



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

Programa de doctorado: "Síntesis y Reactividad Química"

**SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS
FOSFINIDENO HETEROMETÁLICOS**

TESIS DOCTORAL

Patricia Vega Sierra

2022

Memoria presentada en la Facultad de
Química de la Universidad de Oviedo por Dña.
Patricia Vega Sierra para optar al Grado de
Doctor por la Universidad de Oviedo.

Oviedo, Junio de 2022



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Síntesis y Reactividad de Complejos Fosfinideno Heterometálicos	Inglés: Synthesis and Reactivity of Heterometallic Phosphinidene Complexes
2.- Autor	
Nombre: PATRICIA VEGA SIERRA	DNI/Pasaporte/NIE: 1:
Programa de Doctorado: SÍNTESIS Y REACTIVIDAD QUÍMICA	
Órgano responsable: QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA	

RESUMEN (en español)

La presente Memoria recoge principalmente la investigación realizada sobre la síntesis y reactividad de los complejos fosfinideno heterometálicos $[\text{MoM}'\text{Cp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_6]$ [$\text{M}' = \text{Re}$ (**5a**), Mn (**5b**)]. Los precedentes más recientes son los estudios de síntesis y reactividad de especies homobimetálicas de Mo y Fe llevados a cabo por nuestro grupo de investigación, que revelan que los complejos con este tipo de ligandos son capaces activar cualquier tipo de enlace y promover la formación de enlaces entre el átomo de fósforo y cualquier elemento químico. De acuerdo con estos resultados, parecía razonable llevar a cabo la síntesis de complejos heterometálicos estabilizados mediante ligandos fosfinideno puente, ya que la combinación de distintos entornos electrónicos y de coordinación podría inducir una mayor reactividad y selectividad química.

En primer lugar, se ha desarrollado una síntesis alternativa, más sencilla y eficaz que las previas, de los complejos fosfuro mononucleares *syn*- $[\text{MCp}(\text{PHMes}^*)(\text{CO})_2]$ [$\text{M} = \text{Mo}$ (**1a**), W (**1b**)], los cuales sufren con facilidad reacciones de halogenación y desprotonación, dando lugar a los complejos clorofosfuro *syn*- $[\text{MCp}(\text{PCIMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**2a,b**) y al complejo fosfinideno aniónico $\text{Li}[\text{MoCp}(\text{PMes}^*)(\text{CO})_2]^-$ (**3**), respectivamente. Todos ellos resultaron ser excelentes precursores para la preparación de complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno puente, empleando para ello tres rutas sintéticas diferentes. En primer lugar, las reacciones fotoquímicas de **1a,b** con los dímeros $[\text{M}'_2(\text{CO})_{2n}]$ o $[\text{M}'_2\text{Cp}_2(\text{CO})_{2n}]$ ($\text{M}' = \text{Mn}, \text{Re}, \text{Fe}, \text{Ru}$) dan lugar a los correspondientes complejos $[\text{MM}'\text{Cp}_x(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_{n+2}]$ y $[\text{MoM}'\text{Cp}_x(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_{n+1}]$ ($x = 1,2$); sin embargo, estos procesos son poco selectivos y poseen escaso valor preparativo. Por otro lado, cuando se hacen reaccionar las especies **2a,b** con los correspondientes carbonilatos metálicos $[\text{M}'(\text{CO})_5]^-$ ($\text{M}' = \text{Re}, \text{Mn}$) se obtienen con buenos rendimientos los complejos $[\text{MM}'\text{Cp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_7]$ (**4a-d**), los cuales sufren con facilidad la pérdida de un ligando CO y dan lugar a las especies $[\text{MM}'\text{Cp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_6]$ (**5a-d**). Finalmente, el complejo aniónico **3** es capaz de reaccionar con distintos halogenocomplejos, lo que permite obtener los compuestos $[\text{MoFeCp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$ y $[\text{MoAuCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$, con un ligando fosfinideno en una coordinación asimétrica. Además, el compuesto de Fe, mediante tratamiento fotoquímico, sufre la pérdida de un ligando carbonilo y genera selectivamente el complejo $[\text{MoFeCp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_3]$, con formación de un enlace Mo-Fe.

Por otra parte, se estudió la reactividad de las especies de tipo **5** frente a moléculas de diferente naturaleza; en concreto, se estudió el comportamiento químico de los complejos heterometálicos MoRe y MoMn (**5a,b**). Cabe destacar que tanto distintos estudios de difracción de rayos X de monocristal como cálculos teóricos DFT permitieron demostrar que en estas especies el ligando fosfinideno muestra un nuevo tipo de coordinación, presentando un enlace doble M-P y un enlace dativo P→M'. Estos estudios nos permitieron también entender el resultado de la mayoría de las reacciones llevadas a cabo. En primer lugar, se realizó un estudio de la estabilidad térmica y fotoquímica de estas especies, encontrándose que el ligando fosfinideno puede sufrir la activación de uno de los enlaces C-H de los grupos $\alpha\text{-Bu}$ y



dar lugar a los complejos fosfuro hidruro de tipo $[MM'Cp(\mu-H)\{\mu-P(CH_2CMe_2)C_6H_2Bu_2\}(CO)_6]$. Sin embargo, cuando las reacciones de activación fotoquímica de los compuestos **5a,b** se realizan en presencia de acetonitrilo, se generan los correspondientes aductos $[MoM'Cp(\mu-PMes^*)(1k-NCMe)(CO)_5]$, que difieren en su conformación. Por otro lado, se estudió la reactividad de los compuestos **5a,b** frente a moléculas dadoras sencillas L (isocianuros, fosfinas secundarias y SCNPh), dando lugar a productos de sustitución $[MM'Cp(\mu-PMes^*)(CO)_5L]$ (L = CNR, HPCy₂) y productos de adición $[MM'Cp(\mu-PMes^*)(CO)_5L_2]$ (L = CNR); además, las reacciones del complejo de Re con isocianuros, dependiendo de las condiciones, conducen a novedosos complejos con un ligando azaafosfaaleno $[MoReCp(\mu-\eta^2P,C;\kappa^1P-PMes^*CNR)(CO)_6(2k-CNR)]$, que son el resultado de una cicloadición [2+1] sobre el enlace doble Mo–P. También se estudió la reactividad frente a otras moléculas orgánicas con enlaces múltiples (alquinos, diazoalcanos y azidas orgánicas), dando lugar a una gran diversidad de compuestos, la mayoría de ellos resultantes formalmente de la cicloadición de los enlaces múltiples de los reactivos sobre el enlace doble Mo–P. Por otra parte, la reducción del complejo **5a** ha permitido obtener el complejo fosfuro aniónico $[MoReCp(\mu-PHMe_s^*)(CO)_6]$, cuya reacción con $[NH_4][PF_6]$ o $AuCIP(p-tol)_3$ adiciona bien un protón o el fragmento $AuPR_3^+$ puente entre los dos metales. También se estudió la reactividad de los compuestos **5a,b** frente a diferentes agentes oxidantes, como halógenos (Br₂, I₂) y elementos del grupo 16. Como era de esperar, la reacción de **5a** con iodo dio lugar a la formación del complejo $[MoReCpI_2(\mu-PMes^*)(CO)_6]$, resultante de un proceso de adición oxidante. Sin embargo, las reacciones con S₈ y Se, resultaron fuertemente dependientes de la temperatura y estequiometría, pudiendo conducir a la inserción de uno, dos o tres átomos de dichos elementos. Finalmente, se observó que las especies **5a,b** son capaces de reaccionar en condiciones suaves con moléculas que poseen enlaces E–H (HSPH, silanos, boranos, HSnPh₃ e H₂), produciéndose generalmente la adición del átomo de hidrógeno sobre el átomo de fósforo y la adición de E (SPh, SnPh₃, H) bien como un puente entre los dos centros metálicos, o unido de modo terminal al átomo M'. Las reacciones con silanos conducen a los complejos fosfuro hidruro $[MoM'Cp(\mu-H)(\mu-PHMe_s^*)(CO)_6]$, idénticos a los obtenidos en las reacciones de los complejos **5a,b** con hidrógeno a presión atmosférica.

RESUMEN (en Inglés)

This thesis involves a wide study on the synthesis and reactivity of heterometallic phosphinidene complexes $[MM'Cp(\mu-PMes^*)(CO)_6]$ [M = Mo, M' = Re (**5a**), M = Mo, M' = Mn (**5b**)]. Our research group recently studied the synthesis and reactivity of homobimetallic phosphinidene-bridged complexes Mo and Fe, and these studies revealed that such compounds can activate any type of bond and, moreover, promote the formation of bonds between the phosphorus atom and any other chemical element. As an extension of this work, we then decided prepare heterometallic complexes stabilized by bridging phosphinidene ligands because the combined presence of two isoelectronic fragments with different steric and electronic properties might provide them with a great chemical versatility.

First, we developed an alternative synthetic route to prepare phosphanyl complexes *syn*- $[MCp(PHMe_s^*)(CO)_2]$ [M = Mo (**1a**), M = W (**1b**)], whose halogenation or deprotonation gives the corresponding chlorophosphanyl derivatives *syn*- $[MCp(PCIMes^*)(CO)_2]$ (**2a,b**) or the anionic phosphinidene complex *syn*- $[MoCp(PMes^*)(CO)_2]^-$ (**3**). All of them were excellent precursors for the synthesis of heterometallic phosphinidene complexes by following three different procedures. Firstly, photochemical reactions of **1a,b** with $[M'(CO)_{2n}]$ o $[M'_2Cp_2(CO)_{2n}]$ (M' = Mn, Re, Fe, Ru) dimers give the corresponding compounds $[MM'Cp_x(\mu-PMes^*)(CO)_{n+2}]$ and $[MoM'Cp_x(\mu-PMes^*)(CO)_{n+1}]$ (x = 1,2); however, these processes were of modest selectivity. On the other hand, **2a,b** can react with anions $[M'(CO)_5]^-$ (M' = Re, Mn) to give the corresponding complexes $[MM'Cp(\mu-PMes^*)(CO)_7]$ (**4a-d**) with good yields. Moreover, these compounds can lose CO ligands easily to give the metal-metal bound derivatives $[MM'Cp(\mu-PMes^*)(CO)_6]$ (**5a-d**). Finally, the anionic complex **3** reacts with suitable halogenocomplexes to form complexes such as $[MoFeCp_2(\mu-PMes^*)(CO)_4]$ and $[MoAuCp(\mu-PMes^*)(CO)_2\{P(p-tol)_3\}]$, which have a phosphinidene ligand with an asymmetric coordination. Besides, photolysis of the Fe compound gives the tricarbonyl complex $[MoFeCp_2(\mu-PMes^*)(CO)_3]$, with a Mo–Fe bond.



On the other hand, we studied the reactivity of species of type **5** with different molecules; specifically, we carried out a wide study of the chemical behaviour of the MoRe and MoMn complexes. X-ray studies and DFT calculations revealed that complexes **5** have a novel coordination mode of the phosphinidene ligand, with it involving a M-P double bond, and a dative single P→M' bond, moreover, with this enabling us to understand the results of many of their reactions. Firstly we studied the thermal and photochemical stability of these species, and found that they rearrange into the phosphanyl hydride isomers $[\text{MM}'\text{Cp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2)(\text{CO})_6]$. However, when using acetonitrile in these reactions, the adducts $[\text{MoM}'\text{Cp}(\mu\text{-PMes}^*)(1k\text{-NCMe})(\text{CO})_5]$ were formed. We then studied the reactivity towards simple donor molecules L (isocyanides, secondary phosphines and SCNPh), which involves the formation of substitution products $[\text{MM}'\text{Cp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_5\text{L}]$ (L = CNR, HPCy₂) and addition products $[\text{MM}'\text{Cp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_5\text{L}_2]$ (L = CNR); moreover, the MoRe complex reacts with CNR under certain conditions to give novel complexes with an azaphosphaallene ligand $[\text{MoReCp}(\mu\text{-}\eta^2\text{P,C}:\kappa^1\text{P-PMes}^*\text{CNR})(\text{CO})_6(2k\text{-CNR})]$, as a result of a [2+1] cycloaddition on the Mo-P double bond. We also studied the reactions of **5a,b** with other unsaturated organic molecules (alkynes, diazoalkanes and organic azides), which allowed the preparation of compounds with very different functionalities, most of them following cycloaddition of the added reagent to the Mo-P double bond of **5a,b**. Besides, we studied reduction and oxidation reactions of compounds **5**. Reduction of **5a** gave the anionic complex $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PHMes}^*)(\text{CO})_6]^-$, which with $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ or $\text{AuClP}(p\text{-tol})_3$ gave compounds with bridging hydride or AuPR_3^+ fragments. The oxidation reaction of **5a** with I_2 involves the formation of the phosphinidene complex $[\text{MoReCpI}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_6]$, which is the result of an oxidative addition. However, compounds **5a,b** react with S_8 and Se under different conditions of temperature and stoichiometry to form compounds which are the result of the insertion of one, two or three atoms of these elements. Finally, we found that compounds **5a,b** can react under mild conditions with molecules containing E-H bonds (HSPH, silanes, boranes, HSnPh_3 , and H_2) to give products resulting from the attachment of hydrogen to the phosphorus atom and the E fragment either bridging the metal atoms or terminally bond to the M' atom. Notably, when complexes **5a,b** react with silanes, then phosphanyl hydride complexes $[\text{MoM}'\text{Cp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHMes}^*)(\text{CO})_6]$ are formed, and these compounds are obtained too when compounds **5a,b** react with hydrogen at room temperature and nearly atmospheric pressure.

ÍNDICE

ÍNDICE

Lista de abreviaturas	XIII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO	3
1.2. LA QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS BINUCLEARES CON LIGANDOS FOSFINIDENO EN DISPOSICIÓN TRIGONAL	8
1.2.1. Modos de coordinación del ligando fosfinideno	8
1.2.2. Estructura y enlace en los complejos dinucleares con ligandos fosfinideno en disposición trigonal	9
1.2.3. Reactividad de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno trigonales	11
1.2.3.1. Reacciones de termólisis y fotólisis	11
1.2.3.2. Reacciones con nucleófilos y electrófilos	13
1.2.3.3. Reacciones con moléculas orgánicas insaturadas	14
1.2.3.4. Reacciones con moléculas con enlaces E–H (E= P, B)	17
1.2.3.5. Reacciones con elementos del bloque <i>p</i>	19
1.2.3.6. Adición de fragmentos metálicos	21
1.3. LA QUÍMICA DE COMPLEJOS HETEROMETÁLICOS CON LIGANDOS FOSFINIDENO PUENTE	23
1.3.1. Métodos de síntesis de compuestos heterometálicos con ligandos fosfinideno	23
1.3.1.1. Reacciones con complejos fosfinideno aniónicos	23
1.3.1.2. Desprotonación de ligandos fosfuro (μ -PHR)	24
1.3.1.3. Reacciones con complejos fosfuro mononucleares	25
1.3.1.4. Otros métodos	26

1.3.2. Reactividad de compuestos heterometálicos con ligandos fosfinideno	28
1.3.2.1. Reacciones con complejos metálicos	28
1.3.2.2. Reacciones con calcógenos	30
2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	33
2.1. COMPLEJOS MONONUCLEARES CON UN LIGANDO FOSFURO	35
2.1.1. Síntesis de complejos mononucleares precursores	35
2.1.1.1. Obtención de los complejos $[\text{MCp}(\text{PHMes}^*)(\text{CO})_2]$ $[\text{M} = \text{Mo} (\mathbf{1a}), \text{W} (\mathbf{1b})]$	36
2.1.1.2. Obtención de los complejos $[\text{MCp}(\text{PCIMes}^*)(\text{CO})_2]$ $[\text{M} = \text{Mo} (\mathbf{2a}), \text{W} (\mathbf{2b})]$	39
2.1.1.2.1. Caracterización estructural del compuesto 2a	39
2.1.1.3. Obtención del complejo aniónico $[\text{MoCp}(\text{PMes}^*)(\text{CO})_2]^- (\mathbf{3})$	42
2.2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS HETEROMETÁLICOS CON UN LIGANDO FOSFINIDENO PUENTE	44
2.2.1. Reacciones fotoquímicas de los compuestos de tipo 1	44
2.2.2. Reacciones a partir del complejo fosfinideno aniónico 3	46
2.2.2.1. Caracterización estructural de los compuestos 7 y 8	47
2.2.2.2. Caracterización estructural del compuesto 9	51
2.2.3. Reacciones a partir de los complejos clorofosfuro de tipo 2	54
2.2.3.1. Obtención de los compuestos de tipo 4	54
2.2.3.1.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 4	55
2.2.3.2. Síntesis de los compuestos de tipo 5	60

2.2.3.2.1. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 5</i>	61
2.3. REACTIVIDAD DE COMPLEJOS HETEROMETÁLICOS CON UN LIGANDO FOSFINIDENO PUENTE	70
2.3.1. Estabilidad térmica y fotoquímica de los compuestos de tipo 5	70
2.3.1.1. Reacciones fotoquímicas en presencia de acetonitrilo	73
2.3.1.1.1. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 10</i>	75
2.3.2. Reacciones con isocianuros	82
2.3.2.1. Reacciones del compuesto 5a con isocianuros en cantidades estequiométricas	83
2.3.2.2. Reacciones del compuesto 5a con exceso de isocianuro	86
2.3.2.2.1. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 13</i>	87
2.3.2.2.2. <i>Caracterización estructural del compuesto 14.1</i>	91
2.3.2.2.3. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 15</i>	92
2.3.2.3. Reacciones del compuesto 5b con exceso de isocianuro	95
2.3.3. Reacciones con alquinos	97
2.3.3.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 18, 19, 20	98
2.3.3.2. Reacción de los isómeros 19a.1 y 20a.1 con CN(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe)	104
2.3.3.2.1. <i>Caracterización estructural del compuesto 21</i>	105
2.3.4. Reacciones con SCNPh	109
2.3.4.1. Caracterización estructural del compuesto 22	110
2.3.4.2. Caracterización estructural del compuesto 23	114
2.3.5. Reacciones con diazoalcanos y azidas	118

2.3.5.1. Reacciones con diazoalcanos	118
2.3.5.1.1. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 24</i>	120
2.3.5.2. Reacciones con azidas	124
2.3.5.2.1. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 25</i>	126
2.3.5.2.2. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 26</i>	130
2.3.5.2.3. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 27</i>	133
2.3.6. Reacciones de oxidación	136
2.3.6.1. Reacciones con halógenos	136
2.3.6.1.1. <i>Caracterización estructural del compuesto 28</i>	137
2.3.6.2. Reacciones con calcógenos	144
2.3.6.2.1. <i>Caracterización estructural del compuesto 29</i>	149
2.3.6.2.2. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 30</i>	151
2.3.6.2.3. <i>Caracterización estructural del compuesto 31</i>	154
2.3.6.2.4. <i>Caracterización estructural del compuesto 32</i>	157
2.3.6.2.5. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 33</i>	160
2.3.6.2.6. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 34</i>	167
2.3.7. Reacciones de reducción	169
2.3.7.1. <i>Caracterización estructural del compuesto 36a</i>	171
2.3.7.2. <i>Caracterización estructural del compuesto 37</i>	172
2.3.8. Reacciones de escisión de enlaces E–H	175
2.3.8.1. Reacciones con tiofenol	176
2.3.8.1.1. <i>Caracterización estructural del compuesto 38</i>	177
2.3.8.1.2. <i>Caracterización estructural del compuesto 39</i>	180
2.3.8.1.3. <i>Caracterización estructural del compuesto 40</i>	181
2.3.8.2. Reacciones con HPCy ₂	183
2.3.8.3. Reacciones con HSnPh ₃	185
2.3.8.3.1. <i>Caracterización estructural de los compuestos de tipo 42</i>	186

2.3.8.3.2. Caracterización estructural del compuesto 43	189
2.3.8.4. Reacciones con boranos	190
2.3.8.5. Reacciones con silanos e hidrógeno	192
3. PARTE EXPERIMENTAL	195
3.1. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	197
3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo	197
3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	197
3.1.3. Análisis elemental	198
3.1.4. Difracción de Rayos X	198
3.1.5. Cálculos teóricos	199
3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN	200
3.3. FORMULACIÓN DE LOS COMPUESTOS	202
3.4. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS	205
3.4.1. Síntesis de <i>syn</i> -[MoCp(PHMes*)(CO) ₂] (1a)	205
3.4.2. Síntesis alternativa de <i>syn</i> - [WCp(PHMes*)(CO) ₂] (1b)	206
3.4.3. Síntesis de <i>syn</i> -[MoCp(PCIMes*)(CO) ₂] (2a)	207
3.4.4. Síntesis de <i>syn</i> -[WCp(PCIMes*)(CO) ₂] (2b)	208
3.4.5. Síntesis de [MoReCp(μ -PMes*)(CO) ₇] (4a)	209
3.4.6. Síntesis de [MoMnCp(μ -PMes*)(CO) ₇] (4b)	210
3.4.7. Síntesis de [WReCp(μ -PMes*)(CO) ₇] (4c)	211
3.4.8. Síntesis de [WMnCp(μ -PMes*)(CO) ₇] (4d)	212

3.4.9. Síntesis de [MoReCp(μ -PMes*)(CO) ₆] (5a)	213
3.4.10. Síntesis de [MoMnCp(μ -PMes*)(CO) ₆] (5b)	214
3.4.11. Síntesis de [WReCp(μ -PMes*)(CO) ₆] (5c)	216
3.4.12. Síntesis de [WMnCp(μ -PMes*)(CO) ₆] (5d)	217
3.4.13. Síntesis de [MoReCp(μ -H){ μ -P(CH ₂ CMe ₂)C ₆ H ₂ ^t Bu ₂ }(CO) ₆] (6a)	218
3.4.14. Síntesis de [MoMnCp(μ -H){ μ -P(CH ₂ CMe ₂)C ₆ H ₂ ^t Bu ₂ }(CO) ₆] (6b)	219
3.4.15. Síntesis de [WReCp(μ -H){ μ -P(CH ₂ CMe ₂)C ₆ H ₂ ^t Bu ₂ }(CO) ₆] (6c)	220
3.4.16. Síntesis de [MoFeCp ₂ (μ -PMes*)(CO) ₄] (7)	221
3.4.17. Síntesis de [MoFeCp ₂ (μ -PMes*)(μ -CO)(CO) ₂] (8)	222
3.4.18. Síntesis de [MoAuCp(μ -PMes*)(CO) ₂ {P(<i>p</i> -tol) ₃ }] (9)	223
3.4.19. Síntesis de [MoReCp(μ -PMes*)(1 κ -NCMe)(CO) ₅] (10a)	224
3.4.20. Síntesis de [MoMnCp(μ -PMes*)(1 κ -NCMe)(CO) ₅] (10b)	226
3.4.21. Síntesis de [MoReCp(μ -PMes*)(CO) ₅ {2 κ -CN(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe)}] (11.1)	227
3.4.22. Síntesis de [MoReCp(μ -PMes*)(CO) ₅ (2 κ -CN ^t Bu)] (11.2)	228
3.4.23. Síntesis de [MoReCp(μ -PMes*)(CO) ₅ {2 κ -CN(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe)} ₂] (12.1)	228
3.4.24. Síntesis de [MoReCp(μ -PMes*)(CO) ₅ (2 κ -CN ^t Bu) ₂] (12.2)	229
3.4.25. Síntesis de [MoReCp{ μ - $\eta^2_{P,C}:\kappa^1_P$ -PMes*CN(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe)}(CO) ₆ {2 κ -CN(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe)}] (13.1)	230
3.4.26. Síntesis de [MoReCp{ μ - $\eta^2_{P,C}:\kappa^1_P$ -PMes*CN(<i>o</i> -C ₆ H ₄ Me)}(CO) ₆ {2 κ -CN(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe)}] (13.3)	232

3.4.27. Síntesis de [MoReCp{ μ - $\eta^2_{P,C}$: κ^1_P - PMes*CN(<i>i</i> Pr)}(CO) ₆ {2 κ -CN(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe)}]} (13.4)	233
3.4.28. Síntesis de [MoReCp{ μ - $\eta^2_{P,C}$: κ^1_P -PMes*CN(<i>p</i> - C ₆ H ₄ OMe)}(CO) ₆ (2 κ -CN ^{<i>t</i>} Bu)] (13.5)	233
3.4.29. Síntesis de [MoReCp{ μ - $\eta^2_{P,C}$: κ^1_P -PMes*CN(<i>p</i> - C ₆ H ₄ OMe)}(CO) ₅ {2 κ -CN(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe)} ₂]} (14.1)	234
3.4.30. Síntesis de [MoReCp(μ -PMes*)(CO) ₆ {2 κ - CN(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe)}]} (15.1)	235
3.4.31. Síntesis de [MoReCp(μ -PMes*)(CO) ₆ (2 κ - CN ^{<i>t</i>} Bu)] (15.2)	236
3.4.32. Síntesis de [MoMnCp(μ -PMes*)(CO) ₅ {2 k -CN(<i>p</i> - C ₆ H ₄ OMe)} ₂]} (16) y [MoMnCp(μ - PMes*)(CO) ₄ {2 k -CN(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe)} ₃]} (17)	237
3.4.33. Síntesis de [MoReCp{ μ - $\kappa^2_{P,C}$: η^3 - PMes*C(CO ₂ Me)C(CO ₂ Me)}(CO) ₅]} (18a.1)	238
3.4.34. Síntesis de [MoReCp{ μ - $\kappa^2_{P,C}$: η^3 - PMes*C(Ph)C(Ph)}(CO) ₅]} (18a.2)	239
3.4.35. Síntesis de [MoMnCp{ μ - $\kappa^2_{P,C}$: η^3 - PMes*C(CO ₂ Me)C(CO ₂ Me)}(CO) ₅]} (18b.1)	240
3.4.36. Reacción de 5a con propiolato de metilo	241
3.4.37. Síntesis de [MoReCp{ μ - $\kappa^2_{P,C}$: η^3 - PMes*C(H)C(^{<i>t</i>} Bu)}(CO) ₅]} (19a.3)	243
3.4.38. Reacción de 5b con propiolato de metilo	244
3.4.39. Síntesis de [MoReCp{ μ - η^3 : κ^1_C - PMes*CHC(CO ₂ Me)}{2 κ -CN(<i>p</i> - C ₆ H ₄ OMe)} ₂ (CO) ₅]} (21)	245
3.4.40. Reacción de 5a con SCNPh	246
3.4.41. Síntesis de [MoReCp{ μ - $\eta^2_{P,C}$: $\kappa^2_{P,O}$ - PMes*CH(CO ₂ Et)}(CO) ₅]} (24a)	248
3.4.42. Síntesis de [MoMnCp{ μ - $\eta^2_{P,C}$: $\kappa^2_{P,O}$ - PMes*CH(CO ₂ Et)}(CO) ₅]} (24b)	249

3.4.43. Síntesis de [MoReCp{ μ - $\eta^2_{P,N}:\kappa^2_{P,N'}$ -PMes*N ₃ (CH ₂ Ph)}(CO) ₆] (25a.1)	250
3.4.44. Síntesis de [MoReCp{ μ - $\eta^2_{P,N}:\kappa^2_{P,N'}$ -PMes*N ₃ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ Me)}(CO) ₆] (25a.2)	251
3.4.45. Síntesis de [MoMnCp{ μ - $\eta^2_{P,N}:\kappa^2_{P,N'}$ -PMes*N ₃ (CH ₂ Ph)}(CO) ₆] (25b.1)	252
3.4.46. Reacción de 5b con <i>p</i> -tolilazida	253
3.4.47. Síntesis de [MoReCp{ μ - $\kappa^1_P:\kappa^1_N$ -PMes*N(<i>p</i> -C ₆ H ₄ Me)}(CO) ₆] (26a)	255
3.4.48. Síntesis de [Mn{ $\kappa^2_{P,N}$ -PMes*NHNN(CH ₂ Ph)}(CO) ₃] (27.1)	256
3.4.49. Síntesis de [Mn{ $\kappa^2_{P,N}$ -PMes*NHNN(<i>p</i> -C ₆ H ₄ Me)}(CO) ₃] (27.2)	256
3.4.50. Síntesis de [MoReCpI ₂ (μ -PMes*)(CO) ₆] (28)	257
3.4.51. Síntesis de [MoReCp(μ - $\eta^2:\kappa^1_S$ -SPMes*)(CO) ₆] (29)	258
3.4.52. Síntesis de [MoReCp(μ - $\eta^2:\eta^2$ -SPMes*)(CO) ₅] (30a)	259
3.4.53. Síntesis de [MoMnCp(μ - $\eta^2:\eta^2$ -SPMes*)(CO) ₅] (30b)	260
3.4.54. Síntesis de [MoReCp(μ - $\eta^2_{P,S}:\kappa^2_{S,S'}$ -S ₂ PMes*)(CO) ₅] (31)	261
3.4.55. Síntesis de [MoReCp(μ - $\kappa^2_{S,S'}:\kappa^2_{S,S'}$ -S ₂ PMes*)(CO) ₅] (32)	262
3.4.56. Síntesis de [MoReCp(μ - $\kappa^2_{S,S'}:\kappa^2_{S,S'}$ -S ₃ PMes*)(CO) ₅] (33a)	263
3.4.57. Síntesis de [MoMnCp(μ - $\kappa^2_{S,S'}:\kappa^2_{S,S'}$ -S ₃ PMes*)(CO) ₅] (33b)	264
3.4.58. Síntesis de [MoReCp(μ - $\eta^2:\eta^2$ -SePMes*)(CO) ₅] (34a)	265
3.4.59. Síntesis de [MoMnCp(μ - $\eta^2:\eta^2$ -SePMes*)(CO) ₅] (34b)	266
3.4.60. Preparación de disoluciones de Na[MoReCp(μ -PHMes*)(CO) ₆] (35)	267

3.4.61. Síntesis de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHMes}^*)(\text{CO})_6]$ (36a)	267
3.4.62. Síntesis de $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHMes}^*)(\text{CO})_6]$ (36b)	269
3.4.63. Síntesis de $[\text{MoReAuCp}(\mu\text{-PHMes}^*)(\text{CO})_6\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$ (37)	270
3.4.64. Reacción de 5a con HSPb	271
3.4.65. Síntesis de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PMes}^*)(2\kappa\text{-PCy}_2\text{H})(\text{CO})_5]$ (41a)	273
3.4.66. Síntesis de $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-PMes}^*)(2\kappa\text{-PCy}_2\text{H})(\text{CO})_5]$ (41b)	273
3.4.67. Síntesis de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PHMes}^*)(2\kappa\text{-SnPh}_3)(\text{CO})_6]$ (42a)	274
3.4.68. Reacción de 5b con HSnPh ₃	275
3.4.69. Reacción de 5a con BH ₃ PPh ₃	277
3.4.70. Síntesis selectiva de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHMes}^*)(2\kappa\text{-PPh}_3)(\text{CO})_5]$ (44)	277
3.4.71. Síntesis selectiva de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_2\}(2\kappa\text{-PPh}_3)(\text{CO})_5]$ (45)	278
4. CONCLUSIONES	281
5. BIBLIOGRAFÍA	287
6. PUBLICACIONES	297

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

Bu	Butilo, C ₄ H ₉
^tBu	<i>terc</i> -butilo, C(CH ₃) ₃
ca.	Aproximadamente
cf.	Compárese con
Col.	Colaboradores
Cp	Ciclopentadienilo, C ₅ H ₅
Cp*	Pentametilciclopentadienilo, C ₅ (CH ₃) ₅
Cy	Ciclohexilo, C ₆ H ₁₁
d	Distancia
DBU	1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno, C ₉ H ₁₆ N ₂
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory)
DIPP	2,6-diisopropilfenilo, 2,6-C ₆ H ₃ ⁱ Pr ₂
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo, C ₆ H ₆ O ₄
Et	Etilo, CH ₂ CH ₃
HOMO	Orbital Molecular ocupado de mayor energía (Highest Occupied Molecular Orbital)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IR	Infrarrojo
L	Ligando
LUMO	Orbital Molecular desocupado de menor energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
M	Metal
Me	Metilo, CH ₃
Mes*	Supermesitilo, 2,4,6-C ₆ H ₂ ^t Bu ₃
NOESY	Espectroscopia de Efecto Nuclear Overhauser (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy)
Ph	Fenilo, C ₆ H ₅
ⁱPr	<i>iso</i> -propilo, CH(CH ₃) ₂

Pr	Propilo, C ₃ H ₇
p-tol	<i>para</i> -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
THF	Tetrahidrofurano, C ₄ H ₈ O
TMP	2,2,6,6-tetrametilpiperidil, C ₉ H ₁₈ N
TMS	Tetrametilsilano, C ₄ H ₁₂ Si
Tol	Tolueno, C ₇ H ₈
Trip	2,4,6-triisopropilfenilo, 2,4,6-C ₆ H ₂ ⁱ Pr ₃
vis-UV	Visible-ultravioleta
X	Halógeno
Xyl	Xililo, 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
v	Frecuencia

En los espectros de resonancia magnética nuclear

δ	Desplazamiento químico
d	Doblete
dd	Doblete de dobletes

fd	Falso doblete
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
s	Singulete
sa	Singulete ancho
t	Triplete

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

El presente trabajo se encuentra enmarcado en el área de la Química Organometálica de los metales de transición y, más concretamente, en el estudio de complejos bimetalicos con ligandos CO y un ligando fosfinideno puente (μ -PR).

Diferentes grupos de investigación reputados han estudiado con gran éxito la reactividad de especies mononucleares con este último tipo de ligandos, dada su similitud con los ligandos carbeno ($:\text{CR}_2$) y el enorme interés que éstos suscitan en la síntesis orgánica, fundamentalmente como intermedios en la preparación de compuestos organofosforados.¹ Sin embargo, en la química de los complejos dinucleares, y sobre todo en el caso de los complejos heterometálicos, persisten importantes lagunas de conocimiento, tanto en lo relativo a la síntesis como al comportamiento químico de los mismos. Además, a diferencia del carbono en un ligando carbeno, el átomo de fósforo en los ligandos fosfinideno puede unirse a dos o más centros metálicos, generando así diferentes entornos de coordinación y, por lo tanto, presentando una mayor versatilidad coordinativa (Figura 1). En lo relativo a los ligandos fosfinideno puente entre dos metales, al comienzo de la presente investigación se conocían tres modos de coordinación: piramidal (**C** en Figura 1), trigonal simétrico (**E**) o trigonal asimétrico (**F**).^{2,3}

¹ (a) Mathey, F.; Duan, Z. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1804. (b) Aktas, H.; Slootweg, J.C.; Lammertsma, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2102. (c) Waterman, R. *Dalton Trans.* **2009**, 18. (d) Slootweg, J.C.; Lammertsma, K. *Sci. Synth.* **2009**, 42, 15. (e) Mathey, F. *Dalton Trans.* **2007**, 1861. (f) Lammertsma, K. *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95. (g) Lammertsma, K.; Vlaar, M.J.M. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127. (h) Mathey, F.; Tran Huy, N.H.; Marinetti, A. *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2938. (i) Cowley, A.H. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 445. (j) Stephan, D.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 314. (k) Cowley, A.H.; Barron, A.R. *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 81.

² Huttner, G.; Evertz, K. *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 406.

³ García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruíz, M.A. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 330, 1.

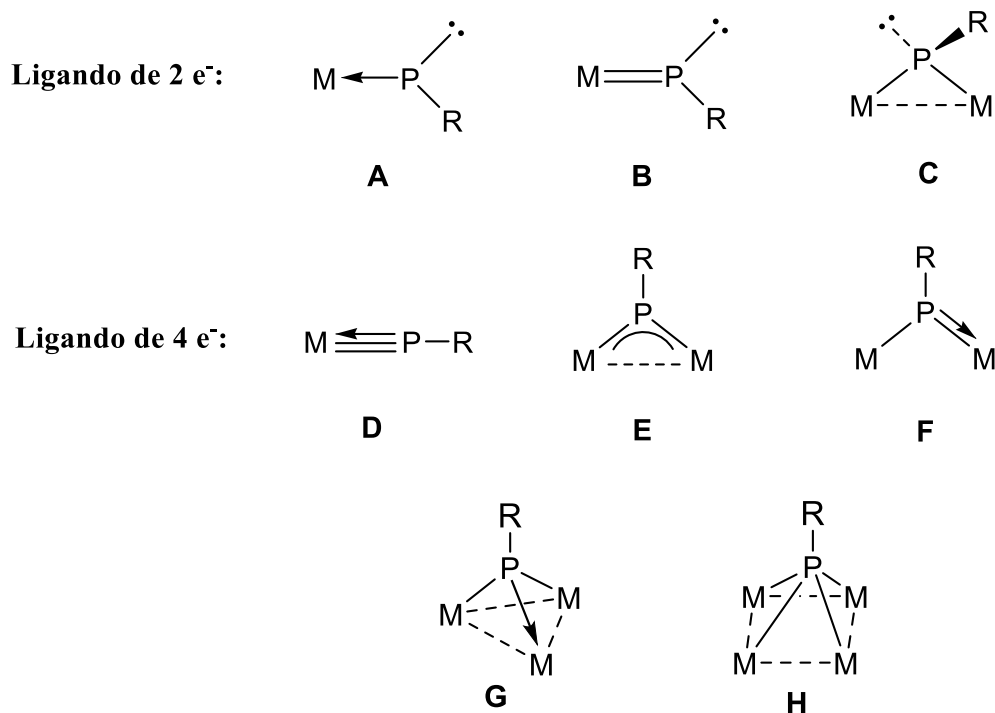


Figura 1. Modos de coordinación del ligando fosfinideno

En los últimos años, nuestro grupo de investigación ha desarrollado dos líneas de trabajo diferentes, relacionadas con complejos bimetalicos con ligandos fosfinideno puente. Por un lado, se ha llevado a cabo un extenso estudio de la reactividad de especies dinucleares de molibdeno con ligandos fosfinideno puente en disposición trigonal, tanto simétrica como asimétrica, como los que se recogen en la Figura 2.⁴

⁴ (a) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304. (b) Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4857. (c) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *424*, 103. (d) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6383. (e) García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Sáez, D. *Organometallics* **2017**, *36*, 1756. (f) Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10325. (g) Albuérne, I.G.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10680.

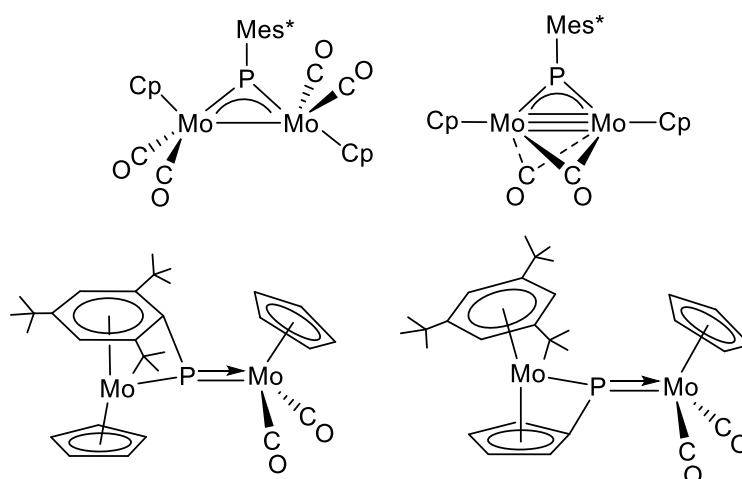


Figura 2. Complejos dinucleares de molibdeno con ligandos fosfinideno en disposición trigonal

Por otro lado, también se ha realizado un exhaustivo estudio de la síntesis y reactividad de complejos homobimetálicos de hierro y molibdeno con un ligando fosfinideno puente en disposición piramidal (Figura 3).⁵

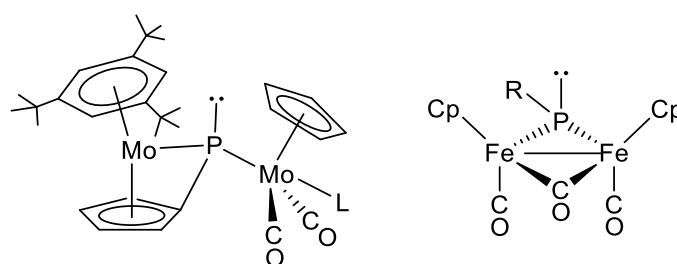


Figura 3. Complejos dinucleares con ligandos fosfinideno en disposición piramidal

Los estudios previos realizados sobre especies homometálicas revelan que este tipo de complejos son extremadamente reactivos, siendo capaces de activar todo tipo de enlaces y de promover la formación de nuevos enlaces entre átomos de fósforo y cualquier otro elemento químico. De este modo, todo ello indicaba que podría ser interesante encontrar una ruta sintética efectiva para la obtención de

⁵ (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 5140. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14498. (c) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2013**, *32*, 4601. (d) Albuérne, I.G.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A., Vega, P. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7869. (e) Albuérne, I.G.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A., Vega, P. *Inorg. Chim. Acta* **2021**, *516*, 120141.

complejos heterobinucleares con ligandos fosfinideno puente, ya que la combinación de distintos entornos electrónicos y de coordinación puede producir efectos de cooperación y sinergia que podrían traducirse en una mayor reactividad y selectividad química, tanto en procesos estequiométricos como catalíticos.⁶ Cabe destacar también que importantes procesos biológicos dependen de la actividad de metaloenzimas cuyas posiciones activas presentan centros heterobinucleares, como es el caso de distintas nitrogenasas, hidrogenasas o deshidrogenasas.⁷

Estos precedentes sitúan el inicio del trabajo de investigación desarrollado en la Tesis Doctoral cuyos resultados se discuten en la presente Memoria y que se ha planteado con los siguientes objetivos:

- Sintetizar nuevos complejos heterometálicos binucleares con ligandos fosfinideno puente en entornos trigonales simétricos y asimétricos.
- Estudiar la reactividad química de los nuevos complejos heterometálicos sintetizados frente a distintos tipos de reactivos, tanto nucleofílicos como electrofílicos.

De acuerdo con los objetivos establecidos en la presente investigación, parece razonable, en primer lugar, presentar una introducción (Capítulo 1) en la que se expondrá una visión general acerca de la química de los compuestos dinucleares con ligandos fosfinideno puente, centrada sobre todo en la síntesis y reactividad de complejos heterometálicos. En el segundo capítulo se recoge la discusión de resultados, donde se exponen y analizan los resultados obtenidos, así como las transformaciones químicas observadas durante esta investigación. En el tercer capítulo (Parte Experimental) se describen con detalle los distintos métodos preparativos empleados para sintetizar los compuestos comentados en el apartado anterior, incluyendo también los datos espectroscópicos y analíticos necesarios para establecer su pureza y su caracterización estructural. En el cuarto capítulo se

⁶ (a) Cooper, B.G.; Napoline, J.W.; Thomas, C.M. *Catal. Rev.* **2012**, *54*, 1. (b) Ritleng, V.; Chetcuti, M.J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 797. (c) Knorr, M.; Jourdain, I. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *350*, 217. (d) Mankad, N.P. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5822. (e) Buchwalter, P.; Rosé, J.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 28.

⁷ (a) Bursakov, S.A.; Gavel, O.Yu.; Di Rocco, G.; Lampreia, J.; Calvete, J.; Pereira, A.S.; Moura, J.J.G.; Moura, I. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2004**, *98*, 833. (b) Dutta, A.; Hamilton, G.A.; Harnett, H.E.; Jones, A.K. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9580.

recogen las principales conclusiones a las que se ha llegado tras analizar los resultados obtenidos en la presente investigación y, finalmente, en el quinto capítulo se enumeran las referencias bibliográficas que han sido consultadas para la elaboración de la presente Memoria.

1.2. LA QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS BINUCLEARES CON LIGANDOS FOSFINIDENO EN DISPOSICIÓN TRIGONAL

Como se ha comentado anteriormente, en los últimos años, el estudio de complejos organometálicos con ligandos fosfinideno ha sido objeto de numerosas investigaciones, de manera que actualmente se conocen complejos fosfinideno con casi todos los metales de transición.³

La molécula de fosfinideno se puede considerar derivada de una molécula de fosfina primaria (RPH₂) a la que se le han sustraído dos átomos de hidrógeno, de manera que los dos electrones que se encuentran en los orbitales 3p del átomo de fósforo se pueden disponer generando dos estados electrónicos diferentes: un estado triplete (T₀), de menor energía, y estado singlete (S₀) (Figura 4).⁸ Esto establece una analogía con los carbenos (:CR₂), lo que ha generado un gran interés por parte de la comunidad científica hacia este tipo de compuestos.

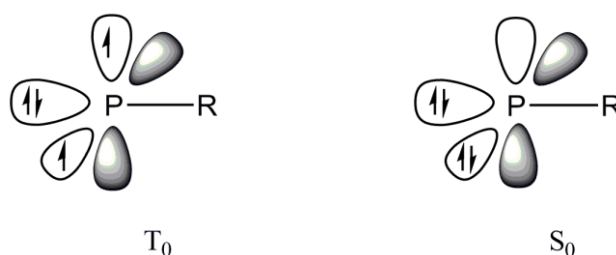


Figura 4. Estados electrónicos del ligando fosfinideno

1.2.1. Modos de coordinación del ligando fosfinideno

Las moléculas de fosfinideno son muy difíciles de detectar como especies libres debido a su elevada reactividad. A pesar de ello, el empleo de sustituyentes que ofrecen una elevada protección estérica sobre el átomo de fósforo ha permitido recientemente a Bertrand y colaboradores sintetizar una molécula de fosfinideno libre, que ha podido ser caracterizada y aislada a temperatura ambiente (Figura 5).⁹

Debido a esta alta reactividad, habitualmente los ligandos fosfinideno se encuentran estabilizados por coordinación a fragmentos metálicos, como un ligando terminal de 2 o 4 electrones, o bien, como un ligando puente entre dos o

⁸ Ehlers, A.W.; Lammertsma, K.; Baerends, E.J. *Organometallics* **1998**, *17*, 2738.

⁹ Liu, L.; Ruiz, D.A.; Munz, D.; Bertrand, G. *Chem* **2016**, *1*, 147.

más metales. De este modo, el ligando fosfinideno se estabiliza mediante interacciones de tipo σ y tipo π con los orbitales de simetría adecuada de los metales, pudiendo coordinarse desde uno a cuatro centros metálicos (Figura 1).¹⁰

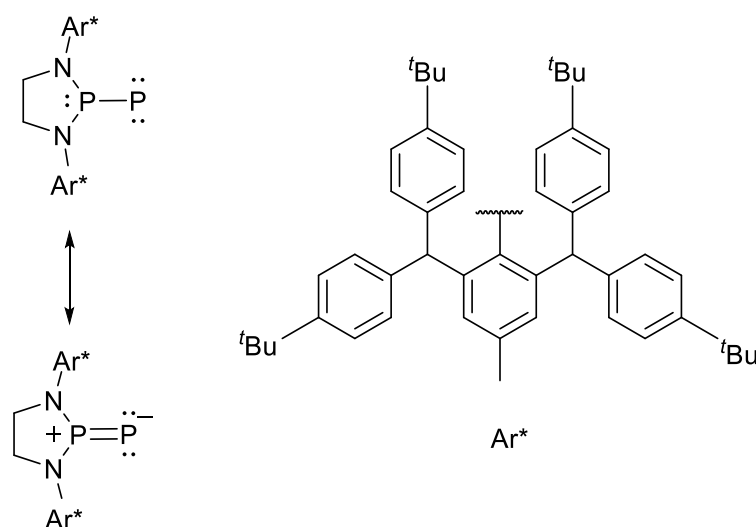


Figura 5. Estructura del primer fosfinideno libre estable

Cuando el ligando fosfinideno se coordina a dos centros metálicos puede adoptar los modos de coordinación de tipo **C**, **E** o **F** (Figura 1). En el primero de los casos (tipo **C**), el ligando actúa como dador de 2 electrones, y presenta una disposición piramidal, ya que mantiene un par de electrones no compartidos en el átomo de fósforo. Por otra parte, en los dos últimos modos de coordinación (tipo **E** y **F**), el ligando fosfinideno actúa como dador de 4 electrones y el entorno del átomo de fósforo es trigonal. Todo ello hace que los complejos dinucleares con ligandos fosfinideno presenten comportamientos químicos muy diferentes en función del modo de coordinación de este ligando.

1.2.2. Estructura y enlace en los complejos dinucleares con ligandos fosfinideno en disposición trigonal

Como ya se ha comentado con anterioridad, los complejos con ligandos fosfinideno puente entre dos centros metálicos pueden presentar tres modos de coordinación: dador de 2 electrones (**C** en Figura 1) o dador de 4 electrones (**E** y

¹⁰ Dillon, K.B.; Mathey, F.; Nixon, J.F. *Phosphorus: The Carbon Copy*. John Wiley & Sons, New York, **1998**, cap. 2.

F en Figura 1).

Cuando el ligando fosfinideno presenta el modo de coordinación **E**, el enlace se puede considerar como la suma de una interacción de tipo σ entre el átomo de fósforo y cada uno de los metales y, por otro lado, una interacción tipo π de 3 centros y 2 electrones (Figura 6).¹¹ En el caso de los complejos con ligandos fosfinideno en disposición trigonal asimétrica (tipo **F**), la mayoría de ejemplos recogidos en la bibliografía presentan un grupo fosfinideno que enlaza a fragmentos de 15 y 17 electrones, y su estructura electrónica fundamental se puede aproximar a la forma canónica recogida en la parte inferior de la Figura 6, que localiza la interacción de tipo π en el enlace M–P con el fragmento de 15 electrones. Por lo tanto, la interacción M–P con dicho fragmento metálico sería análoga a la presente en complejos con ligandos fosfuro de tres electrones ($M \leftarrow PR_2$).

En cualquier caso, la presencia de interacciones de tipo π entre el átomo de fósforo y los metales, tanto en los complejos trigonales simétricos como en los asimétricos, implica que la molécula posee una separación HOMO-LUMO baja, lo que se traduce en una alta reactividad y también da lugar a un fuerte desapantallamiento de la correspondiente señal de resonancia magnética nuclear de ^{31}P .¹²

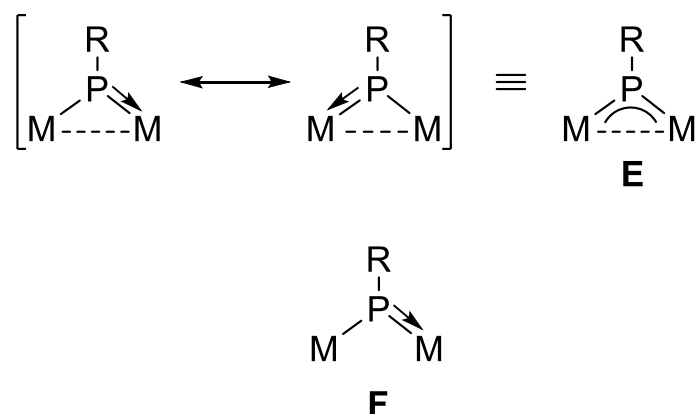


Figura 6. Formas canónicas de ligandos fosfinideno puente dadores de 4 electrones

¹¹ Huttner, G.; Müller, H-D. Frank, A.; Lorenz, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 87, 705.

¹² Carty, A.J.; McLaughlin, S.A.; Nucciarone, D. “*Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*”, Ed. A.P. Marchand en VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**, cap. 16.

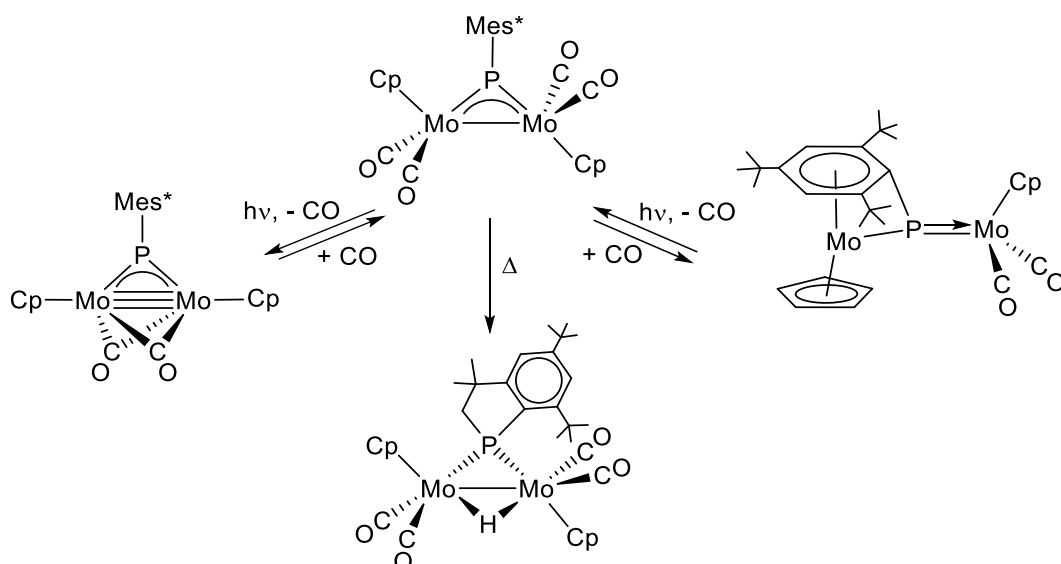
Los complejos con ligandos fosfinideno trigonales asimétricos son más escasos que sus análogos simétricos; por lo tanto, su reactividad no ha sido muy explorada, a pesar del gran atractivo que representan por tener un enlace de elevada multiplicidad entre el átomo de fósforo y el metal.

1.2.3. Reactividad de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno trigonales

Teniendo en cuenta que la investigación desarrollada en esta Tesis Doctoral se ha centrado en la síntesis y reactividad de complejos heterometálicos con un ligando fosfinideno trigonal puente, es razonable presentar a continuación un breve resumen de los precedentes bibliográficos relativos a la reactividad de compuestos que presentan este tipo de ligando. En concreto, comentaremos brevemente el comportamiento térmico y fotoquímico de los mismos, así como la reactividad frente a moléculas y elementos de diferente naturaleza.

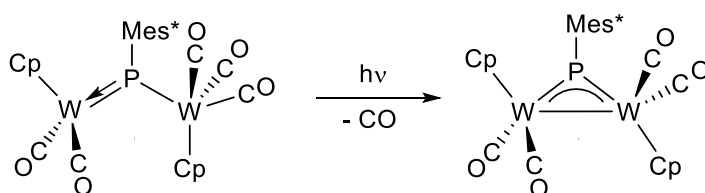
1.2.3.1. Reacciones de termólisis y fotólisis

Como ya se ha mencionado en la Sección 1.1, el presente trabajo se encuentra enmarcado en el estudio de complejos heterobinucleares con ligandos CO y un ligando fosfinideno puente (μ -PR). Estos ligandos confieren estabilidad al sistema y permiten explorar la utilidad de estas especies como precursores de complejos insaturados. Nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo previamente un estudio detallado del comportamiento térmico y fotoquímico del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$. Como se observa en el Esquema 1, el compuesto térmicamente sufre un proceso de activación C–H de uno de los grupos *o*-^tBu del ligando fosfinideno y la correspondiente adición oxidante de un enlace C–H al enlace de carácter múltiple M–P. Sin embargo, mediante activación fotoquímica y empleando diferentes condiciones experimentales se obtienen compuestos con estructuras y comportamientos químicos muy diferentes.^{4b}



Esquema 1. Reacciones de termólisis y fotólisis de un complejo homometálico con un ligando fosfinideno trigonal simétrico

Por otra parte, tal y como se observa en el Esquema 2, cuando se tratan fotoquímicamente algunos complejos homometálicos con ligandos fosfinideno en entorno trigonal asimétrico, la pérdida de un ligando carbonilo conduce a la formación de los correspondientes complejos fosfinideno trigonales simétricos.¹³

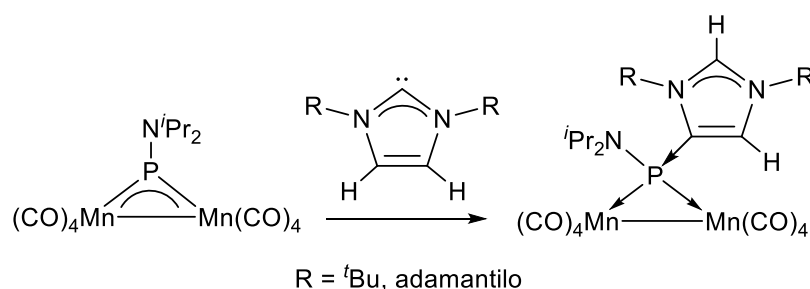


Esquema 2. Reacción de fotólisis de un complejo homometálico con un ligando fosfinideno trigonal asimétrico

¹³ Schmitt, R. "P-H functionalized phosphonium tungsten complexes: Exchange reactions at the phosphorus and cycloadditions with heteroallenes" Ph.D Thesis, Julius Maximilian University of Würzburg, **2005**.

