Carriedo, G.A.; Jeffery, J.C.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1597.

137. (a) Merle, N.; Koicok-Köhn, G.; Mahon, M.F.; Frost, C.G.; Ruggerio, G.D.; Weller, A.S.; Willis, M.C. *Dalton Trans.* **2004**, 3883. (b) Martin, D.R.; Merkel, C.M.; Ruiz, J.P. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *115*, L29.
138. Kubas, G.J. “*Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes: Structure, Theory and Reactivity*” Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**.
139. Shimoi, M.; Nagai, S.; Ichikawa, M.; Kawano, Y.; Katoh, K.; Uruichi, M.; Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11704.
140. Lalaoui, N.; Woods, T.; Rauchfuss, T.B.; Zampella, G. *Organometallics* **2017**, *36*, 2054.
141. Bauer, J.; Braunschweig, H.; Dewhurst, R.D.; Kraft, K.; Radacki, K. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2327.
142. Carr, M.J.; McGrath, T.D.; Stone, F.G.A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 713.
143. McGrath, T.D.; Du, S.; Hodson, B.E.; Stone, F.G.A. *Organometallics* **2006**, *25*, 4452.
144. (a) Press, L.P.; Kosanovich, A.J.; McCulloch, B.J.; Ozerov, O.V. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9487. (b) Buil, M.L.; Cardo, J.J.F.; Esteruelas, M.A.; Fernández, I.; Oñate, E. *Organometallics* **2014**, *33*, 2689.
145. Carriedo, G.A.; Elliott, G.P.; Howard, J.A.K.; Lewis, D.B.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1585.
146. Barratt, D.; Davies, S.J.; Elliott, G.P.; Howard, J.A.K.; Lewis, D.B.; Stone, F.G.A. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 185.
147. Howart, O. en “*Multinuclear NMR*” Mason, J. (Ed.); Plenum Press, New York, **1987**, Capítulo 5.
148. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Menéndez, S.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2014**, *33*, 1181.
149. Frauenhoff, G.R.; Wilson, S.R.; Shapley, J.R. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 78.
150. 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.; Peterson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; and Pople, J.A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

151. (a) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
152. Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
153. (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.
154. (a) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1463. (b) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787.
155. (a) Mieritus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117. (b) Mieritus, S.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1982**, 56, 239. (c) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2999.
156. Armarego, W.L.F.; Chai, C.C.L. *Purification of Laboratory Chemicals 5^a* Ed. Elsevier, Oxford **2003**.
157. Miller, J.B. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 560.
158. Strohmeier, W. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 873.
159. Ginley, D.S.; Wrighton, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 17, 4908.
160. Braunstein, P.; Lehrer, H.; Matt, D.; *Inorg. Synth.* **1990**, 218.
161. Connelly, N.G.; Damhus, T.; Hartshorn, R.M.; Hutton, A.T. (Eds.) *“Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations”* RSC Publishing, Cambridge, U.K., **2005**.