1.2.3.2. Reacciones con nucleófilos y electrófilos

El grupo de Carty ha estudiado la reacción de un complejo con un ligando aminofosfinideno trigonal simétrico frente a un carbeno *N*-heterocíclico, que tiene un fuerte comportamiento nucleofílico (Esquema 3). En esta transformación se produce el ataque del carbeno sobre el átomo de fósforo del ligando fosfinideno, además de una migración del hidrógeno del carbeno, de la posición 4 a la posición 2, lo cual podría deberse a los impedimentos estéricos que supondría la proximidad del grupo *N*^{*i*}Pr del ligando fosfinideno y los restos R del carbeno.¹⁴

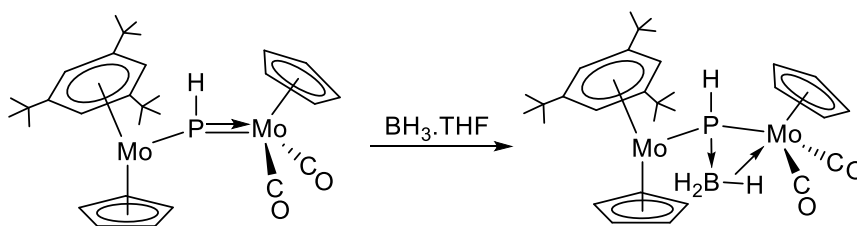


Esquema 3. Reacción de un complejo fosfinideno trigonal simétrico con un nucleófilo

Sin embargo, a diferencia de sus análogos simétricos, en los complejos con ligandos fosfinideno trigonales asimétricos, el átomo de fósforo presenta un fuerte carácter nucleofílico, el cual se puede observar claramente en la reacción que se recoge en el Esquema 4, donde se produce un ataque del átomo de fósforo sobre el aducto $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, además de la coordinación de un enlace B–H del intermedio resultante sobre el fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$.¹⁵

¹⁴ Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2006**, 2699.

¹⁵ Amor, I.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2007**, 26, 466.

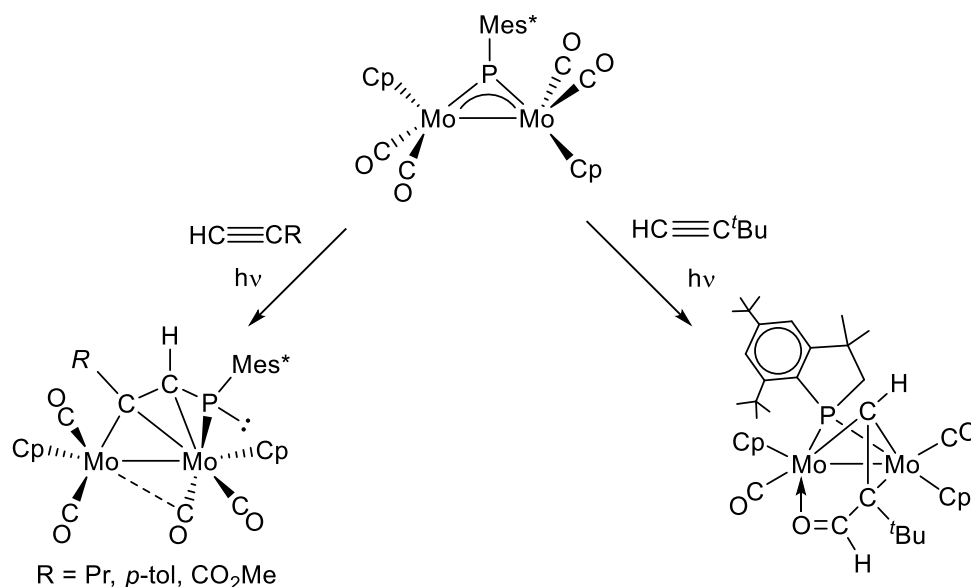


Esquema 4. Reacción de un complejo fosfinideno trigonal asimétrico con un electrófilo

1.2.3.3. Reacciones con moléculas orgánicas insaturadas

En este tipo de reacciones se pueden englobar aquellas transformaciones que tienen lugar con moléculas que contienen enlaces múltiples C–C, C–N y N–N, como es el caso de los alquinos, alquenos, nitrilos, isocianuros, azidas y diazoalcanos.

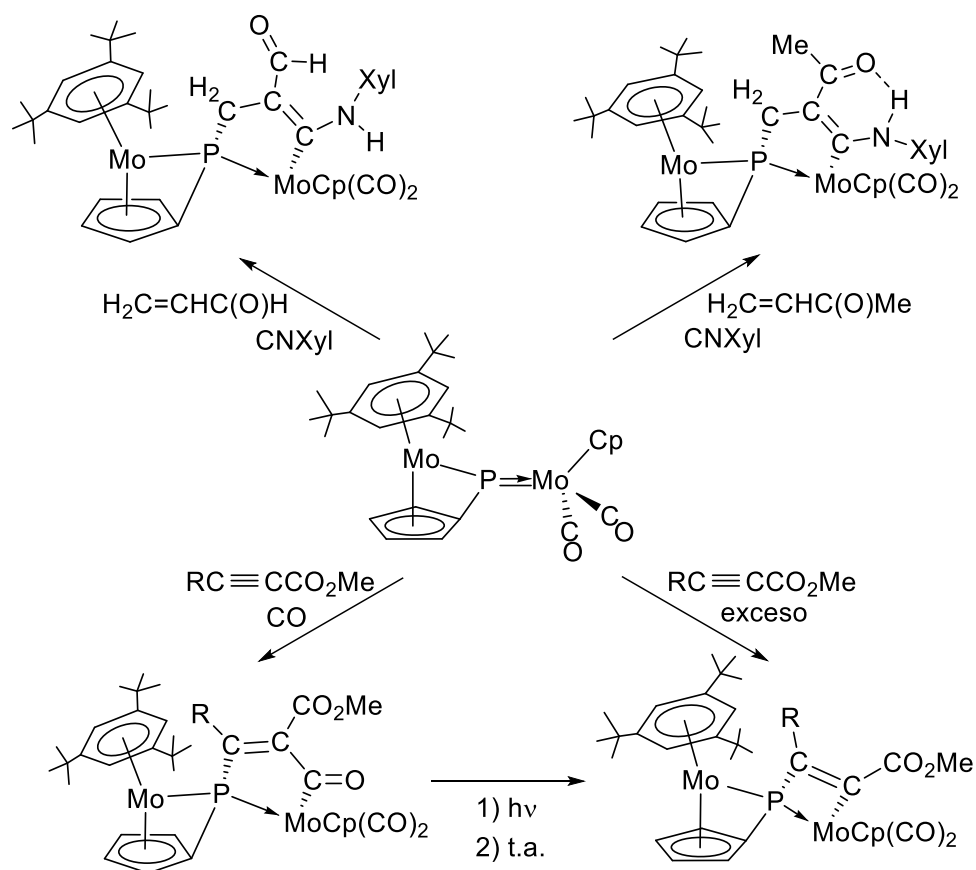
Nuestro grupo de investigación ha realizado un amplio estudio de la reactividad del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$ con diferentes alquinos. Como se muestra en el Esquema 5, cuando se emplean alquinos terminales, se generan productos de inserción del alquino en el enlace M–P. Sin embargo, cuando el resto R es muy voluminoso, como es el caso del *tert*-butil acetileno, el resultado cambia drásticamente, produciéndose una compleja secuencia de rupturas de enlaces C–H y P–H, y de formación de enlaces C–C y C–H que dan lugar a ligandos fosfanilo y formilalqueno.^{4e}



Esquema 5. Reactividad de un complejo fosfinideno trigonal simétrico frente a alquinos

Sin embargo, tal y como se observa en el Esquema 6, el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$, que posee un ligando fosfinideno trigonal asimétrico, tiene un comportamiento totalmente diferente cuando reacciona con alquenos y alquinos. En primer lugar sufre la coordinación de un ligando (CO, CNR o alquino) al fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$, generando el correspondiente complejo con un ligando fosfinideno piramidal, el cual reacciona rápidamente con la molécula insaturada correspondiente y da lugar a productos de cicloadición.^{4d,16}

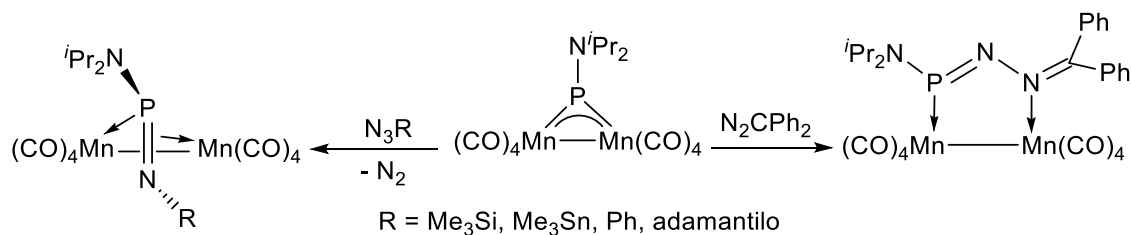
¹⁶ Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2012**, *31*, 2749.



Esquema 6. Reactividad de un complejo fosfinideno trigonal asimétrico frente a alquinos y alquenos

Por otra parte, como ya se ha mencionado anteriormente, el grupo de Carty ha estudiado la reactividad de diferentes complejos de manganeso con ligandos aminofosfinideno trigonales simétricos frente a moléculas de diferente naturaleza. En este caso, y como se observa en el Esquema 7, el complejo de manganeso $[\text{Mn}_2(\mu\text{-PN}^i\text{Pr}_2)(\text{CO})_8]$ reacciona con diferentes azidas, produciéndose una desnitrogenación espontánea y dando lugar a un novedoso compuesto con un ligando $\mu\text{-}\kappa^1:\eta^2$ -aminofosfaimina. Sin embargo, cuando se hace reaccionar el mismo complejo con difenildiazometano, se obtiene el compuesto de inserción de los dos átomos de nitrógeno sobre uno de los enlaces M–P, sin producirse en este caso una pérdida de nitrógeno.¹⁷

¹⁷ Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2005**, 4441.



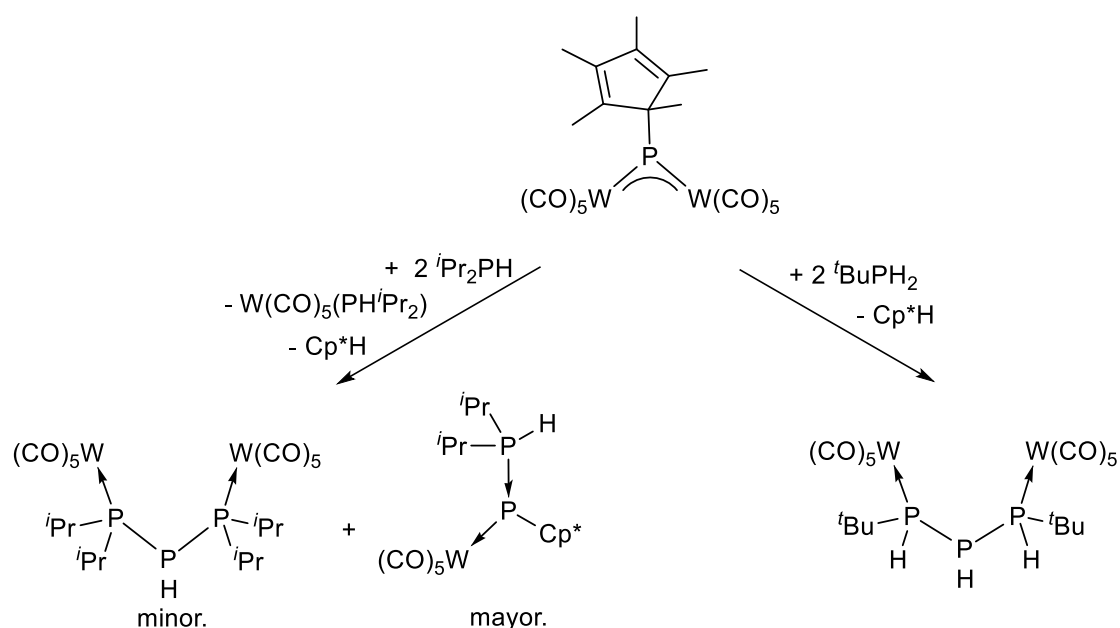
Esquema 7. Reactividad de un complejo fosfinideno trigonal simétrico frente a diazoalcanos y azidas

1.2.3.4. Reacciones con moléculas con enlaces E–H (E= P, B)

El grupo de Scheer ha llevado a cabo un extenso estudio de la reactividad del complejo $[W_2(\mu\text{-PCp}^*)(CO)_{10}]$ frente a diferentes moléculas: fosfinas, alquinos, isocianuros, nitrilos, carbodiimidas, azidas, etc.³

Por ejemplo, como se muestra en el Esquema 8, cuando se hace reaccionar dicho compuesto de wolframio con 2 equivalentes de la fosfina secundaria $i\text{Pr}_2\text{PH}$, se produce la formación de un aducto mononuclear y la pérdida de $W(CO)_5(\text{PH } i\text{Pr}_2)$. Además, en dicha transformación, se genera un producto minoritario con una 1,2,3-trihidrofosfina puente entre los dos centros metálicos, como consecuencia de la eliminación de un grupo HCp^* . Cuando la reacción se hace con la fosfina primaria $t\text{BuPH}_2$, también se obtiene esta especie, pero en este caso, como producto mayoritario.¹⁸

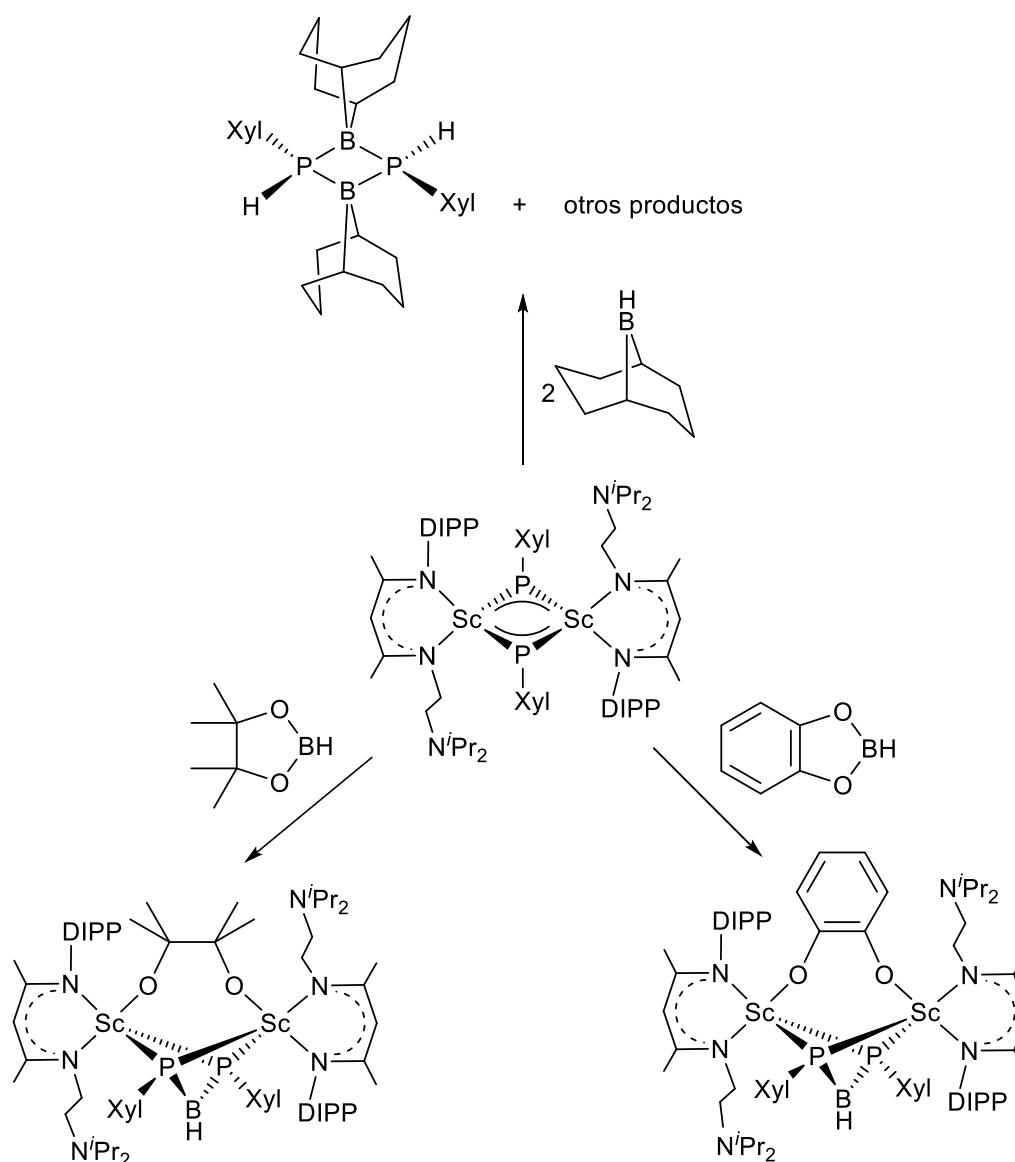
¹⁸ (a) Stubenhofer, M.; Kuntz, C.; Bodensteiner, M.; Timoshkin, A.Y.; Scheer, M. *Organometallics* **2013**, *32*, 3521. (b) Scheer, M.; Kuntz, C.; Stubenhofer, M.; Zabel, M.; Timoshkin, A.Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 188.



Esquema 8. Reactividad de un complejo fosfinideno trigonal simétrico frente a diferentes fosfinas

Por otro lado, la reacción de diferentes boranos con el complejo de escandio que se representa en el Esquema 9 da lugar a compuestos de naturaleza muy diferente. Cuando dicho compuesto se enfrenta a moléculas que presentan enlaces B–O, como son por ejemplo el catecolborano y pinacolborano, se generan novedosas especies con un ligando $[\text{P}(\text{Xyl})\text{B}(\text{H})\text{P}(\text{Xyl})]^{2-}$ puente entre los dos centros metálicos, derivado de la escisión del enlace B–O, debido todo ello probablemente, a la tendencia que tiene el ion Sc(III) para formar óxidos. Sin embargo, cuando el mismo compuesto de escandio reacciona con un borano que no presenta enlace B–O, se produce una escisión del enlace B–H, y la adición de ambos átomos sobre el fósforo del ligando fosfinideno, generando así, junto con otros compuestos sin caracterizar, una especie que no presenta centros metálicos.¹⁹

¹⁹ Wang, W.; Lv, Y.; Gou, X.; Leng, X.; Chen, Y. *Chin. J. Chem.* **2014**, *32*, 752.



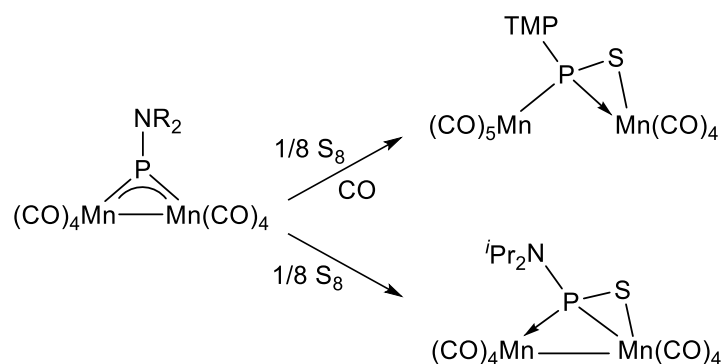
Esquema 9. Reactividad de un complejo fosfinideno trigonal simétrico frente a boranos

1.2.3.5. Reacciones con elementos del bloque *p*

Las reacciones más destacadas son las que tienen lugar con elementos del grupo 16, sobre todo O₂ y S₈, los cuales se comportan como electrófilos sencillos. En este caso, se ha hecho un amplio estudio de reactividad tanto de complejos con ligandos fosfinideno trigonales simétricos como asimétricos.

El complejo dinuclear de manganeso [Mn₂(μ-PNR₂)(CO)₈] (R = N'Pr₂, TMP), como ya se ha comentado en la Sección 1.2.3.2, es capaz de reaccionar con nucleófilos sencillos por ataque directo sobre el átomo de fósforo (Esquema 3).

Sin embargo, también es capaz de reaccionar con electrófilos como el S_8 , generando diferentes complejos tiofosfinideno en una coordinación $\mu-\kappa^1, \eta^2$ (Esquema 10).²⁰ En esta reacción resulta llamativo el hecho de que, dependiendo del resto R del ligando aminofosfinideno, se obtengan compuestos diferentes. Como se observa en el Esquema 10, el complejo con el puente μ -P(TMP), sufre la adición de un ligando CO sobre uno de los fragmentos metálicos, produciéndose así la escisión del enlace M–M. Sin embargo, el compuesto que posee el puente μ -P(N^iPr_2) sufre simplemente la adición de un átomo de azufre sobre uno de los enlaces M–P. Además, cabe destacar que esta reacción pone de manifiesto el doble carácter, nucleofílico y electrofílico, que pueden presentar estas especies que poseen interacciones de tipo π entre el átomo de fósforo y los metales.

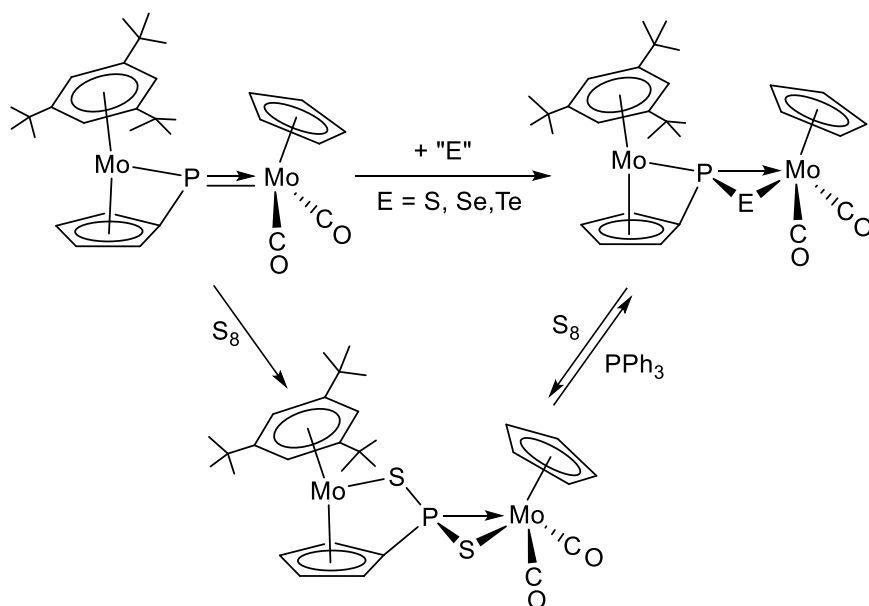


Esquema 10. Reacciones de un complejo fosfinideno trigonal simétrico con azufre

Por otra parte, nuestro grupo de investigación ha estudiado el comportamiento de diversos complejos de molibdeno con ligandos fosfinideno trigonales asimétricos, como el que se encuentra representado en el Esquema 11, frente a diferentes calcógenos. Como se puede observar, principalmente, se produce la adición del átomo del calcógeno correspondiente sobre el enlace de carácter múltiple M–P, generándose así un tiofosfometalaciclo de 3 eslabones. Por otro lado, en presencia de exceso de S_8 tiene lugar la adición de un segundo átomo de azufre sobre el otro enlace M–P, produciéndose así la escisión del mismo. Este último proceso puede ser revertido con facilidad, ya que el complejo ditiofosforano sufre la pérdida de un átomo de azufre en los procesos de purificación

²⁰ Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 1376.

cromatográfica, y también mediante la adición PPh_3 , que actúa como agente extractor de azufre.²¹



Esquema 11. Reacciones con calcógenos de un complejo fosfinideno trigonal asimétrico

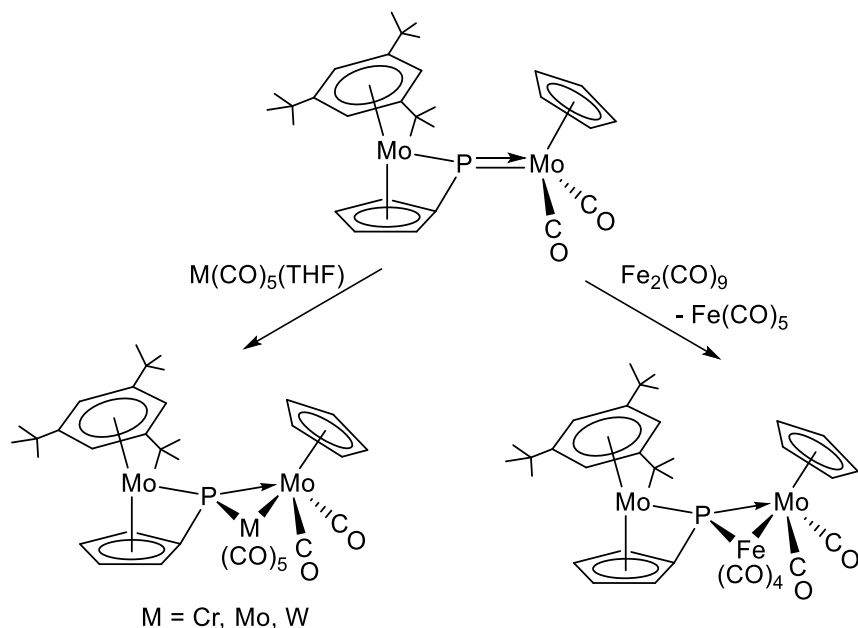
1.2.3.6. Adición de fragmentos metálicos

La presencia de enlaces múltiples M–P en los complejos con ligandos fosfinideno trigonales hace que sea interesante estudiar su reactividad frente a fragmentos metálicos insaturados.

Los complejos con ligandos fosfinideno en entorno trigonal asimétrico experimentan, principalmente, la adición de fragmentos metálicos de 16 electrones sobre el enlace múltiple M–P, generándose así especies que presentan un metalaciclo de 3 miembros (Esquema 12).²²

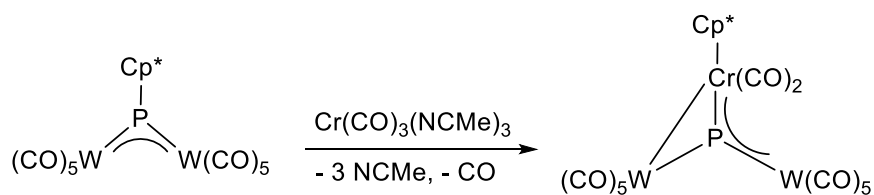
²¹ Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Suárez, J.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7810.

²² Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 4384.



Esquema 12. Reacciones de un complejo fosfinideno trigonal asimétrico con fragmentos metálicos

En cambio, las reacciones de complejos fosfinideno trigonales simétricos pueden ser más complejas. Este es el caso de la reacción del compuesto $[\text{W}_2(\mu\text{-PCp}^*)(\text{CO})_{10}]$ con $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$, que conduce a la formación de un complejo trinuclear, en el que se ha producido la migración del ligando Cp^* desde el átomo de fósforo del ligando fosfinideno al átomo de cromo y una descarbonilación simultánea de dicho fragmento metálico (Esquema 13).²³



Esquema 13. Reacción de un complejo fosfinideno trigonal simétrico con fragmentos metálicos

²³ Jutzi, P.; Kroos, R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 317.

1.3. LA QUÍMICA DE COMPLEJOS HETEROMETÁLICOS CON LIGANDOS FOSFINIDENO PUENTE

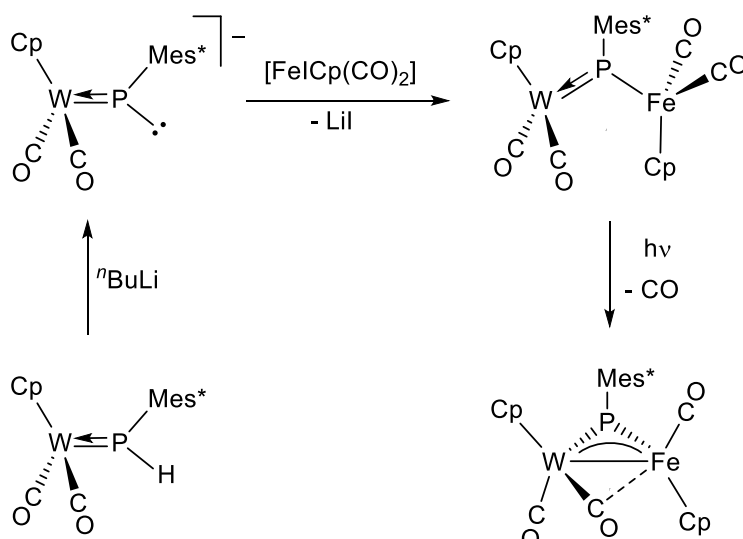
Como ya se ha mencionado con anterioridad, la investigación que se recoge en la presente Memoria está centrada en el estudio de complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno puente, un campo de conocimiento que apenas está explorado. Por este motivo, a continuación, se presenta un breve resumen de los precedentes encontrados en la literatura acerca de la síntesis y reactividad de este tipo de compuestos.

1.3.1. Métodos de síntesis de compuestos heterometálicos con ligandos fosfinideno

En la bibliografía se pueden encontrar diferentes métodos sintéticos para la obtención de complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno puente, que van desde los que parten de precursores mononucleares, neutros o aniónicos, hasta los que emplean directamente precursores binucleares heterometálicos.

1.3.1.1. Reacciones con complejos fosfinideno aniónicos

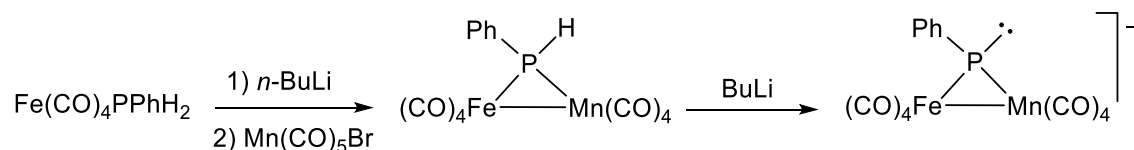
La reacción de un compuesto fosfinideno aniónico con un halogenocomplejo resulta, en principio, una vía de síntesis ideal para la obtención de complejos homo y heterometálicos con ligandos fosfinideno puente. Sin embargo, esta ruta sintética presenta importantes limitaciones debido a la gran inestabilidad de los complejos fosfinideno aniónicos precursores y a la competencia de procesos de transferencia electrónica no deseados. Este procedimiento ha sido empleado por el grupo de Malisch para obtener algunos complejos de W y Fe (Esquema 14). El proceso se inicia con la reacción del complejo aniónico $[\text{WCp}(\text{PMes}^*)(\text{CO})_2]^-$ con el halogenocomplejo $[\text{FeCpI}(\text{CO})_2]$, para obtener selectivamente la correspondiente especie heterometálica con un ligando fosfinideno en disposición trigonal asimétrica. Además, bajo condiciones fotoquímicas, este complejo experimenta rápidamente la pérdida de un ligando CO y da lugar a la formación de un complejo con un ligando fosfinideno en coordinación simétrica.¹³



Esquema 14. Síntesis de un complejo heterometálico con un ligando fosfinideno puente a partir de un complejo fosfinideno aniónico

1.3.1.2. Desprotonación de ligandos fosfuro ($\mu\text{-PHR}$)

La eliminación de un protón de complejos con ligandos fosfuro de tipo PHR es una de las vías sintéticas más utilizadas para la preparación de complejos con ligandos fosfinideno en disposición piramidal (C en Figura 1). La mayoría de las reacciones recogidas en la bibliografía parten de complejos neutros cuya desprotonación genera derivados aniónicos que son bastante inestables y, por lo tanto, difíciles de aislar (Esquema 15).²⁴

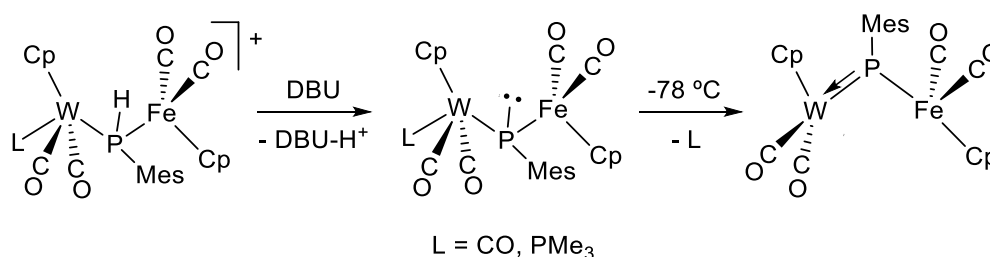


Esquema 15. Síntesis de un complejo heterometálico con un ligando fosfinideno puente en entorno piramidal

Sin embargo, esta ruta sintética puede resultar bastante efectiva para la preparación de complejos fosfinideno heterometálicos, si se parte de precursores

²⁴ Colson, A.C.; Whitmire, K.H. *Organometallics* **2010**, *29*, 4611.

catiónicos. Por ejemplo, Malisch y colaboradores llevaron a cabo la desprotonación del complejo heterometálico catiónico $[\text{WFeCp}_2(\mu\text{-PHMes}^*)(\text{CO})_4\text{L}]^+$, generando el complejo neutro $[\text{WFeCp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4\text{L}]$ con un ligando fosfinideno puente piramidal. Este producto es térmicamente inestable y experimenta con facilidad la pérdida de un ligando L, obteniéndose finalmente el correspondiente complejo con un ligando fosfinideno en entorno trigonal asimétrico (Esquema 16).²⁵



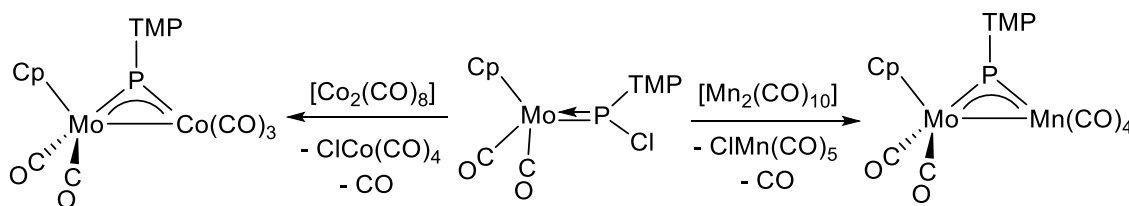
Esquema 16. Síntesis de un compuesto heterometálico con un ligando fosfinideno trigonal asimétrico mediante desprotonación de un complejo fosfuro catiónico

1.3.1.3. Reacciones con complejos fosfuro mononucleares

Otro ejemplo de ruta sintética versátil para la preparación de complejos fosfinideno heterometálicos es la desarrollada por Carty y colaboradores, que consiste en la reacción del complejo clorofosfuro mononuclear $[\text{MoCp}(\text{PClR})(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{TMP}$) con compuestos carbonílicos dinucleares de Co y Mn.²⁶ Como se puede observar en el Esquema 17, esta reacción transcurre aparentemente mediante la abstracción del átomo de cloro del ligando fosfuro por una especie radicalaria de 17 electrones, obtenida de la ruptura homolítica del enlace intermetálico en los complejos carbonílicos dinucleares de Co y Mn, y posterior captación del radical fosfinideno generado por parte de un segundo fragmento metálico de 17 electrones.

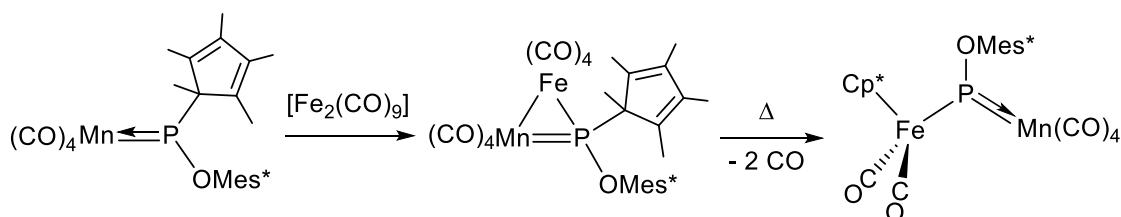
²⁵ Hirth, U.-A.; Malisch, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C16.

²⁶ (a) Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 486. (b) Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1149.



Esquema 17. Síntesis de compuestos heterometálicos con ligandos aminofosfinideno puente a partir de un complejo clorofosfuro mononuclear

Otra vía de síntesis empleada para la preparación de compuestos heterodinucleares es la que se ilustra en el Esquema 18, donde el complejo mononuclear $[\text{Mn}\{\text{PCp}^*(\text{OMes}^*)\}(\text{CO})_4]$ reacciona con $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$. En esta transformación se genera una especie intermedia que térmicamente sufre la escisión de un enlace P–C y la posterior migración del ligando Cp^* al fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$, produciéndose así la pérdida de dos ligandos CO y la escisión del enlace M–M.²⁷



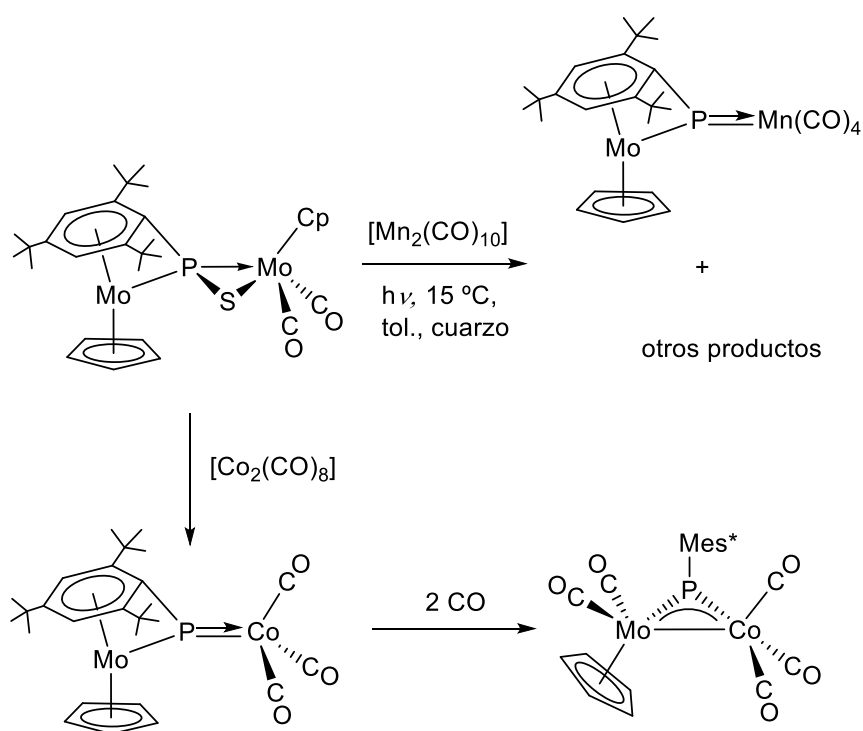
Esquema 18. Síntesis de un compuesto heterometálico con un ligando fosfinideno trigonal asimétrico a partir de un complejo fosfuro mononuclear

1.3.1.4. Otros métodos

En los últimos años, nuestro grupo de investigación ha estudiado la reactividad de complejos con ligandos tiosfosfinideno, encontrando que éstos pueden resultar ser potenciales precursores de complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno puente. Por ejemplo, el compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_2]$ reacciona con complejos carbonílicos sencillos para formar nuevos compuestos heterometálicos con un ligando fosfinideno en entorno trigonal asimétrico. Estas

²⁷ Lang, H.; Winter, M.; Leise, M.; Walter, O.; Zsolnai, L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 595.

reacciones dependen del derivado carbonílico utilizado.²⁸ Por ejemplo, en el caso de la reacción con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ se produce una pérdida de un fragmento $\text{MoCpS}(\text{CO})_2$, que es sustituido por otro fragmento de 15 electrones $\text{Co}(\text{CO})_3$. Este complejo tricarbonílico en presencia de CO sufre la adición de dos de estos ligandos sobre el átomo de molibdeno y, como resultado, se obtiene un compuesto con enlace M–M y un ligando fosfinideno puente en disposición trigonal simétrica. Sin embargo, la reacción del complejo tiofosfinideno con $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ solo transcurre mediante activación fotoquímica (para inducir la formación de radicales $\text{Mn}(\text{CO})_5$), y en tales circunstancias se logra el producto de incorporación del fragmento de 15 electrones $\text{Mn}(\text{CO})_4$, entre otras especies (Esquema 19). Cabe destacar que la selectividad de esta última reacción es bastante dependiente de las condiciones de reacción utilizadas.



Esquema 19. Síntesis de complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno trigonales asimétricos a partir de un compuesto tiofosfinideno homometálico

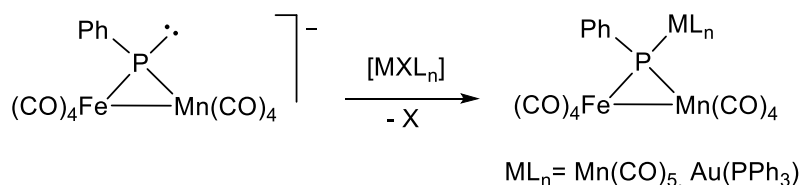
²⁸ (a) Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10561. (b) Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1937. (c) Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1901.

1.3.2. Reactividad de compuestos heterometálicos con ligandos fosfinideno

El área de la química de los complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno es un campo prácticamente inexplorado. Son escasos los ejemplos encontrados en la literatura científica que hacen referencia a la reactividad de este tipo de compuestos. A continuación, se pasan a comentar los escasos precedentes bibliográficos encontrados.

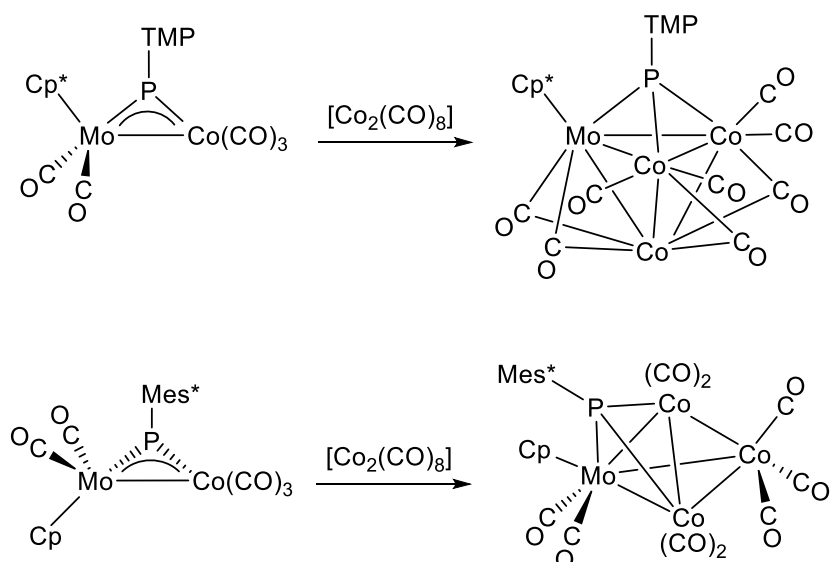
1.3.2.1. Reacciones con complejos metálicos

Como ya se ha comentado en la Sección 1.3.1.2., los complejos aniónicos con ligandos fosfinideno piramidales son inestables y difíciles de aislar. Sin embargo, Whitmire y colaboradores han podido estudiar la reactividad de este tipo de compuestos frente a halocomplejos metálicos. Como se observa en el Esquema 20, la presencia del par de electrones sobre el átomo de fósforo del ligando fosfinideno permite la formación de nuevos enlaces P–M mediante la reacción con los complejos metálicos apropiados. Este es el caso de las reacciones de la especie aniónica $[\text{MnFe}(\mu\text{-PPh})(\text{CO})_8]^-$ con $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{MnX}(\text{CO})_5]$ (Esquema 20).²⁴



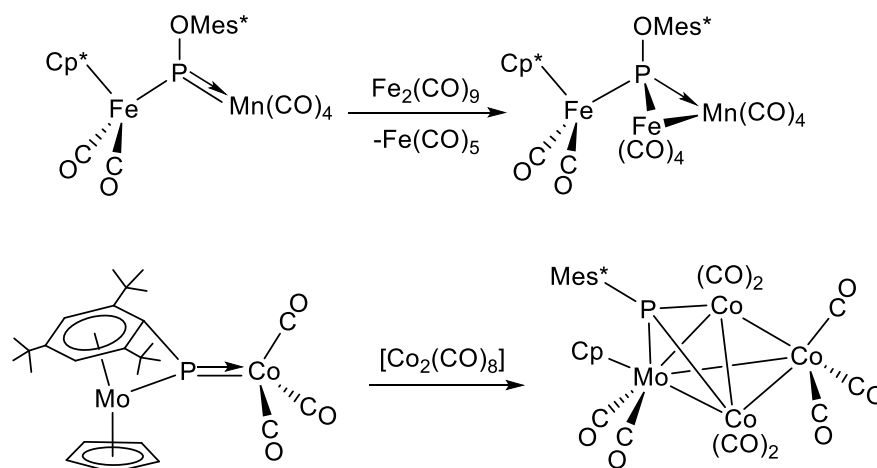
Esquema 20. Reacciones con complejos metálicos de un compuesto heterometálico con un ligando fosfinideno piramidal

También se han estudiado algunas reacciones de complejos que presentan ligandos fosfinideno en disposición trigonal simétrica con carbonilos binucleares de metales de transición. En este caso, y como muestra el Esquema 21, este tipo de reacciones puede conducir a la formación de clústeres tetranucleares.^{26b,28c}



Esquema 21. Reacciones con complejos metálicos de compuestos heterometálicos con ligandos fosfinideno trigonales simétricos

Sin embargo, los compuestos con ligandos fosfinideno trigonales asimétricos presentan un comportamiento diferente. En algunos casos sufren simplemente la adición del fragmento metálico sobre el enlace múltiple M–P, dando lugar a un fosfometalaciclo de 3 eslabones (Esquema 22). En otros casos, se han observado transformaciones más complejas, como ocurre en la reacción de $[\text{MoCoCp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_3]$ con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ en la cual, además de incorporarse dos fragmentos de cobalto, se produce una descoordinación del anillo Mes* del ligando fosfinideno original (Esquema 22).^{27,28c}

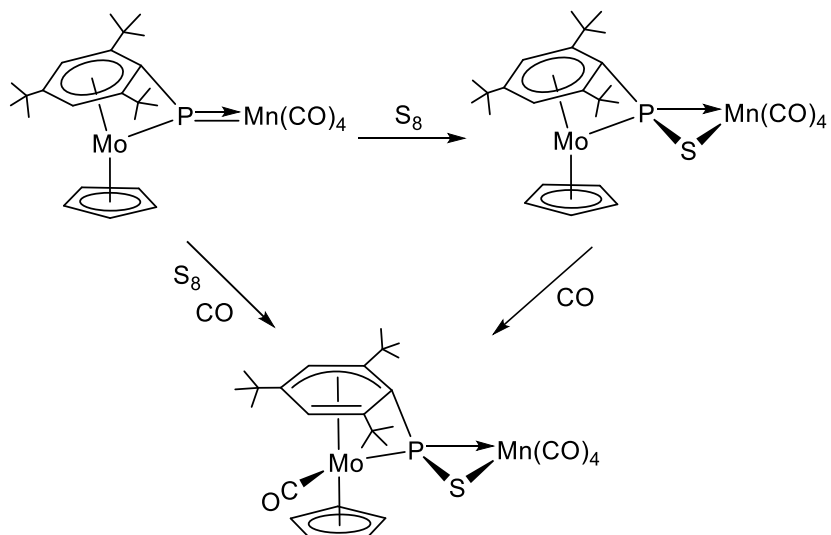
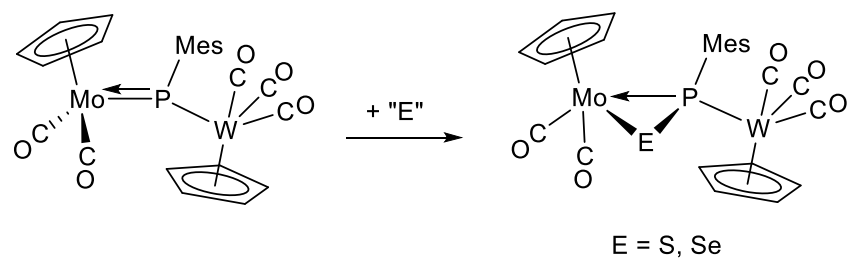


Esquema 22. Reacciones con carbonilos dinucleares de complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno trigonales asimétricos

1.3.2.2. Reacciones con calcógenos

En la bibliografía solo se han encontrado ejemplos de reactividad con calcógenos empleando complejos con ligandos fosfinideno en entorno trigonal asimétrico. En realidad, solo el grupo de Malisch y nuestro grupo de investigación han hecho algún estudio de este tipo de reactividad con este tipo de compuestos. Como muestra el Esquema 23, estos complejos, al igual que sus análogos homometálicos, sufren la adición del átomo de calcógeno sobre el enlace múltiple M–P, generándose así un tiofosfmetalaciclo de 3 miembros.^{28c,29} Además, en el caso del complejo heterometálico MoMn, la reacción con S_8 en presencia de CO genera un único producto que es el resultado de la adición de un átomo de azufre sobre el enlace P–Mn, y posterior adición de un ligando CO sobre el átomo de molibdeno, de manera que el anillo Mes^* del ligando fosfinideno pasa de una coordinación η^6 a η^4 .

²⁹ Hirth, U-A.; Malisch, W.; Käß, H. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C20.



Esquema 23. Reacciones de complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno en entorno trigonal asimétrico frente a calcógenos

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1. COMPLEJOS MONONUCLEARES CON UN LIGANDO FOSFURO

Como se ha comentado en la Introducción, uno de los objetivos de la presente investigación era el desarrollo de rutas sintéticas efectivas para la obtención de complejos heterometálicos con un ligando fosfinideno trigonal puente, lo que permitiría posteriormente estudiar la reactividad de los mismos frente a moléculas de diferente naturaleza. Tal y como se encuentra recogido en la bibliografía, el grupo de Malisch ha desarrollado un método de síntesis de potencial interés para la preparación de compuestos homo y heterometálicos con ligandos fosfinideno puente (Esquema 14).¹³ Sin embargo, se ha visto necesario el desarrollo de una ruta sintética alternativa que permitiese obtener los correspondientes precursores mononucleares *syn*-[MCp(PHMe^{*})(CO)₂] (M = Mo, W) (**1a**, **1b**)³⁰ de un modo más sencillo y, mejorar así su rendimiento. Además, los complejos fosfinideno mononucleares aniónicos intermedios que se utilizan en esta vía sintética suelen ser bastante inestables y experimentan con facilidad procesos de transferencia electrónica en sus reacciones con halogenocomplejos metálicos. Para solventar este inconveniente, hemos decidido invertir el procedimiento sintético empleando ahora sus análogos clorados *syn*-[MCp(PClMe^{*})(CO)₂] (M = Mo, W) (**2a**, **2b**).

2.1.1. Síntesis de complejos mononucleares precursores

En esta sección se discutirán los métodos sintéticos utilizados para la obtención de los complejos fosfuro mononucleares que serán empleados como compuestos de partida en la preparación de complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno puente. En primer lugar, se comenzará con la síntesis de los complejos fosfuro mononucleares de tipo **1**.

³⁰ Malisch, W.; Hirth, U-A.; Grün, K.; Schmeuber, M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 207.

2.1.1.1. Obtención de los complejos $[\text{MCp}(\text{PHMes}^*)(\text{CO})_2]$ $[\text{M} = \text{Mo}$ (**1a**), W (**1b**)]

El grupo de Malisch ha desarrollado una laboriosa ruta sintética para la obtención de los complejos mononucleares *anti*- $[\text{MCp}(\text{PHMes}^*)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W).³⁰ Este procedimiento de síntesis consta de múltiples etapas, lo cual hace que presente limitaciones importantes a la hora de emplear este tipo de complejos como compuestos de partida en la preparación de complejos heterometálicos. Por ello, se decidió explorar otros caminos de síntesis. Los compuestos de tipo **1** se logran obtener con buenos rendimientos mediante la irradiación con luz vis-UV de los correspondientes dímeros $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W) con la fosfina Mes^*PH_2 en THF a $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Estas reacciones dan lugar a la formación de una disolución morada oscura que contiene mayoritariamente una mezcla de los compuestos *syn*- $[\text{MCp}(\text{PHMes}^*)(\text{CO})_2]$ $[\text{M} = \text{Mo}$ (**1a**), W (**1b**)] y el correspondiente hidruro mononuclear $[\text{MCpH}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W). Estos compuestos se pueden separar mediante cromatografía, de manera que los complejos de tipo **1** se han podido aislar y caracterizar completamente. Además, son lo suficientemente estables como para ser almacenados en atmósfera inerte a baja temperatura durante largos periodos de tiempo. Esto ha permitido emplearlos como precursores en la síntesis de distintos complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno puente.

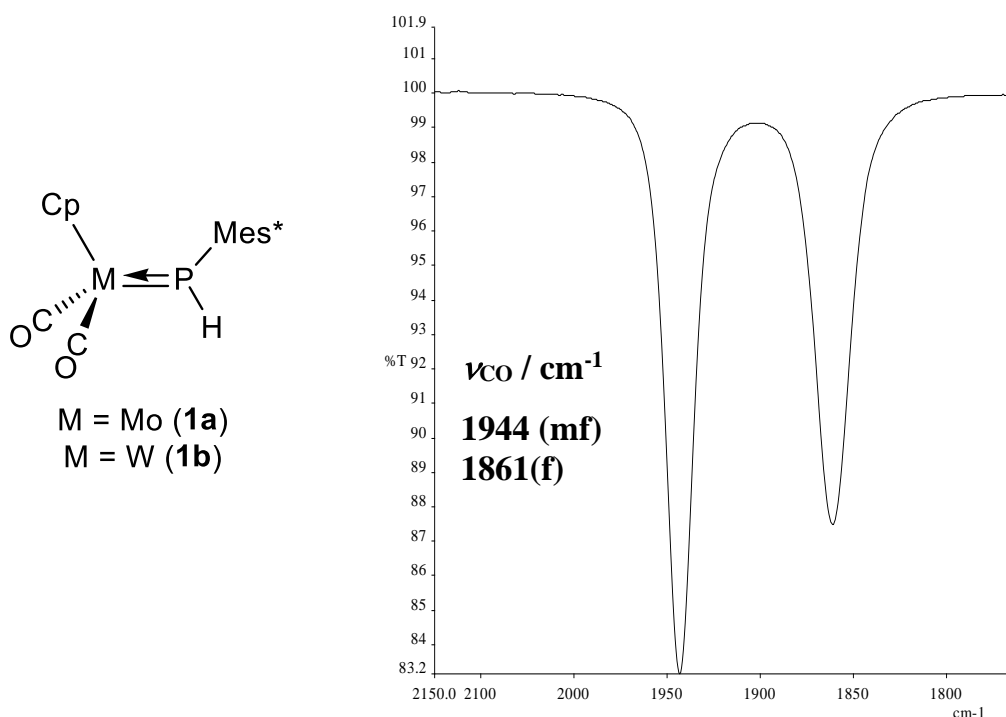


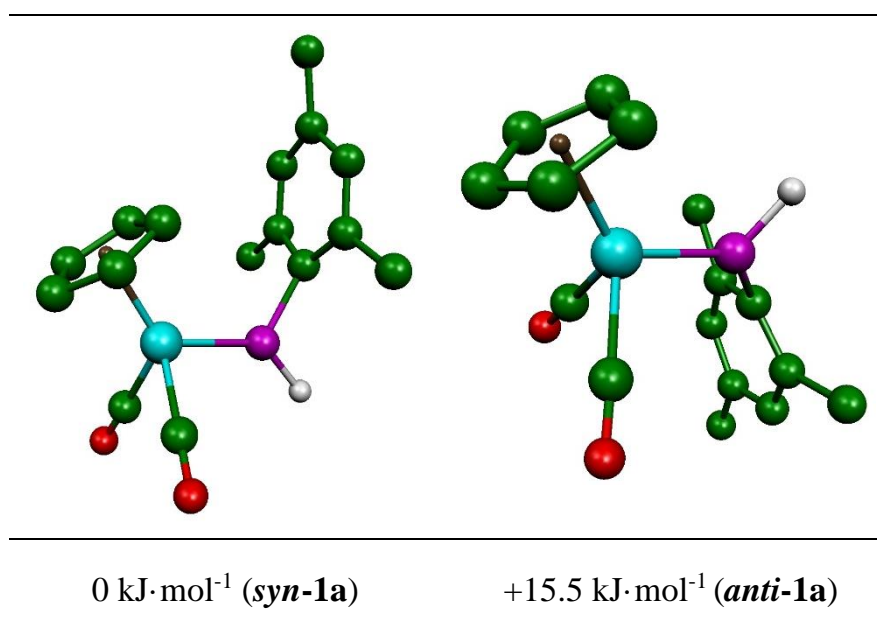
Figura 7. Estructura de los compuestos de tipo **1** y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **1a**

Los datos espectroscópicos de los compuestos **1a,b** son similares, pero no idénticos, a los encontrados en la bibliografía para el isómero *anti*.³⁰ El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en C_6D_6 del compuesto **1a** presenta una señal desapantallada a 267.4 ppm (*cf.* 266.2 ppm para el isómero *anti*), como es de esperar para complejos con un ligando fosfuro terminal donde el átomo de fósforo presenta un entorno trigonal.³¹ Sin embargo, en el caso del complejo **1b**, se observa una notable diferencia entre su constante de acoplamiento PW (630 Hz) y el correspondiente valor para el isómero *anti* (604 Hz). Aun así, la principal discrepancia con los isómeros *anti* se encuentra en los espectros ^1H RMN, que muestran señales a 10.20 ppm ($J_{\text{HP}} = 314$ Hz) para **1a** y 12.50 ppm ($J_{\text{HP}} = 408$ Hz) para el compuesto **1b**, correspondientes al átomo de hidrógeno unido al fósforo. La conformación *syn* del ligando Cp y el anillo Mes* se ha confirmado por la observación de un NOE positivo entre los átomos de H de los grupos *o*-^tBu del anillo Mes* y los átomos de H del ligando Cp. Además, con el fin de confirmar esta isomería, se ha realizado un estudio teórico de las estructuras *syn-1a* y *anti-1a* empleando metodologías

³¹ Rosenberg, L. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 606.

DFT. Tal y como se observa en la Tabla 1, los resultados de la optimización geométrica revelan que el compuesto *syn-1a* es más estable ya que presenta una energía libre de Gibbs *ca.* 16 kJ·mol⁻¹ menor que la de su isómero *anti*.

Tabla 1. Estructuras y energías libre de Gibbs relativas calculadas (DFT) de los isómeros *syn-1a* y *anti-1a*. Los grupos metilo del anillo Mes* y los átomos de H (excepto el H unido al átomo de fósforo) han sido omitidos



Cabe destacar que no es de extrañar la existencia de estos dos isómeros, puesto que cada uno de ellos se obtienen mediante procedimientos sintéticos muy diferentes. Por otro lado, debe señalarse también que empleando la ruta sintética descrita por Malisch se podrían haber obtenido pequeñas cantidades del isómero *syn-1*, cuya estructura cristalina fue de hecho determinada mediante un estudio de difracción de rayos X. Desafortunadamente, no se ofrecieron en su momento datos espectroscópicos de la correspondiente muestra cristalina,¹³ por lo que la comparación con nuestros datos espectroscópicos no es posible.

2.1.1.2. Obtención de los complejos [MCp(PCIMes*)(CO)₂] [M = Mo (2a), W (2b)]

Para la síntesis de este tipo de compuestos se ha empleado un procedimiento similar al descrito por el grupo de Malisch, que se basa en la transformación radicalaria del enlace P–H por un enlace P–Cl empleando CCl₄ como agente halogenante.³⁰ En efecto, los compuestos de tipo **1** reaccionan rápidamente cuando se disuelven en una fuente de cloro como es el CCl₄, generando una disolución púrpura que contiene mayoritariamente los complejos clorofosfuro de tipo **2**. Estos compuestos no han podido ser purificados mediante las técnicas cromatográficas habituales debido a la inestabilidad que presentan al interaccionar con el relleno sólido. Sin embargo, dada la alta selectividad de la reacción, se pueden emplear sin necesidad de ser aislados de la mezcla de reacción. Debe señalarse que los datos espectroscópicos del compuesto de wolframio **2b** son ligeramente diferentes a los recogidos en la literatura para el isómero *anti*.³⁰ En el caso del compuesto de molibdeno **2a**, hemos podido caracterizarlo completamente tanto en disolución como en estado sólido.

2.1.1.2.1. Caracterización estructural del compuesto 2a

La estructura del compuesto **2a** en estado sólido ha sido determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 8 se representa el diagrama ORTEP de la molécula y en la Tabla 2 se puede encontrar una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos del complejo.

El compuesto **2a** presenta un ligando fosfuro unido a un fragmento MoCp(CO)₂ con un entorno trigonal en el átomo de fósforo, como indica que la suma de ángulos sea aproximadamente de 360°. Idealmente, cada uno de estos ángulos debería ser de 120°; sin embargo, como se observa en la Tabla 2, el ángulo Mo–P–C es 140.1(1)°, debido principalmente a los impedimentos estéricos que supone la proximidad del ligando Cp y el anillo Mes*. La conformación del ligando fosfuro es igual que la encontrada en su análogo [MoCp(PFMes*)(CO)₂],³² es decir, con el anillo Mes* próximo al ligando Cp, definiendo un plano C–P–Mo

³² Alonso, M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8962.

que es bisectriz del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$. Esta conformación permite maximizar las interacciones π de los orbitales frontera del metal con el átomo de fósforo, haciendo así que el ligando fosforo actúe como un ligando dador de tres electrones. De acuerdo con ello, la distancia Mo-P es muy corta [2.2212(9) Å] y resulta consistente con la formulación de un enlace doble Mo-P . Esta distancia es similar a la descrita para los complejos $[\text{MoCp}(\text{PFMe}^*)(\text{CO})_2]$ [2.204(1) Å] y $[\text{MoCp}\{\text{PCl}(\text{TMP})\}(\text{CO})_2]$ [2.214(2) Å],³³ que contienen ligandos halogenofosforo comparables.

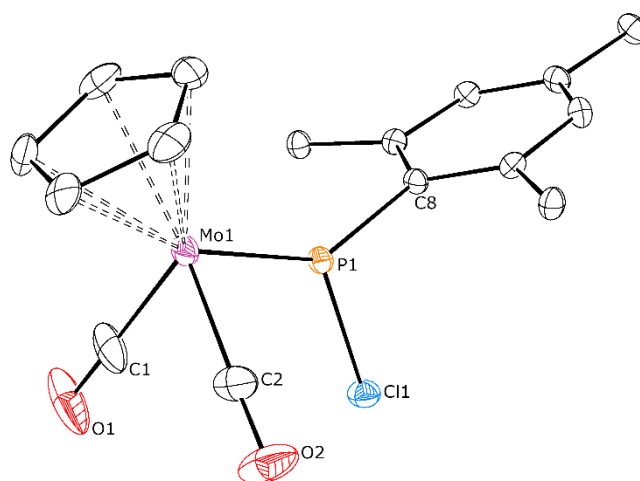


Figura 8. Diagrama ORTEP del compuesto **2a**. Los grupos metilo del anillo Mes^* y los átomos de H han sido omitidos para una mayor claridad

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

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–P(1)	2.2212(9)	Mo(1)–P(1)–Cl(1)	121.99(4)
P(1)–Cl(1)	2.095(1)	Mo(1)–P(1)–C(8)	140.1(1)
Mo(1)–C(1)	1.975(5)	C(8)–P(1)–Cl(1)	97.8(1)
Mo(1)–C(2)	1.952(4)	P(1)–Mo(1)–C(1)	90.6(1)
P(1)–C(8)	1.832(3)	P(1)–Mo(1)–C(2)	88.3(1)
		C(1)–Mo(1)–C(2)	83.6(2)

³³ Cowley, A.H.; Giolando, D.M.; Nunn, C.M.; Pakulski, M.; Westmoreland, D.; Norman, N.C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2127.

Los datos espectroscópicos de **2a** en disolución son consistentes con la estructura en estado sólido. En primer lugar, debe señalarse que el espectro IR muestra dos bandas de tensión C–O de intensidades muy fuerte y fuerte, en orden de frecuencias decreciente (Figura 9), como se espera para un fragmento dicarbonílico con un ángulo C–M–C inferior a 90° (*cf.* 83.6(2)° en el cristal).³⁴ Las frecuencias de estas bandas (1964 y 1892 cm⁻¹) son superiores a las de otros complejos fosfuro de tipo [MoCp(PXMes*)(CO)₂] descritos previamente (X = OH, OR, OC(O)R, F; por ejemplo, 1938 y 1858 cm⁻¹ para X = OH),³² constatándose que las frecuencias de estos complejos crecen en el siguiente orden: OR < OH << F < OC(O)R < Cl. Esto sugiere que no solo la electronegatividad, sino la capacidad π -dadora o aceptora del grupo X modifica la densidad electrónica en el metal. Por otra parte, la señal en el espectro ³¹P{¹H} RMN a 261.0 ppm evidencia un desapantallamiento comparable al de su precursor **1a**, lo que indica que, más allá de las diferencias en la electronegatividad del grupo X, el desplazamiento químico de ³¹P en estos compuestos está dominado por la presencia de un enlace de carácter múltiple M–P. Por último, debe señalarse que la conformación *syn* del ligando Cp y el anillo Mes* ha sido confirmada en disolución mediante la observación de un NOE positivo entre los átomos de H de los grupos *o*-^tBu del anillo Mes* y los átomos de H del ligando Cp.

³⁴ Braterman, P.S. “*Metal Carbonyl Spectra*” Academic Press, London, 1975.

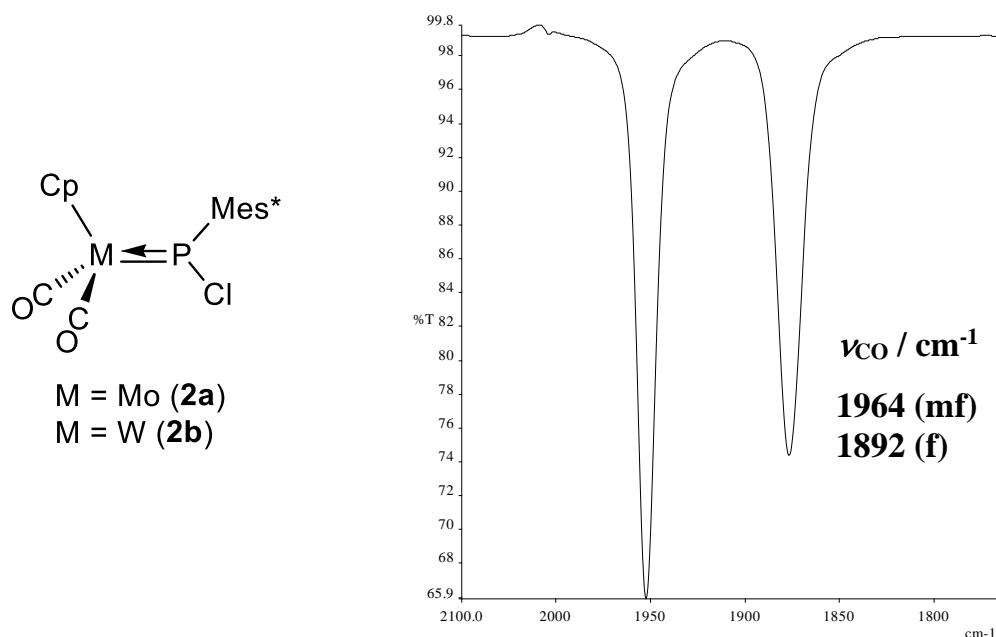
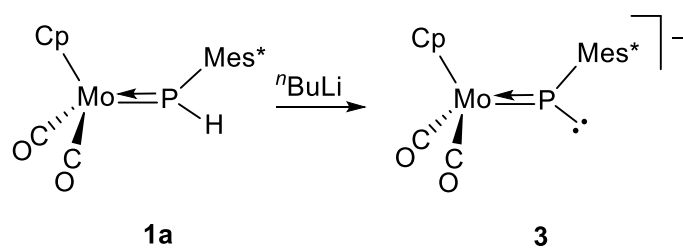


Figura 9. Estructura de los compuestos de tipo **2** y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **2a**

2.1.1.3. Obtención del complejo aniónico $[\text{MoCp}(\text{PMes}^*)(\text{CO})_2]^-$ (**3**)

Como se ha mencionado con anterioridad, Malisch y colaboradores han desarrollado una ruta sintética bastante efectiva para la obtención de complejos homo y heterometálicos con un ligando fosfinideno puente. Dicho procedimiento consiste en la desprotonación del complejo fosfuro mononuclear de wolframio **1b** y posterior reacción del anión fosfinideno resultante con un halogenocomplejo (Esquema 14).¹³ Por ello, se consideró conveniente examinar este método de síntesis para su análogo de molibdeno. En efecto, el compuesto **1a** reacciona de un modo análogo con un ligero exceso de $n\text{BuLi}$ en THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, dando lugar instantáneamente a una disolución verde que contiene el complejo fosfinideno **3** como producto mayoritario (Esquema 24). Debido a su gran reactividad no se ha podido registrar su espectro IR, pues cuando esto se intenta, solo se observan las bandas de tensión C–O correspondientes al compuesto de partida **1a**. Afortunadamente, cuando la reacción se realiza en THF- d_8 y en un tubo de RMN con válvula de cierre tipo Young, se puede registrar el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de este producto, que muestra una señal fuertemente desapantallada a 1009.5 ppm, consistente con la formación de un complejo aniónico con un ligando fosfinideno.^{1,2,3} Además, en el espectro ^{31}P RMN no se observa acoplamiento con

ningún núcleo de protón, corroborándose así la desaparición del enlace P–H. Por último, debe señalarse que las reacciones posteriores de este anión con diversos complejos metálicos (ver Sección 2.2.2) sugieren que la desprotonación del complejo **1a** transcurre con retención de la estereoquímica (*syn*) alrededor del enlace doble Mo–P.



Esquema 24. Formación del complejo fosfinideno aniónico **3**

2.2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS HETEROMETÁLICOS CON UN LIGANDO FOSFINIDENO PUENTE

En la Sección 2.1. se ha comentado el desarrollo de un método de síntesis efectivo para la preparación de los compuestos de tipo **1**. Estos han mostrado ser excelentes precursores en la obtención de complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno, bien por su reacción directa con otros complejos metálicos bajo activación fotoquímica, bien mediante su desprotonación o halogenación previa, lo que implica la formación de los correspondientes complejos de tipo **3** o **2**, respectivamente.³⁵ Estos tres procedimientos se pasarán a comentar a continuación con más detalle.

2.2.1. Reacciones fotoquímicas de los compuestos de tipo **1**

Como se ha mencionado previamente, los complejos de tipo **1** se forman tras una ruptura del enlace P–H en la fosfina Mes*PH₂ en presencia de los dímeros [M₂Cp₂(CO)₆] mediante una activación fotoquímica. Esto hizo pensar que los propios complejos fosfuro de tipo **1** podrían experimentar procesos análogos de escisión del enlace P–H restante en presencia de otros dímeros metálicos (Esquema 25).³⁶

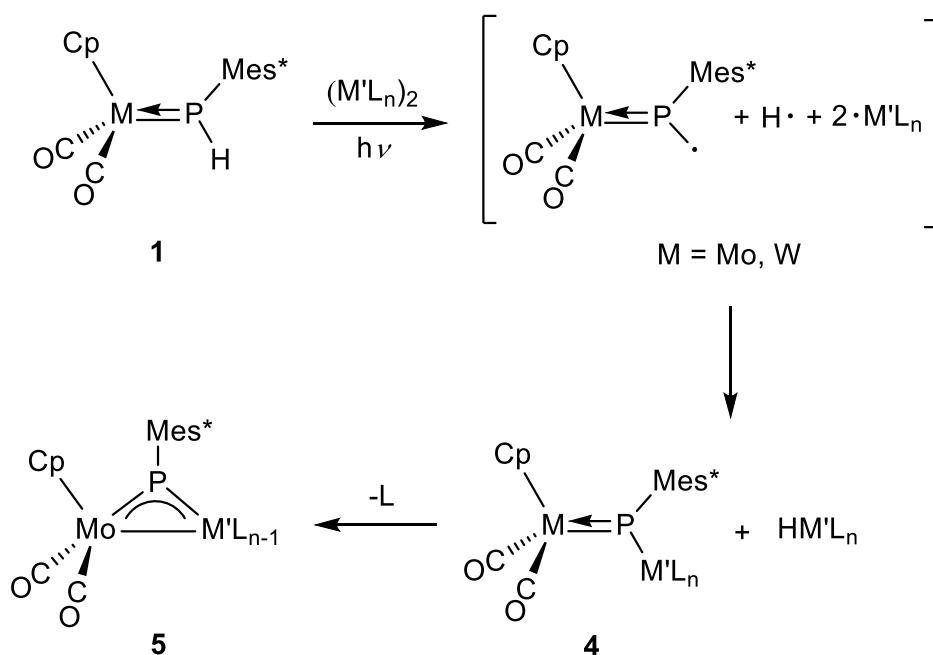
Cuando los compuestos de tipo **1** se irradian con luz vis-UV en presencia de los dímeros [Re₂(CO)₁₀], [Mn₂(CO)₁₀], [W₂Cp₂(CO)₆] y [Ru₂Cp₂(CO)₄], las reacciones son muy poco selectivas, pero se obtienen mezclas que contienen, en efecto, pequeñas cantidades de los complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno trigonales asimétricos de tipo **4** [MM'Cp(μ-PMes*)(CO)₂L_n] [$\delta_P(\text{MoW}) = 425.1$ ppm, $\delta_P(\text{MoRu}) = 452.0$ ppm], compuestos con ligandos fosfinideno trigonales simétricos [MM'Cp(μ-PMes*)(CO)₂L_{n-1}] [$\delta_P(\text{MoW}) = 640.4$ ($J_{PW} = 309$ Hz) ppm, $\delta_P(\text{MoRu}) = 601.2$ ppm], junto con cantidades muy pequeñas de los complejos fosfuro hidruro de tipo **6** [MM'Cp(μ-H){μ-P(CH₂CMe₂)C₆H₂'Bu₂}(CO)₂L_{n-1}]. Cabe destacar que solo la irradiación del

³⁵ (a) Álvarez, M.A.; Burgos, M.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, P. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 14585. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, P. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 9481.

³⁶ (a) Wrighton, M.S.; Ginley, D.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2065. (b) Kidd, D.R.; Brown, T.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4095.

compuesto **1b** con luz vis-UV en presencia del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ conduce a complejos fosfinideno con rendimientos aceptables. Esto ocurre cuando la reacción se lleva a cabo en tolueno a $15\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual da lugar a una disolución verde que contiene mayoritariamente el compuesto **4c**, el cual se puede purificar mediante técnicas cromatográficas, consiguiendo así su aislamiento y pudiendo posteriormente realizar su caracterización completa. Además, cuando la mezcla de reacción anterior se calienta en tolueno a $90\text{ }^\circ\text{C}$, se obtiene selectivamente el compuesto de W y Re **5c**, que también se puede aislar mediante purificación cromatográfica y caracterizar completamente. La discusión estructural de estos dos compuestos, junto con los de tipo **4**, **5** y **6**, se realizará con más detalle en las siguientes secciones.

Por otro lado, cuando el complejo **1a** se irradia con luz vis-UV en presencia de los dímeros $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ y $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ se obtienen mezclas de compuestos que no han sido estudiados con detalle, ya que presumiblemente no son complejos heterometálicos.



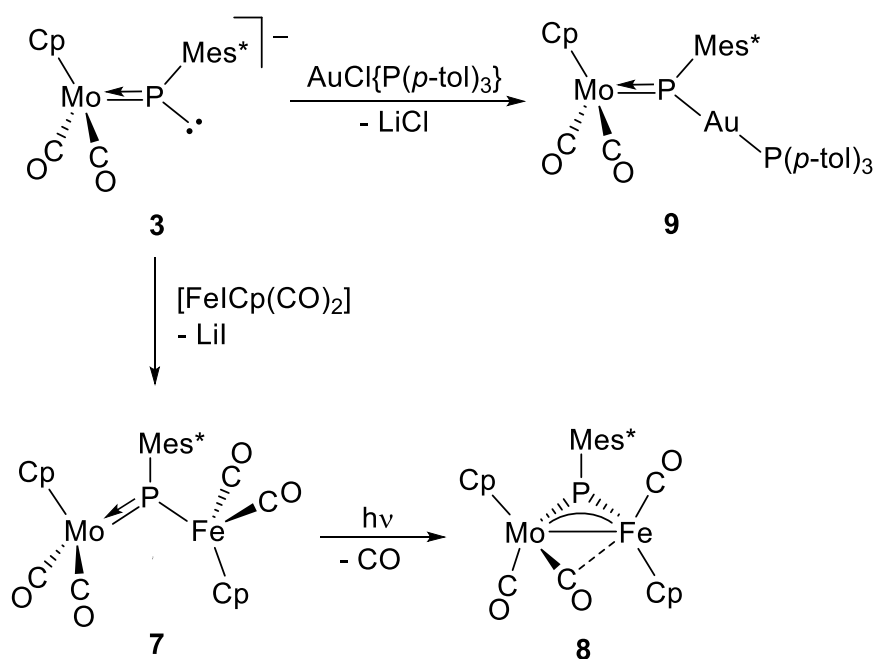
Esquema 25. Formación de complejos heterometálicos mediante la activación fotoquímica del enlace P–H de los compuestos de tipo **1**

En definitiva, si bien las reacciones de los complejos fosfuro **1** con dímeros carbonílicos bajo activación fotoquímica conducen a la formación de complejos

fosfinideno heterometálicos, los procesos son poco selectivos y, en consecuencia, poseen escaso valor preparativo.

2.2.2. Reacciones a partir del complejo fosfinideno aniónico 3

Como queda recogido en el Esquema 26, los compuestos **7** y **9** se han obtenido siguiendo el procedimiento sintético desarrollado por Malisch para la obtención de complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno puente a partir del complejo de wolframio **1b** (Esquema 14).³⁰ Dicho procedimiento se basa en la formación de un complejo fosfinideno aniónico y posterior reacción de este con distintos halogenocomplejos, para dar lugar a compuestos con un ligando fosfinideno puente en una coordinación asimétrica.



Esquema 26. Síntesis de complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno puente a partir del complejo aniónico **3**

Cuando a una disolución del compuesto **3**, enfriada a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se le añade el halogenocomplejo $[\text{FeCpI}(\text{CO})_2]$, se obtiene rápidamente una disolución marrón que contiene principalmente el compuesto heterometálico $[\text{MoFeCp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$ (**7**), el cual se puede caracterizar completamente gracias a que es

posible su purificación mediante las técnicas cromatográficas habituales. Además, cuando la mezcla que contiene el compuesto **7** se somete a irradiación vis-UV a 15 °C, se produce la pérdida de un ligando CO y se forma selectivamente la especie $[\text{MoFeCp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (**8**), que presenta un enlace Mo–Fe y un ligando fosfinideno trigonal más simétrico (Esquema 26). De un modo análogo, cuando a una disolución del compuesto aniónico **3**, enfriada a -78 °C, se le añade el complejo $[\text{AuCl}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$, se produce un desplazamiento del átomo de cloro, obteniéndose con buen rendimiento el complejo fosfinideno $[\text{MoAuCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$ (**9**).

2.2.2.1. Caracterización estructural de los compuestos **7** y **8**

Los datos espectroscópicos en disolución de los compuestos **7** y **8** son comparables a los encontrados en la literatura para los complejos heterometálicos de W y Fe análogos.¹³ El espectro IR del compuesto **7** muestra dos bandas fuertes a 2027 y 1981 cm^{-1} , correspondientes a las frecuencias de tensión C–O de los ligandos carbonilo unidos al átomo de hierro. Por otro lado, presenta un banda muy intensa a 1901 cm^{-1} y una banda fuerte a 1817 cm^{-1} con un patrón típico de un fragmento mononuclear $\text{Mo}(\text{CO})_2$ donde los ligandos carbonilo definen un ángulo ligeramente inferior a 90°, como ocurre en los precursores de tipo **1** y **2** (Figura 10).

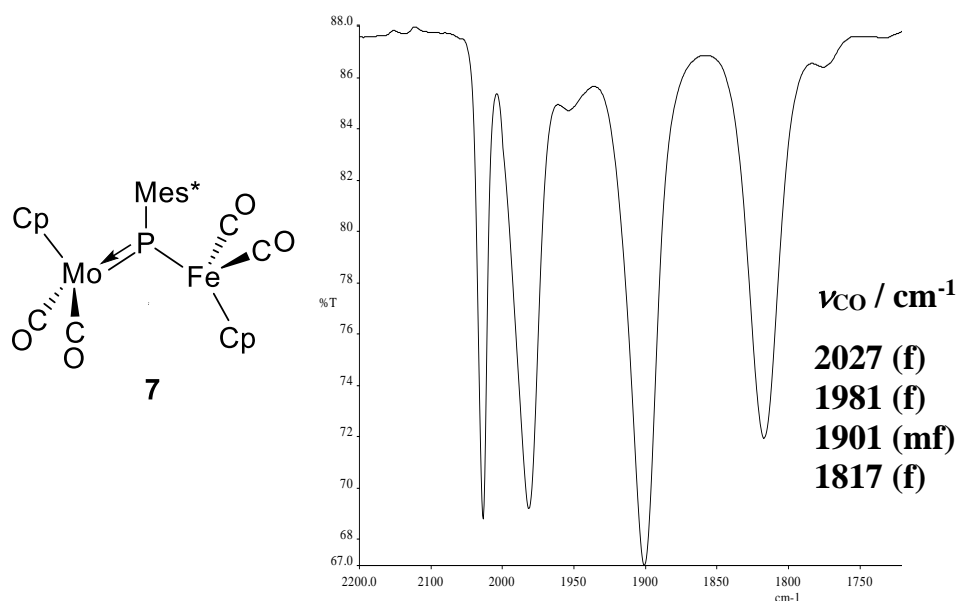


Figura 10. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **7**

Por lo que se refiere al compuesto **8**, hemos de indicar que, desafortunadamente, los intentos de obtener monocristales con calidad suficiente para el estudio de difracción de rayos X fueron fallidos. La estructura propuesta para dicho complejo es la misma que la determinada cristalográficamente para su análogo WFe,¹³ puesto que todos los datos espectroscópicos en disolución son coherentes con esta propuesta. Como se observa en la Figura 11, el espectro IR muestra cuatro bandas de tensión C–O, lo cual sugiere la existencia de dos confórmeros en disolución que podrían encontrarse en un proceso de interconversión rápida. Además, las bandas de menor energía y de intensidad media (1770 y 1747 cm⁻¹) sugieren la presencia de ligandos CO semipiente entre los dos centros metálicos, probablemente uno para cada confórmero. Todo ello es coherente con los datos determinados para el complejo [WFeCp₂(μ-PMes*)(μ-CO)(CO)₂], el cual presenta una banda de tensión C–O media a 1794 cm⁻¹ que se corresponde con un ligando carbonilo semipiente.¹³

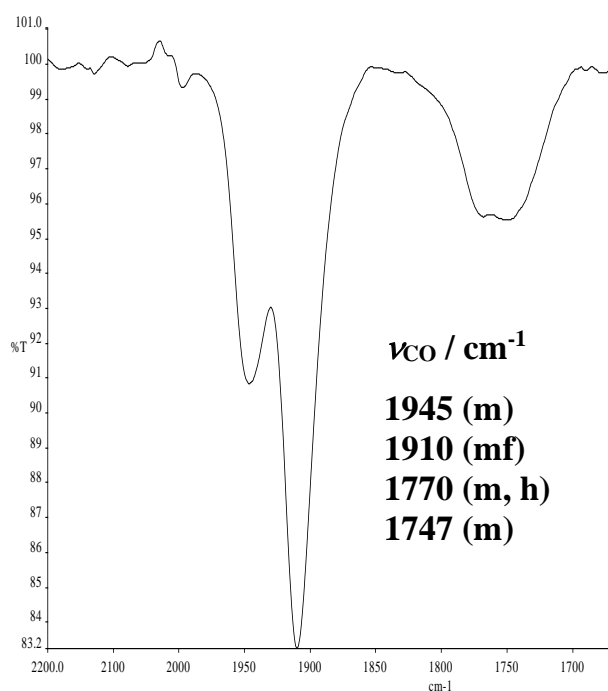


Figura 11. Espectro IR en CH₂Cl₂ de la mezcla de confórmeros de tipo **8**

Todo lo anterior se corrobora indirectamente en el espectro ¹³C{¹H} RMN de la especie **8**, donde se observa una señal a 219.9 ppm correspondiente al ligando CO terminal unido al átomo de hierro y, únicamente dos señales a 258.0 y 254.2

ppm pertenecientes a los ligandos CO unidos al átomo de molibdeno, cuyo elevado desplazamiento químico sugiere que se trata de un valor promedio entre los correspondientes a los ligandos terminales y a los semipuentes unidos al átomo de molibdeno. Además, los espectros RMN a baja temperatura del compuesto **8** indican la presencia de dos confórmeros en disolución. Como se puede observar en la Figura 12, el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a temperatura ambiente muestra una única señal fina a 674.0 ppm, que se va ensanchando progresivamente al bajar la temperatura. A 223 K se observa una señal muy ancha con un desplazamiento químico de 662.6 ppm que puede ser considerado el punto de coalescencia. Al llegar a 193 K, se produce ya un claro desdoblamiento de la señal anterior, siendo sustituida por dos singuletes anchos a 675.1 y 628.5 ppm, que se asignan a los confórmeros *trans-8* y *cis-8*, respectivamente, los cuales se encuentran en una proporción relativa aproximada *trans-8/cis-8* de 3. En el espectro ^1H RMN a temperatura ambiente se observa una única señal fina para cada uno de los ligandos Cp y dos singuletes anchos que se asignan a los grupos *o*-Bu, debido probablemente a la existencia de un giro lento de los mismos. Al bajar la temperatura progresivamente, se observa un ligero ensanchamiento de las señales de los ligandos Cp y las señales correspondientes a los grupos *o*-Bu se hacen más finas, hasta que finalmente al llegar a 193 K se produce un notable ensanchamiento de la señal del ligando Cp unido al átomo de hierro. Por otro lado, en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN a 193 K se esperarían cuatro señales para los ligandos CO unidos al átomo de molibdeno y dos señales para los ligandos carbonilo unidos al átomo de hierro, sin embargo, se observa una única señal ancha que se asigna a los ligandos FeCO y, no se observa ninguna señal correspondiente a los ligandos CO unidos al átomo de molibdeno, probablemente debido a que a esta temperatura se produce un fuerte ensanchamiento de las señales.

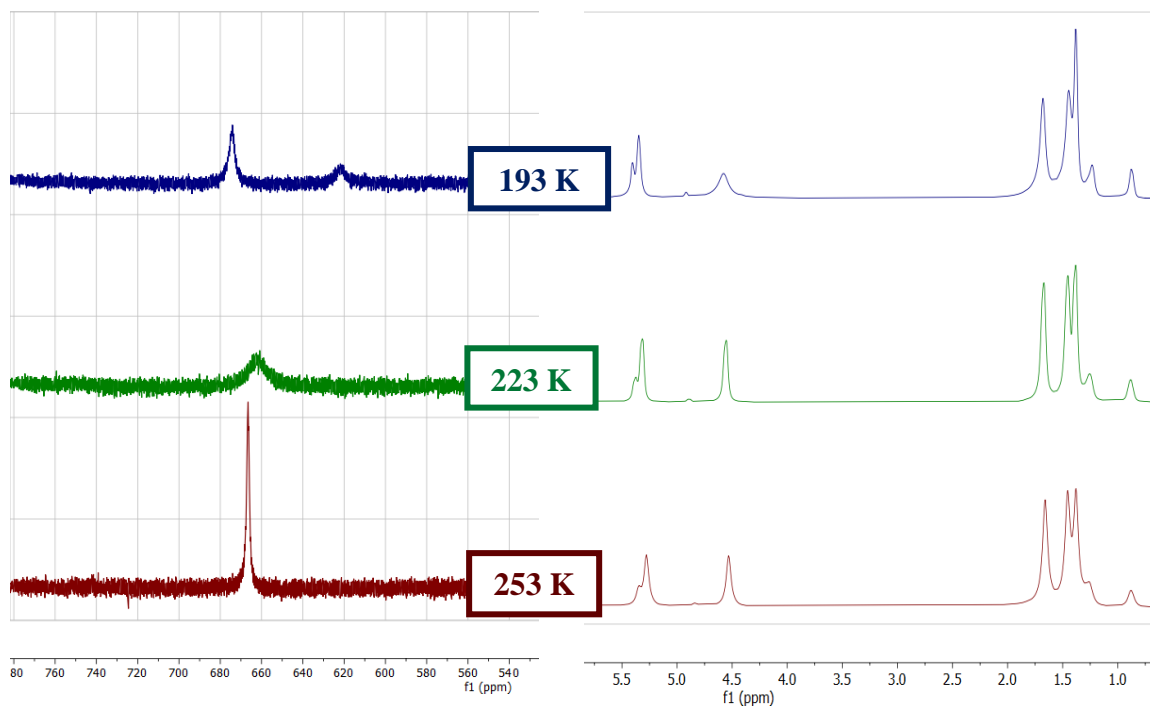
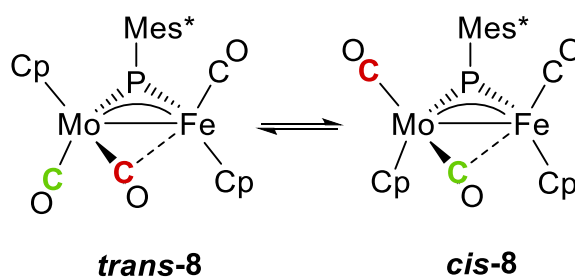


Figura 12. Espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (izquierda) y ^1H RMN (derecha) en CD_2Cl_2 del compuesto **8** a diferentes temperaturas

La naturaleza exacta de estos conforméromos no es conocida, pero bien podría derivarse de la rotación del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ de modo que el ligando carbonilo terminal pasa a semipunte y viceversa, mientras que el ligando Cp oscila entre las disposiciones *cis* y *trans* relativas al ligando Cp del fragmento de hierro (Esquema 27).



Esquema 27. Proceso de interconversión rápida propuesto para los conforméromos del complejo **8**

La transformación del compuesto **7** en su derivado **8**, que presenta una coordinación más simétrica del ligando fosfinideno, se manifiesta claramente en el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN, donde se observa un gran cambio en el desplazamiento químico, de 477.5 a 674.0 ppm. Este fuerte desapantallamiento de la señal es posiblemente debido a que, en esta transformación, se forma un enlace intermetálico y, también debido a la mayor deslocalización de la interacción π entre el átomo de fósforo del ligando fosfinideno y los dos centros metálicos, lo que se traduciría en una separación HOMO-LUMO inferior a la de su precursor.²

2.2.2.2. Caracterización estructural del compuesto **9**

El estudio de la estructura en estado sólido del compuesto **9** mediante difracción de rayos X de monocristal confirma la pérdida del átomo de hidrógeno, habida en la formación del precursor aniónico **3**, y la incorporación del fragmento de Au(I) sobre el átomo de fósforo, dando lugar a un complejo heterometálico con un ligando fosfinideno en entorno trigonal asimétrico. En la Figura 13 se recoge el diagrama ORTEP de la molécula y en la Tabla 3 se muestra una selección de distancias y ángulos de enlace más significativos de dicho complejo.

La estructura del compuesto **9** está formada por un fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ y otro $\text{Au}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}$ unidos por un ligando fosfinideno puente asimétrico, tal y como demuestran las distancias de enlace M–P. El entorno de coordinación del átomo de Mo es comparable al determinado para el complejo clorofosfuro **2a**. La distancia Mo–P de 2.264(1) Å es coherente con la formulación de doble enlace y se aproxima al promedio de 2.25 Å encontrado para compuestos que presentan enlaces de carácter doble Mo–P.³ El entorno de coordinación del átomo de oro es aproximadamente lineal [$\text{P}(1)\text{–Au–P}(2) = 168.14(4)^\circ$], como era de esperar. Sin embargo, las dos distancias Au–P son muy similares (*ca.* 2.30 Å) y comparables a las uniones Au–PR₃ convencionales (*cf.* 2.309(2) Å en el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{H})\text{Au}(\text{PPh}_3)\}(\text{CO})_4]$).³⁷ Finalmente, como era de esperar, la separación Mo–Au de 4.0173(5) Å manifiesta claramente la inexistencia de enlace intermetálico.

³⁷ Vogel, U.; Sekar, P.; Ahlrichs, R.; Huniar, U.; Scheer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1518.

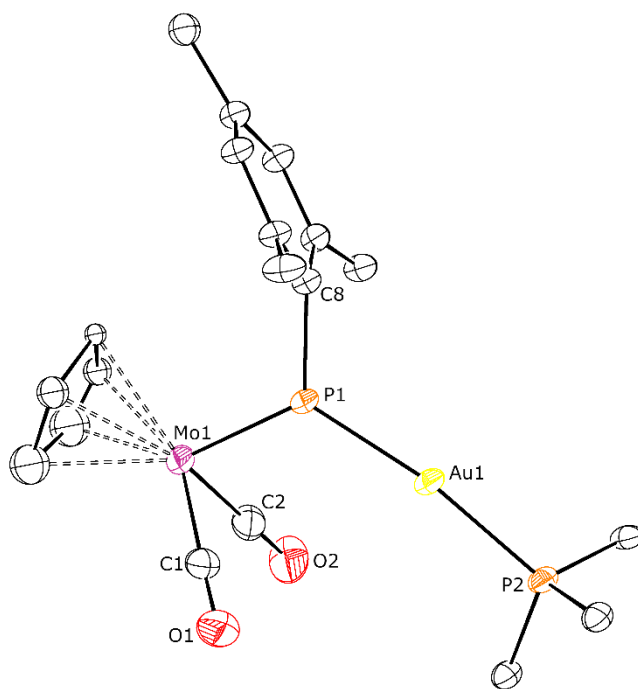


Figura 13. Diagrama ORTEP del compuesto **9**. Los grupos metilo del anillo Mes*, los grupos arilo (excepto los átomos C¹) y los átomos de H han sido omitidos para una mayor claridad

Tabla 3. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **9**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)···Au(1)	4.0173(5)	Mo(1)–P(1)–Au(1)	123.11(4)
Mo(1)–P(1)	2.264(1)	P(1)–Au(1)–P(2)	168.14(4)
Au(1)–P(1)	2.305(1)	P(1)–Mo(1)–C(1)	89.3(2)
Au(1)–P(2)	2.296(1)	P(1)–Mo(1)–C(2)	87.2(2)
Mo(1)–C(1)	1.940(5)	C(1)–Mo(1)–C(2)	79.5(2)
Mo(1)–C(2)	1.948(5)	Mo(1)–P(1)–C(8)	116.1(1)
		Au(1)–P(1)–C(8)	120.6(1)

Los datos espectroscópicos encontrados en disolución para el compuesto **9** concuerdan con su estructura en estado sólido. Como se observa en la Figura 14, el espectro IR presenta dos bandas de tensión C–O, correspondientes a los dos

ligandos carbonilo unidos al átomo de molibdeno. En este caso, se puede observar que las vibraciones de tensión C–O son menos energéticas que las encontradas en los complejos mononucleares de tipo **1** y **2**, como era de esperar dada la menor electronegatividad del grupo AuPR₃ comparado con un átomo de hidrógeno o de cloro. El espectro ³¹P{¹H} RMN del compuesto **9** muestra dos señales fuertemente acopladas entre ellas ($J_{PP} = 275$ Hz), como es de esperar para un acoplamiento en *trans* a través de dos enlaces. El desplazamiento químico correspondiente al átomo de fósforo del ligando fosfinideno asimétrico es de 528.4 ppm, y resulta comparable a los encontrados para los complejos dinucleares de molibdeno [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹, η⁵-PC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂] (519.0 ppm) y [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹, η⁶-PMes*)(CO)₂] (509.7 ppm), que son especies carentes también de enlace intermetálico.^{4b} Por otro lado, el desplazamiento químico del átomo de P unido al átomo de Au (38.6 ppm) resulta comparable al medido en otros complejos heterometálicos con fragmentos AuPR₃ (*cf.* 41 ppm en el complejo fosfuro hidruro mencionado anteriormente).³⁷

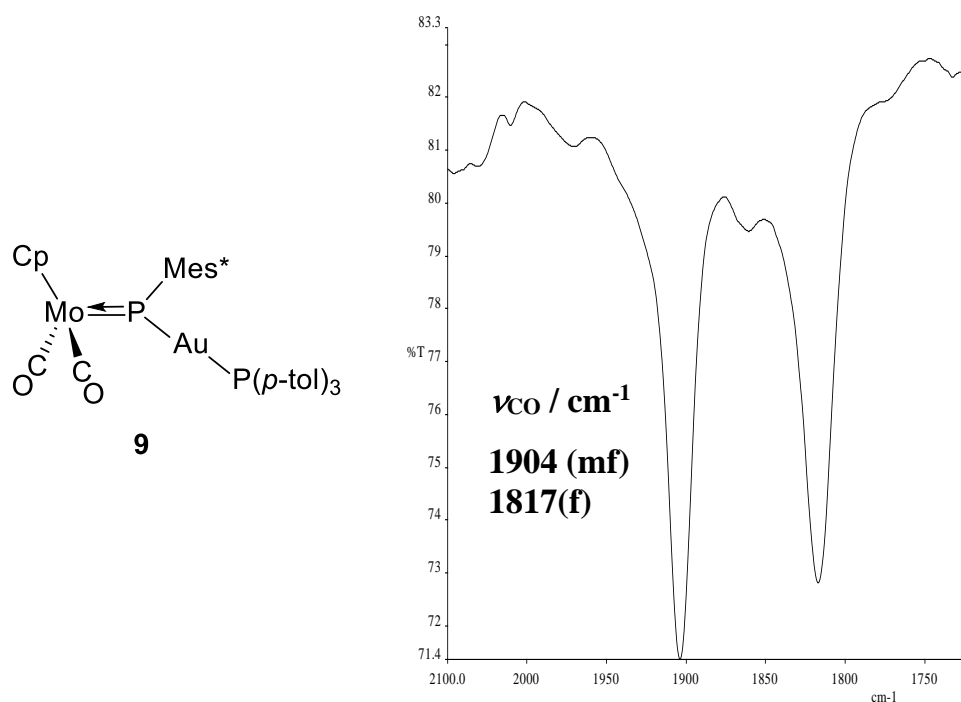


Figura 14. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **9**

2.2.3. Reacciones a partir de los complejos clorofosfuro de tipo 2

Por lo que se refiere a la síntesis de complejos fosfinideno heterometálicos, el uso de los complejos clorofosfuro de tipo **2** constituye una ruta sintética, no empleada con anterioridad, alternativa al uso de precursores fosfinideno aniónicos como el compuesto **3**. En efecto, tal y como queda recogido en el Esquema 28, en este último caso se lleva a cabo un desplazamiento de haluro en un complejo metálico (reacción 1). Por el contrario, el uso de los complejos de tipo **2** se basa en el desplazamiento de haluro en un ligando clorofosfuro por parte de un complejo metálico aniónico (reacción 2).



Esquema 28.

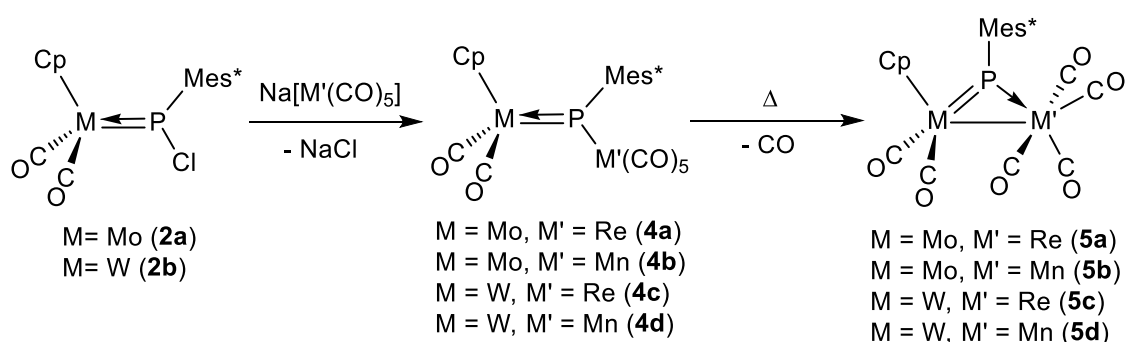
Ambos métodos no son equivalentes, y nuestro ensayo muestra que, dada una combinación de metales M y M', en general solo uno de los dos métodos permite acceder de modo eficiente al complejo fosfinideno heterometálico deseado. Ello se debe en general a que, en cada caso, el método alternativo transcurre con transferencia electrónica dominante, lo que habitualmente se traduce en la formación indeseada de los complejos **1a,b** y de los dímeros correspondientes $\text{M}_2'\text{L}_{2n}$.

2.2.3.1. Obtención de los compuestos de tipo 4

El compuesto $[\text{WReCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_7]$ (**4c**) se obtiene con rendimientos aceptables mediante la reacción fotoquímica del compuesto de wolframio **1b** con $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$, pero este método no es eficiente para la preparación del resto de compuestos de tipo **4**, ya que se obtienen con rendimientos muy bajos. Sin embargo, la ruta sintética basada en los complejos clorofosfuro de tipo **2** resulta más eficaz para la preparación de este tipo de compuestos.

En efecto, cuando se hace reaccionar a baja temperatura una disolución que contiene uno de los compuestos de tipo **2** con otra que contiene el correspondiente

anión carbonilato $\text{Na}[\text{M}'(\text{CO})_5]$ ($\text{M}' = \text{Re}, \text{Mn}$), se obtiene prácticamente de modo selectivo cada uno de los compuestos $[\text{MM}'\text{Cp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_7]$ (**4a-d**), (Esquema 29). Cabe destacar que este tipo de reacción es competitiva con procesos de transferencia electrónica, que dan lugar a la regeneración de los compuestos de tipo **1** y los correspondientes dímeros metálicos, como ya se ha indicado anteriormente. Esta situación se ve más acentuada en las reacciones que emplean el carbonilato de renio; probablemente por este motivo, la síntesis del complejo **4c** presenta mejores rendimientos cuando se realiza a través de la vía fotoquímica.



Esquema 29. Reacción de complejos clorofosfuro con carbonilatos metálicos

Los compuestos **4a-d** presentan cierta inestabilidad térmica ya que, incluso a temperatura ambiente, evolucionan lentamente perdiendo con facilidad un ligando carbonilo, para dar lugar a los correspondientes complejos hexacarbonílicos $[\text{MM}'\text{Cp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_6]$ (**5a-d**). De hecho, el compuesto $[\text{WMn}\text{Cp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_7]$ (**4d**) se transforma lentamente en **5d** durante su purificación cromatográfica, incluso a baja temperatura. Por este motivo, los espectros en disolución de estos complejos siempre revelan la presencia de trazas de sus derivados hexacarbonílicos.

2.2.3.1.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 4

Las estructuras en estado sólido de los compuestos **4a** y **4b** han sido determinadas mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 15 se muestran los diagramas ORTEP de estos complejos y en las Tablas 4 y 5 se recoge

una selección de las correspondientes distancias y ángulos de enlace más importantes.

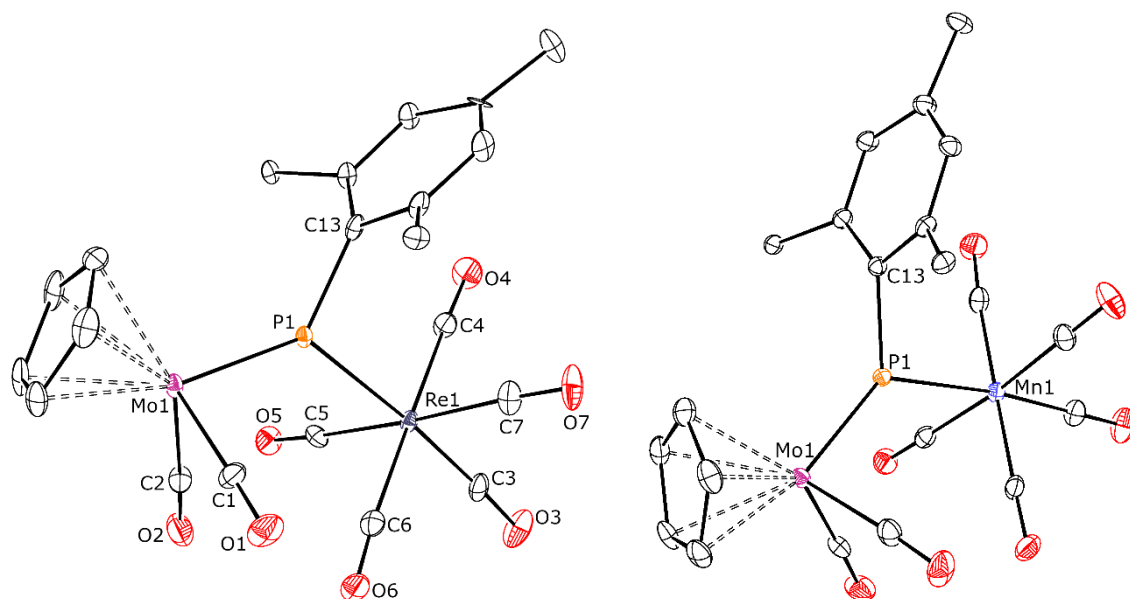


Figura 15. Diagramas ORTEP de los compuestos **4a** (izquierda) y **4b** (derecha). Los grupos metilo del anillo Mes* y los átomos de H han sido omitidos para una mayor claridad

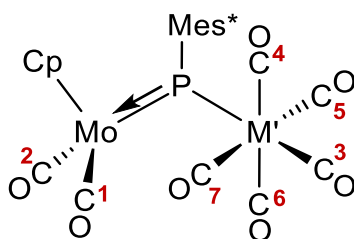


Figura 16. Numeración de los ligandos CO en las estructuras de rayos X para los compuestos de tipo **4**

Tabla 4. Selección de distancias de enlace más significativas de los compuestos **4a** ($M' = \text{Re}$) y **4b** ($M' = \text{Mn}$)

Distancias (Å)	4a	4b
Mo(1)–M'(1)	4.3660(4)	4.2878(5)
Mo(1)–P(1)	2.3032(9)	2.2922(6)
M'(1)–P(1)	2.5733(8)	2.4885(7)
Mo(1)–C(1)	1.965(5)	1.958(3)
Mo(1)–C(2)	1.931(4)	1.941(3)
M'(1)–C(3)	1.975(4)	1.839(3)
M'(1)–C(4)	2.021(4)	1.861(3)
M'(1)–C(5)	2.012(5)	1.861(3)
M'(1)–C(6)	2.025(4)	1.868(3)
M'(1)–C(7)	2.009(4)	1.867(3)

Tabla 5. Selección de ángulos de enlace más relevantes de los compuestos **4a** ($M' = \text{Re}$) y **4b** ($M' = \text{Mn}$)

Ángulos (°)	4a	4b
Mo(1)–P(1)–M'(1)	127.01(4)	127.46(3)
P(1)–Mo(1)–C(1)	92.1(1)	93.85(9)
P(1)–Mo(1)–C(2)	89.3(1)	90.35(9)
C(1)–Mo(1)–C(2)	82.2(2)	82.2(1)
P(1)–M'(1)–C(3)	175.7(1)	174.3(1)
P(1)–M'(1)–C(4)	94.0(1)	94.5(1)
P(1)–M'(1)–C(5)	86.0(1)	84.9(1)
P(1)–M'(1)–C(6)	86.6(1)	85.2(1)
P(1)–M'(1)–C(7)	93.5(1)	92.2(1)
Mo(1)–P(1)–C(13)	130.3(1)	130.5(7)
M'(1)–P(1)–C(13)	102.7(1)	102.1(7)

La estructura de ambos compuestos está formada por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro M'(CO)₅ unidos por un ligando fosfinideno trigonal asimétrico, de manera que los átomos de manganeso y renio se encuentran en un entorno octaédrico. La distancia Mo–P de 2.3032(9) Å para el compuesto **4a** y 2.2822(6) Å para el compuesto **4b** son algo superiores a la distancia típica de 2.25 Å encontrada en la literatura para enlaces dobles M–P.³ De hecho, estas distancias se aproximan más a la encontrada en el compuesto dinuclear de molibdeno [Mo₂Cp₂(μ-PMes*)(CO)₄] (ca. 2.30 Å),³⁸ que presenta un ligando fosfinideno trigonal en entorno simétrico. Todo ello sugiere que la interacción π del enlace M–P en los compuestos **4a** y **4b** podría estar ligeramente deslocalizada entre los dos centros metálicos. Sin embargo, las distancias Re–P [2.5733(8) Å] y Mn–P [2.4885(7) Å] son prácticamente idénticas a las encontradas para los complejos [Re(PPh₂)(CO)₃(N,N'-phen)] [2.571(2) Å]³⁹ y [Fe₂(CO)₆(ⁱPrNP)₂PMn(CO)₅] [2.492(3) Å],⁴⁰ los cuales presentan un enlace sencillo M'–P. Esto sugiere que el valor relativamente alto de las distancias Mo–P en los compuestos **4a,b** podría ser un efecto estérico de la presencia del relativamente voluminoso fragmento M'(CO)₅. De hecho, un efecto comparable se observa en complejos fosfuro con sustituyentes muy voluminosos, como es el caso de la especie [WCp(P^tBu₂)(CO)₂] (ca. 2.28 Å).⁴¹ Por otro lado, las distancias M–M' de 4.3660(4) Å (M' = Re) y 4.2878(5) Å (M' = Mn) son coherentes con la ausencia de enlace intermetálico. Además, como se puede observar en la Tabla 4, la diferencia de distancias que implican átomos de manganeso y renio coincide aproximadamente con la diferencia de radios covalentes que existe entre estos dos átomos (0.12 Å).⁴²

Los datos espectroscópicos en disolución de los compuestos de tipo **4** son coherentes con las estructuras determinadas en estado sólido. Como se puede observar en la Figura 17, el espectro IR muestra cinco bandas en la zona de tensión C–O, de las cuales las tres bandas de mayor energía muestran el patrón típico de un oscilador M'(CO)₅, mientras que las de baja frecuencia corresponden a las

³⁸ Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *Organometallics*, **1988**, *7*, 309.

³⁹ Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics*, **2002**, *21*, 1966.

⁴⁰ King, R.B.; Wu, F.J.; Holt, E.M. *Inorg.Chem.* **1988**, *27*, 1241.

⁴¹ Jörg, K.; Malisch, W.; Reich, W.; Meyer, A.; Schubert, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 92.

⁴² Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A.E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Álvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2832.

vibraciones de tensión C–O del fragmento $M(\text{CO})_2$, resultando ser $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ más bajas cuando el metal es wolframio (en lugar de molibdeno). En cambio, como se observa en la Tabla 6, cuando $M' = \text{Re}$ (en lugar de manganeso) se produce un característico aumento de aproximadamente 25 cm^{-1} en la banda de tensión C–O de mayor energía.

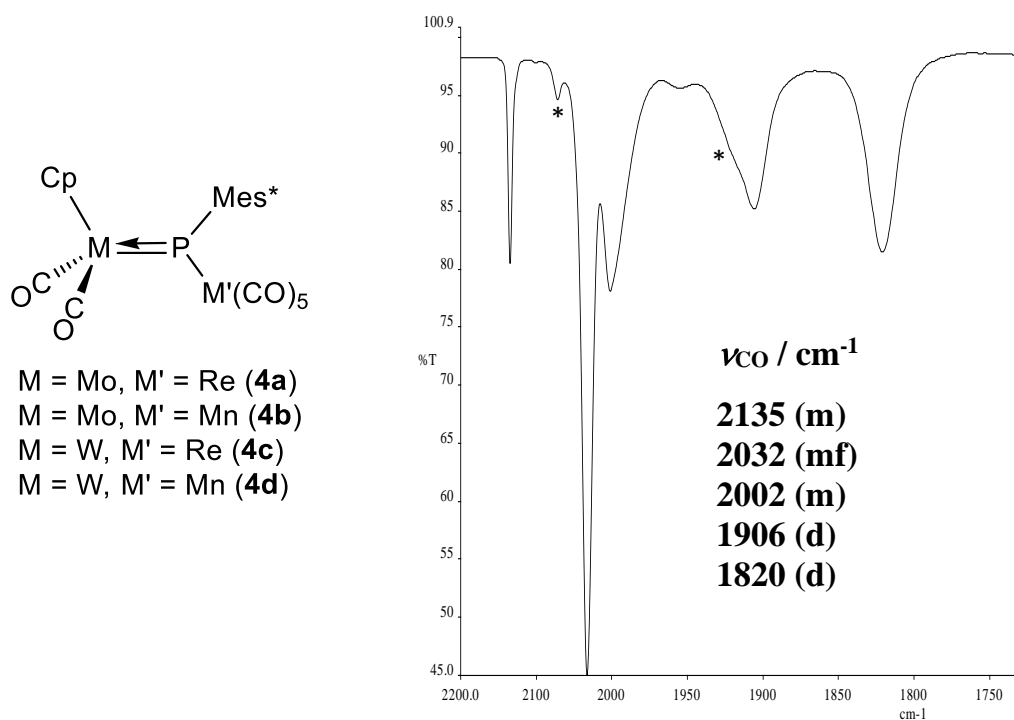


Figura 17. Estructura de los compuestos de tipo **4** y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **4a** (* Bandas del compuesto **5a**)

Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de los compuestos **4a-d** muestran señales en el intervalo de 460-330 ppm, lo que supone un moderado desapantallamiento consistente con la presencia de un ligando fosfinideno trigonal asimétrico en una molécula sin enlace metal-metal.³ Cabe destacar que el desplazamiento químico en este tipo de compuestos es bastante dependiente del tipo de metal. Como queda recogido en la Tabla 6, los complejos heterometálicos MoRe y MoMn muestran señales mucho más desapantalladas que en el caso de sus análogos de wolframio, lo cual es coherente con la tendencia esperable al reemplazar átomos metálicos por otros más ligeros del mismo grupo.¹²

Tabla 6. Datos espectroscópicos más relevantes de los compuestos de tipo **4**

Especie	M	M'	^a ν_{CO}/cm^{-1}	^b δ_P/ppm
4a	Mo	Re	2135 (m), 2032 (mf), 2002 (m), 1906 (d), 1820 (d)	437.6
4b	Mo	Mn	2111 (d), 2027 (mf), 2008 (m), 1926 (d), 1831 (d)	458.5
4c	W	Re	2135 (m), 2033 (mf), 2002 (m), 1896 (m), 1811 (m)	329.7
4d	W	Mn	2111 (m), 2027 (mf), 2011 (m), 1819 (m), 1821 (m)	345.3

^a CH₂Cl₂. ^b CD₂Cl₂.

2.2.3.2. Síntesis de los compuestos de tipo 5

En la Sección anterior se ha comentado que los compuestos de tipo **4** pierden con facilidad un ligando CO del fragmento pentacarbonílico y generan lentamente los derivados de tipo **5** (Esquema 29). El proceso, naturalmente, se acelera cuando las mezclas de reacción que contienen los compuestos de tipo **4** como productos mayoritarios se calientan o se agitan a temperatura ambiente, lo que permite obtener selectivamente las correspondientes especies de tipo **5**. Cabe destacar que para obtener los compuestos de renio [MoReCp(μ -PMes*)(CO)₆] (**5a**) y [WReCp(μ -PMes*)(CO)₆] (**5c**) es necesario calentar los precursores heptacarbonílicos **4a** y **4c** en tolueno a 90 °C. Sin embargo, la descarbonilación de los compuestos de Mn se produce con un aporte energético más suave. En efecto, para sintetizar el compuesto [MoMnCp(μ -PMes*)(CO)₆] (**5b**) es suficiente con calentar la mezcla de reacción en tolueno a 65 °C, mientras que el complejo [WMnCp(μ -PMes*)(CO)₆] (**5d**) se puede obtener simplemente agitando su disolución en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente.

Esto era de esperar pues, como muestra la bibliografía, los complejos de manganeso, a diferencia de sus análogos de renio, necesitan menores tiempos de reacción y temperaturas más bajas para experimentar procesos de sustitución de

los ligandos carbonilo.⁴³ Los compuestos de tipo **5** se han podido aislar mediante técnicas cromatográficas para posteriormente realizar su caracterización estructural completa.

2.2.3.2.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 5

El estudio de las estructuras en estado sólido de los compuestos **5a**, **5b** y **5c** mediante difracción de rayos X de monocristal (Tablas 7 y 8 y Figura 19) confirma la pérdida de un ligando CO del fragmento pentacarbonílico de los correspondientes compuestos de tipo **4**. Como resultado de ello, se genera un enlace intermetálico y una reorganización de los ligandos carbonilo, de manera que el fragmento tetracarbonílico ya no presenta un entorno octaédrico.

La estructura de los compuestos de tipo **5** está formada por un fragmento $\text{MCp}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) y otro $\text{M}'(\text{CO})_4$ ($\text{M}' = \text{Re}, \text{Mn}$) unidos por un ligando fosfinideno puente. Estos compuestos mantienen la disposición *syn* de su precursor mononuclear, de modo que el ligando Cp se encuentra próximo al anillo Mes*. Las distancias M–M' de 3.1745(6) Å para el compuesto **5a**, 3.1048(6) Å para **5b** y 3.1885(5) Å para **5c** confirman la existencia de una interacción intermetálica. Además, estas distancias concuerdan con las encontradas en la literatura para compuestos heterometálicos con enlace sencillo M–M' entre los metales implicados, como por ejemplo se observa en los complejos $[\text{MoReCp}(\text{CO})_8]$ (3.172(1) Å),⁴⁴ $[\text{MoMnCp}(\text{CO})_8]$ (3.083(8) Å)⁴⁵ o en el complejo trinuclear $[\text{WRe}_2\text{Cp}^*(\mu\text{-OMe})(\text{C}_3\text{Me}_2)(\text{CO})_8]$ (3.1961(8) Å).⁴⁶ Por otro lado, la distancia M–P de unos 2.27 Å encontrada en estos compuestos es ligeramente inferior a las que presentan los complejos con un ligando fosfinideno trigonal simétrico $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, *ca.* 2.30 Å; $\text{M} = \text{W}$, *ca.* 2.29 Å)³⁸. Sin

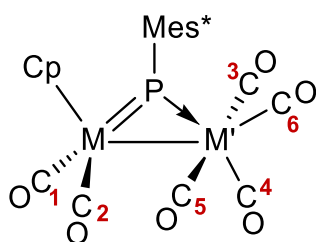
⁴³ (a) Butler, I.S.; Cozak, D.; Stobart, S.R. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1779. (b) Kabir, S.E.; Ahmed, F.; Ghosh, S.; Hassan, M.R.; Islam, M.S.; Sharmin, A.; Tocher, D.A.; Haworth, D.T.; Lindeman, S.V.; Siddiquee, T.A.; Bennett, D.W.; Hardcastle, K.I. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2657. (c) Albertin, G.; Antoniutti, S.; Castro, J.; García-Fontán, S.; Zanardo, G. *Organometallics* **2007**, *26*, 2918.

⁴⁴ Ingham, W.L.; Travlos, S.D.; Boeyens, J.C. A.; Berry, M.; Coville, N.J. *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 465.

⁴⁵ Ingham, W.L.; Billing, D.G.; Levendis, D.C.; Coville, N.J. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 17.

⁴⁶ Cheng, P.-S.; Chi, Y.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *Organometallics* **1993**, *12*, 250.

embargo, las distancias $M'-P$ [ca. 2.38 Å ($M' = \text{Re}$), ca. 2.22 Å ($M' = \text{Mn}$)] se aproximan más a los valores encontrados para complejos que tienen enlaces sencillos metal-fósforo, como por ejemplo las determinadas para los compuestos fosfuro hidruro $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]$ [2.435(2) Å]⁴⁷ y $[\text{WMnCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]$ [2.286(5) Å].⁴⁸



$M = \text{Mo}$, $M' = \text{Re}$ (**5a**)

$M = \text{Mo}$, $M' = \text{Mn}$ (**5b**)

$M = \text{W}$, $M' = \text{Re}$ (**5c**)

$M = \text{W}$, $M' = \text{Mn}$ (**5d**)

Figura 18. Numeración de los ligandos CO en las estructuras de rayos X para los compuestos de tipo **5**

⁴⁷ Haupt, H.-J.; Flörke, U.; Disse, G.; Heinekamp, C. *Chem. Ber.* **1991**, *24*, 2191.

⁴⁸ Mays, M.J.; Owen, S.M.; Raithby, P.R.; Reinisch, P.F.; Shields, G.P.; Solan, G.A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 123.

Tabla 7. Selección de distancias de enlace más importantes para los compuestos **5a** (M = Mo, M' = Re), **5b** (M = Mo, M' = Mn) y **5c** (M = W, M' = Re)

Distancias (Å)	5a	5b	5c
M(1)–M'(1)	3.1745(6)	3.1048(6)	3.1885(5)
M(1)–P(1)	2.274(1)	2.2637(6)	2.273(1)
M'(1)–P(1)	2.364(1)	2.2214(5)	2.389(1)
M(1)–C(1)	1.981(5)	1.981(2)	1.987(6)
M(1)–C(2)	1.969(5)	1.996(2)	1.980(7)
M'(1)–C(3)	2.013(4)	1.862(2)	1.997(5)
M'(1)–C(4)	1.967(4)	1.842(2)	1.939(7)
M'(1)–C(5)	2.008(4)	1.866(2)	2.009(5)
M'(1)–C(6)	1.912(5)	1.794(2)	1.904(7)

Tabla 8. Selección de ángulos de enlace más relevantes para los compuestos **5a** (M = Mo, M' = Re), **5b** (M = Mo, M' = Mn) y **5c** (M = W, M' = Re)

Ángulos (°)	5a	5b	5c
M(1)–P(1)–M'(1)	86.36(3)	87.61(2)	86.27(5)
P(1)–M(1)–C(1)	108.5(2)	104.51(6)	102.4(2)
P(1)–M(1)–C(2)	104.2(2)	107.07(5)	107.6(2)
C(1)–M(1)–C(2)	85.7(2)	85.88(8)	89.9(3)
P(1)–M'(1)–C(3)	90.3(1)	92.10(6)	92.0(2)
P(1)–M'(1)–C(4)	155.3(1)	151.03(6)	153.4(2)
P(1)–M'(1)–C(5)	91.7(1)	90.58(6)	92.9(2)
P(1)–M'(1)–C(6)	108.6(1)	106.62(6)	112.0(2)
M(1)–P(1)–C(12)	124.0(1)	123.35(6)	123.1(2)
M'(1)–P(1)–C(12)	149.6(1)	149.03(6)	150.1(2)

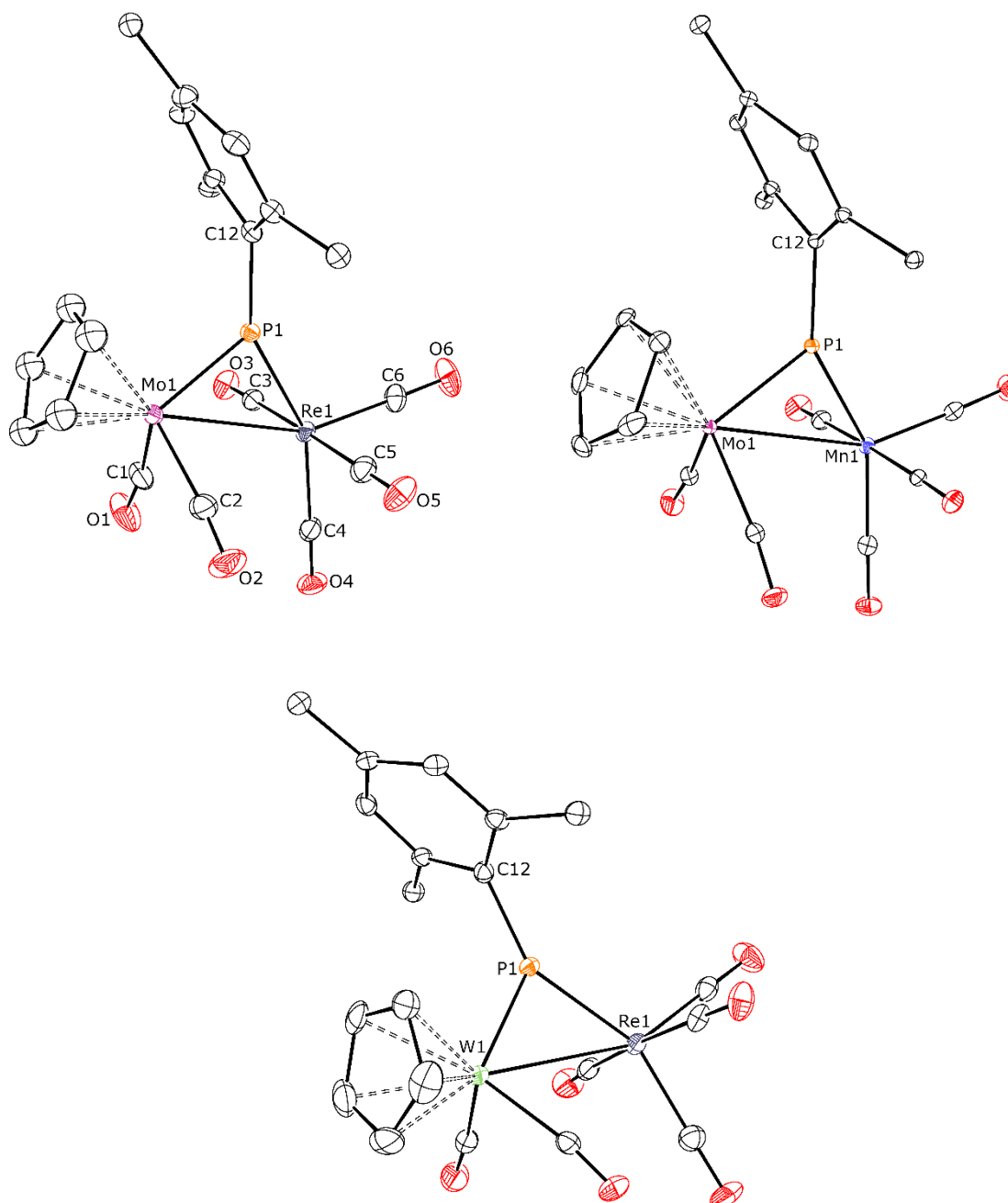
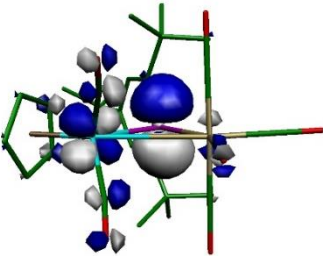


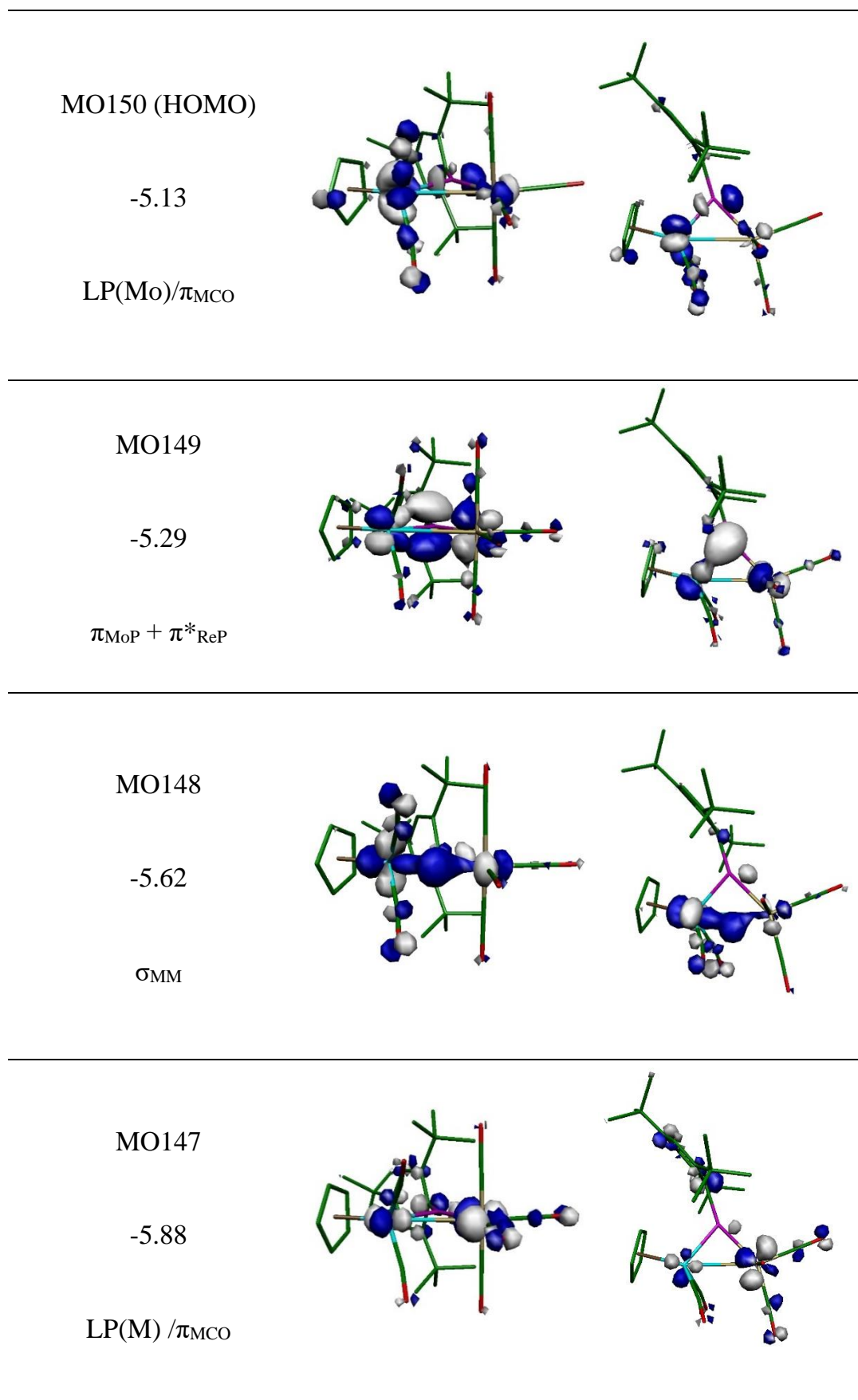
Figura 19. Diagramas ORTEP de los compuestos **5a** (superior, izquierda), **5b** (superior, derecha) y **5c** (inferior). Los grupos metilo del anillo Mes* y los átomos de H han sido omitidos para una mayor claridad

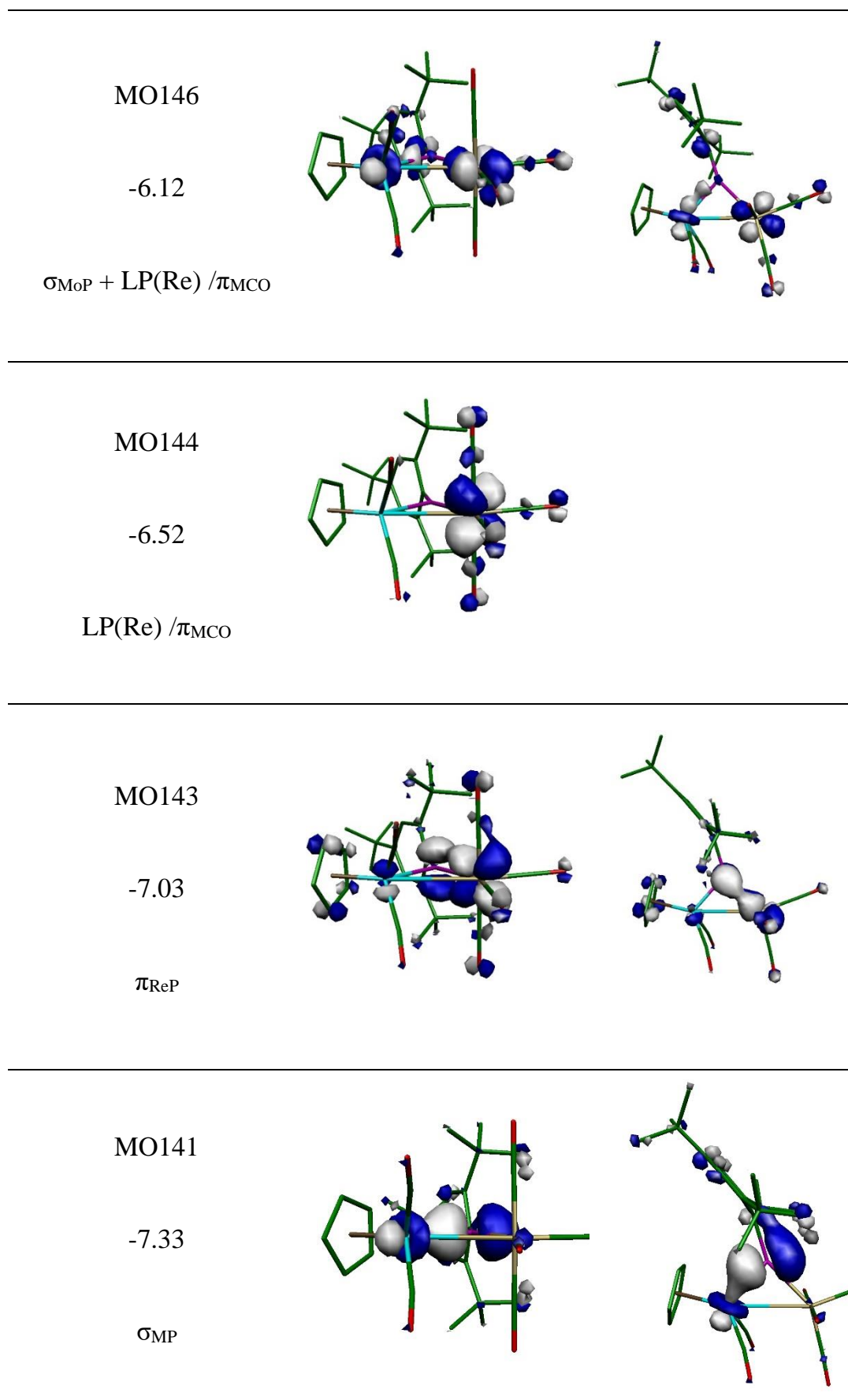
Las consideraciones geométricas anteriores indican que la interacción π del ligando fosfinideno con los metales en los compuestos **5a-d** no está tan deslocalizada como la aplicación de la regla de los 18 electrones sugeriría para

estas moléculas. Por ello decidimos estudiar con más detalle la estructura electrónica de uno de estos compuestos (**5a**) empleando metodologías DFT. El análisis de los orbitales moleculares (OM) frontera calculados para **5a** demuestra que, efectivamente, la interacción π no está ampliamente deslocalizada entre los enlaces M–P–M' (modo de coordinación **E** en Figura 1), sino que está principalmente localizada en el enlace M–P, estando representada por el orbital HOMO-1 (149), mientras que el orbital desocupado de menor energía (LUMO) constituye la correspondiente combinación de tipo π antienlazante (Tabla 9). De esto modo, se puede concluir que los compuestos de tipo **5** presentan un nuevo tipo de coordinación de un ligando fosfinideno dador de 4 electrones puente entre dos centros metálicos (Figura 18). Tal modo de coordinación implica la unión a uno de los metales a través de un enlace doble M–P, como el que se encuentra en los complejos fosfinideno mononucleares nucleofílicos (modo de coordinación **B** en Figura 1), mientras que se une al segundo metal a través de un enlace dativo P→M', como el de los complejos fosfinideno mononucleares electrofílicos (modo de coordinación **A** en Figura 1). El enlace doble se localiza en la unión con el metal cuyos ligandos son más dadores (en este caso el Mo), en consonancia con los efectos de los ligandos observados en los complejos fosfinideno mononucleares.

Tabla 9. Selección de orbitales moleculares frontera del compuesto **5a** con su energía y carácter enlazante indicados

OM		
Energía (eV)	Proyección 1	Proyección 2
Asignación		
MO151 (LUMO)		
-3.25		
π^*_{MoP}		





Los datos espectroscópicos en disolución de este tipo de compuestos corroboran las estructuras determinadas en estado sólido. Tal y como se puede observar en la Figura 20, los espectros IR muestran cuatro bandas de tensión C–O, de las cuales las tres primeras exhiben un patrón típico de un fragmento tetracarbonílico $M'(CO)_4$, como el que muestra el complejo fosfuro hidruro $[MoReCp(\mu-H)(\mu-PPh_2)(CO)_6]^{47}$. Por último, la banda de menor energía se corresponde a uno de los ligandos CO unido al átomo de molibdeno. Cabe destacar que, en el caso del compuesto **5b**, se observan dos bandas de tensión C–O a 2055 (m) y 2039 (d) cm^{-1} , indicativas de que posiblemente coexisten dos conformeros en disolución que podrían estar sufriendo un proceso de interconversión rápida, puesto que éstos no han podido ser detectados mediante espectroscopía RMN a baja temperatura. De hecho, como se verá en la Sección 2.3.1.1.1., cuando se reemplaza uno de los ligandos carbonilo unido al átomo de molibdeno por una molécula de acetonitrilo se observan conformaciones diferentes, lo cual podría estar sucediendo en el caso de la especie **5b**. Por otra parte, como se puede observar en la Tabla 10, los espectros $^{31}P\{^1H\}$ RMN de los compuestos de tipo **5** muestran señales a desplazamientos químicos muy altos, coherente con la presencia de enlaces M–P de carácter múltiple y enlaces M–M.³ Además, debido a la gran variedad de combinaciones metálicas, los valores oscilan bastante de unas a otras, en cualquier caso siguiendo las pautas observadas en sus precursores de tipo **4**, estos es, con los desplazamientos químicos más altos en las combinaciones de átomos más ligeros. Por lo que respecta al espectro $^{13}C\{^1H\}$ RMN de los complejos **5a-d** cabe destacar que se observa una única señal para los ligandos CO coordinados al átomo de Mo o W, lo que denota una equivalencia química de los mismos que ya había sido encontrado en la estructura cristalina, ya que los ligandos carbonilo se encuentran relacionados por el plano MPM'. Esta conformación es diferente a la determinada por el grupo de Carty para el complejo heterometálico $[MoMnCp\{\mu-P(TMP)\}(CO)_6]$, donde el plano MoPMn no es bisectriz del fragmento $MoCp(CO)_2$.^{26a}

Tabla 10. Datos espectroscópicos más relevantes de los compuestos de tipo **5**

Especie	M	M'	^a $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	^b $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$ [J_{PW}/Hz]
5a	Mo	Re	2077 (m), 1986 (mf), 1951(f), 1927 (h, d), 1876 (d)	673.1
5b	Mo	Mn	2055 (m), 2039 (d), 1974 (mf), 1951(f), 1888 (d), 1862 (d)	720.9
5c	W	Re	2076 (m), 1986 (mf), 1946 (f), 1868 (d)	562.5 [358]
5d	W	Mn	2054 (f), 1973 (mf), 1948 (f), 1878 (d)	610.7

^a CH₂Cl₂. ^b CD₂Cl₂.

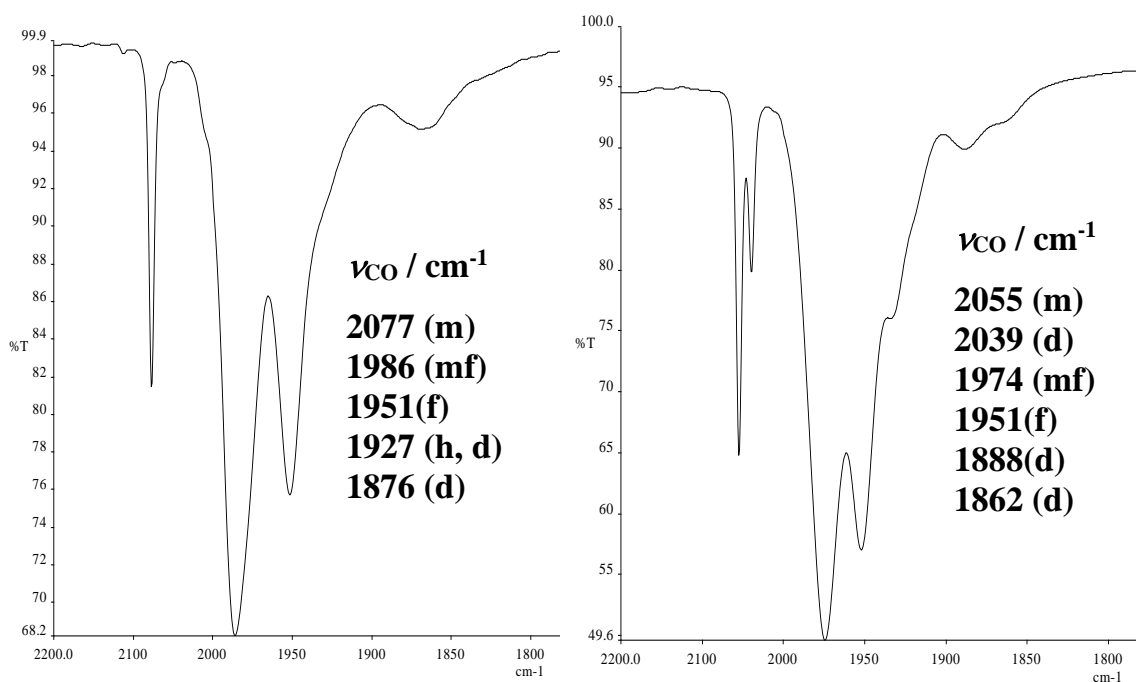


Figura 20. Espectros IR en CH₂Cl₂ de los compuestos **5a** (izquierda) y **5b** (derecha)

2.3. REACTIVIDAD DE COMPLEJOS HETEROMETÁLICOS CON UN LIGANDO FOSFINIDENO PUENTE

En este capítulo se discute la estabilidad térmica y fotoquímica, así como la reactividad de los compuestos de tipo **5** frente a moléculas y compuestos de diferente naturaleza. Como se ha comentado en la Sección 2.2.3.2.1. este tipo de compuestos poseen un nuevo modo de coordinación del ligando fosfinideno puente entre dos metales, que consta de un enlace doble M–P y un enlace dativo P→M', lo que hace que presenten un comportamiento tanto nucleofílico como electrofílico y, por lo tanto, una reactividad muy diversa.

2.3.1. Estabilidad térmica y fotoquímica de los compuestos de tipo 5

Para comenzar con el estudio del comportamiento químico de los compuestos de tipo **5**, se ha realizado un análisis de su estabilidad térmica y fotoquímica en disolución, con el fin de establecer los límites experimentales en que se puede llevar a cabo el estudio de la reactividad de este tipo de compuestos.

Al calentar a reflujo de tolueno los compuestos **5a** y **5b** durante 7 h y 2 h, respectivamente, se obtienen los correspondientes isómeros $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_6]$ (**6a**) y $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_6]$ (**6b**). En este caso, cabe destacar que la reacción térmica del compuesto **5b** no es tan selectiva, ya que en la mezcla de reacción está presente en la misma proporción el complejo mononuclear **1a**. Además, el compuesto **6a** se obtiene de un modo más selectivo y eficaz cuando se irradia con luz vis-UV a 15 °C en un matraz de vidrio una disolución en tolueno del compuesto **5a** durante 30 min. En contraste con este comportamiento, el complejo de W y Re **5c** resultó ser térmicamente estable hasta 120 °C; sin embargo, al irradiar sus disoluciones con luz vis-UV en las mismas condiciones que en el caso anterior, se obtiene mayoritariamente el correspondiente complejo fosfuro hidruro $[\text{WReCp}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_6]$ (**6c**). Finalmente, se ha observado que el compuesto de W y Mn **5d** también es térmicamente estable hasta 120 °C y, solo cuando se irradia con luz vis-UV en un matraz de cuarzo se produce una transformación del mismo, que desafortunadamente debe calificarse de descomposición generalizada.

La formación de los fosfuros de tipo **6** a partir de los correspondientes fosfinidenos de tipo **5** supone la activación de un enlace C–H de uno de los grupos metilo del anillo Mes* y posterior adición oxidante del mismo sobre el átomo de fósforo, a lo que sigue un proceso de adición del enlace P–H resultante sobre el centro dimetálico. Este proceso se produce con más facilidad que en el caso del complejo homometálico [Mo₂Cp₂(μ–PMes*)(CO)₄], el cual requiere reflujo de diglime.^{4a,4b,4e} Esto sugiere que la presencia de átomos metálicos diferentes en la molécula facilita el proceso de activación C–H, aproximándose este comportamiento al que presentan los compuestos electrofílicos mononucleares.¹

Como se observa en la Figura 21 y en la Tabla 11, los espectros IR de los compuestos **6** muestran 5 bandas de tensión C–O, de las cuales las tres primeras se derivan, principalmente, del fragmento tetracarbonílico M'(CO)₄, y la banda de menor energía es la correspondiente a la tensión asimétrica C–O del fragmento M(CO)₂. Por último, la banda sobre 1950 cm⁻¹ resulta plausiblemente de la superposición de la cuarta banda esperable para el fragmento M'(CO)₄ y la banda de tensión simétrica C–O del fragmento M(CO)₂. En cualquier caso, estas especies muestran un espectro con un patrón similar al determinado para complejos con ligandos fosfuro más convencionales, como [MoMnCp(μ–H)(μ–PPh₂)(CO)₆].⁴⁹

Tabla 11. Datos espectroscópicos más relevantes de los compuestos de tipo **6**

Especie	M	M'	^a ν _{CO} /cm ⁻¹	^b δ _P /ppm	^b δ _H /ppm [J _{HP} , J _{HW} /Hz]
6a	Mo	Re	2086 (m), 1993 (f), 1979 (f), 1954 (mf), 1880 (m)	84.0	-12.91[20]
6b	Mo	Mn	2067 (m), 1993 (m), 1972 (f), 1955 (mf), 1881 (m)	149.2	-13.30 [33]
6c	W	Re	2087 (m), 1995 (f), 1979 (f), 1950 (mf), 1867 (m)	40.8	-14.78 [15, 48]

^a CH₂Cl₂. ^b CD₂Cl₂.

⁴⁹ Horton, A.D.; Mays, M.J.; Raithby, P.R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 6, 1557.

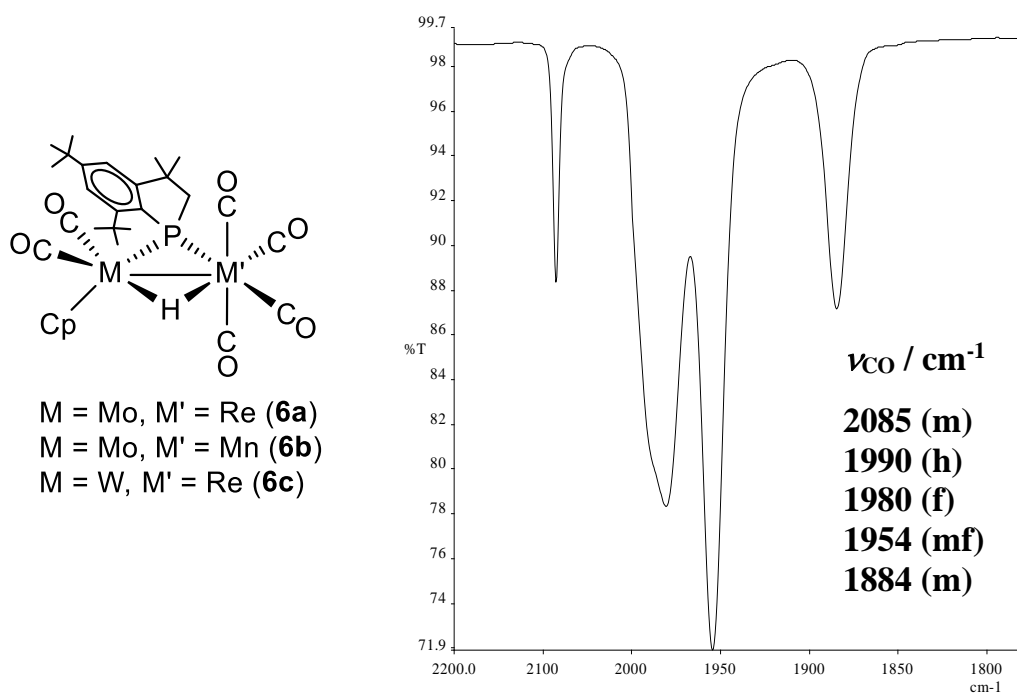


Figura 21. Estructura de los compuestos de tipo **6** y espectro IR en THF para el complejo **6a**

Los compuestos de tipo **6** presentan desplazamientos químicos de ^{31}P mucho más bajos que los observados para los isómeros de tipo **5**. Esto es debido a que los primeros poseen ahora un ligando fósforo dador de 3 electrones, a diferencia de los compuestos de tipo **5**, que presentan un ligando fosfinideno con un enlace doble $\text{M}-\text{P}$. Todo ello concuerda con los datos recogidos en la bibliografía para la pareja de isómeros homometálica de molibdeno, cuyos desplazamientos químicos pasan de 685.6 a 166.8 ppm.^{4b} Además, todos estos desplazamientos son bastante sensibles a los metales presentes, como ya se ha observado en los complejos fosfinideno de tipo **4** y **5**, de manera que los apantallamientos magnéticos aumentan al reemplazar un átomo metálico por otro más pesado, de suerte que los desplazamientos químicos observados siguen el orden: **6b** (MoMn) > **6a** (MoRe) > **6c** (WRe), como era de esperar. Por otra parte, los espectros ^1H RMN muestran en todos los casos una señal fuertemente apantallada (*ca.* -13 ppm), coherente con la existencia de un hidruro puente entre los dos centros metálicos. En el caso del compuesto **6c**, la resonancia del hidruro puente exhibe, además del esperable acoplamiento $\text{P}-\text{H}$, una pareja de satélites debido al acoplamiento del átomo de H con un único núcleo de ^{183}W ($J_{\text{HW}} = 50 \text{ Hz}$). Finalmente, la observación de un NOE

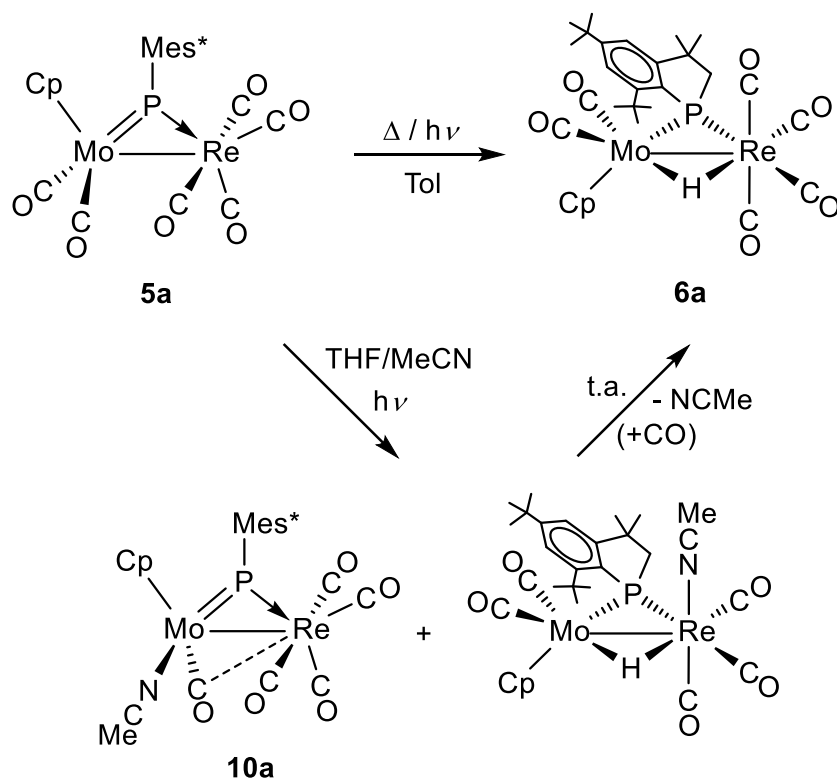
positivo entre los átomos de H del grupo *o*-^tBu del anillo Mes* y los átomos de H del ligando Cp, en el caso del compuesto **6a**, sugiere que ambos grupos se encuentran en el mismo lado del plano MPM' en estos complejos.

2.3.1.1. Reacciones fotoquímicas en presencia de acetonitrilo

El comportamiento fotoquímico de los compuestos **5a** y **5b** depende bastante de los disolventes empleados. Como ya se constató en el estudio de las reacciones fotoquímicas del fosfinideno homometálico [Mo₂Cp₂(μ-PMes*)(CO)₄], la presencia de pequeñas cantidades de acetonitrilo en el disolvente empleado inhibe el proceso de activación del enlace C–H que conduce a su isómero fosfuro hidruro, lo que permite la formación de otro tipo de compuestos.^{4b} Por este motivo, se vio razonable estudiar la fotólisis de los compuestos de tipo **5** empleando este disolvente. Cuando el compuesto de Mo y Re **5a** se irradia con luz vis-UV en una mezcla THF/acetonitrilo 10:1 a baja temperatura, se obtiene una disolución que contiene principalmente el fosfinideno [MoReCp(μ-PMes*)(1κ-NCMe)(CO)₅] (**10a**) y su isómero fosfuro hidruro [MoReCp(μ-H){μ-P(CH₂CMe₂)C₆H₂^tBu₂}(2κ-NCMe)(CO)₅] [2017 (f), 1945 (mf), 1923 (mf), 1910 (h, f), 1861 (m) cm⁻¹]. Este último es bastante inestable y se descompone progresivamente a temperatura ambiente y durante su manipulación, transformándose en el fosfuro hexacarbonílico **6a** (Esquema 30).

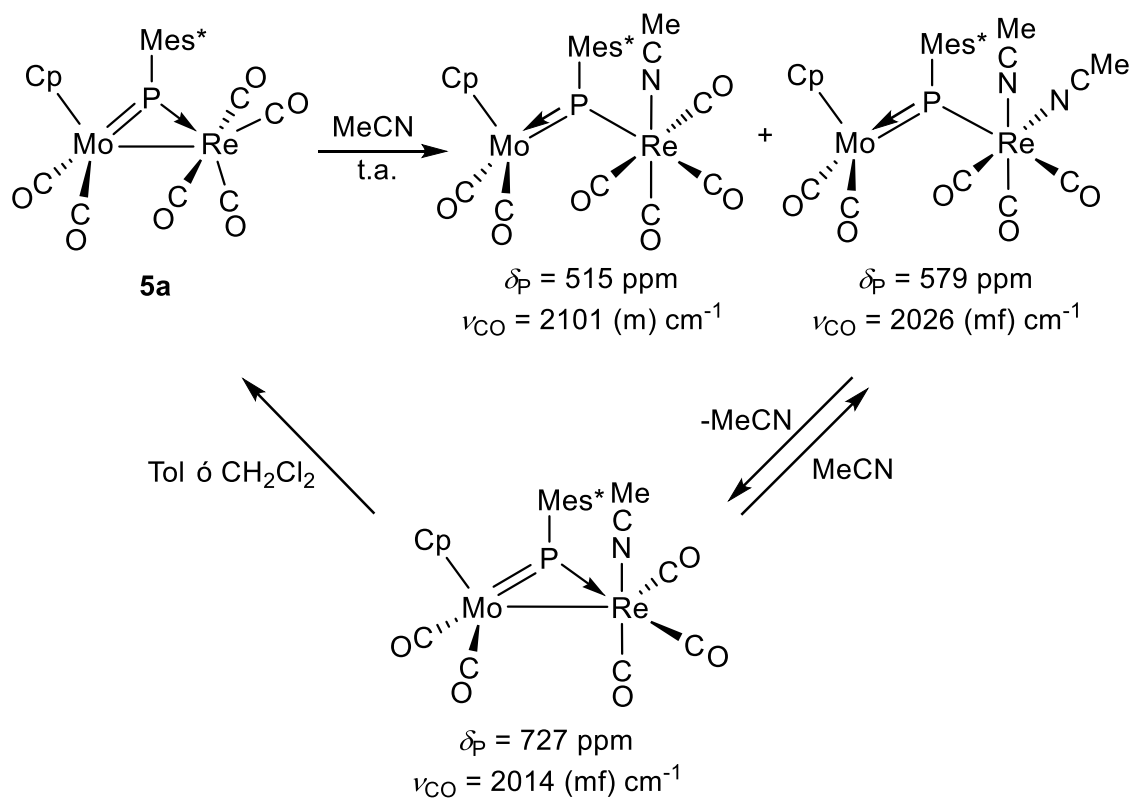
Por otro lado, cuando el compuesto de Mo y Mn **5b** se irradia en una mezcla THF/acetonitrilo 10:1 en un matraz de cuarzo a baja temperatura, se genera únicamente el complejo fosfinideno [MoMnCp(μ-PMes*)(1κ-NCMe)(CO)₅] (**10b**). Los compuestos de tipo **10** son relativamente estables y pueden ser purificados y aislados mediante cromatografía. Esto supone una importante diferencia en comparación con el aducto de acetonitrilo [MoReCp(μ-H)(μ-PCy₂)(1κ-NCMe)(CO)₅] estudiado previamente por nuestro grupo, el cual espontáneamente sufre una isomerización, de manera que la molécula de acetonitrilo pasa del átomo de molibdeno al átomo de renio.⁵⁰

⁵⁰ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 912.



Esquema 30. Comportamiento fotoquímico del compuesto **5a** en diferentes disolventes

A diferencia de su análogo de manganeso, el compuesto **5a** reacciona directamente a temperatura ambiente con acetonitrilo puro. En esta reacción se obtienen compuestos que, debido a su inestabilidad no han podido ser caracterizados completamente, pero los espectros IR y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN sugieren que se tratan de productos con un ligando fosfinideno trigonal asimétrico resultantes de la adición de acetonitrilo y sustitución de una molécula de monóxido de carbono por un segundo ligando acetonitrilo (Esquema 31). Cuando se elimina el disolvente a vacío se pierde una molécula de acetonitrilo del aducto que presenta dos moléculas de dicho disolvente, y se genera un nuevo complejo que ahora posee un ligando fosfinideno trigonal simétrico y enlace metal-metal, a juzgar por su elevado desplazamiento químico de ^{31}P ($\delta_{\text{P}} = 727.0$ ppm). Este producto a su vez, cuando se redisuelve en acetonitrilo regenera el aducto pentacarbonílico correspondiente, mientras que cuando se disuelve en otros disolventes se descompone para dar el compuesto **5a**.



Esquema 31. Reacción del compuesto **5a** con acetonitrilo a temperatura ambiente

2.3.1.1.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 10

La estructura en estado sólido de los compuestos de tipo **10** ha sido determinada mediante difracción de rayos X de monocristal y confirma la sustitución de un ligando carbonilo en el átomo de molibdeno por una molécula de acetonitrilo. En las Tablas 12 y 13 se muestran una selección de distancias y ángulos de enlace más significativos de estos complejos, y en la Figura 22 se pueden observar los diagramas ORTEP de los compuestos **10a** y **10b**.

Tabla 12. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **10a**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	3.1382(6)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	84.57(5)
Mo(1)–P(1)	2.262(1)	P(1)–Mo(1)–C(1)	108.2(2)
Re(1)–P(1)	2.400(1)	P(1)–Mo(1)–N(1)	105.4(1)
Mo(1)–C(1)	1.957(6)	C(1)–Mo(1)–N(1)	90.2(2)
Mo(1)–N(1)	2.134(6)	Mo(1)–C(1)–C(1)	162.1(6)
Re(1)–C(1)	2.814(7)	P(1)–Re(1)–C(2)	88.8(2)
Re(1)–C(2)	1.996(7)	P(1)–Re(1)–C(3)	91.2(2)
Re(1)–C(3)	2.000(8)	P(1)–Re(1)–C(4)	161.1(2)
Re(1)–C(4)	1.941(6)	P(1)–Re(1)–C(5)	104.5(2)
Re(1)–C(5)	1.921(7)	Mo(1)–P(1)–C(13)	126.4(2)
		Re(1)–P(1)–C(13)	148.8(2)

Tabla 13. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **10b**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Mn(1)	2.9868(7)	Mo(1)–P(1)–Mn(1)	83.05(3)
Mo(1)–P(1)	2.2655(8)	P(1)–Mo(1)–C(1)	79.8(1)
Mn(1)–P(1)	2.240(1)	P(1)–Mo(1)–N(1)	103.62(8)
Mo(1)–C(1)	1.952(4)	C(1)–Mo(1)–N(1)	91.5(1)
Mo(1)–N(1)	2.126(3)	P(1)–Mn(1)–C(2)	92.4(1)
Mn(1)–C(2)	1.833(3)	P(1)–Mn(1)–C(3)	90.5(1)
Mn(1)–C(3)	1.850(4)	P(1)–Mn(1)–C(4)	113.5(1)
Mn(1)–C(4)	1.798(3)	P(1)–Mn(1)–C(5)	140.4(1)
Mn(1)–C(5)	1.799(4)	Mo(1)–P(1)–C(13)	132.5(1)
		Mn(1)–P(1)–C(13)	143.9(1)

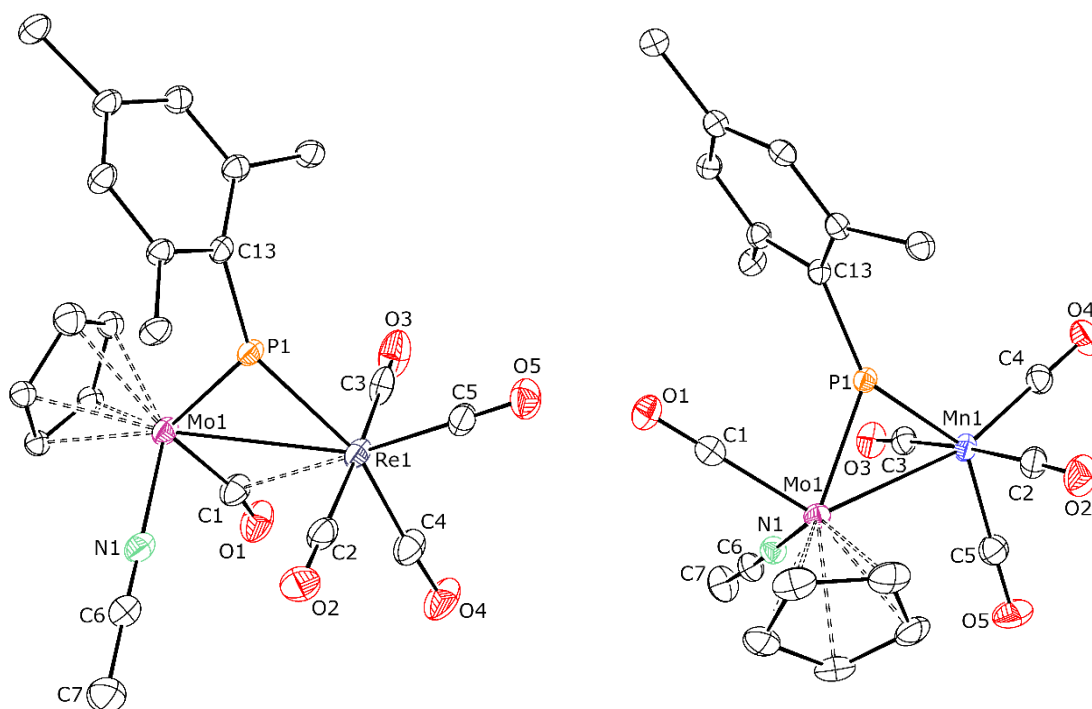


Figura 22. Diagramas ORTEP de los compuestos **10a** (izquierda) y **10b** (derecha). Los grupos metilo del anillo Mes* y los átomos de H han sido omitidos para una mayor claridad

La estructura en estado sólido de ambos compuestos está formada por un fragmento MoCp(CO)(NCMe) y otro M'(CO)₄, unidos por un ligando fosfinideno puente. De nuevo, las distancias Mo–P [2.262(1) Å (**10a**) y 2.2655(8) Å (**10b**)] y M'–P [2.400(1) Å (**10a**) y 2.240(1) Å (**10b**)] ponen de manifiesto que la interacción π del fosfinideno está esencialmente localizada en la unión Mo–P, como se observa en los precursores hexacarbonílicos de tipo **5**. Además, en ambos casos, la disposición de los ligandos CO unidos al átomo M' es la misma que la encontrada en los compuestos de partida, pero este no es el caso de los ligandos unidos al átomo de molibdeno. Mientras que la disposición de los ligandos carbonilo unidos al átomo de molibdeno en las especies de tipo **5** es aproximadamente equivalente con respecto al plano MPM' (Figura 23), en el caso del complejo **10a**, los ligandos terminales se encuentran en una disposición girada (*ca.* 30°), de manera que el ligando CO se encuentra en una disposición prácticamente *transoide* con respecto al átomo de fósforo, lo que permite una débil interacción semipunte de dicho ligando con el átomo de renio [C(1)⋯Re = 2.814

(7) Å]. Sin embargo, la conformación de la especie **10b** es diferente a todas las anteriores y se puede entender como resultado de un giro de 120° del fragmento MoCpL₂ con respecto a la conformación del compuesto **10a**, de manera que el ligando Cp queda alejado del resto R del ligando fosfinideno (Figura 23). Por otro lado, las distancias Mo–N de *ca.* 2.13 Å son comparables a las encontradas en la literatura para el complejo catiónico [Mo₂(NCMe)₉][BF₄]₄ (*ca.* 2.12 Å).⁵¹

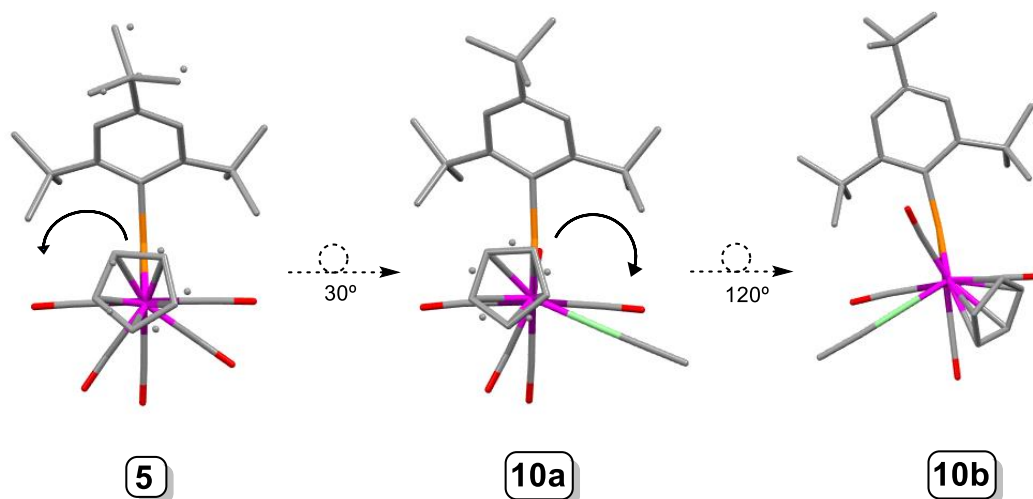


Figura 23. Proyecciones según el eje MoM' de los complejos de tipo **5** y de los aductos **10a** y **10b**

Los datos espectroscópicos en disolución para los compuestos de tipo **10** concuerdan con las estructuras en estado sólido. Como se observa en la en la Figura 24 y en la Tabla 15, los espectros IR poseen patrones bastante diferentes. El compuesto **10a** presenta una banda de tensión C–O a 1751 cm⁻¹ correspondiente al ligando carbonilo semipunte entre los dos metales, valor que es sustancialmente inferior al encontrado en la bibliografía para los complejos [MoMnCp(μ-κ:η⁴-C₅H₉(μ-PPh₂)(CO)₄] [1828 (d) cm⁻¹]⁵² y [WRe₂Cp(μ-Br)(μ₃-{*p*-C₆H₄Me})(μ-CO)(CO)₆] [1814 (d) cm⁻¹]⁵³. Esta banda de baja frecuencia está ausente en el espectro de **10b** (Figura 24), lo cual sugiere que las diferencias conformacionales

⁵¹ Cotton, A.F.; Daniels, L.M.; Murillo, C.A.; Wang, X. *Polyhedron* **1998**, *17*, 2781.

⁵² Hay, C.M.; Horton, A.D.; Mays, M.J.; Raithby, P.R. *Polyhedron* **1988**, *7*, 987.

⁵³ Carriedo, G.A.; Jeffery, J.C.; Gordon, F.; Stone, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1597.

encontradas en las estructuras cristalinas se mantienen en disolución. Ambos compuestos muestran una banda de mayor energía de intensidad media/fuerte característica de complejos con un fragmento tetracarbonílico. Sin embargo, el complejo **10b** presenta una segunda banda de intensidad débil, por encima de 2000 cm^{-1} (a 2034 cm^{-1}), que también es observada en el espectro en sólido realizado en una emulsión de Nujol y que, por lo tanto, podría atribuirse a la existencia de un segundo conformero.

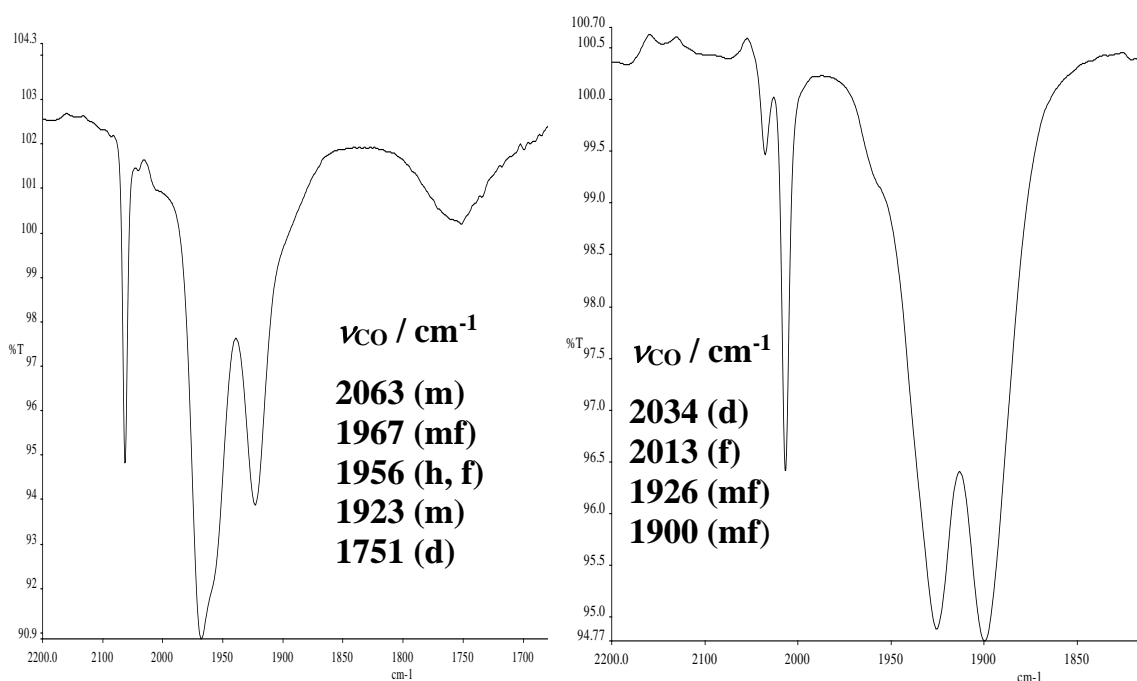


Figura 24. Espectros IR en CH_2Cl_2 para los compuestos **10a** (izquierda) y **10b** (derecha)

Un rasgo inesperado del espectro IR del complejo de Mn **10b** es la baja frecuencia de la tensión C–O simétrica de su fragmento tetracarbonílico (2013 cm^{-1}), muy inferior a la del compuesto de Re **10a** (2063 cm^{-1}). Por ello se decidió hacer un estudio teórico de ambos compuestos empleando metodologías DFT, con el fin de obtener información adicional. En la Tabla 14 se recogen las frecuencias de tensión C–O calculadas y encontradas experimentalmente para ambos complejos. Se puede observar que las frecuencias calculadas coinciden bien con las medidas experimentalmente, teniendo en cuenta la desviación del 5-10% que presentan habitualmente las frecuencias calculadas a este nivel de cálculo respecto a los

valores experimentales. De ello se puede concluir que la estructura del compuesto **10b** en disolución es prácticamente idéntica a la determinada en estado sólido. En definitiva, la anómala baja frecuencia de la banda de mayor energía del compuesto **10b** se puede considerar que es un rasgo característico de dicha especie y no está relacionado con otro tipo de cambio estructural.

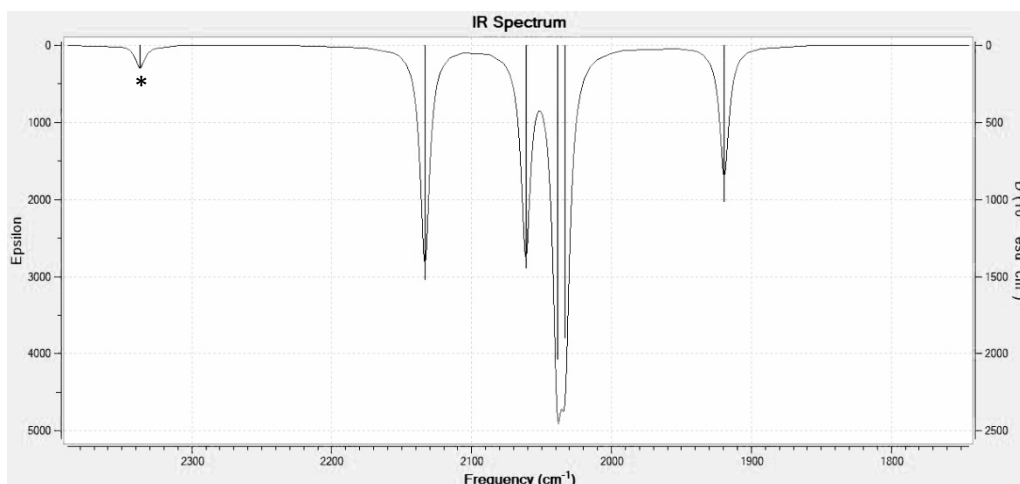


Figura 25. Espectro IR calculado (DFT/M06L) de la especie **10a** (* tensión C–N)

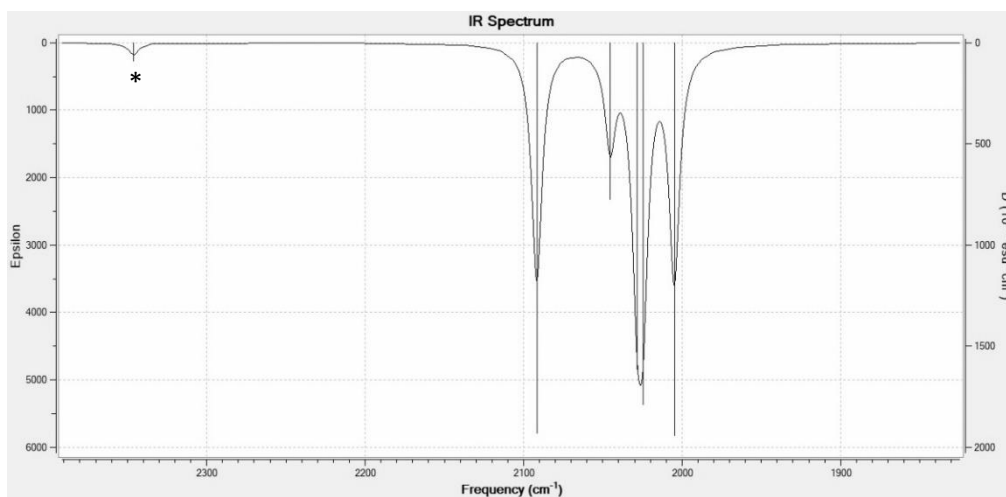


Figura 26. Espectro IR calculado (DFT/M06L) de la especie **10b** (* tensión C–N)

Tabla 14. Frecuencias de tensión C–O (cm^{-1}) calculadas (DFT/M06L) y experimentales de los aductos de tipo **10**, con las intensidades relativas indicadas entre paréntesis

10a			10b		
Calcd.	Exp.	Calcd./Exp	Calcd.	Exp.	Calcd./Exp.
2133 (78)	2062 (m)	1.034	2091 (100)	2013 (f)	1.039
2061 (71)	1968 (mf)	1.048	2045(39)	–	–
2038 (100)	1956 (h, f)	1.042	2028 (81)	–	–
2033 (93)	1923 (m)	1.057	2024 (90)	1926 (mf)	1.051
1919 (47)	1751 (d)	1.096	2004 (96)	1900 (mf)	1.055

Por otro lado, tal y como se observa en la Tabla 15, los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de los compuestos **10** muestran señales bastante desapantalladas, como es de esperar para complejos que tienen un ligando fosfinideno puente con un enlace M–P de carácter múltiple. Además, en este caso, la señal del complejo MoMn es 96 ppm superior a la de su análogo de renio, tendencia que también se observa en los compuestos de partida de tipo **5**. La presencia de una molécula de acetonitrilo coordinada se manifiesta claramente en el espectro ^1H RMN, donde se observan una señal a 2.32 ppm para el compuesto **10a** y a 2.24 ppm para el compuesto **10b**, similares a las encontradas para el aducto $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5(\text{NCMe})]$ (2.37 ppm).⁵⁰ Asimismo, el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **10a** presenta una señal ancha a 146.4 ppm correspondiente al carbono cuaternario del ligando acetonitrilo y una señal a 5.4 ppm correspondiente a su grupo metilo.

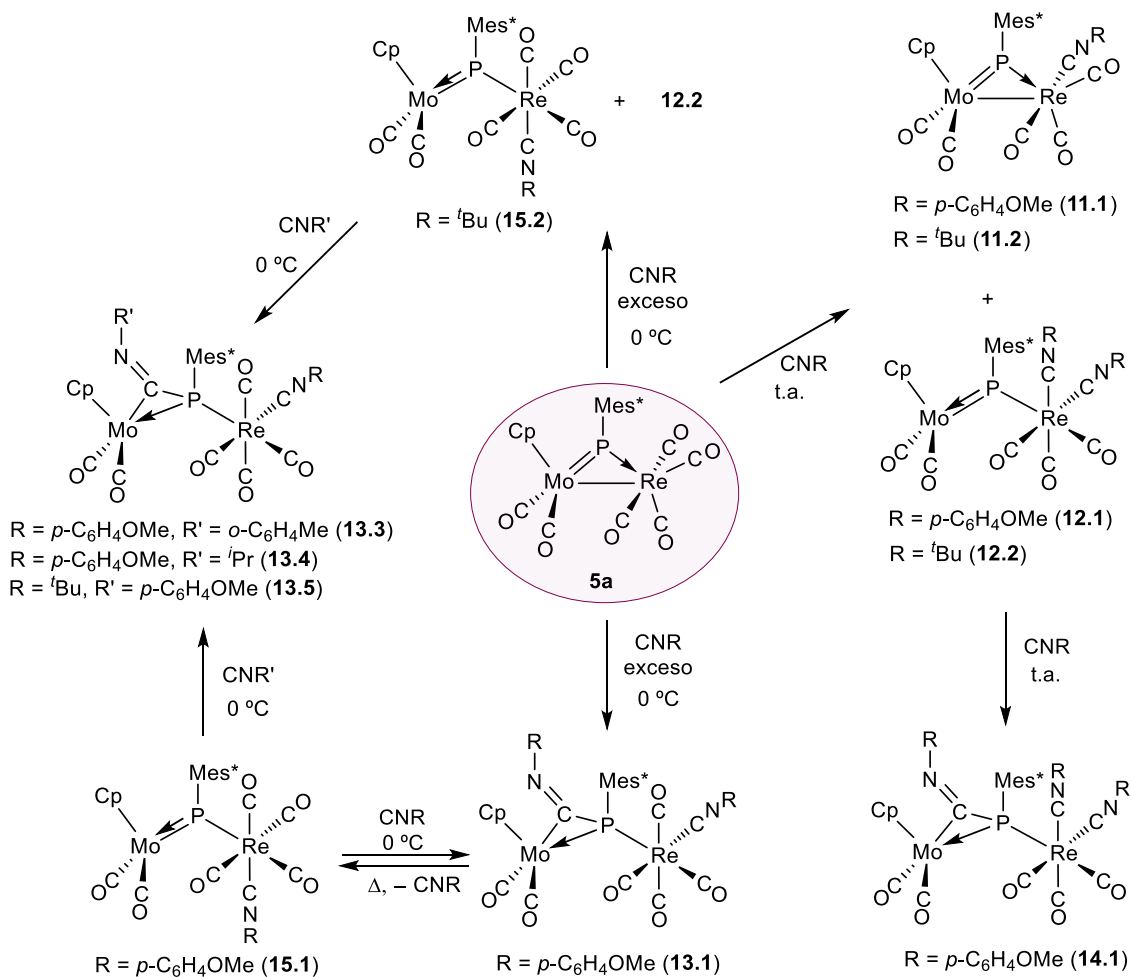
Tabla 15. Datos espectroscópicos más significativos de los compuestos de tipo **10**

Especie	M'	^a $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	^b $\delta_{\text{F}}/\text{ppm}$	^b $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$
10a	Re	2062 (m), 1968 (mf), 1956 (h, f), 1923 (m), 1751 (d)	519.9	2.32 (Me)
10b	Mn	2034 (d), 2013 (f), 1926 (mf), 1900 (mf)	616.4	2.24 (Me)

^a CH₂Cl₂. ^b CD₂Cl₂.

2.3.2. Reacciones con isocianuros

Algunos de los resultados que se han discutido en las secciones anteriores ponen de manifiesto el doble comportamiento, nucleofílico y electrofílico, de las especies de tipo **5**. Por ello, se decidió estudiar la reactividad de las mismas frente a moléculas orgánicas insaturadas más complejas. En concreto, en esta sección se discutirá el comportamiento químico de los compuestos **5a** y **5b** frente a diferentes isocianuros, que ha resultado relativamente complejo, y muy dependiente de las condiciones de reacción.



Esquema 32. Reactividad del compuesto **5a** frente a distintos isocianuros y en diferentes condiciones de temperatura y estequiometría

2.3.2.1. Reacciones del compuesto **5a** con isocianuros en cantidades estequiométricas

Las moléculas de isocianuro son más dadoras y voluminosas que los ligandos CO, pero aun así era de esperar que reaccionasen de un modo análogo al monóxido de carbono. Tal y como se puede observar en el Esquema 32, cuando a una disolución del compuesto **5a** en tolueno se le añade CN*i*Bu o CN(*p*-C₆H₄OMe) en cantidades estequiométricas y a temperatura ambiente, se obtiene una mezcla que contiene mayoritariamente los compuestos de sustitución [MoReCp(μ -PMes*)(CO)₅(2 κ -CNR)] [R = *p*-C₆H₄OMe (**11.1**), R = *i*Bu (**11.2**)] y cantidades significativas de los derivados de adición/sustitución [MoReCp(μ -PMes*)(CO)₅(2 κ -CNR)₂] [R = *p*-C₆H₄OMe (**12.1**), R = *i*Bu (**12.2**)]. En el caso de la reacción con CN(*p*-C₆H₄OMe), en la mezcla de reacción también se encuentran

trazas del compuesto **13.1**, que contiene un ligando azafosfaaleno resultante de la cicloadición [2+1] del isocianuro al enlace doble Mo–P. Además, pruebas independientes han demostrado que, si sobre esta misma mezcla se añade más cantidad del isocianuro correspondiente, los compuestos de tipo **11** se transforman completamente en las especies de tipo **12**. De acuerdo con esto, se puede sugerir que primeramente tiene lugar un proceso disociativo, en el que se produce la pérdida de un ligando CO y posteriormente se adiciona una molécula de isocianuro, dando lugar así a los compuestos de tipo **11**, los cuales, a su vez, adicionan una segunda molécula de isocianuro, produciéndose como consecuencia la escisión del enlace intermetálico y cierta asimetría en el ligando fosfinideno puente (complejos de tipo **12**). Todas estas especies son estables y se han podido separar mediante técnicas cromatográficas, pudiendo posteriormente ser caracterizadas completamente.

Los espectros IR de las especies de tipo **11** muestran una banda de alta energía que corresponde a la tensión C–N del ligando isocianuro terminal [2149 (d) cm^{-1} para **11.1** y 2167 (d) cm^{-1} para **11.2**], mientras que el resto de las bandas corresponden a las vibraciones de tensión C–O y poseen el patrón típico de un compuesto *fac* tricarbonílico (Figura 27). Sin embargo, los compuestos de tipo **12** muestran un espectro IR muy distinto. Como se observa en la Figura 28, el espectro presenta 7 bandas, de las cuales las dos de mayor energía son las correspondientes a la tensión C–N de los dos ligandos isocianuro terminales, las bandas a 2028 (mf), 1969 (m) y 1890 (m) cm^{-1} se originan en los ligandos CO unidos al átomo de renio, al que se encuentran unidos en disposición facial y, finalmente, las bandas a 1943 (m) y 1803 (m) cm^{-1} son las correspondientes al fragmento dicarbonílico de molibdeno.

Por otro lado, los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de los compuestos de tipo **11** presentan resonancias a desplazamientos químicos de unos 700 ppm, comparables al observado para el precursor **5a**. Sin embargo, las especies de tipo **12** muestran señales menos desapantalladas, en torno a 530 ppm. Esta disminución en el desplazamiento químico se debe precisamente a la mayor asimetría de la interacción de tipo π del ligando fosfinideno, como ya se ha mencionado anteriormente al comparar los desplazamientos químicos de las parejas **4/5** y **7/8**.

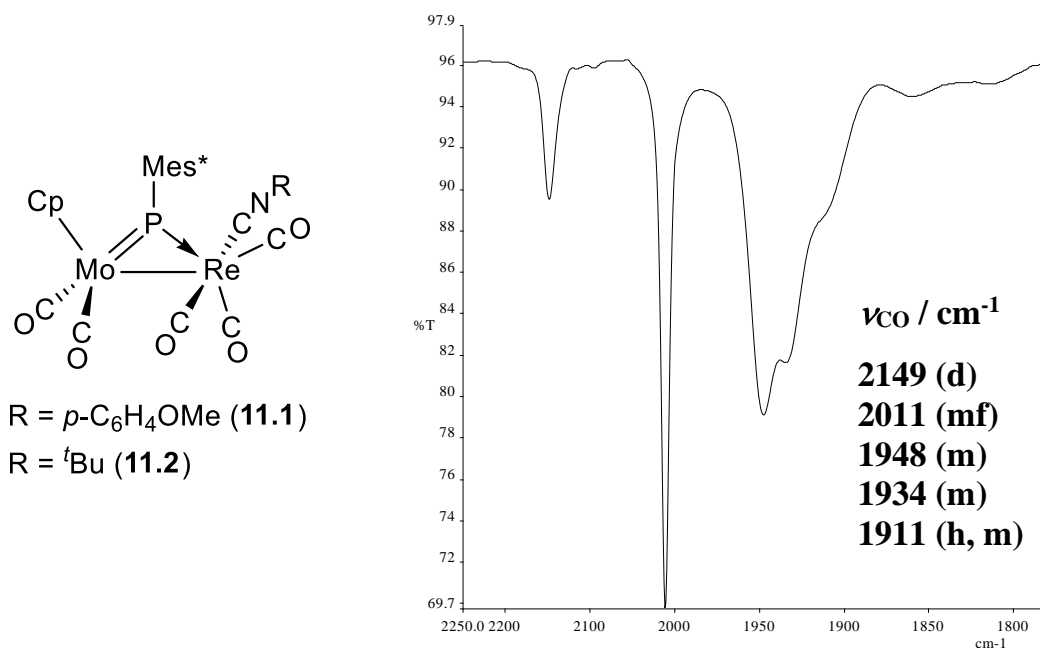


Figura 27. Estructura de los complejos de tipo **11** y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **11.1**

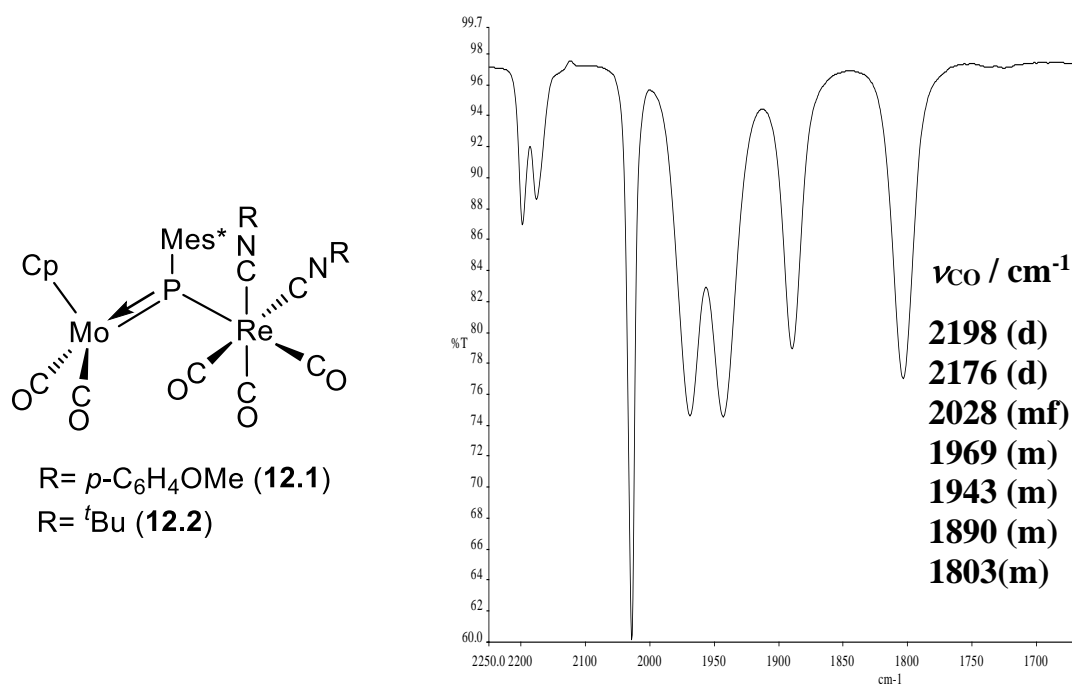


Figura 28. Estructura de los complejos de tipo **12** y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **12.2**

2.3.2.2. Reacciones del compuesto **5a** con exceso de isocianuro

Cuando a una disolución del compuesto **5a** en tolueno y a 0 °C se le añaden 3 equivalentes de CN(*p*-C₆H₄OMe), se produce lentamente la formación del complejo azafosfaaleno [MoReCp{ μ - η^2 _{P,C}: κ^1 _P-PMes*CN(*p*-C₆H₄OMe)}(CO)₆{2 κ -CN(*p*-C₆H₄OMe)}]} (**13.1**). Esta especie es moderadamente estable, de modo que se ha podido aislar mediante técnicas cromatográficas y caracterizar totalmente. Sin embargo, se ha observado que a temperatura ambiente evoluciona muy lentamente perdiendo un ligando isocianuro. Por este motivo se decidió calentar a 60 °C una disolución en tolueno del compuesto **13.1** puro en un matraz con válvula de cierre tipo Young. De este modo, se genera lentamente una disolución verde que contiene como producto mayoritario el complejo fosfinideno [MoReCp(μ -PMes*)(CO)₆{2 κ -CN(*p*-C₆H₄OMe)}]} (**15.1**), resultado de la extrusión del isocianuro inicialmente adicionado al enlace doble Mo–P. Además, se ha observado que este proceso es reversible, ya que si a esta mezcla de reacción se le añade exceso de CN(*p*-C₆H₄OMe) se obtiene de nuevo el compuesto **13.1** (Esquema 32). Por otro lado, el compuesto **5a** reacciona a temperatura ambiente con 6 equivalentes de CN(*p*-C₆H₄OMe) dando lugar a una mezcla 1:1 de los complejos azafosfaaleno **13.1** y [MoReCp{ μ - η^2 _{P,C}: κ^1 _P-PMes*CN(*p*-C₆H₄OMe)}(CO)₅{2 κ -CN(*p*-C₆H₄OMe)}₂]} (**14.1**). Tal y como muestra el Esquema 32, pruebas independientes han demostrado que la especie **14.1** proviene de una cicloadición [2+1] de una tercera molécula de isocianuro sobre el enlace doble Mo–P del complejo fosfinideno **12.1**.

Sin embargo, cuando se hace reaccionar el compuesto **5a** a 0 °C con 3 equivalentes de CN^{*t*}Bu, se genera lentamente una mezcla del fosfinideno derivado de adición simple [MoReCp(μ -PMes*)(CO)₆(2 κ -CN^{*t*}Bu)] (**15.2**) y de **12.2**. En este caso, no se ha observado la adición de una segunda molécula de isocianuro sobre el enlace doble Mo–P como sucede en el caso anterior. Teniendo en cuenta este resultado y que la transformación del azafosfaaleno **13.1** en el fosfinideno **15.1** es reversible, se planteó la hipótesis de que los complejos de tipo **15** pudieran ser los precursores reales de los complejos azafosfaaleno de tipo **13**. Por ello, se llevaron a cabo pruebas cruzadas en las que se hicieron reaccionar las especies de tipo **15** con diferentes isocianuros, con el objeto de establecer la influencia que tienen estas moléculas sobre la reacción de cicloadición. En efecto, el compuesto **15.1** reacciona con CN^{*i*}Pr y CN(*o*-C₆H₄Me) dando lugar a los correspondientes

complejos azafosfaaleno, que son el resultado de una cicloadición [2 + 1] de una de estas moléculas sobre el enlace de carácter múltiple Mo–P presente en el precursor. Cabe destacar que, en la reacción con CN^tPr, el proceso revierte al estado inicial cuando se elimina el disolvente y el isocianuro a vacío. Además, han sido fallidos los intentos de reacción con CN^tBu, lo cual podría deberse a la existencia de mayores impedimentos estéricos en este caso, puesto que el grupo *terc*-butilo es muy voluminoso. Esto también explicaría por qué en la reacción directa del compuesto **5a** con exceso de CN^tBu no se produce la adición de una segunda molécula de isocianuro y no se genera el complejo azafosfaaleno correspondiente, como sí sucede en el caso de la reacción directa con CN(*p*-C₆H₄OMe). Por otro lado, el fosfinideno **15.2** sí reacciona con CN(*p*-C₆H₄OMe) dando lugar al complejo azafosfaaleno mixto [MoReCp{ μ - $\eta^2_{P,C}:\kappa^1_P$ -PMes*CN(*p*-C₆H₄OMe)}(CO)₆(2 κ -CN^tBu)] (**13.5**). Sin embargo, no se produce reacción cuando se emplea CNXyl, lo que de nuevo sugiere que los requerimientos estéricos de un isocianuro voluminoso impiden la adición de una molécula del mismo al enlace múltiple Mo–P de los complejos fosfinideno asimétricos de tipo **15**.

2.3.2.2.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 13

La estructura en estado sólido del complejo **13.1** ha sido determinada por difracción de rayos X de monocristal (Tabla 16 y Figura 30).

La estructura está formada por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro Re(CO)₄ unidos mediante un ligando azafosfaaleno, coordinado en modo κ^1_P al átomo de renio y $\eta^2_{P,C}$ al átomo de molibdeno (D en Figura 29). En la literatura solo se han encontrado algunas especies dinucleares de wolframio⁵⁴ y escandio⁵⁵ que presenten ligandos azafosfaaleno puente, aunque los modos de coordinación [μ - $\kappa^1_P:\kappa^1_P$ (A); μ - $\kappa^1_P:\kappa^1_N$ (B); μ - $\kappa^1_P:\eta^2_{N,C}$ (C)] son diferentes (Figura 29). La elevada separación intermetálica (4.4675(5) Å) es indicativa de la inexistencia de enlace M–M'. Por otro lado, una de las moléculas de isocianuro se encuentra coordinada directamente al átomo de renio en una posición perpendicular al plano MoPRE,

⁵⁴ Seidl, M.; Schiffer, M.; Bodensteiner, M.; Timoshkin, A.Y.; Scheer, M. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13783.

⁵⁵ Lv, Y.; Kefalidis, C.E.; Zhou, J.; Maron, L.; Leng, X.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14784.

con una distancia Re–C de 2.079(5) Å, similar a la encontrada para el complejo [MoReCp(CO)₇(CN^tBu)] (ca. 2.093 Å).⁴⁴ Además, la presencia del ligando isocianuro sobre el átomo de renio hace que éste presente un entorno octaédrico, al igual que sucede con los precursores heptacarbonílicos de tipo **4**. Por otra parte, la coordinación de la segunda molécula de isocianuro se puede considerar que es el resultado de una cicloadición [2+1] sobre el enlace Mo–P, cuya distancia se alarga hasta 2.544(1) Å, siendo ahora comparable a las determinadas para los complejos azafosfaaleno mononucleares [IrCp*{η²_{P,C}-PMes*(CNR)}(CNXyl)] (ca. 2.41 Å),⁵⁶ teniendo en cuenta que la diferencia de radios covalentes entre el átomo de molibdeno y de iridio es de 0.13 Å.⁴² Además, el ángulo Mo–C–P de 80.9(2)° es comparable al ángulo Ir–C–P de 76.94(9)° encontrado para el complejo [IrCp*{η²_{P,C}-PMes(CNXyl)}(CNXyl)].⁵⁶

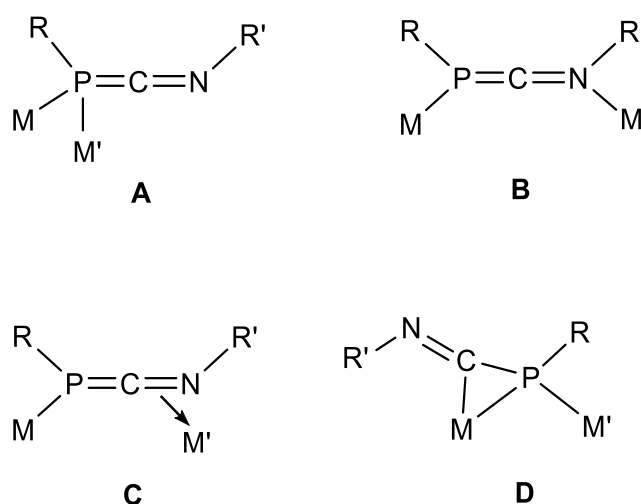


Figura 29. Modos de coordinación de los ligandos azafosfaaleno

⁵⁶ Aktas, H.; Mulder, J.; de Kanter, F.J.J.; Slootweg, J.C.; Schakel, M.; Ehlers, A.W.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13531.

Tabla 16. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **13.1**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	4.4675(5)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	121.15(4)
Mo(1)–P(1)	2.544(1)	Mo(1)–C(7)–P(1)	80.9(2)
Re(1)–P(1)	2.585(1)	C(7)–N(1)–C(14)	120.5(4)
Mo(1)–C(7)	2.107(5)	P(1)–Mo(1)–C(1)	82.2(2)
P(1)–C(7)	1.796(4)	P(1)–Mo(1)–C(2)	104.5(2)
Mo(1)–C(1)	1.967(5)	C(1)–Mo(1)–C(2)	81.1(2)
Mo(1)–C(2)	1.945(5)	P(1)–Re(1)–C(3)	176.5(2)
Re(1)–C(3)	1.959(5)	P(1)–Re(1)–C(4)	91.1(2)
Re(1)–C(4)	2.030(5)	P(1)–Re(1)–C(5)	92.5(2)
Re(1)–C(5)	2.008(4)	P(1)–Re(1)–C(6)	91.3(2)
Re(1)–C(6)	1.975(6)	P(1)–Re(1)–C(8)	88.1(2)
Re(1)–C(8)	2.079(5)	Mo(1)–P(1)–C(28)	106.4(1)
		Re(1)–P(1)–C(28)	130.6(1)

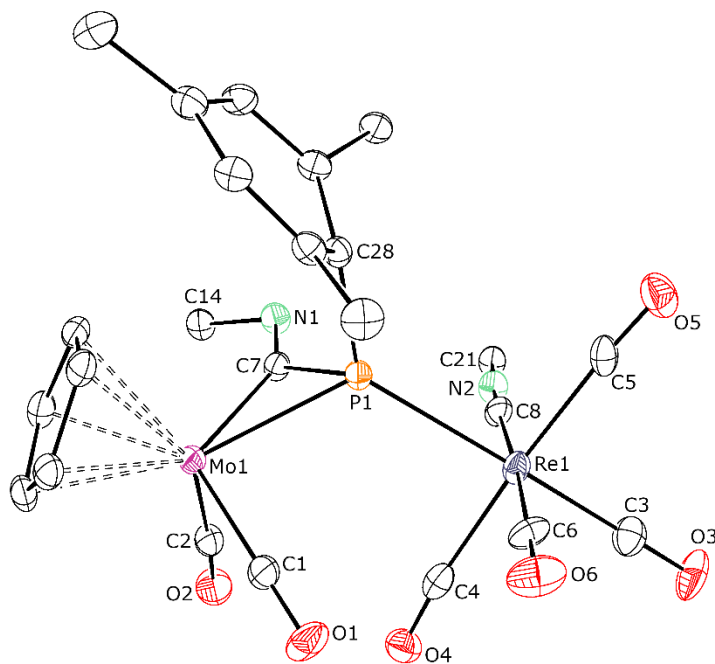


Figura 30. Diagrama ORTEP del complejo **13.1**. Los grupos metilo del anillo Mes*, los grupos arilo (excepto C¹) y los átomos de H han sido omitidos

Los datos espectroscópicos en disolución de los compuestos de tipo **13** son consistentes con la estructura en estado sólido encontrada para la especie **13.1**. Como se observa en la Figura 31, el espectro IR muestra 7 bandas en la zona de tensiones C–N y C–O, de las cuales la más energética corresponde a la tensión C–N típica de un ligando isocianuro terminal en disposición lineal, como ya se ha visto en los compuestos de tipo **11** y **12**. Las siguientes cuatro bandas corresponden a la tensión C–O de los ligandos carbonilo unidos al átomo de renio y muestran el patrón típico para un fragmento tetracarbonílico de baja simetría y, finalmente, las últimas dos bandas muestran el patrón típico de un fragmento mononuclear Mo(CO)₂ en el que los ligandos carbonilo están dispuestos con un ángulo ligeramente inferior a 90° (*cf.* C(1)–Mo–C(2) = 81.1(1)° en el cristal).

Tabla 17. Datos espectroscópicos más relevantes de los compuestos de tipo **13**

Especie	^a ν _{CO} /cm ⁻¹	^b δ _P /ppm	^b δ _C /ppm [J _{CP} /Hz]
13.1	2180 (d), 2096 (m), 2024 (h, f), 2012 (mf), 1976 (m), 1924 (m), 1847 (m)	-268.1	225.0 [76]
13.3	2181 (d), 2097 (m), 2025 (h, f), 2015 (mf), 1978 (m), 1923 (m), 1847 (m)	-265.4	224.4 [77]
13.4	–	-262.6	211.4 [78]
13.5	2193 (d), 2097 (m), 2024 (h, f), 2011 (mf), 1973 (m), 1923 (m), 1847 (m)	-269.5	225.2 [73]

^a CH₂Cl₂. ^b CD₂Cl₂

Los compuestos de tipo 13 presentan como rasgo espectroscópico más característico una resonancia de ³¹P a desplazamientos químicos inusualmente bajos, en torno a -270 ppm. Este fuerte apantallamiento es coherente con la presencia del anillo de 3 miembros MoPC y resulta superior al encontrado en los desplazamientos químicos encontrados en la literatura para los complejos mononucleares de iridio y platino que presentan una coordinación η² de un ligando

azafosfaaleno (δ_P entre -150 y -190 ppm).^{56,57} Además, en los espectros $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN el átomo de carbono del anillo de 3 eslabones origina una señal bastante desapantallada (δ_C : 211-225 ppm) y que exhibe un fuerte acoplamiento con el núcleo de fósforo (J_{CP} : 73-78 Hz).

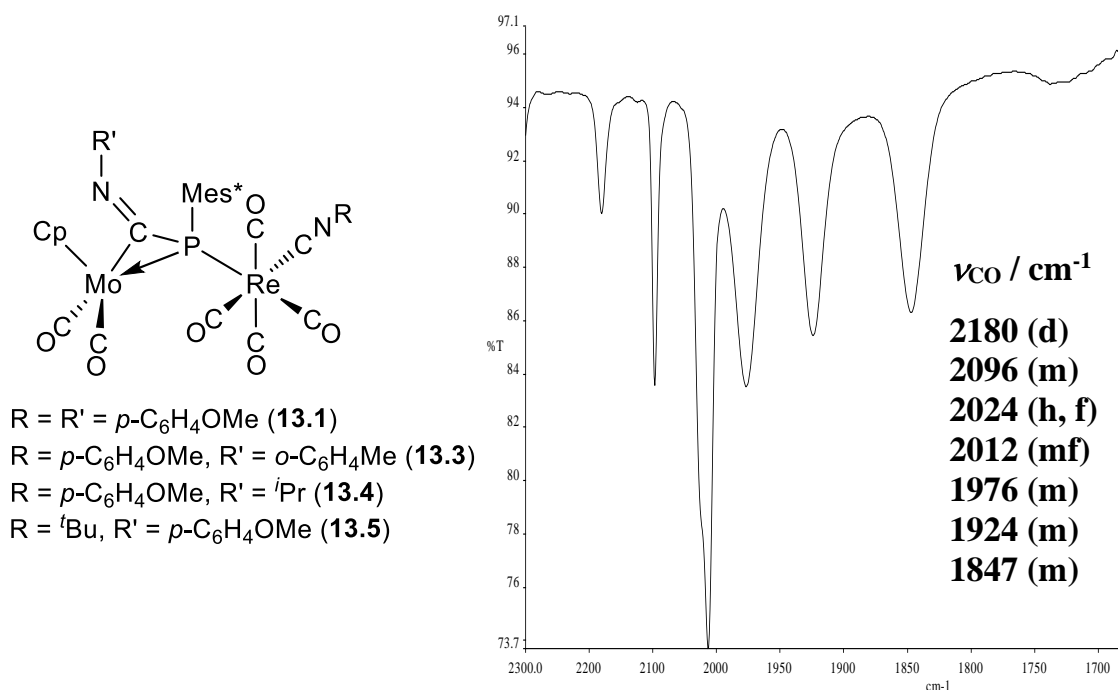


Figura 31. Estructura de los compuestos de tipo **13** y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **13.1**

2.3.2.2.2. Caracterización estructural del compuesto **14.1**

El espectro IR del compuesto **14.1** (Figura 32) muestra 2 bandas por encima de 2100 cm^{-1} que se asignan a las tensiones C–N de un fragmento de renio con dos ligandos isocianuro terminales en disposición mutua de tipo *cis*. El resto de las bandas corresponden a las frecuencias de tensión C–O de los ligandos carbonilo. Las tres primeras siguen el patrón típico de un fragmento $\text{M}'(\text{CO})_3$ en disposición facial y, las dos últimas, el patrón de un fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_2$ con un ángulo C–Mo–C próximo a 90° , al igual que se observa en el espectro IR de las especies de tipo **12** o **13**.

⁵⁷ David, M-A.; Alexander, J.B.; Glueck, D.S. *Organometallics* **1997**, *16*, 378.

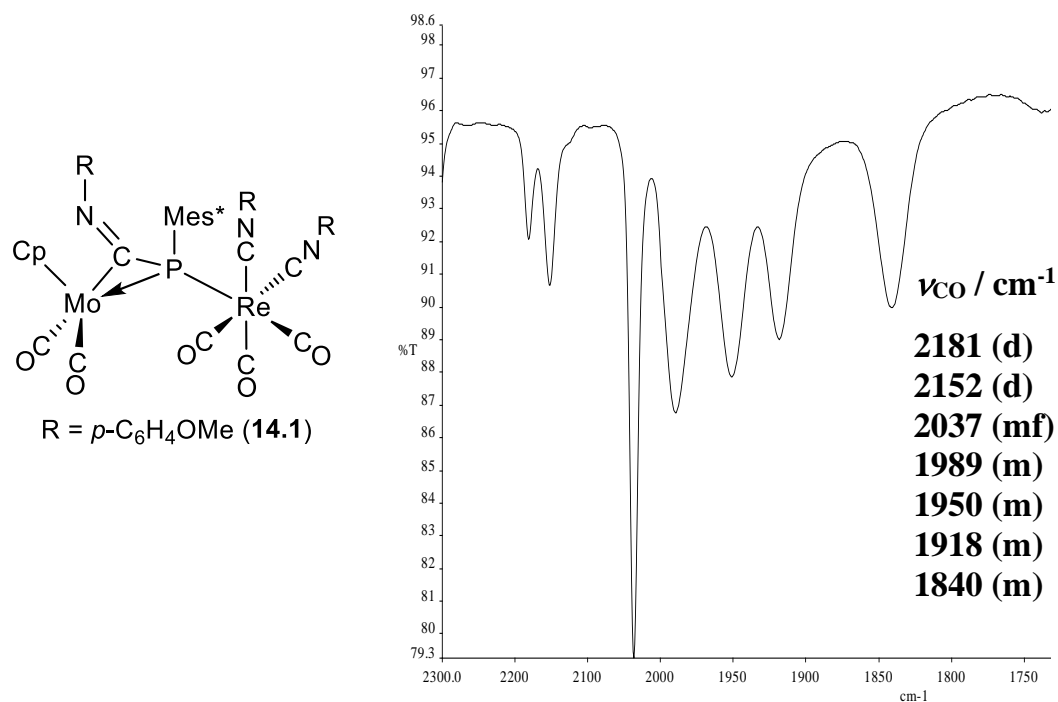


Figura 32. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **14.1**

Por otro lado, el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe una señal fuertemente apantallada a -269.1 ppm, al igual que los complejos de tipo **13**, que es característica de especies que presentan este tipo de ciclos de 3 eslabones. Además, en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN se observa un doblete a 225.8 ppm con un elevado acoplamiento C–P de 74 Hz, correspondiente al carbono cuaternario del ligando azafosfaaleno. También muestra dos señales anchas a 144.1 y 143.3 ppm correspondientes a los carbonos coordinados de los ligandos isocianuro terminales, inequivalentes entre sí.

2.3.2.2.3. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 15

La estructura en estado sólido del compuesto **15.1** ha sido determinada mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 33 y Tabla 18).

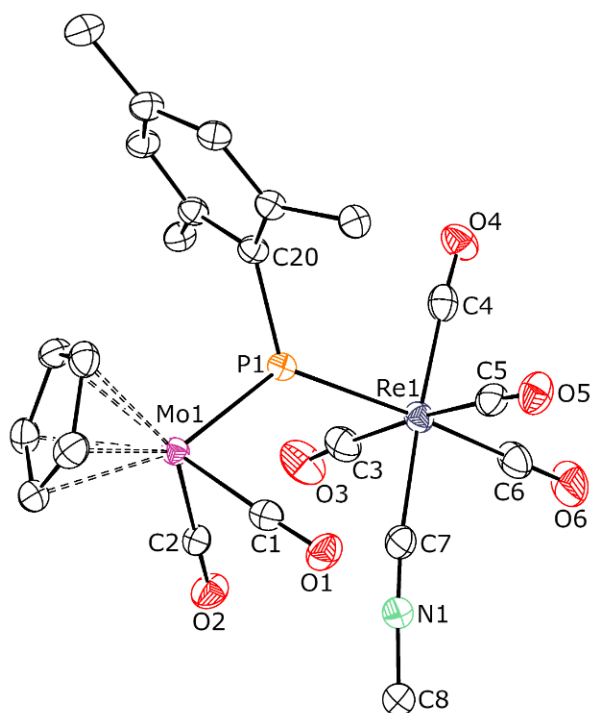


Figura 33. Diagrama ORTEP del compuesto **15.1**. Los grupos metilo del anillo Mes*, el grupo arilo (excepto el átomo C¹) y los átomos de H han sido omitidos

Tabla 18. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **15.1**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	4.3573(5)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	127.10(5)
Mo(1)–P(1)	2.284(1)	P(1)–Mo(1)–C(1)	87.3(1)
Re(1)–P(1)	2.581(1)	P(1)–Mo(1)–C(2)	92.4(2)
Mo(1)–C(1)	1.945(5)	C(1)–Mo(1)–C(2)	82.4(2)
Mo(1)–C(2)	1.957(5)	P(1)–Re(1)–C(3)	84.8(2)
Re(1)–C(3)	2.031(7)	P(1)–Re(1)–C(4)	92.3(2)
Re(1)–C(4)	2.006(5)	P(1)–Re(1)–C(5)	92.5(2)
Re(1)–C(5)	2.005(7)	P(1)–Re(1)–C(6)	176.2(2)
Re(1)–C(6)	1.962(7)	P(1)–Re(1)–C(7)	91.4(1)
Re(1)–C(7)	2.097(5)	Mo(1)–P(1)–C(20)	109.2(2)
		Re(1)–P(1)–C(20)	123.6(2)

La estructura del complejo **15.1** presenta un fragmento MoCp(CO)₂ y otro Re(CO)₄ unidos por un ligando fosfinideno con un entorno trigonal asimétrico, tal y como demuestran las distancias Mo–P de 2.284(1) Å y Re–P de 2.581(1) Å, que son muy similares a las encontradas para la especie **4a**. Al igual que sucede con los complejos de tipo **4**, la separación intermetálica de 4.3573(5) Å confirma la inexistencia de enlace metal-metal, de conformidad con la aplicación de la regla de los 18 electrones para este tipo de complejos. En este caso, la molécula de isocianuro se coordina al átomo de renio en el plano MoPRe, con una distancia Re–C de 2.097(5) Å, similar a la medida en su precursor **13.1**. Ello hace que la molécula en su conjunto presente un plano de simetría aproximado.

Los datos espectroscópicos en disolución de los compuestos de tipo **15** concuerdan con la estructura determinada en estado sólido para la especie **15.1**. Tal y como se puede observar en la Figura 34, los espectros IR muestran un patrón prácticamente idéntico al de los complejos azafosfaaleno de tipo **13** y las frecuencias de tensión C–N y C–O más energéticas también tienen valores muy similares. En cambio, las bandas de menor energía, debidas fundamentalmente a vibraciones C–O del fragmento MoCp(CO)₂, son notablemente menos energéticas para los compuestos de tipo **15** (~ 30 cm⁻¹), lo que refleja la mayor densidad electrónica en el átomo de molibdeno causada por la coordinación del ligando fosfinideno (comparada con la coordinación η^2 del ligando azafosfaaleno). Esta misma diferencia se puede apreciar entre los complejos **12.1** (fosfinideno) y **14.1** (azafosfaaleno). Por otra parte, los espectros ³¹P{¹H} RMN de los compuestos de tipo **15** muestran señales a unos 480 ppm, coherentes con la presencia de un ligando fosfinideno en disposición trigonal asimétrica.³ Como se ha indicado, estas moléculas presentan un plano de simetría que pasa por los átomos de Mo, P y Re, lo que se refleja en la equivalencia química de los carbonilos unidos al molibdeno o los grupos *o*-^tBu del anillo Mes*, en los correspondientes espectros ¹H y ¹³C{¹H} RMN.

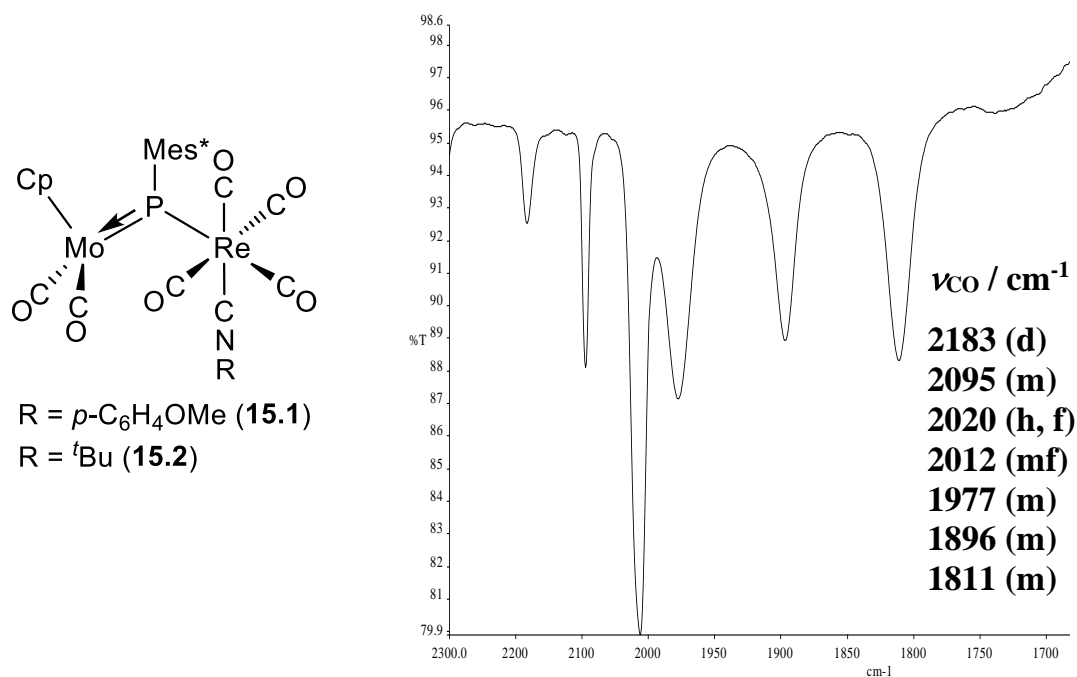
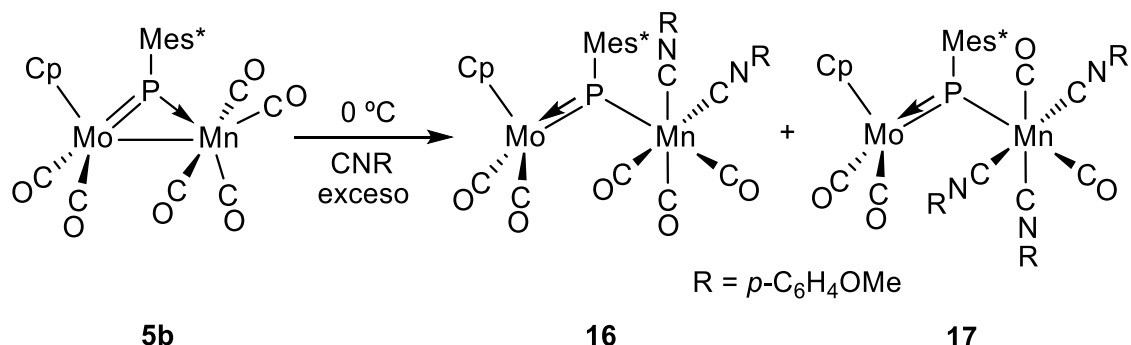


Figura 34. Estructura de los compuestos de tipo **15** y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **15.1**

2.3.2.3. Reacciones del compuesto **5b** con exceso de isocianuro

El compuesto **5b** reacciona a 0°C con exceso de $\text{CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})$ dando lugar a una mezcla que contiene como productos mayoritarios los compuestos $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_5\{2\kappa\text{-CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}_2]$ (**16**) y $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4\{2\kappa\text{-CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}_3]$ (**17**) (Esquema 33). Como sucede en el complejo de Mo y Re **5a**, se puede entender que la especie **16** se obtiene como resultado de una primera sustitución disociativa de un ligando CO por un ligando CNR, y posterior adición de una segunda molécula de isocianuro. Por otro lado, el complejo **17** se puede considerar que se origina a partir del anterior por sustitución de un segundo ligando carbonilo por una tercera molécula de CNR. Este resultado es de esperar para complejos de manganeso, debido a su mayor facilidad para disociar ligandos CO (en comparación con los análogos de renio). Estos compuestos son estables y han podido ser separados mediante técnicas cromatográficas y caracterizados espectroscópicamente. Sin embargo, la reacción de **5b** con cantidades estequiométricas de este mismo isocianuro conduce a mezclas de compuestos entre los que presumiblemente se podrían encontrar especies de tipo **11**, pero estas no han podido ser aisladas e identificadas

correctamente. En ningún caso hemos obtenido evidencias de la formación de complejos azafosfaaleno comparables a los compuestos de tipo **13** o **14**.



Esquema 33. Reacción del compuesto **5b** con exceso de CN(*p*-C₆H₄OMe)

Los datos espectroscópicos en disolución para el compuesto **16** son similares a los determinados para las especies de tipo **12**, la principal diferencia se encuentra en el espectro ³¹P{¹H} RMN, cuya señal es unas 30 ppm superior a las encontradas para las especies análogos de tipo **12**, lo cual es coherente con la tendencia general observada cuando se comparan complejos MoRe y MoMn.¹² Por lo que se refiere al compuesto **17**, el espectro IR muestra 7 bandas en la zona de tensión C–N y C–O. Las tres de mayor energía aparecen por encima de 2100 cm⁻¹ y, por su intensidad relativa, se asignan a las tensiones C–N de un fragmento metálico de manganeso con tres ligandos isocianuro terminales en disposición meridional. Las otras cuatro bandas restantes corresponden a las frecuencias de tensión C–O de los grupos dicarbonílicos de manganeso y molibdeno. En sus cinco primeras bandas, este espectro muestra un patrón similar al encontrado en la literatura para el complejo [MnBr(CO)₂(CNMe)₃] [2212 (m), 2182 (h), 2166 (mf), 1993 (f), 1913 (f) cm⁻¹].⁵⁸ El espectro ¹³C{¹H} RMN del complejo **17** apoya la estereoquímica global recogida en la Figura 35, que implica la equivalencia química de los ligandos carbonilo unidos al átomo de molibdeno (δ_{C} : 251.3 ppm, J_{CP} = 11 Hz) y dos de los ligandos isocianuro unidos al manganeso (δ_{C} : 172.6 ppm).

⁵⁸ Treichel, P.M.; Direen, G.E.; Mueh, H.J. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 339.

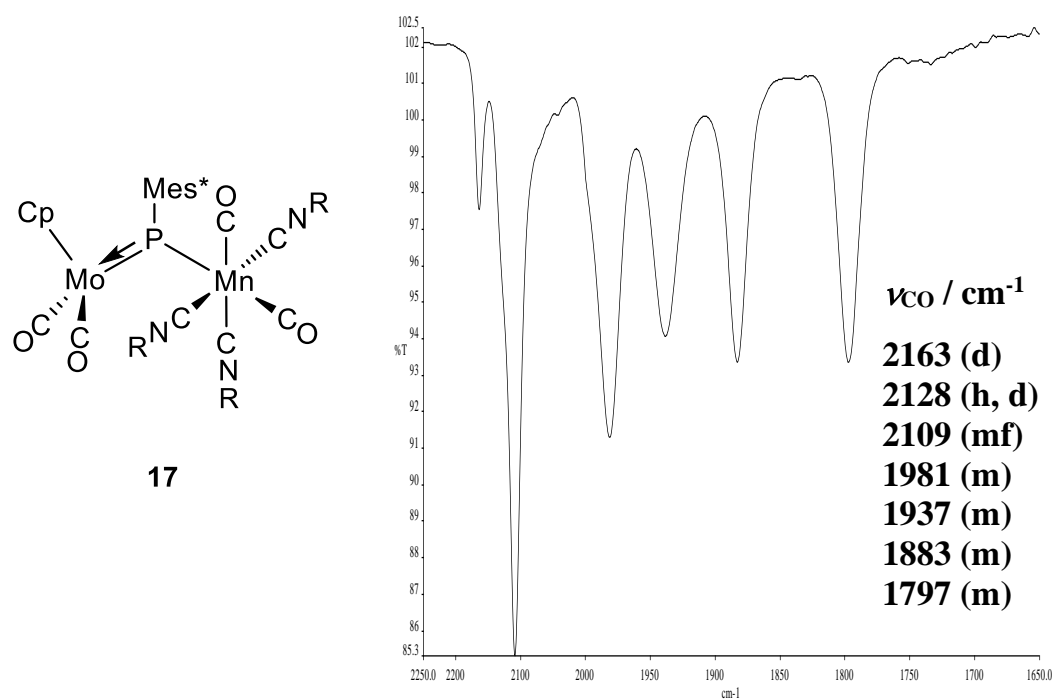
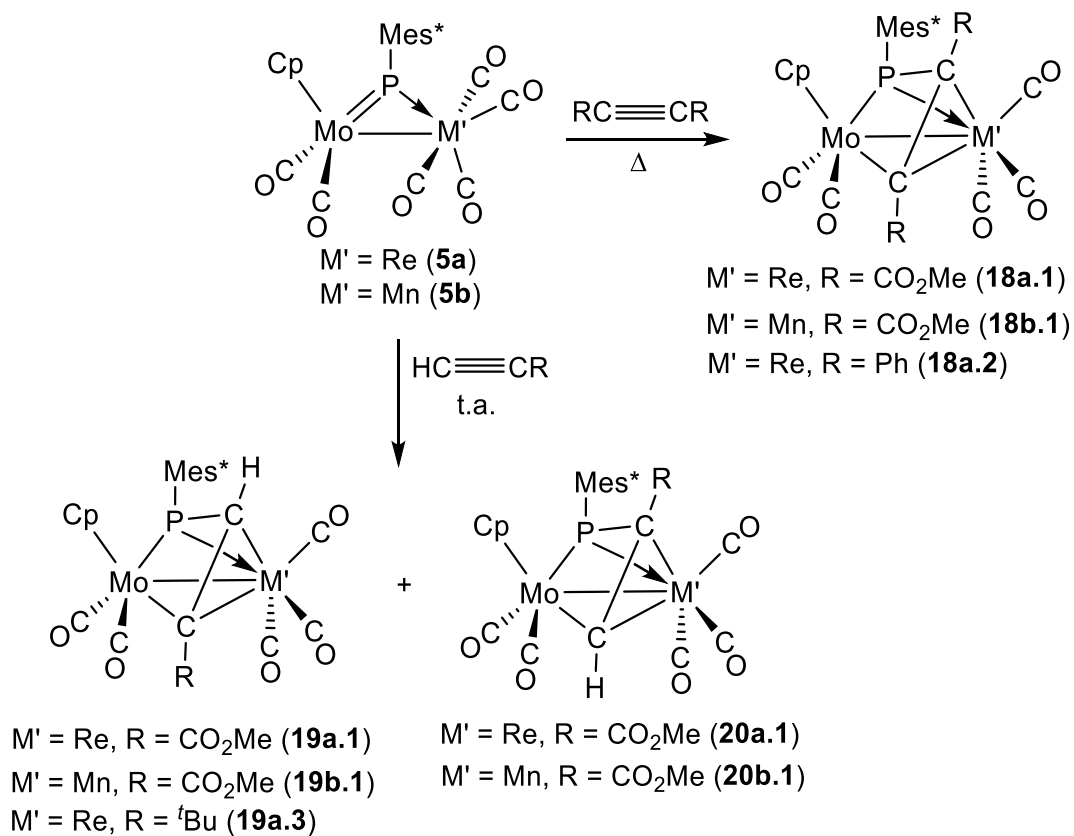


Figura 35. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **17**

2.3.3. Reacciones con alquinos

Los compuestos **5a** y **5b** reaccionan con alquinos internos y terminales dando lugar a los complejos fosfapropenilideno recogidos en el Esquema 34. Los productos obtenidos pueden ser visualizados como el resultado de una cicloadición inicial [2+2] del enlace triple C–C de la molécula de alquino sobre el enlace doble Mo–P, lo que de nuevo supone un comportamiento análogo al de los complejos fosfinideno mononucleares nucleofílicos.¹ Cabe destacar que las reacciones con alquinos internos requieren condiciones más energéticas, ya que se realizan calentando las mezclas en tolueno a 60 °C; mientras que, las reacciones con alquinos terminales tienen lugar a temperatura ambiente. Además, como muestra el Esquema 34, cuando las reacciones se hacen con HC₂(CO₂Me) se obtienen mezclas de dos isómeros (**19** y **20**), siendo mayoritarios los de tipo **19**. Este resultado es el esperado, ya que cuando el resto R del alquino está próximo al anillo Mes* existen mayores impedimentos estéricos en la molécula, lo que dificulta la formación de los isómeros de tipo **20**. De hecho, en el caso de la reacción con HC₂^tBu, solo se forma el isómero de tipo **19** [MoReCp{μ-κ²_{P,C}:η³-PMes*C(H)C(^tBu)}(CO)₅] (**19a.3**).



Esquema 34. Reacciones de los compuestos **5a** y **5b** con diferentes alquinos

2.3.3.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 18, 19 y 20

Se ha determinado la estructura en estado sólido de los compuestos **19a.1** y **20b.1** mediante difracción de rayos X de monocristal. Las Figuras 36 y 37 muestran los diagramas ORTEP de dichos complejos y en las Tablas 19 y 20 se recogen una selección de distancias y ángulos de enlace más relevantes para ambos compuestos.

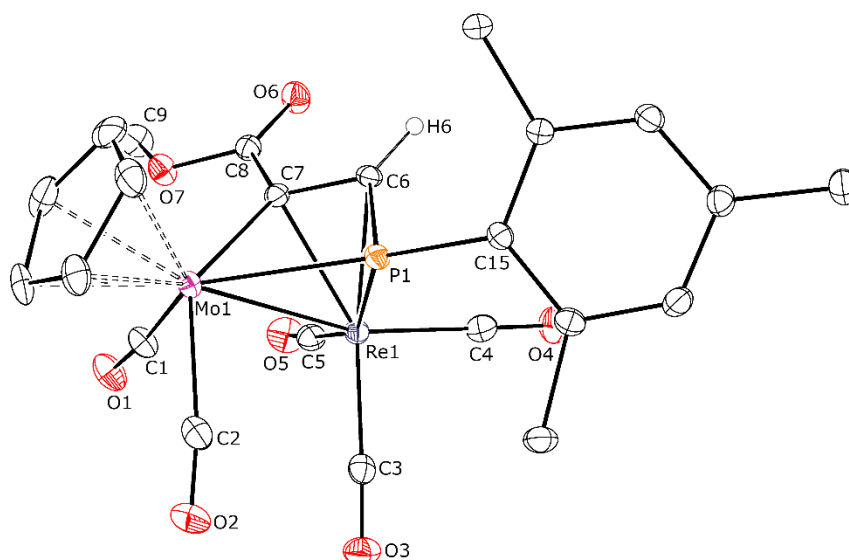


Figura 36. Diagrama ORTEP del compuesto **19a.1**. Los grupos metilo del anillo Mes* y los átomos de H (excepto H6) han sido omitidos para mayor claridad

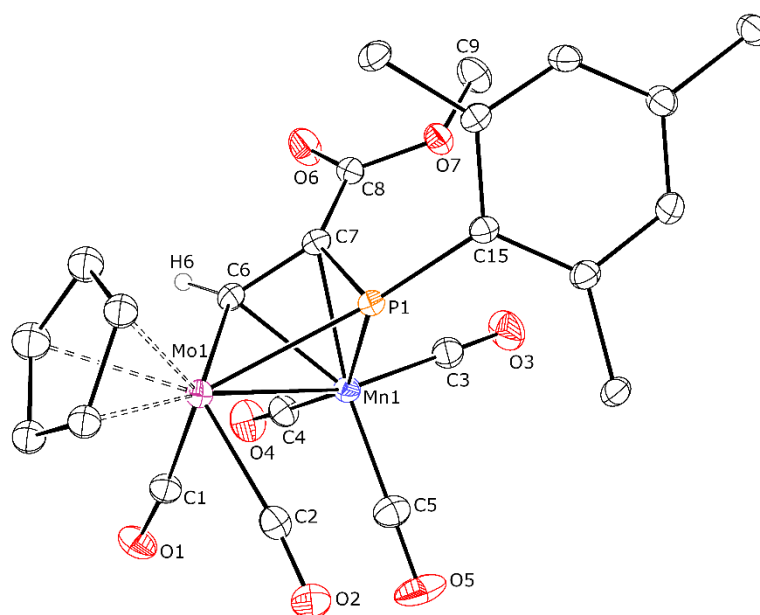


Figura 37. Diagrama ORTEP del complejo **20b.1**. Los grupos metilo del anillo Mes* y los átomos de H (excepto H6) han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 19. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **19a.1**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	2.9383(4)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	71.60(2)
Mo(1)–P(1)	2.5670(7)	Mo(1)–C(7)–Re(1)	82.73(9)
Re(1)–P(1)	2.4539(7)	P(1)–Mo(1)–C(1)	124.62(8)
Mo(1)–C(1)	2.005(3)	P(1)–Mo(1)–C(2)	91.93(9)
Mo(1)–C(2)	2.021(3)	C(1)–Mo(1)–C(2)	80.3(1)
Re(1)–C(3)	1.931(3)	P(1)–Re(1)–C(3)	107.01(8)
Re(1)–C(4)	1.922(3)	P(1)–Re(1)–C(4)	102.34(9)
Re(1)–C(5)	1.939(3)	P(1)–Re(1)–C(5)	155.08(9)
Mo(1)–C(7)	2.208(3)	P(1)–Re(1)–C(6)	43.43(7)
Re(1)–C(6)	2.319(3)	P(1)–Re(1)–C(7)	63.68(7)
Re(1)–C(7)	2.238(3)	C(7)–Re(1)–C(6)	35.70(9)
P(1)–C(6)	1.770(3)	Mo(1)–P(1)–C(15)	158.95(9)
C(6)–C(7)	1.399(4)	Re(1)–P(1)–C(15)	127.63(9)

Tabla 20. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **20b.1**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Mn(1)	2.8739(5)	Mo(1)–P(1)–Mn(1)	72.61(3)
Mo(1)–P(1)	2.541(1)	Mo(1)–C(6)–Mn(1)	85.1(1)
Mn(1)–P(1)	2.3012(8)	P(1)–Mo(1)–C(1)	87.6(1)
Mo(1)–C(1)	2.032(4)	P(1)–Mo(1)–C(2)	119.7(1)
Mo(1)–C(2)	2.004(4)	C(1)–Mo(1)–C(2)	81.1(2)
Mn(1)–C(3)	1.797(4)	P(1)–Mn(1)–C(3)	101.2(1)
Mn(1)–C(4)	1.810(4)	P(1)–Mn(1)–C(4)	151.8(1)
Mn(1)–C(5)	1.800(4)	P(1)–Mn(1)–C(5)	110.8(1)
Mo(1)–C(6)	2.167(4)	P(1)–Mn(1)–C(6)	67.1(1)
Mn(1)–C(6)	2.083(3)	P(1)–Mn(1)–C(7)	47.1(1)
Mn(1)–C(7)	2.144(4)	Mo(1)–P(1)–C(15)	152.84(9)
P(1)–C(7)	1.782(3)	Mn(1)–P(1)–C(15)	133.59(9)
C(6)–C(7)	1.398(7)	C(7)–Mn(1)–C(6)	38.6(1)

Las estructuras en estado sólido están formadas por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro M'(CO)₃ unidos mediante un ligando fosfapropenilideno. Este tipo de coordinación solo se ha encontrado en la literatura para los complejos dinucleares de hierro [Fe₂{μ-κ²_{P,C}:η³-P'BuCR'CR'}(CO)₆].⁵⁹ En estos compuestos la molécula de alquino se une a los dos átomos de Mo y P formando un fosfmetalaciclobuteno, de manera que el enlace doble C=C se coordina η² a los átomos M', resultando distancias C=C de 1.399(4) Å para **19a.1** y 1.398(7) Å para **20b.1**, las cuales son similares a las medidas en los mencionados complejos de hierro (ca. 1.40 Å).⁵⁹ Por otro lado, las distancias intermetálicas de 2.9383(4) Å para **19a.1** y 2.8739(5) para **20b.1** son coherentes con la formulación de un enlace sencillo metal-metal en cada caso, aunque son algo inferiores a las que presentan complejos que no poseen ligandos puente entre los dos centros metálicos.^{44,45} De acuerdo con la regla de los 18 electrones, el átomo de fósforo en los complejos **19** y **20** debe contribuir formalmente con un electrón al átomo de molibdeno y dos electrones al de

⁵⁹ Lang, H.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4426.

renio/manganeso. Esto es coherente con los valores de las distancias Mo–P de aproximadamente 2.55 Å, mientras que las Re–P o Mn–P se esperarían algo más cortas, pero no es así y resultan superiores a las distancias medidas en complejos con ligandos fosfuro puente en coordinación más simétrica, como es el caso de los complejos fosfuro hidruro [MoReCp(μ -H)(μ -PCy₂)(CO)₅(NH₃)] [Re–P = 2.4134(8) Å]⁶⁰ y [MoMnCp(μ -H)(μ -PPh₂)(CO)₅(NH₃)] [Mn–P = 2.277(5) Å].⁶¹

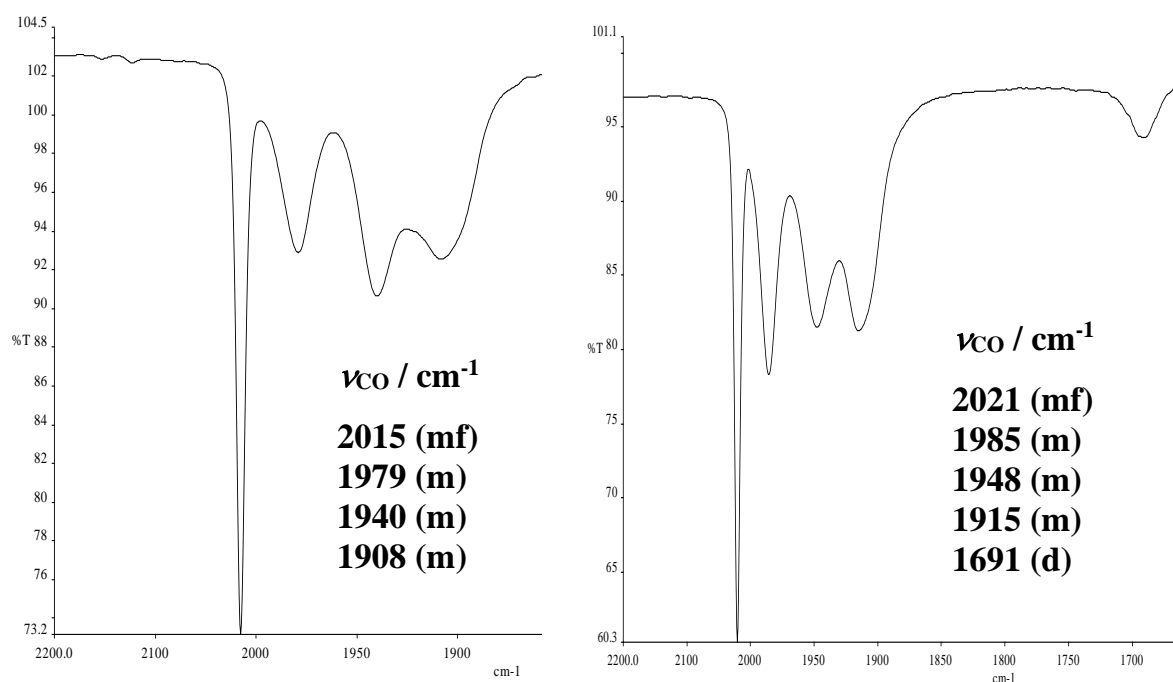


Figura 38. Espectros IR en CH₂Cl₂ de las especies **18a.2** (izquierda) y **19a.1** (derecha)

⁶⁰ Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 9, 1280.

⁶¹ Álvarez, M.A.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Inorganics* **2018**, 6, 125.

Tabla 21. Datos espectroscópicos más relevantes de los compuestos de tipo **18**

Especie	M'	R	^a ν _{CO} /cm ⁻¹	^b δ _P /ppm
18a.1	Re	CO ₂ Me	2027 (mf), 1993 (m), 1949 (m), 1924 (m), 1710 (d)	-30.5
18a.2	Re	Ph	2015 (mf), 1979 (m), 1940 (m), 1908 (m)	-39.3
18b.1	Mn	CO ₂ Me	2025 (mf), 1986 (f), 1953 (m), 1926 (m), 1707 (d)	14.7

^a CH₂Cl₂. ^b CD₂Cl₂

Tabla 22. Datos espectroscópicos más importantes de los compuestos de tipo **19**

Especie	M'	R	^a ν _{CO} /cm ⁻¹	^b δ _P /ppm	^b δ _H /ppm [J _{HP} /Hz]
19a.1	Re	CO ₂ Me	2021 (mf), 1985 (m), 1948 (m), 1915 (m), 1691 (d)	-35.9	6.46 [6]
19a.3	Re	^t Bu	2006 (mf), 1966 (m), 1910 (m), 1887 (m)	-70.8	6.96 [7]
19b.1	Mn	CO ₂ Me	2019 (mf), 1976 (f), 1951 (m), 1916 (m), 1688 (d)	9.2	5.66 [5]

^a CH₂Cl₂. ^b CD₂Cl₂.

Tabla 23. Datos espectroscópicos más relevantes de los compuestos de tipo **20**

Especie	M'	R	^a ν _{CO} /cm ⁻¹	^b δ _P /ppm	^b δ _H /ppm [J _{HP} /Hz]
20a.1	Re	CO ₂ Me	2021 (mf), 1987 (m), 1938 (m), 1918 (m), 1723 (d)	-20.5	7.10 [46]
20b.1	Mn	CO ₂ Me	2020 (mf), 1980 (f), 1942 (m), 1921 (m), 1697 (d)	26.0	7.39 [47]

^a CH₂Cl₂. ^b CD₂Cl₂.

Los datos espectroscópicos en disolución para este tipo de compuestos son coherentes con las estructuras encontradas en estado sólido para las especies **19a.1** y **20b.1**. Como se puede observar en la Figura 38 y en las tablas anteriores, todos los espectros IR muestran cuatro bandas de tensión C–O, presentando el patrón típico de especies binucleares con osciladores M(CO)₂ y M'(CO)₃ piramidal, como se observa en el complejo [MoReCp(μ-PCy₂)(μ-SPh)(CO)₅] [2012 (mf), 1980 (m), 1924 (m), 1899 (m), 1884 (h, m) cm⁻¹].⁶² Cabe destacar que los espectros de los compuestos cuyo resto R es CO₂Me, presentan una banda de menor energía (~1700 cm⁻¹) que corresponde a la tensión C–O del grupo carboxilato.

Por otro lado, como muestran las tablas anteriores, los complejos de Re exhiben resonancias de ³¹P a desplazamientos químicos negativos (δ_P de -20 a -70 ppm), mientras que los complejos de manganeso siguen la tendencia esperable de presentar señales a desplazamientos químicos unas 50 ppm superiores. Los espectros ¹H RMN son particularmente informativos en el caso de los derivados de alquinos terminales. En los espectros de los compuestos de tipo **19**, el grupo CH origina una señal alrededor de 6 ppm con una constante de acoplamiento H–P *ca.* 6 Hz. Sin embargo, los isómeros de tipo **20**, que difieren principalmente en la posición del enlace C–H con respecto al átomo de fósforo, presentan una señal en posición similar, pero ahora, fuertemente acoplada con el átomo de fósforo (³J_{HP} = 46 Hz). Este valor de constante de acoplamiento es comparable a los encontrados en los complejos dinucleares de hierro análogos mencionados anteriormente (*ca.* 40 Hz).⁵⁹

2.3.3.2. Reacción de los isómeros **19a.1** y **20a.1** con CN(*p*-C₆H₄OMe)

Con el objeto de evaluar la fortaleza de la unión π del enlace C=C del anillo MoPC₂ al átomo de renio en los complejos de tipo **18-20**, se ensayaron algunas reacciones de los mismos con CN(*p*-C₆H₄OMe). Efectivamente, la adición del isocianuro provoca la descoordinación (aunque parcial) deseada, pero también se producen otros procesos.

⁶² Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2018**, *37*, 3425.

Cuando una mezcla de los isómeros **19a.1** y **20a.1** se hace reaccionar con exceso de CN(*p*-C₆H₄OMe) a 0 °C durante 3 h, se obtiene de un modo prácticamente selectivo el complejo [MoReCp{ μ - η^3 : κ^1 C-PMes*CHC(CO₂Me)}{2 κ -CN(*p*-C₆H₄OMe)}₂(CO)₅] (**21**), el cual se aísla mediante técnicas cromatográficas y se puede caracterizar completamente. Sin embargo, el complejo **18a.1**, que es el derivado de un alquino interno, no reacciona con el mismo isocianuro bajo condiciones análogas.

La formación del compuesto **21** implica la adición de dos moléculas de isocianuro al átomo de renio, provocando una escisión consecutiva de enlaces Mo–Re, Re–P y Re–C y, modificando notablemente el modo de coordinación del ligando fosfapropenilideno, que pasa a ser de tipo μ - η^3 : κ^1 C. En este caso, la unión del átomo de fósforo a uno de los centros metálicos y la presencia de solo dos sustituyentes hacen que éste posea un par de electrones no enlazantes, como sucede con las fosfinas libres. Son escasos los ejemplos encontrados de compuestos que presenten este tipo de ligandos. Sin embargo, nuestro grupo de investigación ha estudiado la reactividad de complejos dinucleares homometálicos de hierro y molibdeno con ligandos fosfinideno puente frente a diferentes alquinos. Estas reacciones dan lugar, entre otras, a especies que presentan el mismo modo de coordinación que el existente en el compuesto **21**.^{4e,5c}

2.3.3.2.1. Caracterización estructural del compuesto 21

La estructura del compuesto **21** en el cristal (Figura 39 y Tabla 24) está constituida por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro *fac*-Re(CO)₃(CNR)₂ unidos por un ligando fosfapropenilideno. Este ligando está coordinado en modo η^3 al átomo de molibdeno, con una distancia C–C de 1.41(2) Å, comparable con la encontrada en los complejos de tipo **19** y **20**. Esta misma coordinación está presente en los complejos dinucleares de hierro y molibdeno mencionados previamente.^{4e,5c} La distancia Mo–P de 2.653(3) Å es muy elevada, aunque similar a la medida para el complejo [Mo₂Cp₂{ μ - η^3 : κ^1 C-PMes*C(*p*-tol)C(H)}(CO)₄] (ca. 2.66 Å),^{4e} y es muy superior a la que presenta el compuesto de partida **5a** (ca. 2.27 Å), lo que no solo es coherente con una reducción en la multiplicidad del enlace metal-fósforo, sino que posiblemente también evidencia una notable presión estérica debida a la proximidad de los grupos Mes* y Cp de la molécula. Por otra parte, las distancias

Mo–C(8) y Mo–C(9) difieren bastante entre sí [2.25(1) y 2.40(1) Å, respectivamente], a diferencia del anterior complejo homometálico, cuyas distancias Mo–C son similares (*ca.* 2.28 Å).

En su conjunto, la geometría alrededor del átomo de molibdeno es comparable a la encontrada en los complejos alilo mononucleares de tipo [MoCpL₂(η^3 -alilo)], mientras que la geometría alrededor del átomo de renio es aproximadamente octaédrica, con los dos ligandos isocianuro ocupando posiciones mutuamente *cis*, e igualmente *cisoides* respecto al átomo de carbono externo del grupo fosfapropenilideno.

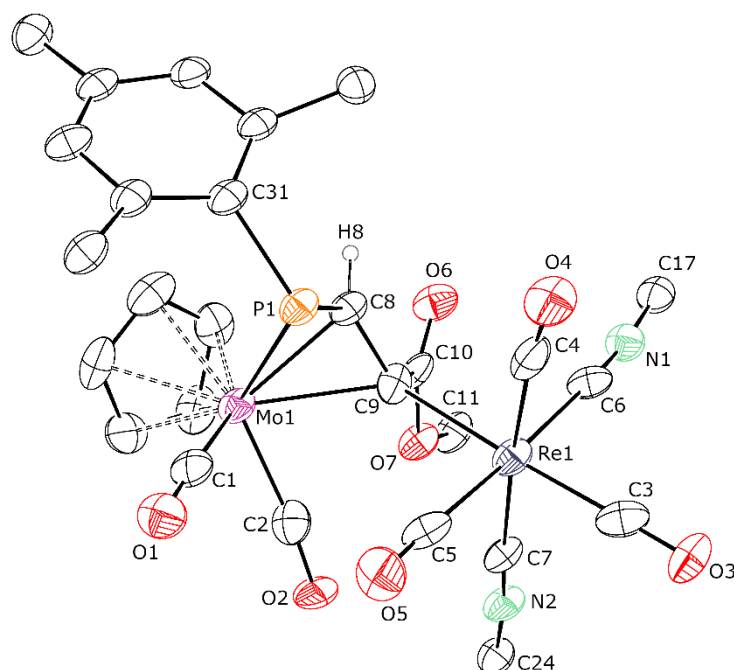


Figura 39. Diagrama ORTEP del compuesto **21**. Los grupos metilo del anillo Mes*, los grupos arilo (excepto el átomo C¹) y los átomos de H (excepto H8) han sido omitidos para una mayor claridad

Tabla 24. Selección de distancias y ángulos de enlace para el complejo **21**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	4.270(1)	Mo(1)–C(9)–Re(1)	130.3(5)
Mo(1)–C(9)	2.40(1)	Mo(1)–C(9)–C(8)	67.0(6)
Re(1)–C(9)	2.31(1)	Re(1)–C(9)–C(8)	124.0(8)
Mo(1)–P(1)	2.653(3)	C(9)–C(8)–P(1)	120.6(8)
Mo(1)–C(8)	2.25(1)	C(9)–Mo(1)–P(1)	65.9(3)
P(1)–C(8)	1.75(1)	C(9)–C(8)–Mo(1)	77.8(6)
C(8)–C(9)	1.41(2)	P(1)–Mo(1)–C(1)	73.7(4)
Mo(1)–C(1)	1.94(1)	P(1)–Mo(1)–C(2)	114.5(4)
Mo(1)–C(2)	1.96(1)	C(9)–Mo(1)–C(1)	113.0(5)
Re(1)–C(3)	1.94(1)	C(9)–Mo(1)–C(2)	73.0(5)
Re(1)–C(4)	2.00(2)	C(8)–Mo(1)–C(1)	111.4(5)
Re(1)–C(5)	2.03(1)	C(8)–Mo(1)–C(2)	107.0(5)
Re(1)–C(6)	2.10(1)	C(9)–Re(1)–C(3)	175.6(5)
Re(1)–C(7)	2.11(1)	C(9)–Re(1)–C(4)	93.8(5)
		C(9)–Re(1)–C(5)	93.0(5)
		C(9)–Re(1)–C(6)	84.2(4)
		C(9)–Re(1)–C(7)	89.0(4)
		Mo(1)–P(1)–C(31)	102.3(4)

Los datos espectroscópicos en disolución para el compuesto **21** son coherentes con su estructura en estado sólido. Como se observa en la Figura 40, el espectro IR muestra dos bandas por encima de 2100 cm⁻¹ que se asignan a las tensiones C–N de los dos ligandos isocianuro terminales en disposición mutua *cis*, y tres bandas en la zona de tensión C–O con el patrón típico de un fragmento tricarbonílico, además de una última banda débil a 1852 cm⁻¹, correspondiente a la tensión asimétrica de los ligandos carbonilo unidos al átomo de molibdeno. Cabe destacar que, probablemente, en la banda de 1928 cm⁻¹ exista una superposición

de la última banda del fragmento $M'(CO)_3$ y de la banda de tensión simétrica del fragmento dicarbonílico de molibdeno. Además, en este espectro no se observa con claridad la banda de tensión C–O correspondiente al grupo carboxilato, posiblemente por ser ancha y de baja intensidad relativa.

El espectro $^{31}P\{^1H\}$ RMN de **21** presenta una única señal a campos altos (δ_P : -21.6 ppm), lo que es compatible con la presencia de un ligando fosforo en el que el átomo de fósforo tiene un par de electrones libres, presentando así un entorno piramidal, como ocurre en los complejos mononucleares $[WCp(CO)_2(PMe_3)(P^tBuH)]$ ($\delta_P = -59.9$ ppm) y $[WCp^*(CO)_2(PMe_3)(P^tBuH)]$ ($\delta_P = -9.4$ ppm).⁶³ El espectro $^{13}C\{^1H\}$ RMN muestra una señal a 141.7 ppm, correspondiente al átomo C^1 del anillo Mes* que exhibe un elevado acoplamiento carbono-fósforo ($J_{CP} = 76$ Hz), como también se observó en los complejos fosfapropenilideno ya mencionados.^{4e} Además, la presencia del par de electrones sobre el átomo de fósforo también tiene especial influencia en los átomos de carbono de los grupos *o*-^tBu del anillo Mes*, puesto que los carbonos primarios de uno de los grupos *o*-^tBu presenta una constante de acoplamiento a cuatro enlaces anómalamente elevada ($J_{CP} = 11$ Hz).

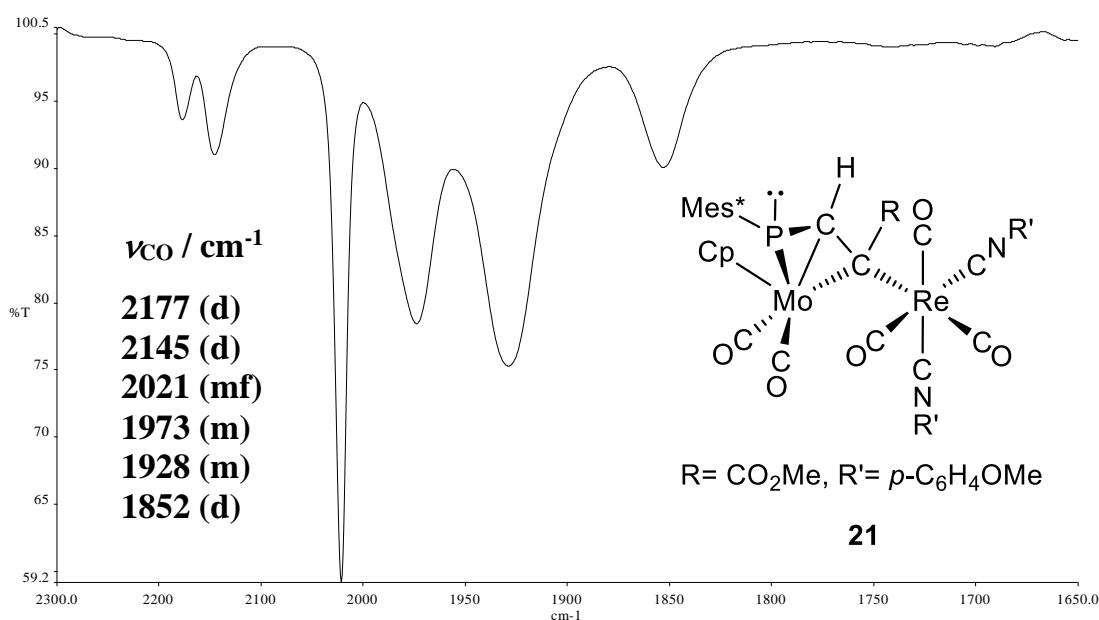
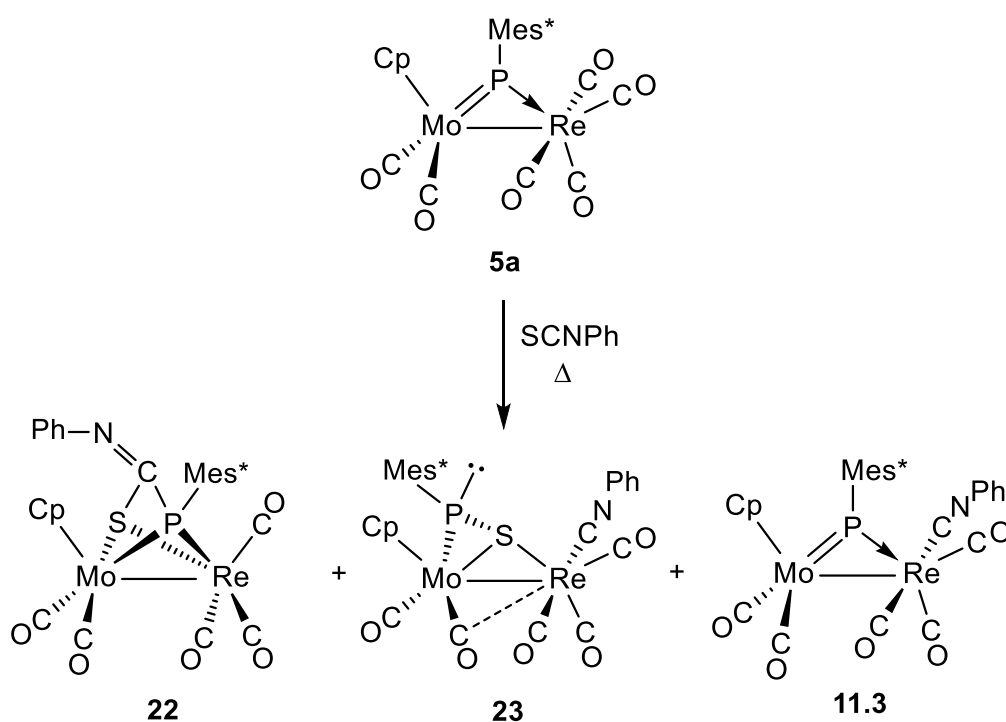


Figura 40. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **21**

⁶³ Malisch, W.; Hith, U.-A.; Grün, K.; Schmeusser, M.; Fey, O.; Weis, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2500.

2.3.4. Reacciones con SCNPh

Cuando el compuesto **5a** se calienta a reflujo de tolueno durante 3 h con un ligero exceso de SCNPh se obtiene una mezcla de compuestos en la que los complejos fosfinideno [MoReCp(μ -PMes*)(CO)₅(2 κ -CNPh)] (**11.3**), fosfurotiolato [MoReCp{ μ - $\kappa^2_{P,S}:\kappa^2_{P,S}$ -PMes*C(NPh)S}(CO)₅] (**22**) y tiofosfinideno [MoReCp(μ - $\eta^2:\kappa^1_S$ -SPMes*)(2 κ -CNPh)(CO)₅] (**23**) son mayoritarios (Esquema 35). Los compuestos **23** y **11.3** no se han logrado separar mediante técnicas cromatográficas, pero se pueden purificar mediante cristalización.



Esquema 35. Reacción del compuesto **5a** con SCNPh

La formación del compuesto **22** puede entenderse como derivada de una cicloadición [2+2] del enlace C=S de una molécula de SCNPh sobre el enlace doble Mo-P, lo que genera así un tiofosfamidaclobutano de 4 eslabones, como sucede con algunos complejos fosfuro mononucleares de molibdeno y wolframio,⁶⁴ aunque en nuestro caso los átomos de fósforo y azufre se coordinan

⁶⁴ (a) Malisch, W.; Grün, K.; Fey, O. Abd El Baky, C. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 285. (b) Malisch, W.; Abd El Baky, C.; Grün, K.; Reising, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1945. (c) Pfister, H.; Malisch, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C11.

adicionalmente al átomo de renio. En cualquier caso, la anterior adición pone de manifiesto de nuevo el carácter nucleofílico de los compuestos de tipo **5**.^{35b} Sin embargo, el isómero **23** se obtiene como consecuencia de la ruptura del enlace C–S del reactivo, de manera que el fragmento CNPh se coordina al átomo de renio en disposición terminal, mientras que, por otro lado, se produce la inserción del átomo de azufre en el enlace Re–P y se coordina puente entre los dos centros metálicos, dando lugar a un complejo con una novedosa coordinación del ligando tiofosfinideno. En este caso, al igual que sucede con el complejo **21**, el átomo de fósforo posee un par de electrones libres, ya que se enlaza únicamente al átomo de molibdeno y, además, solo presenta dos sustituyentes. Este hecho otorga cierta singularidad a este compuesto, ya que en la bibliografía no se han encontrado precedentes de este modo de coordinación en ligandos tiofosfinideno. Se han realizado pruebas independientes para comprobar si el compuesto **22** es el precursor de su isómero **23**. Sin embargo, ni térmica y ni fotoquímicamente se ha observado dicha transformación, por lo que debe concluirse que estos isómeros se forman a través de caminos de reacción independientes.

Por otro parte, el compuesto **11.3** probablemente procede de la descomposición de los compuestos **22** y **23**, ya que se caracteriza por no tener uniones con el átomo de azufre y simplemente posee un ligando isocianuro coordinado en el átomo de renio en disposición terminal. Los datos espectroscópicos en disolución recopilados para el complejo **11.3** son comparables a los observados en las especies de tipo **11** (Sección 2.3.2.1) y no precisan comentarios específicos.

2.3.4.1. Caracterización estructural del compuesto 22

La estructura en estado sólido del compuesto **22** ha podido ser determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 25 se encuentra recogida una selección de distancias y ángulos de enlace más relevantes y en la Figura 41 se recoge el diagrama ORTEP de la molécula.

Tabla 25. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **22**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	2.9757(4)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	72.78(3)
Mo(1)–P(1)	2.576(1)	Mo(1)–S(1)–Re(1)	73.87(4)
Re(1)–P(1)	2.435(1)	P(1)–C(6)–S(1)	96.1(2)
Mo(1)–S(1)	2.490(1)	P(1)–Mo(1)–C(1)	127.0(2)
Re(1)–S(1)	2.461(1)	P(1)–Mo(1)–C(2)	88.0(2)
Mo(1)–C(1)	2.018(6)	C(1)–Mo(1)–C(2)	78.0(2)
Mo(1)–C(2)	1.981(6)	P(1)–Re(1)–C(3)	106.6(2)
Re(1)–C(3)	1.908(6)	P(1)–Re(1)–C(4)	158.0(2)
Re(1)–C(4)	1.943(7)	P(1)–Re(1)–C(5)	101.0(2)
Re(1)–C(5)	1.900(5)	Mo(1)–P(1)–C(18)	127.4(2)
P(1)–C(6)	1.824(6)	Re(1)–P(1)–C(18)	153.6(2)
S(1)–C(6)	1.849(6)	C(6)–N(1)–C(12)	127.1(5)
N(1)–C(6)	1.245(8)	P(1)–Mo(1)–S(1)	65.21(4)
		P(1)–Re(1)–S(1)	67.79(4)

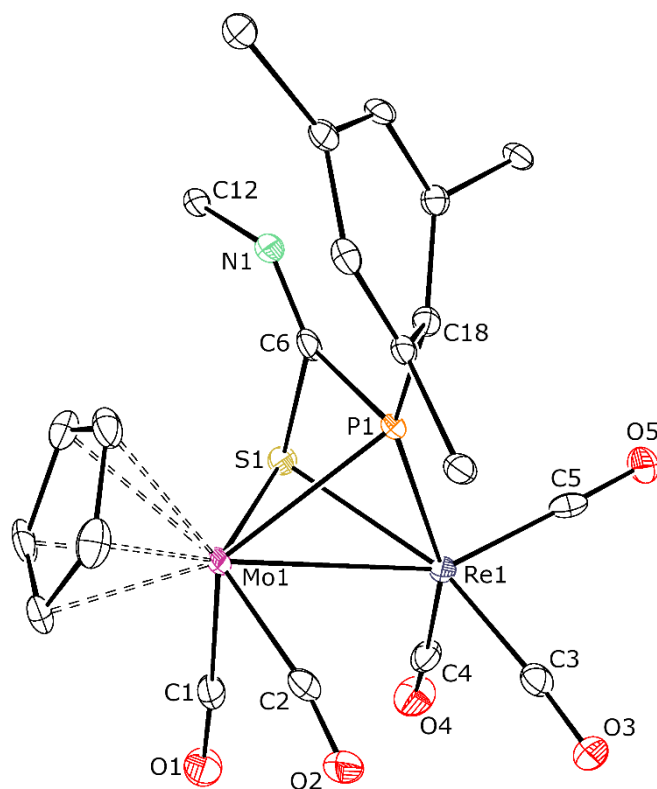


Figura 41. Diagrama ORTEP del compuesto **22**. Los grupos metilo del anillo Mes*, el grupo fenilo (excepto el átomo C¹) y los átomos de H han sido omitidos

La molécula de **22** en estado sólido está formada por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro Re(CO)₃ unidos entre sí por un ligando de tipo fosfuro-tiolato coordinado a través de sus átomos de P y S. Las distancias en el anillo tiofosfometalaciclobutano MoSCP [Mo–S = 2.490(1) Å, S–C = 1.849(6) Å, C–P = 1.824(6) Å, Mo–P = 2.576(1) Å] son consistentes con la formulación de enlaces sencillos y son similares a las encontradas en la bibliografía para el complejo dinuclear de renio [Re₂{μ-κ¹_P:κ²_{P,S}-P(C(NMe₂)₂)C(NPh)S}₂(CO)₆] [Re–S = 2.5198(7) Å, S–C = 1.775(3) Å, C–P = 1.833(3) Å, Re–P = 2.5292(7) Å].⁶⁵ Sin embargo, la distancia C–N de 1.245(8) Å en el grupo C–NPh que conecta los átomos de S y P, sugiere la existencia de un enlace doble,⁶⁶ como ocurre en el complejo de renio anterior e igualmente en el de molibdeno [MoCp{μ-κ²_{P,S}:κ¹_P,η⁵_P-(C(NPh)S)C₅H₄}(CO)₂(η⁶-HMes*)], que contiene un ligando puente comparable, derivado del acoplamiento P–S entre un ligando fosfinideno y una

⁶⁵ Weber, L.; Uthmann, S.; Bögge, H.; Müller, A.; Stammer, H-G.; Neumann, B. *Organometallics* **1998**, *17*, 3593.

⁶⁶ Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.

molécula de SCNPh.^{4g} El modo de coordinación observado en **22** ($\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,S}}$) parece no haber sido observado previamente en este tipo de ligandos. Este modo de coordinación supone un aporte formal de seis electrones a los dos centros metálicos, lo que lleva a la formulación de un enlace sencillo metal-metal para este complejo de 34 electrones, consistente con la distancia Mo–Re de 2.975(4) Å y comparable a la medida en el complejo isoelectrónico [MoReCp($\mu\text{-PCy}_2$)($\mu\text{-SPh}$)(CO)₅] (*ca.* 2.97 Å), el cual posee ligandos fosfuro y tiolato independientes.⁶²

Los datos espectroscópicos en disolución de la especie **22** son concordantes con la estructura encontrada en el cristal. El espectro IR muestra 4 bandas de tensión C–O que presentan un patrón similar al de los complejos **18-20** y al del complejo fosfuro-tiolato mencionado anteriormente (Figura 42), destacando que hay superposición de una de las bandas de los ligandos CO unidos al átomo de molibdeno. Por otro lado, el espectro ³¹P{¹H} RMN muestra una señal bastante apantallada a 38.7 ppm, valor ligeramente superior al registrado para el complejo de molibdeno referido con anterioridad (*cf.* 26.4 ppm).^{4g} Además, en el espectro ¹³C{¹H} RMN se observa un doblete a 177.4 ppm con una constante de acoplamiento C–P de 27 Hz, que se asigna al átomo de carbono del grupo CNPh que conecta los átomos de S y P en el ligando puente.

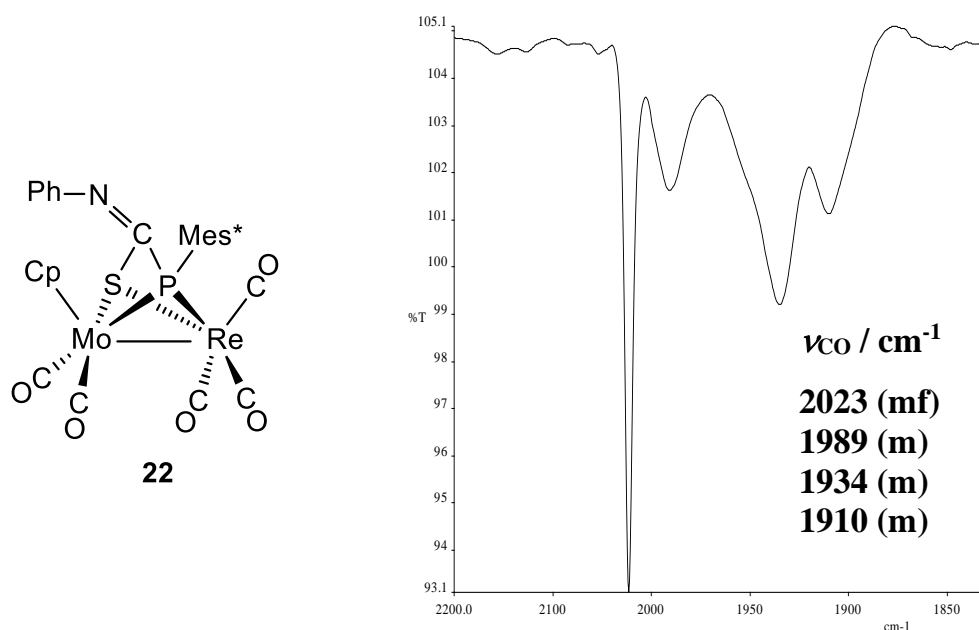


Figura 42. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **22**

2.3.4.2. Caracterización estructural del compuesto 23

La molécula del compuesto **23** en el cristal (Tabla 26 y Figura 43) está constituida por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro Re(CO)₃(CNR) unidos por un ligando tiofosfinideno, que se une al molibdeno a través de los átomos de P y S, y al renio a través del átomo de S. El átomo de fósforo posee un entorno piramidal, lo que presupone la presencia de un par de electrones no enlazantes sobre el mismo. En consecuencia, el aporte del ligando tiofosfinideno a los dos metales es de cuatro electrones, lo que lleva a formular un enlace sencillo Mo–Re, consistente con la distancia de 3.0359(5) Å encontrada. De este modo, la estructura posee dos anillos de 3 miembros cada uno. Las distancias Mo–P de 2.642(1) Å y P–S de 2.090(2) Å son superiores a las medidas en el complejo homometálico [Mo₂Cp₂{μ-κ¹_P:η²_{P,S}-P(*p*-C₆H₄OMe)S}(CO)₅] (*cf.* Mo–P = 2.45 y P–S = 2.03 Å), mientras que la distancia Mo–S de 2.425(1) Å es inferior a la determinada para el mismo complejo de molibdeno (*cf.* 2.54 Å).⁶⁷ La distancia Mo–P es comparable con la determinada en el compuesto **21** (*cf.* 2.65 Å), y es coherente con la formulación de un enlace sencillo para esta unión. La distancia Re–S de 2.48(1) Å es algo superior a la distancia de 2.42 Å determinada para el complejo dinuclear de renio [Re₂(μ-S)₂Me₂(NAr)₄] (Ar = 2,6-diisopropilfenil).⁶⁸ Por otro lado, debe señalarse que uno de los ligandos carbonilo unidos al átomo de molibdeno se encuentra en una disposición semipunte, tal y como refleja la distancia C–Re de 2.499(7) Å y el valor del ángulo de enlace [Mo–C–O = 155.2(5)°]. Teniendo en cuenta la diferencia de radios covalentes, estos valores son comparables a los determinados para el complejo dinuclear [Mo₂Cp₂{μ-η³:κ¹_C-PMes*C(*p*-tol)C(H)}(CO)₄], cuya distancia C(O)⋯Mo es de 2.551(4) Å y el ángulo Mo–C–O es de 154.0(3)°.^{4e}

⁶⁷ Hussong, R.; Heydt, H.; Maas, G.; Reigtz, M. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1263.

⁶⁸ Wang, W-D.; Guzei, I.A.; Espenson, J.H. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4107.

Tabla 26. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **23**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	3.0359(5)	Mo(1)–S(1)–Re(1)	77.45(4)
Mo(1)–P(1)	2.642(1)	P(1)–Mo(1)–S(1)	48.50(4)
Mo(1)–S(1)	2.425(1)	P(1)–Mo(1)–C(1)	71.8(2)
Re(1)–S(1)	2.428(1)	P(1)–Mo(1)–C(2)	116.6(2)
Mo(1)–C(1)	1.961(6)	C(1)–Mo(1)–C(2)	76.1(2)
Mo(1)–C(2)	1.991(6)	Mo(1)–C(2)–O(2)	155.2(5)
Re(1)–C(3)	1.970(6)	S(1)–Re(1)–C(3)	87.6(2)
Re(1)–C(4)	1.908(7)	S(1)–Re(1)–C(4)	96.7(2)
Re(1)–C(5)	1.928(6)	S(1)–Re(1)–C(5)	171.6(2)
Re(1)–C(6)	2.080(6)	S(1)–Re(1)–C(6)	94.2(2)
P(1)–S(1)	2.090(2)	Mo(1)–P(1)–C(18)	102.2(1)
C(2)–Re(1)	2.499(7)	S(1)–P(1)–C(18)	97.7(2)
		S(1)–Mo(1)–P(1)	48.50(4)
		S(1)–Mo(1)–C(1)	115.0(2)
		S(1)–Mo(1)–C(2)	106.3(2)

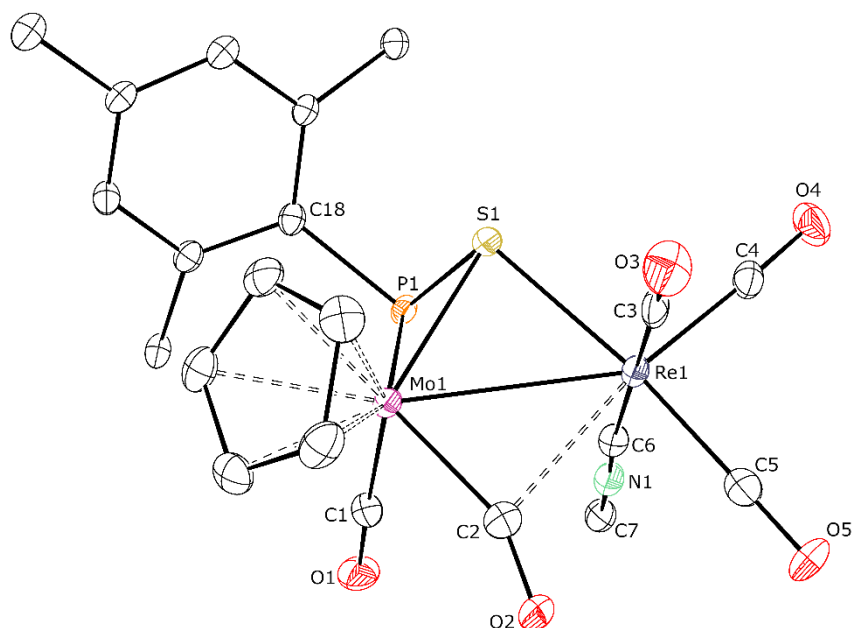


Figura 43. Diagrama ORTEP del compuesto **23**. Los grupos metilo del anillo Mes*, el grupo fenilo (excepto el átomo C¹) y los átomos de H han sido omitidos

Los datos espectroscópicos en disolución para el compuesto **23** concuerdan con su estructura en estado sólido. Como se observa en la Figura 44, el espectro IR muestra una banda a 2156 cm^{-1} que se asigna a la tensión del enlace C–N del ligando isocianuro terminal. Las siguientes tres bandas muestran el patrón típico de un oscilador $\text{Re}(\text{CO})_3$ piramidal, como el presente en el complejo $[\text{MoReCp}(\mu\text{-O})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_3]$ [2009 (mf), 1925 (m), 1898 (m) cm^{-1}].⁶² La banda a 1911 cm^{-1} puede asignarse a la tensión del ligando CO terminal coordinado al átomo de molibdeno y, finalmente, la banda de intensidad débil a 1776 cm^{-1} correspondería, esencialmente, a la vibración del ligando carbonilo semipunte (*cf.* 1751 cm^{-1} para el compuesto **10b**). Esta circunstancia se refleja igualmente en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto, donde uno de los ligandos CO unido al molibdeno presenta un desplazamiento químico unas 10 ppm superior al del otro (δ_{C} : 242.2 y 232.1 ppm). Por otro lado, es de señalar que los tres ligandos CO inequivalentes unidos al átomo de Re generan señales sin acoplamiento P–C significativo (0-3 Hz), lo que es coherente con el hecho de que el átomo de fósforo no se encuentre coordinado al de renio. Al igual que en el complejo **21**, en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN la señal más característica es la encontrada a 148.1 ppm con una constante de acoplamiento carbono-fósforo muy elevada ($J_{\text{CP}} = 97\text{ Hz}$),

correspondiente al átomo C¹ del anillo Mes* que está enlazado directamente al átomo de fósforo. Este elevado acoplamiento parece característico de complejos donde el átomo de fósforo presenta un par de electrones libre, pues se reproduce igualmente en otros tioderivados del complejo **5a** que se discuten más adelante (ver Sección 2.3.6.2.)

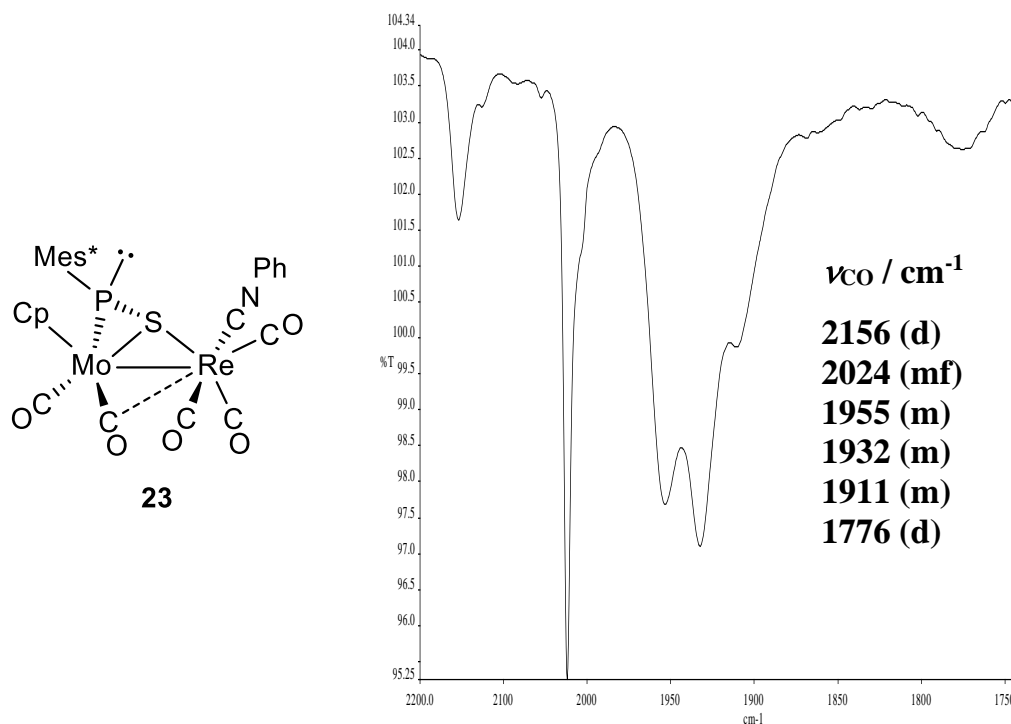


Figura 44. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **23**

Por último, debe señalarse que el espectro ³¹P{¹H} RMN de **23** exhibe una señal bastante apantallada (δ_P : 25.4 ppm) con un desplazamiento químico similar al encontrado para el complejo dinuclear [Mo₂Cp₂{ μ - η^3 : κ^1 C-PMes*C(CO₂Me)C(H)}(CO)₄] (23.0 ppm),^{4e} el cual también presenta un átomo de fósforo unido únicamente a uno de los dos centros metálicos y soportando un par de electrones no enlazantes. Además, todo ello sugiere que la coordinación del ligando tiosfosfinideno en **23** es del tipo μ - η^2 : κ^1 _S (A), en lugar de la coordinación μ - η^2 : κ^1 _P (B), más habitual para este tipo de ligando (Figura 45). Hasta donde sabemos, este modo de coordinación de un ligando tiosfosfinideno no ha sido identificado previamente en ningún complejo metálico. Sin embargo, no debe descartarse que la reacción se inicie por adición de un átomo de azufre al enlace doble Mo–P, lo que generaría un ligando tiosfosfinideno en coordinación μ - η^2 : κ^1 _P

(B), que posteriormente se reorganizaría para dar el modo de coordinación observado en el complejo **23**. De hecho, este tipo de coordinación está presente en los productos obtenidos en la reacción de **5a** con azufre elemental, como se verá en la Sección 2.3.6.2.

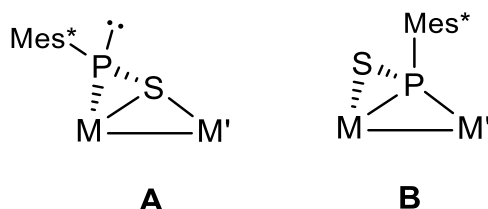


Figura 45. Algunos modos de coordinación de ligandos tiosfosfinideno

2.3.5. Reacciones con diazoalcanos y azidas

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos en las reacciones de los compuestos **5a** y **5b** con moléculas que presentan enlaces múltiples C–N y N–N además de pares de electrones no enlazantes, como es el caso de los diazoalcanos y las azidas orgánicas.

2.3.5.1. Reacciones con diazoalcanos

Los diazoalcanos (N_2CR_2) son moléculas orgánicas que se caracterizan por poseer pares de electrones libres y enlaces C–N y N–N, de manera que, como se observa en la Figura 46, su estructura electrónica puede describirse a través de varias formas resonantes. Tal estructura electrónica les permite actuar como electrófilos o como nucleófilos, dando lugar a diferentes tipos de reacciones dependiendo de las condiciones.

Por un lado, se puede producir la formación de productos de adición simple sobre los centros metálicos, presentando diferentes modos de coordinación y, por otra parte, pueden sufrir la eliminación de N₂ y generar así complejos carbeno.⁶⁹ Debido a esta gran versatilidad y a que los complejos de tipo **5** también poseen un doble comportamiento nucleofílico y electrofílico, resultó interesante estudiar la reactividad de los anteriores complejos frente a este tipo de moléculas.

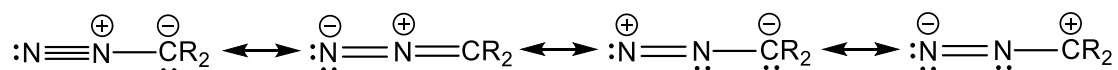
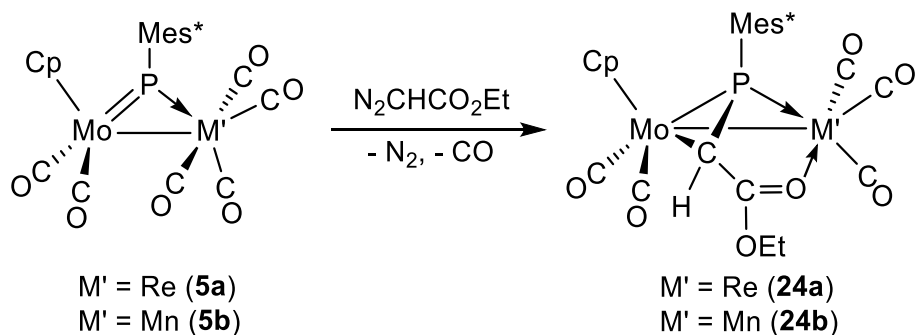


Figura 46. Estructuras resonantes de una molécula de diazoalcano

El compuesto **5a** reacciona con exceso de N₂CH(CO₂Et) a temperatura ambiente generando una mezcla de compuestos de la que solo ha sido posible aislar y caracterizar el producto mayoritario, identificado como el complejo fosfaalqueno [MoReCp{μ-η²_{P,C}:κ²_{P,O}-PMes*CH(CO₂Et)}(CO)₅] (**24a**), aunque éste se obtiene con bajos rendimientos. Por otra parte, la reacción con N₂CH(SiMe₃) conduce a la descomposición del reactivo, sin que se haya detectado la formación de ningún nuevo complejo. Por último, en la reacción con N₂CPh₂, que sólo tiene lugar calentando la mezcla a reflujo de tolueno, se produce tanto la descomposición de la molécula de diazoalcano como la del compuesto **5a**.

El compuesto **5b** reacciona más lentamente con N₂CH(CO₂Et), y es preciso calentar a 60 °C la mezcla para completar la reacción en un tiempo razonable. Sin embargo, de este modo se obtiene una mezcla cuyo producto mayoritario es el compuesto [MoMnCp{μ-η²_{P,C}:κ²_{P,O}-PMes*CH(CO₂Et)}(CO)₅] (**24b**), análogo al anterior, el cual se puede aislar mediante técnicas cromatográficas con rendimientos del 50%, lo que permite su caracterización completa.

⁶⁹(a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2015**, *34*, 3833. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *J. Organomet. Chem.* **2021**, *936*, 121708. (c) García, M.E.; García-Vivó, D.; Menéndez, S.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2016**, *35*, 3498.



Esquema 36. Formación de los compuestos de tipo **24**

Los compuestos de tipo **24** son el resultado formal de la eliminación de N_2 en el diazoalcano y posterior cicloadición [2+1] del fragmento CR_2 resultante sobre el enlace doble Mo-P del fosfinideno. Además, en ambos casos, se produce la coordinación adicional del átomo de oxígeno del grupo carboxilato de la molécula de diazoalcano sobre el átomo de renio o manganeso, respectivamente, ocupando la vacante de un ligando carbonilo que se pierde en cada caso. Tal y como se recoge en la bibliografía, la formación de complejos con coordinación del átomo de oxígeno de un grupo carbonilo es habitual en reacciones con moléculas orgánicas que presentan grupos carboxilato.^{4e,70}

2.3.5.1.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo **24**

La molécula del complejo **24a** (Tabla 27 y Figura 47) está compuesta por un fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ y otro $\text{Re}(\text{CO})_3$ unidos por un ligando fosfaalqueno que coordina su enlace doble P-C al átomo de molibdeno y se une al átomo de renio a través del par electrónico sobre el fósforo y uno de los pares disponibles en el átomo de oxígeno carbonílico del grupo carboxilato, todo lo cual supone una contribución de seis electrones a los dos centros metálicos. Las distancias en el anillo MoPC [$\text{Mo-P} = 2.4521(8) \text{ \AA}$, $\text{C-P} = 1.780(3) \text{ \AA}$ y $\text{Mo-C} = 2.296(3) \text{ \AA}$] sugieren una fuerte coordinación al átomo de molibdeno; además, las distancias C-P y Mo-C son similares a las determinadas para el compuesto **19a.1** (cf. 1.77

⁷⁰ (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2007**, 26, 5454. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 5274. (c) Churchill, M.R.; Biondi, L.V. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 353, 73. (d) Ide, Y.; Shibahara, T. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 357.

Å y 2.21 Å, respectivamente). Por otro lado, el ligando puede considerarse unido al átomo de renio mediante dos enlaces dativos, tal y como indican las distancias Re–P de 2.4016(8) Å [*cf.* 2.364(1) Å para el compuesto **5a**] y Re–O de 2.204(9) Å, la cual es comparable a la encontrada en la literatura para el isómero *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η,κ:η²-C(CO₂Me)CH(CO₂Me)}(μ-PCy₂)(CO)₂] [2.264(5) Å].^{70a} Cabe destacar que el átomo de renio de la especie **24a** conserva el entorno presente en los compuestos de partida de tipo **5**.

Tabla 27. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **24a**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	3.1579(6)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	81.17(2)
Mo(1)–P(1)	2.4521(8)	P(1)–Mo(1)–C(6)	43.88(6)
Re(1)–P(1)	2.4016(8)	P(1)–Mo(1)–C(1)	109.9(1)
Mo(1)–C(1)	1.962(3)	P(1)–Mo(1)–C(2)	90.6(1)
Mo(1)–C(2)	1.999(3)	Mo(1)–C(1)–O(1)	169.4(3)
Mo(1)–C(6)	2.296(3)	C(1)–Mo(1)–C(2)	86.9(1)
Re(1)–C(3)	1.906(3)	P(1)–Re(1)–C(3)	99.15(8)
Re(1)–C(4)	1.905(3)	P(1)–Re(1)–C(4)	108.50(9)
Re(1)–C(5)	1.907(8)	P(1)–Re(1)–C(5)	156.52(9)
Re(1)–O(6)	2.204(2)	P(1)–Re(1)–O(6)	81.46(5)
C(6)–P(1)	1.780(3)	Mo(1)–C(6)–C(7)	108.8(2)
C(6)–C(7)	1.441(4)	C6(1)–C(7)–O(6)	123.5(2)
C(7)–O(6)	1.250(3)		
C(1)–Re(1)	2.963(3)		

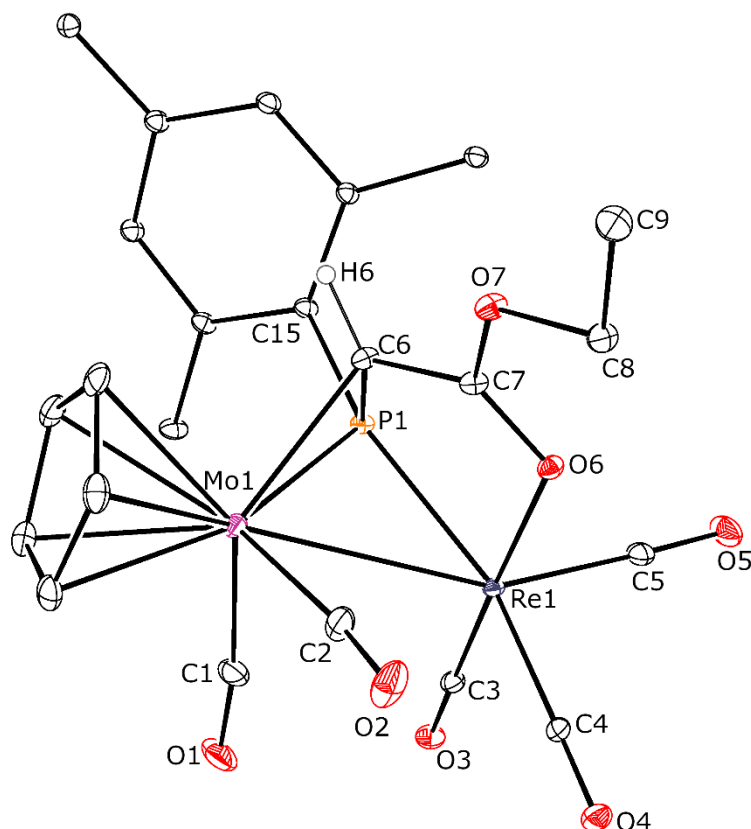


Figura 47. Diagrama ORTEP del compuesto **24a**. Los grupos metilo del anillo Mes* y los átomos de H (excepto H6) han sido omitidos para mayor claridad

Los datos espectroscópicos en disolución de los compuestos de tipo **24** (Tabla 28, Figura 48) son consistentes con la estructura en estado sólido para **24a**. Como se muestra en la Figura 48, el espectro IR del compuesto **24a** muestra 5 bandas de tensión C–O, de las cuales las tres más energéticas presentan el patrón típico de un oscilador $\text{Re}(\text{CO})_3$ piramidal, como ya se ha encontrado en ejemplos previos discutidos en el presente capítulo. Además, se puede observar una banda de intensidad débil a 1550 cm^{-1} , que corresponde a la tensión C–O del grupo carboxilato unido al átomo de renio.^{70a} En cambio, el espectro IR del compuesto **24b** presenta 5 bandas de tensión C–O y un patrón ligeramente diferente. A 1947 cm^{-1} muestra una banda de intensidad fuerte, a diferencia de su análogo de renio, cuya intensidad es media. Este hecho podría deberse a la posibilidad de que se haya producido una superposición accidental de dos bandas. Además, en el espectro se observa de nuevo una banda a 1564 cm^{-1} que se asigna también a la tensión C–O del grupo carboxilato de la molécula.

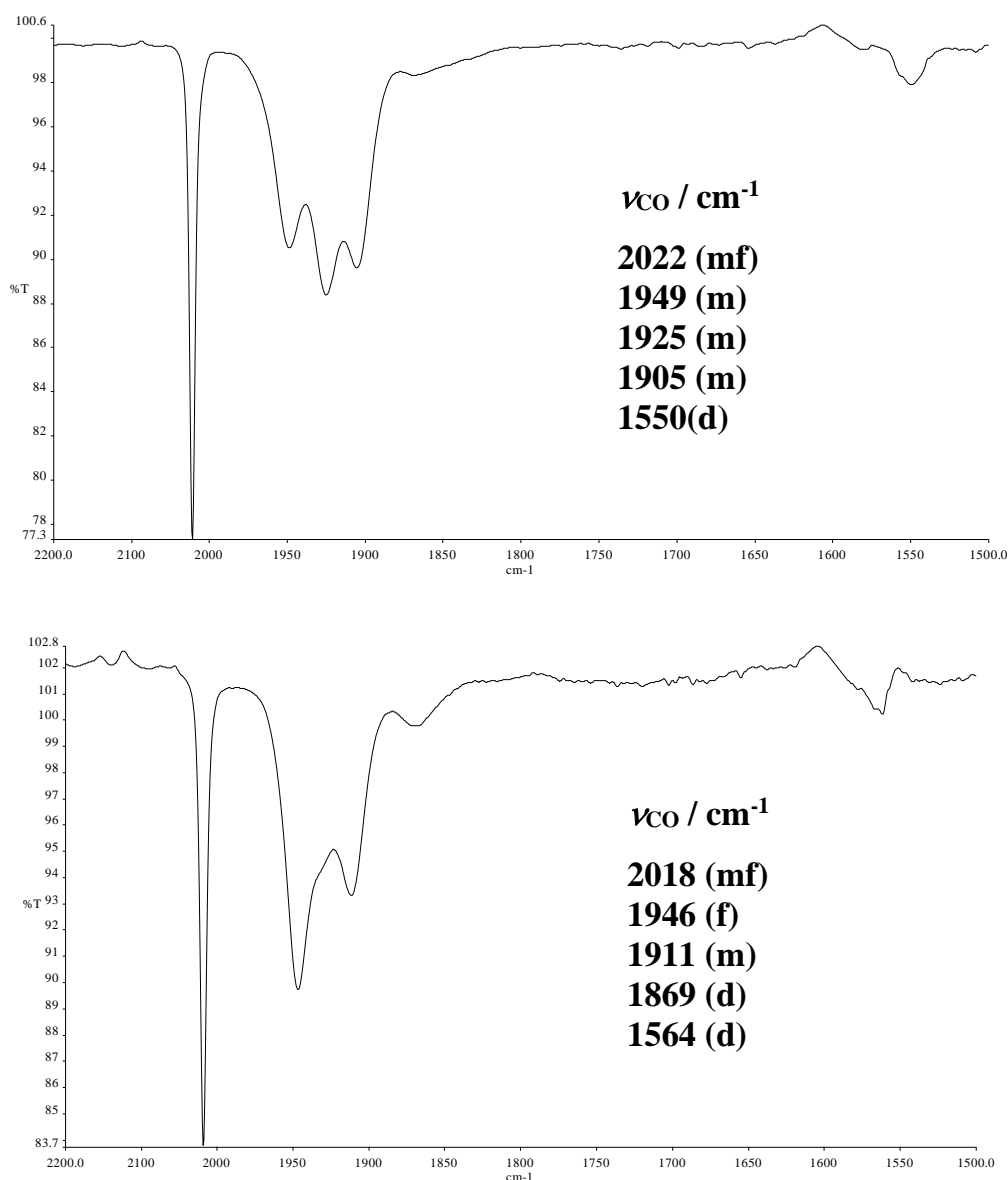


Figura 48. Espectros IR en CH₂Cl₂ para el compuesto **24a** (superior) y **24b** (inferior)

Por otra parte, tal y como se muestra en la Tabla 28, los espectros ³¹P{¹H} RMN presentan señales relativamente apantalladas, a valores similares a los encontrados en los complejos fosfuro hidruro de tipo **6**. Además, de nuevo se puede apreciar que el complejo de Mo y Mn posee un desplazamiento químico aproximadamente 50 ppm superior al de su análogo de renio, tendencia que ya se ha podido observar a lo largo de este capítulo. En los espectros ¹³C{¹H} RMN destacan los dobletes en torno a 25 ppm con constantes de acoplamiento C–P de 9 y 16 Hz, respectivamente, y que se asignan al grupo CH del ligando fosfalqueno.

El espectro HSQC muestra la correlación existente entre la señal del protón correspondiente a este grupo [δ_H : 2.41 (s) ppm para **24a** y 1.82 (d, $J_{HP} = 3$ Hz) ppm para **24b**] y los mencionados dobles presentes en el espectro de ^{13}C .

Tabla 28. Datos espectroscópicos más relevantes de los compuestos de tipo **24**

Especie	M'	$^a \nu_{CO}/cm^{-1}$	$^b \delta_P/ppm$	$^b \delta_C/ppm$ [J_{CP}/Hz]
24a	Re	2022 (mf), 1949 (m), 1925 (m), 1905 (m), 1735 (d)	83.6	26.0 [9]
24b	Mn	2017 (mf), 1947 (f), 1912 (m), 1869 (d), 1730 (d)	127.0	24.5 [16]

a CH₂Cl₂. b CD₂Cl₂.

2.3.5.2. Reacciones con azidas

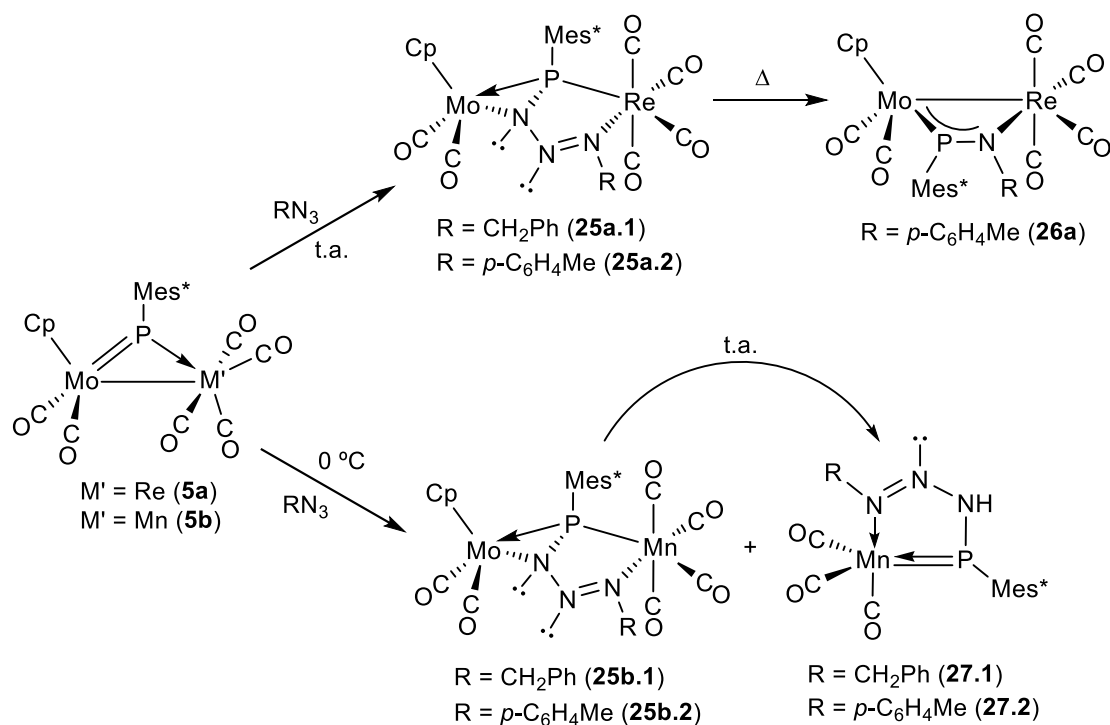
Las azidas orgánicas son heterocumulenos que poseen pares de electrones libres y además, enlaces múltiples N–N. Como sucede con las moléculas de diazoalcano, la estructura electrónica de las azidas orgánicas puede describirse a través de cuatro estructuras resonantes que ilustran su ambivalencia, puesto que, dependiendo de las condiciones, pueden actuar como nucleófilos o como electrófilos (Figura 49). Por ello, resultó interesante llevar a cabo la reacción de nuestros complejos fosfinideno frente a azidas ya que, en modo análogo a la reacción de Staudinger,⁷¹ se podrían formar ligandos fosfotriazadienos (RPN₃R'), ligandos iminofosfinideno, así como complejos con anillos de cuatro (N₃P) y cinco (MPN₃) miembros.^{5d,72}



Figura 49. Estructuras resonantes de una molécula de azida orgánica

⁷¹ (a) Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta.* **1919**, 2, 635. (b) Gololobov, Y.G.; Zhmurova, I.N.; Kasuhin, L.F. *Tetrahedron* **1981**, 37, 437. (c) Gololobov, Y.G. Kasuhin, L.F. *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353.

⁷² Seidl, M.; Kuntz, C.; Bodensteiner, M.; Timoshkin, A.Y.; Scheer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2771.



Esquema 37. Reacciones de los compuestos **5a** y **5b** con diferentes azidas orgánicas

Tal y como se observa en el Esquema 37, cuando el compuesto de Mo y Re **5a** reacciona con exceso de bencilazida o *p*-tolilazida a temperatura ambiente se obtienen de un modo selectivo los complejos fosfotriazadieno $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}\eta^2_{\text{P,N}}:\kappa^2_{\text{P,N}'}\text{-PMes}^*\text{N}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\}(\text{CO})_6]$ (**25a.1**) y $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}\eta^2_{\text{P,N}}:\kappa^2_{\text{P,N}'}\text{-PMes}^*\text{N}_3(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})\}(\text{CO})_6]$ (**25a.2**), respectivamente. Estos compuestos son térmicamente estables y se pueden aislar y caracterizar completamente. El compuesto de Mo y Mn **5b** reacciona a 0 °C con un ligero exceso de estas azidas, dando lugar a disoluciones que contienen como producto mayoritario los complejos $[\text{MoMnCp}\{\mu\text{-}\eta^2_{\text{P,N}}:\kappa^2_{\text{P,N}'}\text{-PMes}^*\text{N}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\}(\text{CO})_6]$ (**25b.1**) y $[\text{MoMnCp}\{\mu\text{-}\eta^2_{\text{P,N}}:\kappa^2_{\text{P,N}'}\text{-PMes}^*\text{N}_3(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})\}(\text{CO})_6]$ (**25b.2**), respectivamente. Sin embargo, en este caso se observa que, a temperatura ambiente y como consecuencia de su manipulación, los compuestos de tipo **25b** se descomponen progresivamente para generar los complejos mononucleares $[\text{Mn}\{\kappa^2_{\text{P,N}}\text{-PMes}^*\text{NHNN}(\text{R})\}(\text{CO})_3]$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ (**27.1**), $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$ (**27.2**)], que se obtienen como resultado de la pérdida del fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ y captación de un átomo de hidrógeno. Además, en los procesos de purificación cromatográfica a baja temperatura del compuesto **25b.2** se ha observado la formación de pequeñas

cantidades del complejo iminofosfinideno $[\text{MoMnCp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{N-PMes}^*\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})\}(\text{CO})_6]$ (**26b**), el cual es el resultado de un proceso de desnitrogenación espontánea en el complejo anterior.

Por otro lado, como se observa en el Esquema 37, cuando una disolución en tolueno del compuesto **25a.2** se calienta a 60 °C se produce la pérdida de N_2 y se obtiene la especie $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{N-PMes}^*\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})\}(\text{CO})_6]$ (**26a**), que también es completamente estable y puede ser aislada y caracterizada. Sin embargo, los intentos de obtener productos de desnitrogenación por tratamiento térmico y fotoquímico del complejo **25a.1** han sido fallidos. En este caso, se obtienen mezclas de productos que no han podido ser identificados.

2.3.5.2.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 25

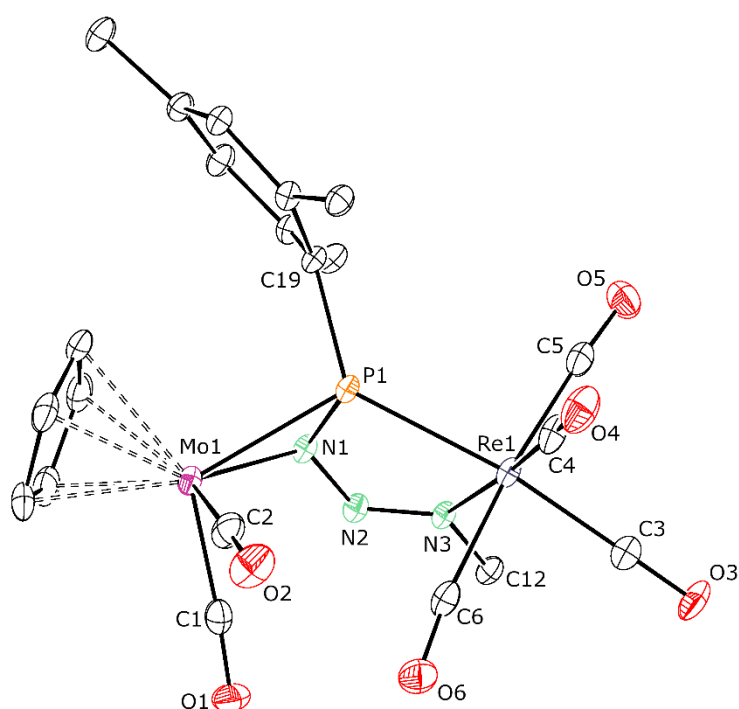


Figura 50. Diagrama ORTEP del compuesto **25a.2**. Los grupos metilo del anillo Mes*, el grupo arilo (excepto el átomo C^1) y los átomos de H han sido omitidos

Tabla 29. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **25a.2**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)···Re(1)	4.3629(5)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	122.29(3)
Mo(1)–P(1)	2.4964(9)	P(1)–Mo(1)–C(1)	108.3(1)
Re(1)–P(1)	2.4850(9)	P(1)–Mo(1)–C(2)	85.2(1)
Mo(1)–C(1)	1.949(3)	C(1)–Mo(1)–C(2)	77.2(1)
Mo(1)–C(2)	1.960(4)	P(1)–Re(1)–C(3)	169.8(1)
Re(1)–C(3)	1.960(4)	P(1)–Re(1)–C(4)	98.6(1)
Re(1)–C(4)	1.933(3)	P(1)–Re(1)–C(5)	94.5(1)
Re(1)–C(5)	2.001(4)	P(1)–Re(1)–C(6)	90.9(1)
Re(1)–C(6)	2.025(3)	P(1)–Re(1)–N(3)	75.51(7)
Re(1)–N(3)	2.201(2)	Mo(1)–P(1)–C(19)	105.8(1)
Mo(1)–N(1)	2.172(3)	Re(1)–P(1)–C(19)	131.8(1)
P(1)–N(1)	1.734(3)	Re(1)–P(1)–N(1)	97.9(1)
N(1)–N(2)	1.314(4)	Mo(1)–P(1)–N(1)	58.5(1)
N(2)–N(3)	1.301(4)	N(1)–N(2)–N(3)	117.7(3)

La molécula del compuesto **25a.2** en el cristal (Figura 50 y Tabla 29) está formada por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro Re(CO)₄ unidos por un ligando fosfotriazadieno dador de seis electrones. De este modo, el esqueleto central queda constituido por un ciclo MoPN de tres eslabones y un anillo RePN₃ de cinco miembros. Se puede considerar que ambos ciclos se encuentran en una posición perpendicular al plano MoPRe, de manera que el átomo de fósforo posee una geometría piramidal bastante distorsionada, ya que el ángulo Mo–P–N de 58.5° es muy inferior al esperado para este tipo de disposición, lo cual probablemente sea debido a las restricciones que supone la existencia de un anillo de tres miembros. La unión de uno de los átomos de nitrógeno de la molécula de azida sobre el átomo de renio completa el entorno octaédrico de este centro metálico y convierte al complejo en una especie de 36 electrones, lo que se traduce en la ausencia de enlace metal-metal, coherente con la gran separación intermetálica de 4.3629(5) Å

observada. La distancia Mo–P de 2.4964(9) Å es ligeramente superior a la encontrada en la bibliografía para el complejo mononuclear [MoCp(μ - η^2 _{P,N}-PN₄{C₁₀H₂₀})(CO)₂] [2.444(2) Å]⁷³ y, por otro lado, teniendo en cuenta la diferencia de radios covalentes, la distancia Re–P de 2.4850(9) Å es también algo superior a la determinada para el complejo dinuclear de molibdeno [Mo₂Cp{ μ - κ^2 _{P,N}: κ^1 _P, η^5 -P(NMeNNCH₂Ph)C₅H₄}(η^6 -HMes*)(CO)(PMe₃)](BAr'₄) [2.444(1) Å].^{5d} Por otra parte, la distancia Mo–N de 2.172(3) Å es similar a la encontrada en los complejos amidinato de tipo [MoCp(κ^2 -NRCR'NR)(CO)₂] (ca. 2.16 Å)⁷⁴ y las distancias Re–N de 2.201(2) y P–N de 1.734(3) Å son comparables a las determinadas para el complejo dinuclear homometálico de Mo previamente mencionado (cf. 2.19 y 1.75 Å, respectivamente).^{5d} Las dos distancias N–N del ligando fosfotriazadieno son muy similares entre sí [N(1)–N(2) = 1.314(4) Å y N(2)–N(3) = 1.301(4) Å] y tienen un valor intermedio entre los valores de referencia establecidos para un enlace sencillo N–N (1.42 Å) y un enlace doble (1.25 Å).⁶⁶ Este hecho sugiere la posibilidad de que haya una cierta deslocalización de la interacción de tipo π a través de los tres átomos de nitrógeno de la molécula, aunque la geometría piramidal del átomo N(1) ($\Sigma_\alpha = 329.2^\circ$), que contrasta con el entorno trigonal alrededor del átomo N(3) ($\Sigma_\alpha = 358.4^\circ$), no apunta en esa dirección.

Los datos espectroscópicos en disolución encontrados para los compuestos de tipo **25** son consistentes con la estructura determinada mediante difracción de rayos X para el complejo **25a.2**. En todos los espectros IR se pueden observar 6 bandas de tensión C–O (Figura 51). Las cuatro bandas de mayor frecuencia exhiben el patrón típico de un complejo tetracarbonílico de baja simetría local, siendo característica la intensidad media/fuerte de la más energética, que aparece sobre 2100 cm⁻¹ en los compuestos de Re y a 2086 cm⁻¹ en los compuestos de Mn. En cambio, las dos bandas menos energéticas apenas se modifican de un complejo a otro, situándose a 1932 (m) y 1849 (m) cm⁻¹, como se espera de las tensiones C–O del fragmento Mo(CO)₂ con disposición *cisoides* los ligandos carbonilo. Cabe destacar que, debido a la inestabilidad de los compuestos de tipo **25b**, los espectros IR siempre muestran trazas de los complejos de tipo **27**. Por otro lado, como se

⁷³ Dupart, J-M.; Grand, A.; Riess, J.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1167.

⁷⁴ Creswick, M.W.; Bernal, I. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *74*, 241.

puede observar en la Tabla 30, los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN presentan señales bastante apantalladas, con desplazamientos químicos típicos para complejos con un ligando fosforo puente en ausencia de unión intermetálica, como ya se ha visto a lo largo de este capítulo. Además, de nuevo se observa que los complejos heterometálicos MoMn siguen la tendencia de tener desplazamientos químicos superiores a los de sus análogos de renio, como era de esperar.

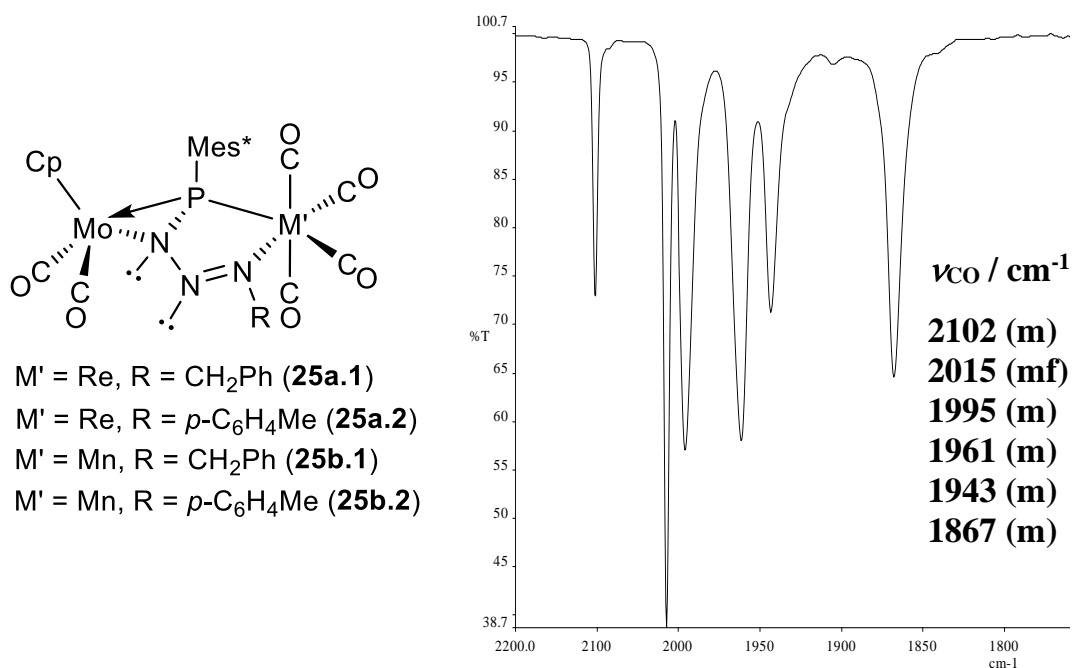


Figura 51. Estructura de los compuestos de tipo **25** y espectro IR en hexano del complejo **25a.1**

Tabla 30. Datos espectroscópicos más relevantes de los compuestos de tipo **25**

Especie	M'	R	^a $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	^b $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$
25a.1	Re	CH ₂ Ph	2102 (m), 2011 (mf), 1996 (m), 1959 (m), 1932 (m), 1848 (m)	-18.7
25a.2	Re	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Me	2101 (m), 2012 (mf), 1997 (f), 1964 (m), 1933 (m), 1849 (m)	-22.6
25b.1	Mn	CH ₂ Ph	2086 (m), 2014 (mf), 2000 (f), 1964 (m), 1932 (m), 1849 (m)	31.8
25b.2	Mn	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Me	2086 (f), 2012 (mf), 2002 (mf), 1971 (m), 1932 (m), 1849 (m)	25.1

^a CH₂Cl₂. ^b CD₂Cl₂.

2.3.5.2.2. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 26

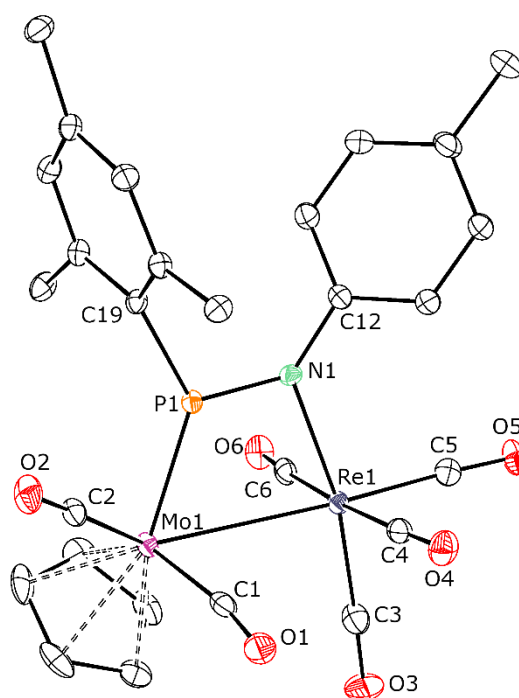


Figura 52. Diagrama ORTEP del compuesto **26a**. Los grupos metilo del anillo Mes* y los átomos de H han sido omitidos para una mayor claridad

Tabla 31. Selección de distancias y ángulos de enlace del compuesto **26a**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	3.0968(5)	Mo(1)–P(1)–N(1)	119.90(8)
Mo(1)–P(1)	2.3081(7)	Re(1)–N(1)–P(1)	98.8(1)
Re(1)–N(1)	2.205(2)	P(1)–Mo(1)–C(1)	98.41(8)
Mo(1)–C(1)	1.968(3)	P(1)–Mo(1)–C(2)	78.64(8)
Mo(1)–C(2)	1.961(3)	C(1)–Mo(1)–C(2)	83.0(1)
Re(1)–C(3)	1.936(3)	N(1)–Re(1)–C(3)	168.7(1)
Re(1)–C(4)	1.995(3)	N(1)–Re(1)–C(4)	93.4(1)
Re(1)–C(5)	1.918(3)	N(1)–Re(1)–C(5)	100.8(1)
Re(1)–C(6)	2.012(3)	N(1)–Re(1)–C(6)	85.4(1)
P(1)–N(1)	1.603(3)	Mo(1)–P(1)–C(19)	132.68(8)
		Re(1)–N(1)–C(12)	127.5(2)

La molécula del compuesto **26** en el cristal (Figura 52 y Tabla 31) está formada por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro Re(CO)₄ unidos por un ligando iminofosfinideno, generando así un azafosfometalaciclo de 4 eslabones en el que los cuatro átomos se encuentran en el mismo plano. De esta manera, el átomo de renio muestra una geometría octaédrica ligeramente distorsionada, tal y como refleja el ángulo N–Re–C(3) de 168.7(1)° (inferior al ángulo de 180° esperado). La distancia intermetálica de 3.0968(5) Å es consistente con la propuesta de enlace sencillo entre los dos átomos metálicos, como sugiere la aplicación de la regla de los 18 electrones para este complejo de 34 electrones. Por otra parte, la distancia Mo–P de 2.3081(7) Å es inferior a la encontrada en el complejo dinuclear [Re₂Br₂{μ-κ¹P:κ¹N-P(CMe₃)(SiMe₃)N(CMe₃)}(CO)₆] [2.481(6) Å],⁷⁵ teniendo en cuenta que la diferencia de radios covalentes entre el átomo de molibdeno y de renio es tan solo de 0.03 Å. Sin embargo, esta distancia es prácticamente igual a la determinada para el complejo [Mo₂Cp₂(μ-PMes*)(CO)₄] (ca. 2.30 Å),³⁸ que

⁷⁵ Scherer, O.J.; Kerth, J.; Anselmann, R.; Sheldrick, W.S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 984.

presenta un ligando fosfinideno con un entorno trigonal simétrico. Además, la distancia P–N de 1.603(3) Å es ligeramente superior a la encontrada en el complejo dinuclear de renio previamente mencionado (*cf.* 1.56 Å). Todo ello sugiere que existe una deslocalización parcial de la interacción π que se extiende a través de los átomos MoPN, y que puede expresarse a través de las formas canónicas recogidas en la Figura 53. Finalmente, debe indicarse que la distancia Re–N de 2.205(2) Å es similar a la distancia de 2.21(2) Å medida para el complejo de renio anteriormente citado.

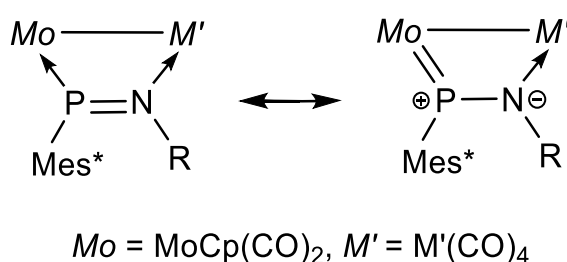


Figura 53. Estructuras resonantes del ligando iminofosfinideno presente en los complejos de tipo **26**

Los datos espectroscópicos en disolución para los complejos de tipo **26** concuerdan con la estructura en estado sólido determinada para **26a**. Los espectros IR muestran 6 bandas de tensión C–O con el patrón típico de un complejo heterometálico con un fragmento tetracarbonílico de renio y uno dicarbonílico de molibdeno (Figura 54). Por otro lado, los espectros $^{31}P\{^1H\}$ RMN presentan ahora señales relativamente desapantalladas, a 289.6 ppm para el compuesto **26a** y 292.6 ppm para la especie **26b**, en posiciones similares a la de la resonancia del complejo iminofosfuro análogo de renio previamente mencionado (*cf.* 303.4 ppm),⁷⁵ y no muy diferentes a las de los complejos con ligandos fosfuro terminales con un entorno trigonal descritos en esta Memoria (complejos **1** y **2**). El hecho de que ambos complejos presenten desplazamientos químicos casi idénticos y una anchura de línea similar, es consistente con la coordinación del átomo de fósforo en los mismos sobre el mismo metal (Mo), descartándose de este modo posibles isómeros con el átomo de P unido a los átomos de Mn o Re.

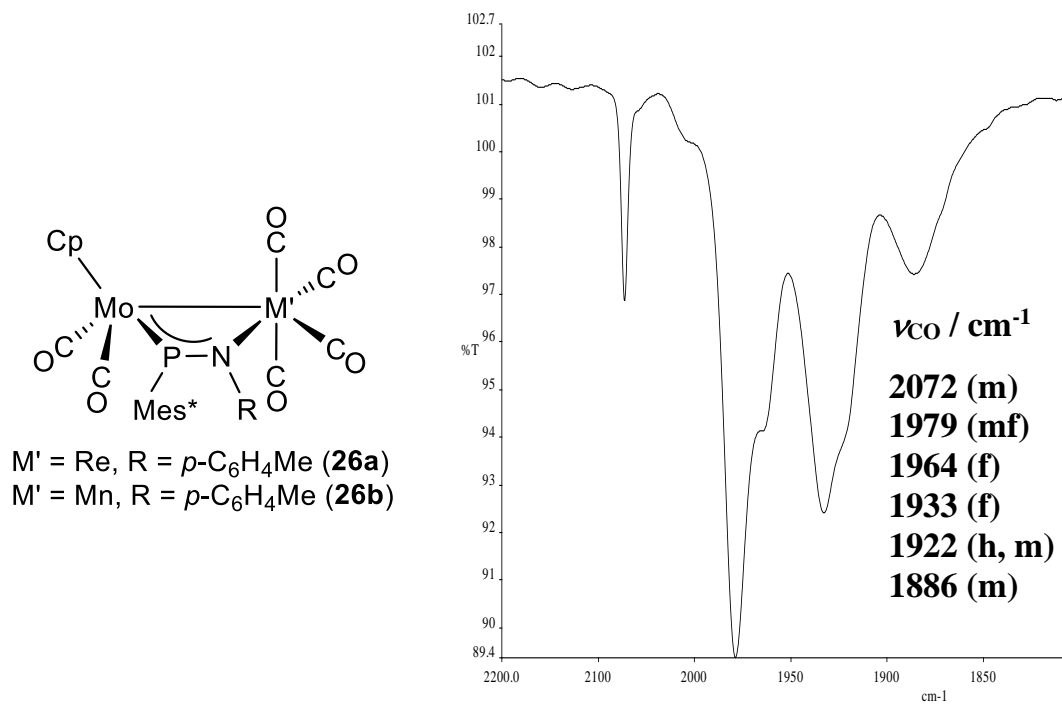


Figura 54. Estructura de los compuestos de tipo **26** y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **26a**

2.3.5.2.3. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 27

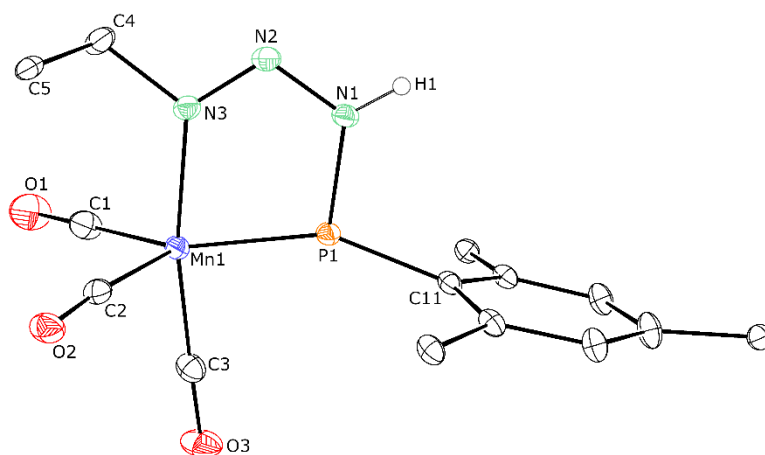


Figura 55. Diagrama ORTEP del compuesto **27.1**. Los grupos metilo del anillo Mes^* , el grupo fenilo (excepto el átomo C^1) y los átomos de H (excepto $\text{H}1$) han sido omitidos para una mayor claridad

Tabla 32. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **27.1**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mn(1)–P(1)	2.1169(6)	Mn(1)–P(1)–N(1)	103.80(6)
Mn(1)–N(3)	1.994(2)	Mn(1)–N(3)–N(2)	127.2(1)
P(1)–N(1)	1.703(2)	N(1)–N(2)–N(3)	11.9(2)
Mn(1)–C(1)	1.810(3)	C(1)–Mn(1)–C(2)	97.1(1)
Mn(1)–C(2)	1.803(3)	P(1)–Mn(1)–C(1)	141.67(8)
Mn(1)–C(3)	1.801(2)	P(1)–Mn(1)–C(2)	121.11(7)
N(1)–N(2)	1.324(2)	P(1)–Mn(1)–C(3)	91.09(7)
N(2)–N(3)	1.296(2)	Mn(1)–P(1)–C(11)	152.77(7)
		N(3)–Mn(1)–P(1)	79.17(5)
		N(3)–Mn(1)–C(1)	93.33(9)
		N(3)–Mn(1)–C(2)	98.41(8)
		N(3)–Mn(1)–C(3)	169.78(5)

La molécula del compuesto **27.1** en el cristal (Figura 55 y Tabla 32) posee un ligando bidentado *P,N*-dador, derivado de la captación de un átomo de hidrógeno en el átomo de nitrógeno unido al fósforo en el ligando fosfotriazadieno original (compuesto **25b.1**). Este ligando está unido a un fragmento $\text{Mn}(\text{CO})_3$ de modo que el átomo de fósforo presenta una geometría trigonal distorsionada, tal y como sugiere el ángulo Mn–P–C de 152.80 (9)°, superior al valor esperado de 120°. Como se observa en la Figura 55, el átomo de manganeso presenta una disposición de bipirámide trigonal algo distorsionada [N(3)–Mn–C(3) *ca.* 170°], con un átomo de nitrógeno en posición axial y el átomo de fósforo en posición ecuatorial. Las distancias P–N de 1.704(2) Å y Mn–N de 1.994(2) Å son similares a las encontradas en el complejo $[\text{Mn}\{\kappa^3_{\text{P,N,C}}\text{-P}(\text{iPr})_2\text{N}(\text{NH})_2\text{C}_5\text{H}_8\text{CO}\}(\text{CO})_3]$ [*cf.* P–N = 1.708(1) y Mn–N = 2.019(1) Å].⁷⁶ Sin embargo, la distancia Mn–P de 2.1174(8) Å es inferior a la medida en el complejo mononuclear anterior (*ca.* 2.27 Å), lo que es indicativo de la presencia de una significativa multiplicidad en ese enlace, como

⁷⁶ Tondreau, A.M.; Boncella, J.M. *Polyhedron* **2016**, *116*, 96.

era de esperar. De hecho, esta distancia es comparable a la medida en el complejo fosfuro $[\text{Mn}\{\text{P}(\text{OMes}^*)\text{Cp}^*\}(\text{CO})_4]$ (cf. 2.08 Å).⁷⁷

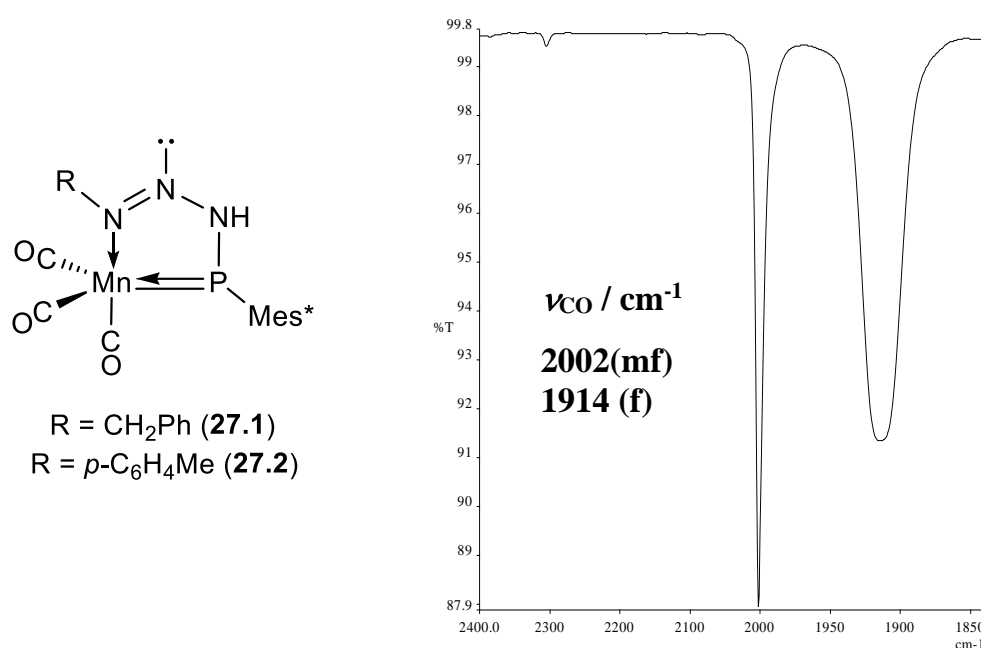


Figura 56. Estructura de los compuestos de tipo **27** y espectro IR en CH_2Cl_2 del complejo **27.2**

Los datos espectroscópicos en disolución para los compuestos de tipo **27** son consistentes con la estructura determinada en estado sólido para **27.1**. Como se puede observar en la Figura 56, los espectros IR de los compuestos de tipo **27** muestran dos bandas de tensión C–O que exhiben un patrón indicativo de la presencia de tres ligandos carbonilo en disposición facial. Además, el espectro IR en estado sólido realizado en una suspensión de Nujol de cristales del compuesto **27.1** muestra una señal a 3329 cm^{-1} que se asigna a la tensión N–H del ligando bidentado de la molécula,⁷⁸ mientras que el átomo de hidrógeno de este grupo NH genera una señal ancha en torno a 11 ppm en los correspondientes espectros ^1H RMN. Por otro lado, los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestran señales bastante desapantalladas, a unos 253 ppm, cuyo desplazamiento químico es similar al de los complejos mononucleares con un ligando fosfuro de entorno trigonal descritos previamente en esta Memoria (compuestos **1** y **2**).

⁷⁷ Lang, H.; Leise, M.; Emmerich, C. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, C9.

⁷⁸ Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* 6ª Ed., Wiley, New York, **2009**, cap 2.

2.3.6. Reacciones de oxidación

Los procesos de oxidación en complejos binucleares suponen la pérdida de uno o dos electrones del sistema de manera que, en ocasiones, la deficiencia electrónica se contrarresta con la formación de enlaces múltiples metal-metal.⁷⁹ Esto puede ocurrir cuando se emplea como oxidante una especie cuyo producto de reducción no posee capacidad de coordinación, como es el catión ferricinio ($[\text{FeCp}_2]^+$). En otras ocasiones, la insaturación electrónica desaparece por adición de moléculas de disolvente y posterior escisión del enlace intermetálico.⁸⁰ Finalmente, la oxidación puede conducir a la incorporación del agente oxidante a la esfera de coordinación del metal, como por ejemplo sucede en las reacciones con halógenos.⁸¹ En este tipo de reacciones también se engloban habitualmente aquellas que tienen lugar con elementos del grupo 16, como son el oxígeno y el azufre.^{55,82}

En unos experimentos iniciales comprobamos que el compuesto de Mo y Re **5a** no reacciona con $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente. Por ello, decidimos concentrar nuestro estudio en la reactividad de los compuestos de tipo **5** frente a halógenos y calcógenos.

2.3.6.1. Reacciones con halógenos

El complejo de renio **5a** reacciona a 0 °C con cantidades estequiométricas de I_2 dando lugar a una mezcla de compuestos de la que solo ha sido posible aislar y caracterizar el complejo fosfinideno $[\text{MoReCpI}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_6]$ (**28**), el cual se

⁷⁹ (a) García, M.E.; Riera, V.; Rueda, M.T.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4060. (b) Álvarez, M.A.; Anaya, Y.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2004**, *23*, 3950. (c) Álvarez, M.A.; Anaya, Y.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2003**, *22*, 456. (d) Keiter, R.L.; Keiter, E.A.; Rust, M.S.; Miller, D.R.; Sherman, E.O.; Cooper, D.E. *Organometallics* **1992**, *11*, 487.

⁸⁰ Álvarez, M.A.; García, G.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **1999**, *18*, 4509.

⁸¹ Collman, J.P.; Hegedus, L.S.; Norton, J.R.; Finke, R.G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2º Ed., Science University Books, Mill Valley, **1987**, cap. 5.

⁸² (a) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5503. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 1875. (c) Albuérne, I.G.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3510.

obtiene con bajos rendimientos. El producto de esta reacción se puede entender como el resultado de la adición oxidante de una molécula de I₂ sobre el enlace Mo–Re, de modo que se produce la coordinación de cada uno de los átomos de yodo en una disposición terminal y, como consecuencia, se produce la escisión del enlace intermetálico. Como ya se ha comentado anteriormente, este resultado es habitual en las reacciones de complejos metálicos con halógenos. Por ejemplo, el compuesto [Mo₂Cp₂(μ-PMes*)(μ-CO)₂] reacciona con X₂ (X = I, Cl) para dar el complejo [Mo₂Cp₂(μ-PMes*)X₂(CO)₂], produciéndose también una adición oxidante de las moléculas de halógeno y una reducción en el orden de enlace M–M, en este caso de tres a dos.⁸³

La reacción del complejo análogo de manganeso **5b** con I₂ da lugar también a una mezcla de compuestos, pero no se obtienen cantidades significativas de ellos y, por lo tanto, no han podido ser identificados. También se estudió la reacción del compuesto **5a** con Br₂, pero en este caso el proceso es muy poco selectivo, incluso cuando se emplean cantidades estequiométricas del halógeno y se realiza la reacción a baja temperatura.

2.3.6.1.1. Caracterización estructural del compuesto **28**

La molécula del compuesto **28** en el cristal (Figura 57, Tabla 33) está formada por un fragmento MoCpI(CO)₂ y otro ReI(CO)₄ unidos por un ligando fosfinideno en disposición trigonal simétrica, tal y como muestran las distancias Mo–P y Re–P de 2.384(3) y 2.345(3) Å, respectivamente [cf. Mo–P = 2.274(1) Å y Re–P = 2.364(1) Å para el compuesto **5a**]. Cabe destacar que estos valores son superiores a los encontrados en complejos con ligandos fosfinideno con un entorno trigonal simétrico (ca. 2.30 Å),³⁸ lo cual sugiere que la interacción π a lo largo del esqueleto central MoPRe ha disminuido, algo que analizaremos con más detalle a continuación. Además, la distancia Mo–Re de 4.296(1) Å corrobora la ausencia de enlace intermetálico, de acuerdo con la aplicación de la regla de los 18 electrones para este tipo de complejos. Por otro lado, como se observa en la Figura 57, los átomos de yodo se unen de modo terminal a cada uno de los centros metálicos en

⁸³ Sáez, D. “*Síntesis y Reactividad de Complejos Dinucleares del Grupo 6 con Ligandos Fosfuro y Fosfinideno*” Tesis Doctoral, **2005**, Universidad de Oviedo.

disposición *transoide* respecto al átomo de fósforo [I–Mo–P = 137.93(8)° y I–Re–P = 177.95(7)°], con distancias Mo–I y Re–I de 2.825(1) y 2.800(1) Å, respectivamente. Estos valores son comparables respectivamente a los medidos en los complejos [MoCpI{C(NMe)C₃H₆}(CO)₂] (ca. 2.83 Å)⁸⁴ y [Re₂I(μ-η²-C₂H₃)(CO)₈] (ca. 2.81 Å).⁸⁵ Como consecuencia de la disposición de estos ligandos, el átomo de renio presenta un entorno octaédrico, haciendo equivalentes los cuatro ligandos carbonilo, mientras que en el átomo de molibdeno los ligandos CO se encuentran en una disposición mutua *transoide* [C(1)–Mo–C(2) = 98.5(5)°], y resultan también equivalentes entre sí.

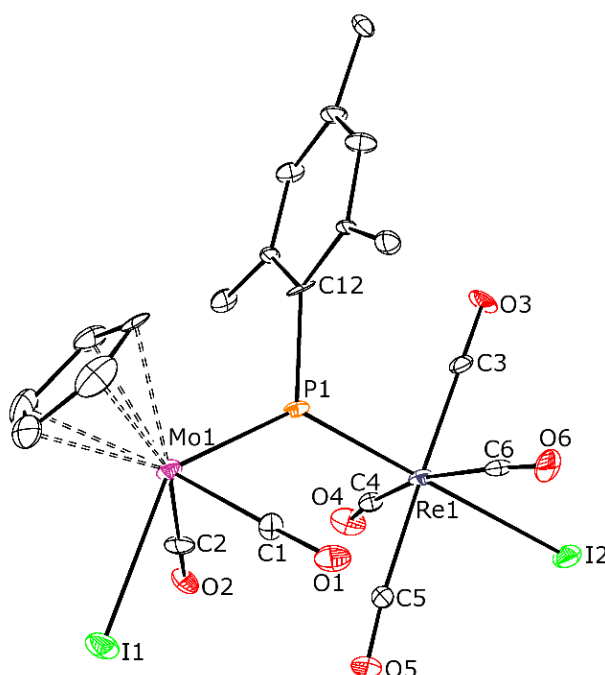


Figura 57. Diagrama ORTEP del compuesto **28**. Los grupos metilo del anillo Mes* y los átomos de H han sido omitidos para una mayor claridad

⁸⁴ Adams, H.; Bailey, N.A.; Osborn, V.A.; Winter, M.J. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 284, C1.

⁸⁵ Adams, R.D.; Dhull, P.; Kaushal, M.; Smith, M.D. *J. Organomet. Chem.* **2019**, 902, 120969.

Tabla 33. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **28**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)···Re(1)	4.296(1)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	130.5(1)
Mo(1)–P(1)	2.384(3)	P(1)–Mo(1)–C(1)	78.7(3)
Re(1)–P(1)	2.345(3)	P(1)–Mo(1)–C(2)	78.0(4)
Mo(1)–C(1)	2.00(1)	P(1)–Mo(1)–I(1)	137.93(8)
Mo(1)–C(2)	2.00(1)	C(1)–Mo(1)–C(2)	98.5(5)
Mo(1)–I(1)	2.825(1)	P(1)–Re(1)–C(3)	90.0(4)
Re(1)–C(3)	2.01(1)	P(1)–Re(1)–C(4)	97.4(3)
Re(1)–C(4)	2.01(1)	P(1)–Re(1)–C(5)	92.0(3)
Re(1)–C(5)	2.01(1)	P(1)–Re(1)–C(6)	95.5(4)
Re(1)–C(6)	2.01(1)	P(1)–Re(1)–I(2)	177.95(7)
Re(1)–I(2)	2.800(1)	Re(1)–P(1)–C(12)	118.3(4)
		Mo(1)–P(1)–C(12)	111.1(4)

Debido a que las distancias metal-fósforo medidas para este complejo son superiores a las determinadas habitualmente en compuestos con ligandos fosfinideno en un entorno trigonal simétrico (*ca.* 2.30 Å), se han realizado estudios teóricos (empleando metodologías DFT) de las especies [MoReCpX₂(μ-PMes*)(CO)₆] [X = I (**28**), X = F (**28-F**)] y [MoReCp(μ-PMes*)(CO)₈]²⁺ (**28-CO**), para poder tener más información acerca de la influencia que tienen distintos ligandos sobre los enlaces metal-fósforo en este tipo de moléculas. Las estructuras optimizadas en fase gaseosa (DFT/ M06L) del compuesto **5a** y de los complejos de tipo **28** se pueden comparar en la Figura 58, mientras que en la Tabla 34 se encuentran recogidos las distancias y ángulos de enlace calculados más relevantes.

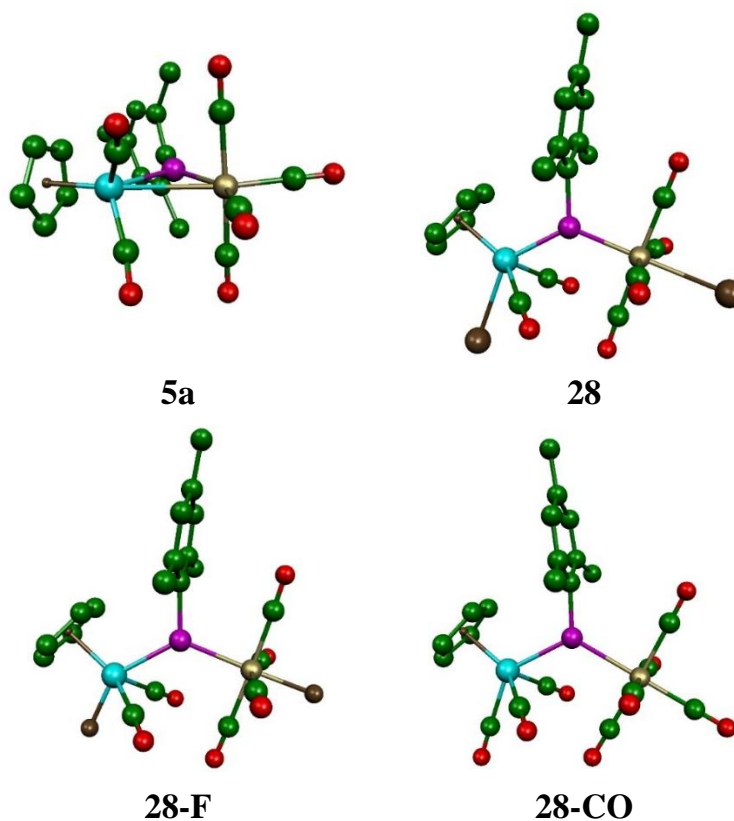


Figura 58. Estructuras optimizadas (DFT/ M06L) del complejo **5a** y de los compuestos de tipo **28**. Los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 34. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos calculados para el complejo **5a** y las especies de tipo **28**.

	5a	28	28-F	28-CO
Mo–Re	3.189	4.325	4.398	4.505
Mo–P	2.290	2.398	2.455	2.535
Re–P	2.406	2.362	2.409	2.573
Mo–X	-	2.916	1.960	-
Re–X	-	2.879	2.053	-
Mo–P–Re	85.5	130.6	129.4	123.8
X–Mo–P	-	138.4	144.4	
X–Re–P	-	179.2	178.1	

Cabe señalar que los datos calculados para el complejo **5a** y las especies de tipo **28** son ligeramente superiores a los determinados mediante difracción de rayos X, algo habitual en este tipo de cálculos. Como se muestra en la tabla anterior, las distancias Mo–P en las especies de tipo **28** son superiores a las medidas para el complejo de partida **5a**, tal y como sucede experimentalmente. Además, se puede observar que la presencia de átomos más electronegativos que el yodo, como es el caso del fluor, o de ligandos π -aceptores, como el CO, hace que la distancia Mo–P aumente significativamente. Como consecuencia de ello, se puede sospechar que las especies **28-F** y **28-CO** ya no presentan una interacción significativa de tipo π entre el átomo de molibdeno y el de fósforo del ligando fosfinideno. Por ello, parece razonable sugerir que, en estos dos complejos, el enlace Mo–P sería de tipo dativo, al igual que sucede con el enlace Re–P, cuyas distancias, en estos dos casos, son similares a las determinadas para el compuesto de partida **5a**, siendo bastante superior la del complejo dicatiónico **28-CO**. Esto podría representarse asumiendo que los enlaces M–P en estos dos complejos son esencialmente de tipo σ dativos (A en Figura 59), mientras que en el complejo **28** sería intermedio entre la anterior y una con interacción π deslocalizada convencional (B en Figura 59).

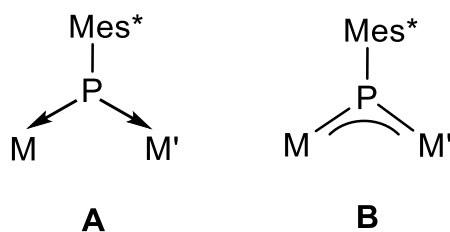


Figura 59. Descripciones extremas del enlace M–P en los complejos de tipo **28**

Para corroborar la anterior interpretación se llevaron a cabo análisis teóricos adicionales. En primer lugar, tal y como se observa en la Tabla 35, el análisis AIM (*Atoms in Molecules*)⁸⁶ de la densidad electrónica de dichos compuestos revela que en los puntos críticos del enlace Mo–P de los complejos de tipo **28** se acumula una menor densidad electrónica que la encontrada para el compuesto **5a**, en la secuencia **28** > **28-F** > **28-CO**, lo que se traduce en una disminución progresiva de

⁸⁶ Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules – Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, U.K., **1990**.

la fortaleza de enlace. Sin embargo, la densidad electrónica localizada en el punto crítico del enlace Re–P del complejo **28** aumenta con respecto al compuesto de partida, para luego disminuir en la misma secuencia. Por lo tanto, se puede concluir que, en este caso, sí que podría haber cierta deslocalización π en el esqueleto MPM' del compuesto **28**, mientras que en el caso de las especies **28-F** y **28-CO**, el enlace Re–P puede ser descrito como un enlace similar (dativo) al del complejo de partida **5a**, ya que presentan valores de densidad electrónica similares.

Tabla 35. Valores de la densidad electrónica ($e\text{\AA}^{-3}$) en los puntos críticos de enlace del complejo **5a** y de las especies de tipo **28**

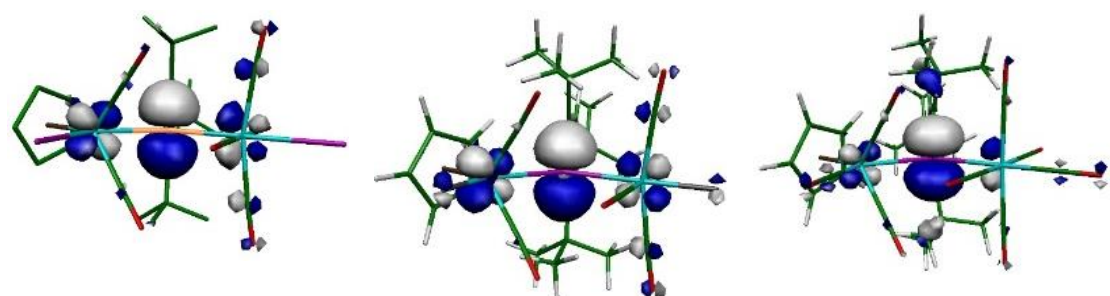
Enlace	5a	28	28-F	28-CO
Mo – P	0.684	0.582	0.527	0.459
Re – P	0.552	0.634	0.552	0.433

El análisis de los orbitales moleculares (OM) frontera confirma la interpretación hecha de los datos anteriores. En todas las especies de tipo **28** el orbital vacío de menor energía (LUMO) se puede describir como una interacción de tipo π antienlazante de aproximadamente la misma naturaleza en todos los casos (Tabla 36). Sin embargo, sólo en el caso del complejo **28** se identifica con claridad el orbital correspondiente a la interacción π enlazante de este sistema tricéntrico (MO 146). Nótese el mayor solapamiento orbital entre el átomo de fósforo y el de renio, lo que resulta coherente con las distancias M–P ya comentadas. El tercer orbital esperable para estos sistemas tricéntricos (combinación no enlazante) se identifica para **28** en el MO156, aunque está mezclado con orbitales no enlazantes de los ligandos yoduro.

En definitiva, todos los datos anteriores indican que, al pasar del compuesto **5a** al **28**, la interacción π Mo–P–Re se debilita y deslocaliza. El incremento de la electronegatividad o de la capacidad π aceptora de los ligandos en la posición de los átomos de yodo provoca una progresiva disminución de tal interacción π , de manera que los enlaces M–P pasan a ser descritos de un modo más realista como simples interacciones dadoras P→M. El LUMO de estas moléculas tiene una

elevada contribución del átomo de fósforo, y es de esperar que este tipo de complejos presenten una reactividad comparable a la de los fosfinidenos mononucleares de tipo electrofílico.

Tabla 36. Interacciones orbitales de tipo π Mo–P–Re en los complejos de tipo **28**



28

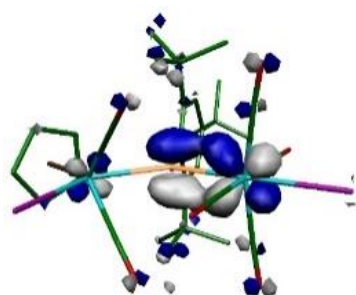
28-F

28-CO

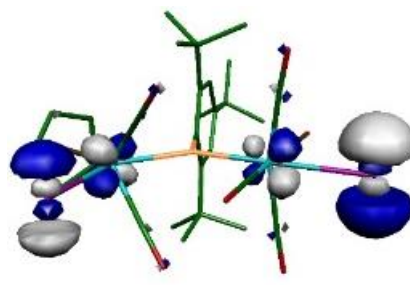
MO158 (LUMO) / -3.76
/ π^* MoPRe

MO160 (LUMO) / -3.50
/ π^* MoPRe

MO164 (LUMO) / -10.52
/ π^* MoPRe

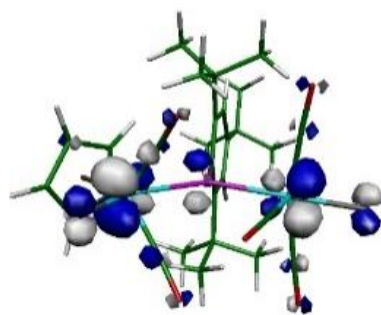


MO146 / -7.33 / π_{ReP}



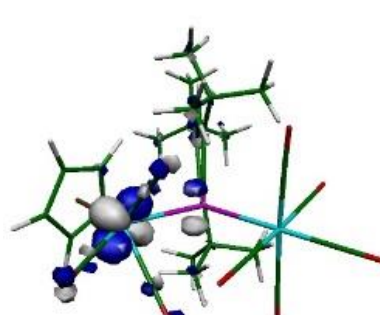
28

MO156 / -5.52 / LP(I)



28-F

MO159 (HOMO) / -5.28 /
 $\pi^*_{\text{MF}} \text{LP}(\text{Mo}) + \text{LP}(\text{Re})$



28-CO

MO159 / -12.52 / π_{MoCO}

Los datos espectroscópicos en disolución para el compuesto **28** son coherentes con la estructura determinada en estado sólido. El espectro IR (Figura 60) muestra por encima de 1950 cm^{-1} bandas con el patrón típico de un fragmento $\text{Re}(\text{CO})_4\text{L}$ con los ligandos carbonilo dispuestos en el mismo plano, tal y como ocurre en el complejo $[\text{Re}_2\text{I}(\mu\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3)(\text{CO})_8]$ previamente mencionado.⁸⁵ Además, el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe una señal fuertemente desapantallada a 757.8 ppm, coherente con la presencia de un ligando fosfinideno trigonal simétrico. También cabe destacar que, debido a la simetría de la molécula, tanto para los dos ligandos CO unidos al átomo de molibdeno como para los cuatro ligandos carbonilo unidos al átomo de renio se observa una única señal en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN.

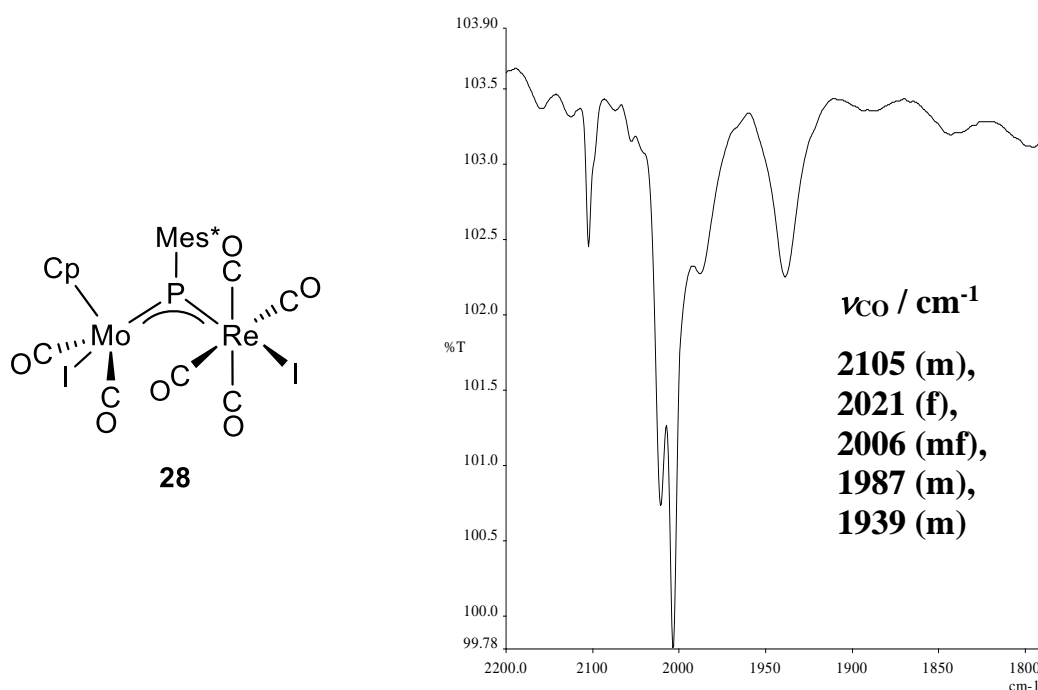
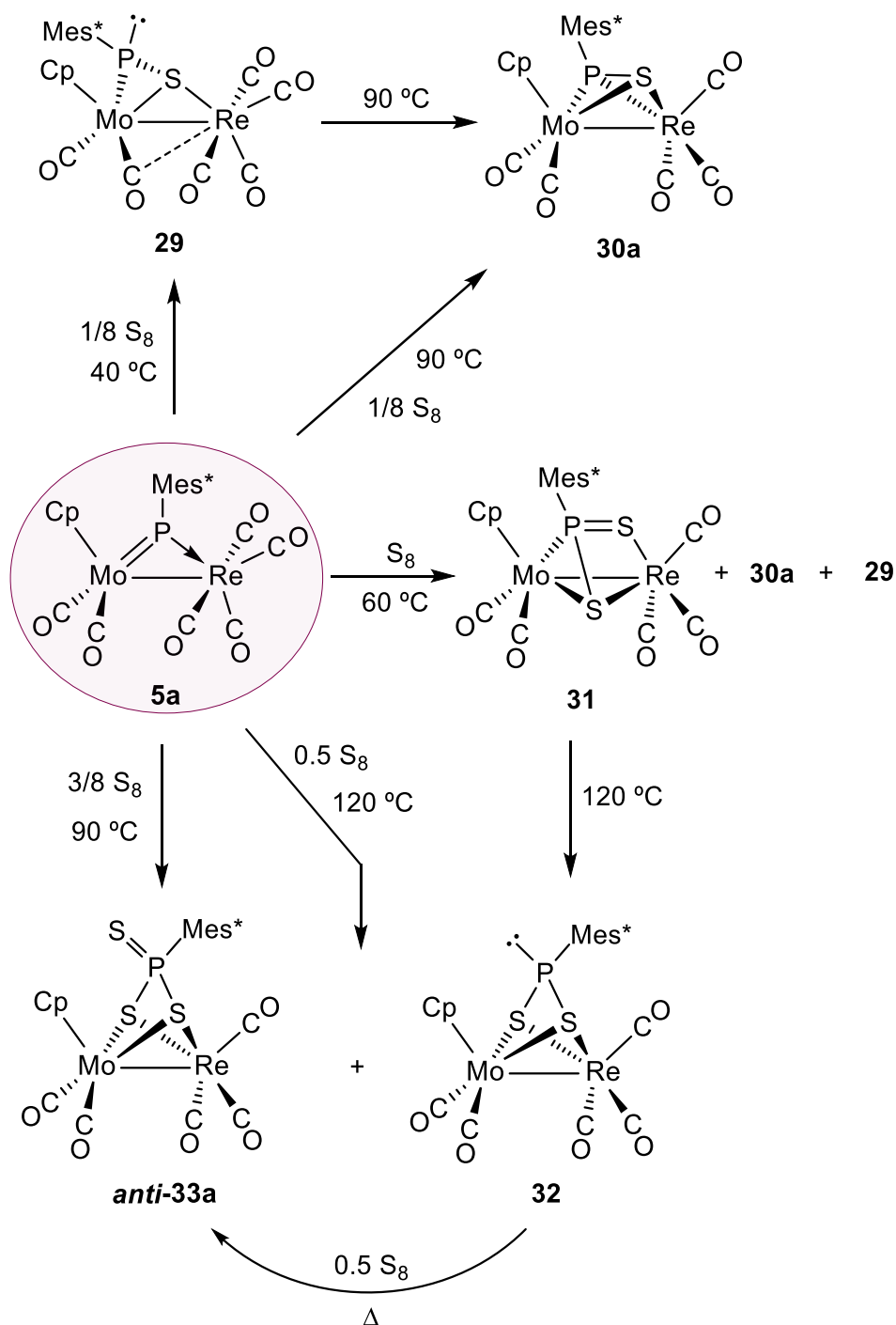


Figura 60. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **28**

2.3.6.2. Reacciones con calcógenos

Por lo que se refiere a reacciones con elementos del grupo 16, en esta investigación hemos estudiado la reactividad del complejo **5a** frente a oxígeno, azufre, selenio y telurio. Los intentos de reacción con distintas fuentes de oxígeno y con telurio fueron fallidos. En cambio, el azufre y el selenio reaccionan con **5a** con relativa facilidad, aunque se ha observado que esta reactividad es bastante

dependiente de las condiciones de reacción en el caso de azufre, donde hemos podido identificar y caracterizar completamente hasta cinco tioderivados diferentes (Esquema 38).



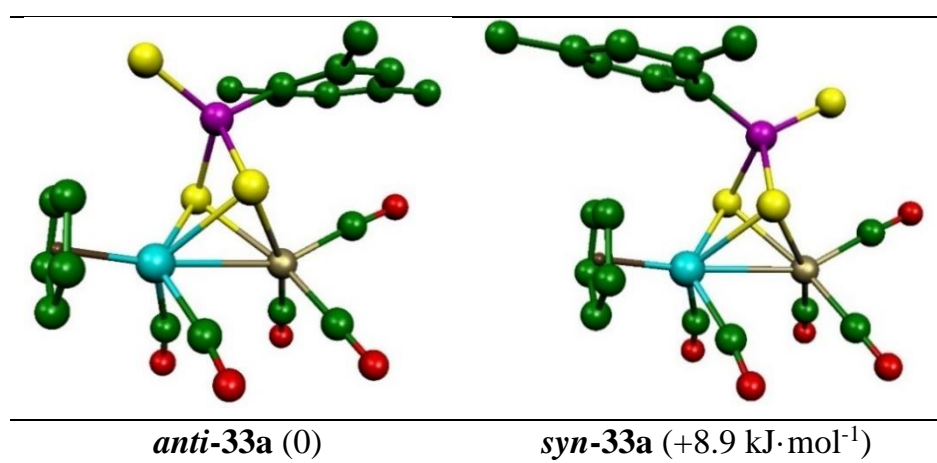
Esquema 38. Reactividad del complejo **5a** con azufre

Tal y como se observa en el Esquema 38, cuando el complejo **5a** reacciona con 1 equivalente de S₈ a 60 °C, se obtiene una mezcla de compuestos de la que solo ha sido posible aislar y caracterizar como especies mayoritarias los complejos tiofosfinideno [MoReCp(μ - η^2 : κ^1 S-SPMes*)(CO)₆] (**29**), [MoReCp(μ - η^2 : η^2 -SPMes*)(CO)₅] (**30a**) y el complejo ditiofosfinideno [MoReCp(μ - η^2 _{P,S}: κ^2 _{S,S'}-S₂PMes*)(CO)₅] (**31**), que son el resultado de la adición/inserción de uno o dos átomos de azufre en los enlaces metal-fósforo de la molécula. Sin embargo, pruebas independientes han permitido obtener de un modo prácticamente selectivo los compuestos tiofosfinideno **29** y **30a**. Cuando se calienta a 40 °C en un matraz con válvula de cierre tipo Young una disolución en tolueno del compuesto **5a** y la cantidad estequiométrica de azufre durante 15 días, se obtiene una mezcla que contiene mayoritariamente el complejo **5a**, aún sin reaccionar, y la especie **29**, la cual se puede purificar mediante técnicas cromatográficas y caracterizar completamente. Por otro lado, cuando se calienta una disolución del complejo **5a** en tolueno a 90 °C con la misma cantidad de azufre durante 1 h, se obtiene de un modo selectivo el compuesto **30a**, que se descompone durante los procesos de purificación cromatográfica, por lo que debe purificarse en este caso mediante cristalización. Cuando el compuesto hexacarbonílico **29** se calienta a 90 °C sufre la pérdida de un ligando CO y se transforma en su derivado **30a**, forzando así al átomo de fósforo a unirse también al renio.

Por otra parte, cuando se hace reaccionar al complejo **5a** con cantidades superiores de azufre (4 equivalentes) y a temperaturas superiores (reflujo de tolueno) se obtiene una mezcla de los complejos ditiofosfonito [MoReCp(μ - κ^2 _{S,S'}: κ^2 _{S,S'}-S₂PMes*)(CO)₅] (**32**) y tritiofosfonato [MoReCp(μ - κ^2 _{S,S'}: κ^2 _{S,S'}-S₃PMes*)(CO)₅] (*anti*-**33a**), los cuales se pueden considerar el resultado de la ruptura de los enlaces metal-fósforo del compuesto de partida e inserción de dos átomos de azufre, dando lugar así a la formación del ligando ditiofosfonito. La especie *anti*-**33a** se ha logrado obtener con mejores rendimientos cuando la reacción se lleva a cabo calentando la disolución del compuesto **5a** en tolueno a 90 °C y en presencia de 3 equivalentes de azufre. Además, se ha observado que el complejo *anti*-**33a** se transforma parcialmente en su isómero *syn*-**33a** cuando se deja una disolución en CD₂Cl₂ del mismo durante aproximadamente 12 h, de modo que se obtiene una mezcla de ambos compuestos en una proporción de equilibrio 1:1. Sin embargo, cuando esa misma mezcla de isómeros se deja en Tol-*d*₈ a

temperatura ambiente durante aproximadamente 12 h, se regenera el isómero *anti-33a*. Esta preferencia termodinámica podría atribuirse al momento dipolar de cada uno de los isómeros; en la especie *syn-33a* el átomo de azufre unido al fósforo se encuentra en la misma dirección que los ligandos carbonilo del átomo de renio, lo cual hace que este complejo presente un momento dipolar mayor que el de su isómero *anti*; por ello, sería más estable y se formaría en mayores cantidades relativas en disolventes polares como el CD_2Cl_2 . Por el contrario, la formación de la especie *anti-33a* se vería favorecida en disolventes apolares, como por ejemplo el tolueno, ya que presenta un momento dipolar menor. Para tener información adicional acerca del comportamiento de estos dos isómeros se realizaron cálculos teóricos de las estructuras *anti-33a* y *syn-33a* empleando metodologías DFT. Como se puede observar en la Tabla 37, los resultados de la optimización geométrica muestran que el isómero *anti* es efectivamente algo más estable que el isómero *syn*, ya que posee una energía libre de Gibbs *ca.* $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ menor. Este resultado no es sorprendente ya que en el isómero *syn* existen mayores impedimentos estéricos, puesto que el anillo Mes^* y el ligando Cp están espacialmente muy próximos.

Tabla 37. Estructuras y energías libre de Gibbs relativas calculadas (DFT) de los isómeros *anti-33a* y *syn-33a*. Los átomos de H y los grupos metilo del anillo Mes^* han sido omitidos



Por otra parte, mediante pruebas independientes hemos podido comprobar que el complejo ditiofosfonito **32** se forma por calentamiento a reflujo de su isómero ditiofosfinideno **31**. Como se puede observar en la Figura 61, esta transformación no solo supone una reorganización interna de los átomos en la molécula, sino también tiene lugar una reducción del ligando, de modo que se pasa de un ditiofosfinideno a un ditiofosfonito mediante la transferencia interna de 2 electrones. Además, en presencia de azufre, la especie **32** reacciona muy lentamente para generar la especie *anti*-**33a** (Figura 60). Puesto que en la reacción de **5a** con 3 equivalentes de azufre a 90 °C el compuesto *anti*-**33a** se genera en tiempos relativamente cortos, debemos deducir que no lo hace a través de **32**, como pudiera parecer, sino a través de otra especie intermedia no identificada.

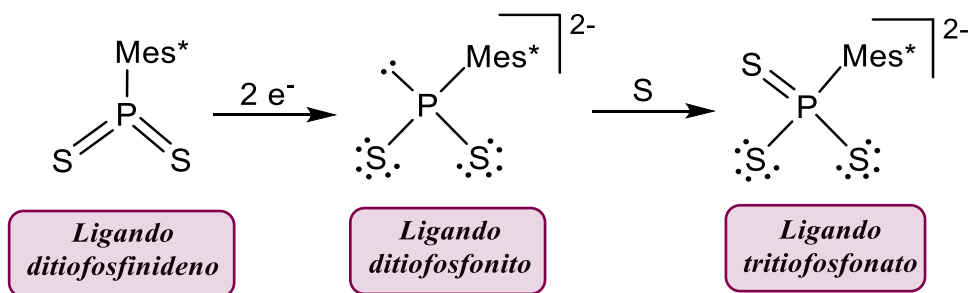
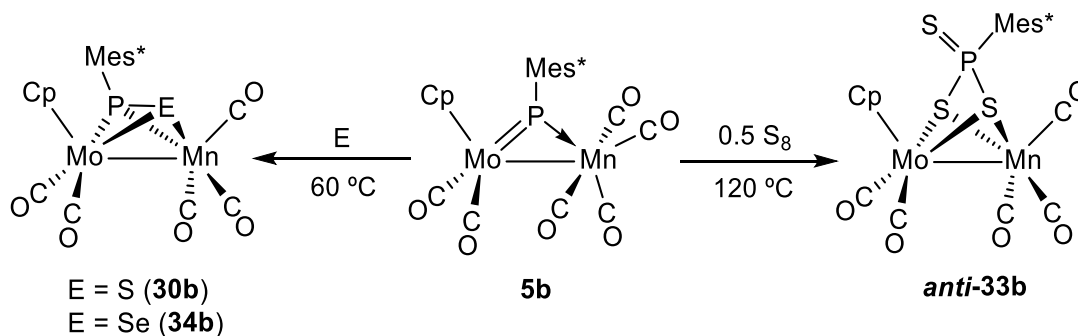


Figura 61. Relación entre los diferentes ligandos presentes en los compuestos **31**, **32** y **33**

La reactividad del compuesto de Mn **5b** con azufre también es fuertemente dependiente de las condiciones de temperatura y de la estequiometría de la reacción. Como se muestra en el Esquema 39, cuando la reacción se lleva a cabo con exceso de azufre y a 60 °C, se obtiene de un modo prácticamente selectivo el complejo tiofosfinideno [MoMnCp(μ - η^2 : η^2 -SPMes*)(CO)₅] (**30b**), el cual ha podido ser purificado mediante técnicas cromatográficas y caracterizado completamente. Cuando la reacción se lleva a cabo calentando el complejo **5b** a reflujo de tolueno y en presencia de 4 equivalentes de azufre, a los 5 min se observa una transformación completa de **5b** en la especie **30b**, la cual continúa reaccionando con el exceso de azufre presente para formar una mezcla de compuestos de la que solo ha sido posible aislar e identificar el complejo tritiofosfonato [MoMnCp(μ - $\kappa^2_{S,S}$: $\kappa^2_{S,S}$ -S₃PMes*)(CO)₅] (*anti*-**33b**). Este hecho

pone de manifiesto que los complejos de tipo **33** se formarían por adición de dos átomos de azufre sobre las especies de tipo **30**. Al igual que sucede con su análogo de renio, el complejo *anti*-**33b** también isomeriza cuando se deja a temperatura ambiente en una disolución de CD₂Cl₂ durante aproximadamente 12 h, aunque en este caso la mezcla en equilibrio presenta una proporción *anti:syn* diferente (4:1). De nuevo, cuando esta mezcla de isómeros se redissuelve en Tol-*d*₈, se regenera totalmente el isómero *anti*.



Esquema 39. Reacciones del compuesto **5b** con azufre y selenio

Finalmente, por lo que se refiere a las reacciones de las especies de tipo **5** con selenio, debe señalarse que estas resultaron más sencillas. En este caso, cuando se calientan a 60 °C disoluciones en tolueno de los compuestos de tipo **5** en presencia de 3 equivalentes de selenio, se obtiene de un modo selectivo los complejos selenofosfinideno de tipo **34**, que tienen una estructura análoga a la de los complejos tiosfosfinideno de tipo **30** (Esquema 39). Cabe destacar que, como ya se ha observado previamente a lo largo de este capítulo, la reacción del complejo de Mo y Mn **5b** es mucho más rápida que la de su análogo de renio, y no hemos obtenido evidencia de la incorporación de más de un átomo de selenio a estos sustratos al incrementar la temperatura o el exceso de reactivo en estas reacciones.

2.3.6.2.1. Caracterización estructural del compuesto **29**

Los intentos de obtener monocristales con calidad suficiente para el estudio de difracción de rayos X del compuesto **29** resultaron infructuosos. Sin embargo, los datos espectroscópicos obtenidos en disolución presentan muchas similitudes con los determinados para la especie **23**, por lo que parece razonable suponer que ambas poseen un ligando tiosfosfinideno en el mismo modo de coordinación. El

espectro IR representado en la Figura 62 muestra 6 bandas de tensión C–O, de las cuales las cuatro de mayor frecuencia presentan el patrón típico de un fragmento tetracarbonílico de renio; por otro lado, a 1928 cm^{-1} se puede observar una banda de intensidad media correspondiente al ligando CO terminal unido al átomo de molibdeno y una banda a 1792 cm^{-1} , que se asigna a un ligando carbonilo semipunto. Este hecho se refleja también en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN donde, al igual que sucede con la especie **23**, uno de los ligandos carbonilo unido al átomo de molibdeno presenta un desplazamiento químico 10 ppm por encima del otro (*cf.* 239.0 y 229.3 ppm). Además, en este espectro también destaca el doblete a 148.7 ppm con una constante de acoplamiento bastante elevada ($J_{\text{CP}} = 97\text{ Hz}$) correspondiente al átomo C^1 del anillo Mes* unido directamente al átomo de fósforo. Como ya se ha observado a lo largo de este capítulo, este elevado acoplamiento parece característico de complejos que presentan un par de electrones libres sobre el átomo de fósforo (*cf.* 77 Hz en **21** y 97 Hz en **23**). Por otro lado, el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra una señal a 31.8 ppm, valor similar al medido para el complejo **23** (δ_{P} : 25.4 ppm), lo que refuerza la hipótesis de que ambos poseen un ligando tiosfosfinideno con el mismo modo de coordinación ($\mu\text{-}\eta^2\text{:}\kappa^1\text{s}$).

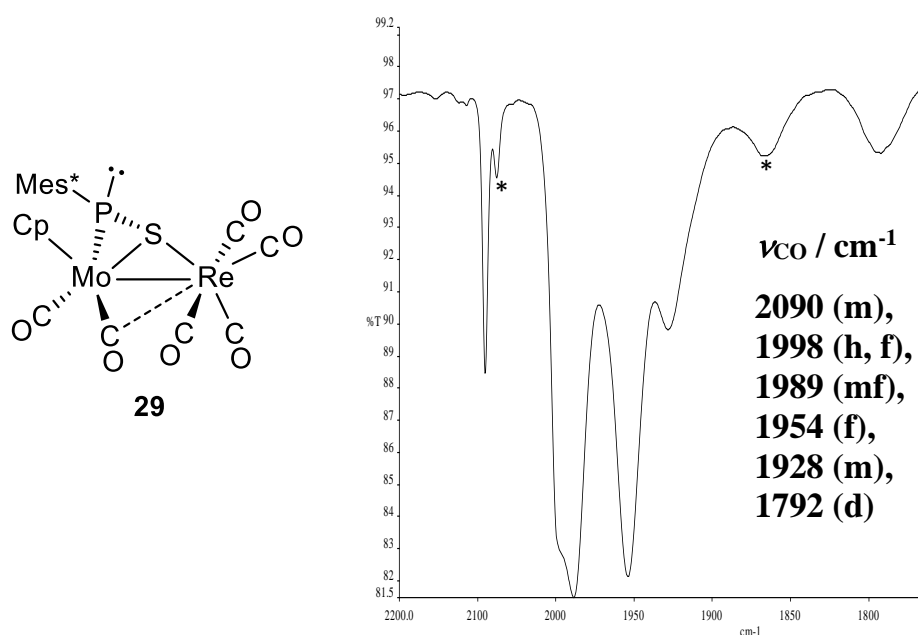


Figura 62. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **29** (* Bandas de una especie sin identificar)

2.3.6.2.2. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 30

La molécula del complejo **30b** en el cristal (Figura 63 y Tabla 38) está constituida por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro Mn(CO)₃ unidos mediante un ligando tiofosfinideno coordinado η^2 a ambos centros metálicos. La distancia intermetálica de 3.015(1) Å es menor que la del compuesto de partida **5b** (ca. 3.10 Å), en cualquier caso consistente con la presencia de un enlace metal-metal. La distancia P–S de 2.075(2) Å es superior a la medida para el complejo tiofosfinideno *syn*-[Mo₂Cp₂(μ - κ^2 P,S: κ^1 P, η^4 -SPMes*)(CO)₃] (ca. 2.04 Å)²¹, sin embargo, es comparable a la determinada para el complejo polimérico [{Cu(μ -I)}₃{(MoCp*)₂(μ_3 , η^3 : η^3 : η^1 -P₃)(μ , η^2 -PS)}]{(MoCp*)₂(μ_3 , η^3 : η^3 : η^1 -P₃)(μ_3 , η^2 : η^1 -PS)}]_n (ca. 2.08 Å).⁸⁷ Por otro lado, las distancias Mo–P de 2.447(2) Å y Mo–S de 2.475(2) Å son similares a las encontradas en la bibliografía para la especie trinuclear [Mo₂CrCp*₂P₂S₃(CO)₅] (ca. Mo–P = 2.48 y Mo–S = 2.44 Å).⁸⁸ Finalmente, las distancias Mn–P y Mn–S de 2.214(2) y 2.367(2) Å, respectivamente, son ligeramente inferiores a las medidas para el complejo dinuclear de manganeso [Mn₂{ μ - η^2 _{P,S}: κ^1 _S: η^2 _{P,S}: κ^1 _S-P₂S₂(TMP)₂}(CO)₆] (ca. Mn–P = 2.27 y Mn–S = 2.39 Å).²⁰

⁸⁷ Gregoriades, L.J.; Balázs, G.; Brunner, E.; Gröger, C.; Wachter, J.; Zabel, M.; Scheer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5966.

⁸⁸ Brunner, H.; Klement, U.; Meier, U.; Wachter, J. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 339.

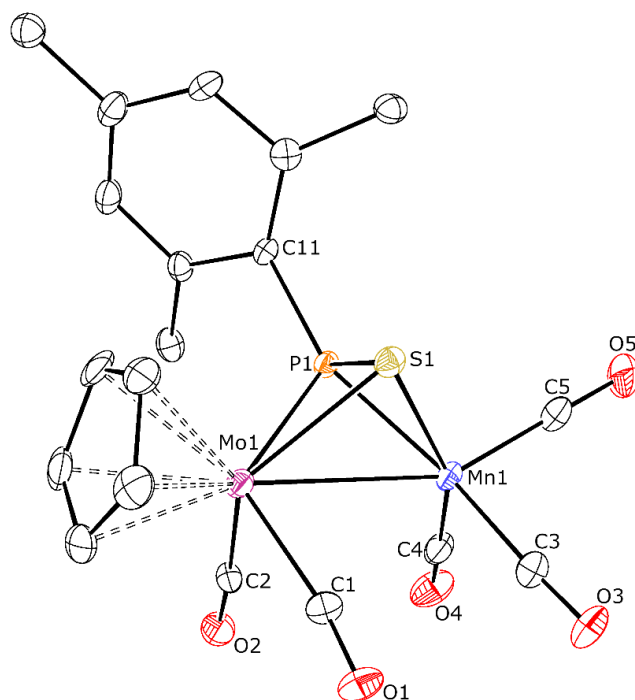


Figura 63. Diagrama ORTEP del complejo **30b**. Los grupos metilo del anillo Mes* y los átomos de H han sido omitidos

Tabla 38. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **30b**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Mn(1)	3.015(1)	Mo(1)–P(1)–Mn(1)	80.46(7)
Mo(1)–P(1)	2.447(2)	Mo(1)–S(1)–Mn(1)	77.00(6)
Mn(1)–P(1)	2.214(2)	P(1)–Mo(1)–C(1)	118.5(2)
Mo(1)–C(1)	2.019(8)	P(1)–Mo(1)–C(2)	88.5(2)
Mo(1)–C(2)	1.995(7)	C(1)–Mo(1)–C(2)	81.5(3)
Mn(1)–C(3)	1.838(8)	P(1)–Mn(1)–C(3)	153.7(3)
Mn(1)–C(4)	1.789(7)	P(1)–Mn(1)–C(4)	104.8(3)
Mn(1)–C(5)	1.779(9)	P(1)–Mn(1)–C(5)	104.7(3)
Mn(1)–S(1)	2.367(2)	P(1)–Mn(1)–S(1)	53.73(7)
Mo(1)–S(1)	2.475(2)	P(1)–Mo(1)–S(1)	49.85(6)
P(1)–S(1)	2.075(2)	Mo(1)–P(1)–C(11)	121.5(2)
		Mn(1)–P(1)–C(11)	157.8(2)

Los datos espectroscópicos en disolución de los compuestos de tipo **30** son coherentes con la estructura en estado sólido determinada para **30b**. En los espectros IR se pueden observar 4 bandas de tensión C–O, de las cuales las tres primeras muestran el patrón típico de un oscilador $M'(CO)_3$ piramidal. Cabe destacar que la banda observada a 1931 cm^{-1} muestra una mayor intensidad de lo esperable, lo cual podría deberse a la superposición de la banda menos energética del fragmento tricarbonílico con la banda de tensión simétrica C–O del fragmento $Mo(CO)_2$ (Figura 64) o al acoplamiento vibracional entre ambos fragmentos. En cualquier caso, el espectro es similar al que presentan los complejos tiolato $[MoReCp(\mu-PCy_2)(\mu-SPh)(CO)_5]$.⁶² En los espectros $^{31}P\{^1H\}$ RMN, el compuesto **30a** presenta una señal a valores negativos (δ_P : -27.7 ppm) mientras que el complejo **30b** sigue la tendencia esperable de presentar desplazamientos químicos superiores (δ_P : 23.0 ppm).

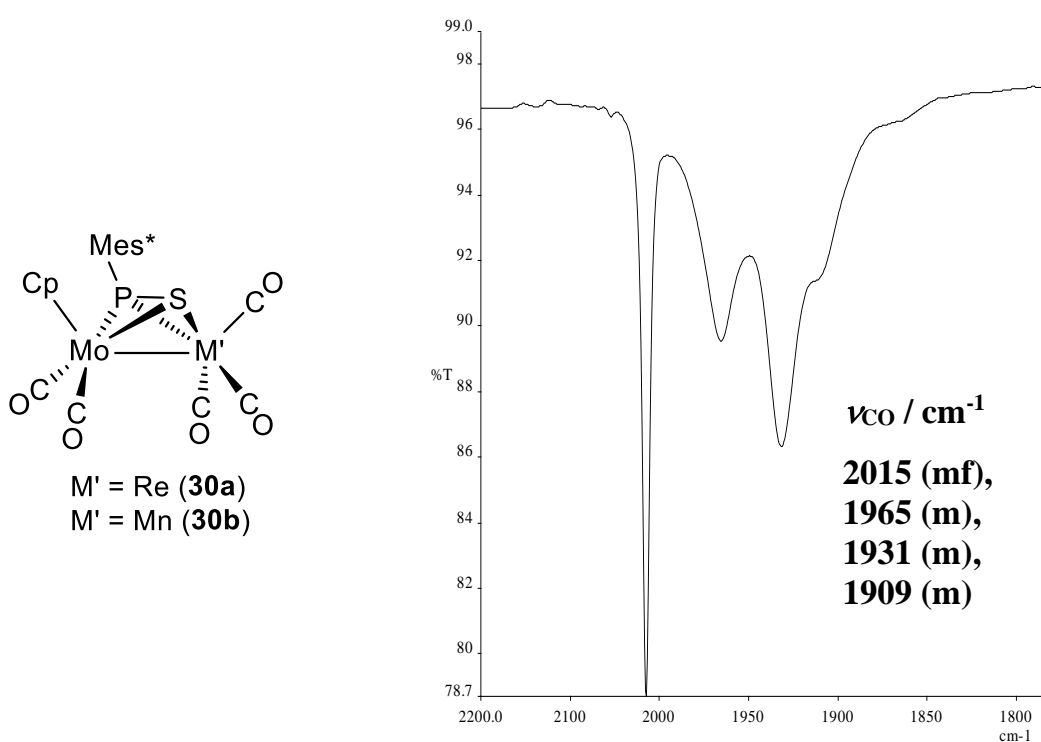


Figura 64. Estructura de los compuestos de tipo **30** y espectro IR en CH_2Cl_2 del complejo **30b**

2.3.6.2.3. Caracterización estructural del compuesto 31

La molécula del compuesto **31** en el cristal (Tabla 39 y Figura 65) se puede considerar que es el resultado de la inserción de un segundo átomo de azufre entre los átomos de renio y fósforo de la especie **30a**, produciéndose así una escisión del enlace que une dichos átomos y dando lugar, de este modo, a un novedoso complejo con un ligando ditiofosfinideno que une el átomo de fósforo y uno de los átomos de azufre al molibdeno mediante una coordinación η^2 y, por otro lado, se encuentra unido al átomo de renio mediante los dos átomos de azufre, aportando formalmente cada uno de ellos dos electrones al metal. Las distancias Mo–S(2) y Re–S(2) de 2.502(1) y 2.465(1) Å, respectivamente, son similares a las medidas en la especie **30b** (*cf.* 2.48 y 2.37 Å), teniendo en cuenta que la diferencia de radios covalentes entre el átomo de renio y de manganeso es de 0.12 Å. Por otro lado, la distancia P–S(2) de 2.093(2) Å ha aumentado con respecto a su precursor (*cf.* 2.075 Å), lo cual podría deberse a la inserción del segundo átomo de azufre, el cual a su vez puede considerarse que está unido al átomo de fósforo mediante un enlace con cierta multiplicidad [P–S(1) = 2.019(2) Å], a pesar de que dicha distancia es algo superior a la tomada de referencia para una unión P=S (*cf.* 1.94 Å).⁸⁹ Finalmente, la separación Re–P de 2.957(1) Å indica la ausencia de enlace entre ambos átomos, como se debe postular conforme a la regla de los 18 electrones para este tipo de complejos de 34 electrones.

⁸⁹ Balazs, G.; Green, J. C.; Scheer, M. *Chem.Eur. J.* **2006**, *12*, 8603.

Tabla 39. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **31**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	3.0693(4)	Mo(1)–S(2)–Re(1)	76.32(3)
Mo(1)–P(1)	2.481(1)	Mo(1)–P(1)–S(2)	65.70(4)
Re(1)···P(1)	2.957(1)	P(1)–S(1)–Re(1)	80.40(5)
Mo(1)–C(1)	1.983(6)	P(1)–Mo(1)–C(1)	86.1(2)
Mo(1)–C(2)	2.020(7)	P(1)–Mo(1)–C(2)	129.7(2)
Re(1)–C(3)	1.931(6)	C(1)–Mo(1)–C(2)	83.9(2)
Re(1)–C(4)	1.916(6)	S(1)–Re(1)–C(3)	95.1(2)
Re(1)–C(5)	1.907(5)	S(1)–Re(1)–C(4)	169.2(2)
Mo(1)–S(2)	2.502(1)	S(1)–Re(1)–C(5)	86.4(2)
Re(1)–S(2)	2.465(1)	S(2)–Re(1)–C(3)	159.0(2)
Re(1)–S(1)	2.524(1)	S(2)–Re(1)–C(4)	93.7(2)
P(1)–S(1)	2.019(2)	S(2)–Re(1)–C(5)	110.9(2)
P(1)–S(2)	2.093(2)	Mo(1)–P(1)–C(11)	120.1(2)
		S(1)–P(1)–C(11)	123.2(2)
		S(2)–P(1)–C(11)	111.3(2)

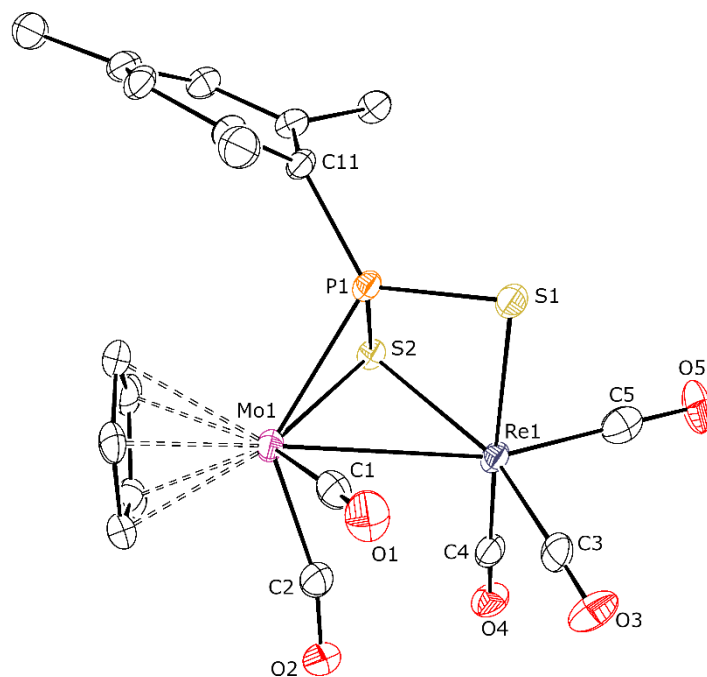


Figura 65. Diagrama ORTEP del complejo **31**. Los grupos metilo del anillo Mes* y los átomos de H han sido omitidos para una mayor claridad

Los datos espectroscópicos en disolución para el compuesto **31** son consistentes con la estructura encontrada en el cristal. Como se puede observar en la Figura 66, el espectro IR muestra también el patrón típico de un oscilador $M'(CO)_3$ y es similar al observado en los complejos de tipo **30**. Por otro lado, cabe destacar que la ruptura del enlace Re–P y la inserción de un segundo átomo de azufre hace que el espectro $^{31}P\{^1H\}$ RMN exhiba una señal a 41.4 ppm, valor mucho más alto que el medido para su precursor **30a** (*cf.* -27.7 ppm).

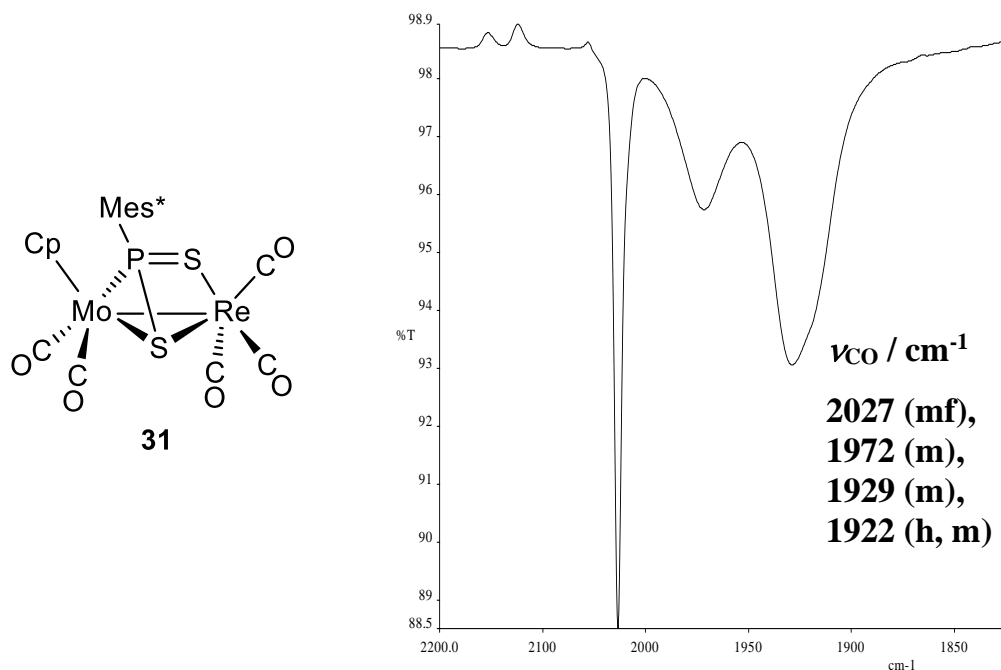


Figura 66. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **31**

2.3.6.2.4. Caracterización estructural del compuesto **32**

También se ha determinado la estructura en estado sólido de la especie **32** mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 67 y Tabla 40).

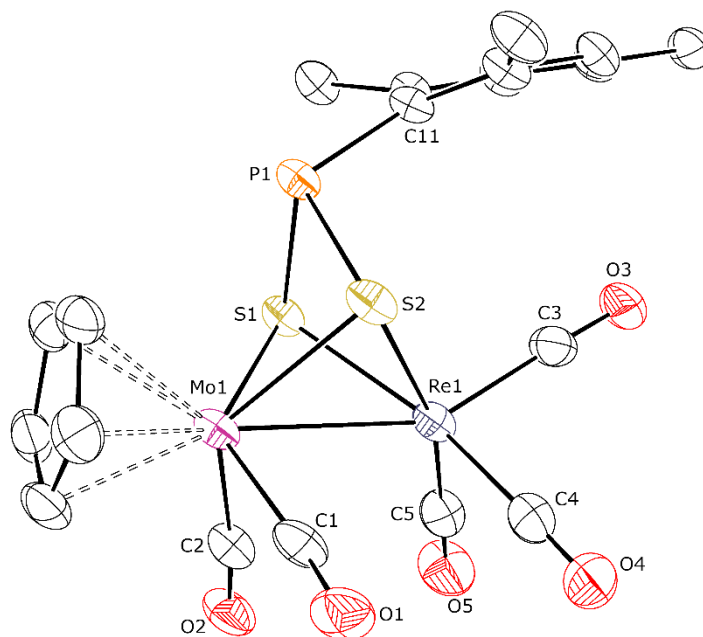


Figura 67. Diagrama ORTEP del compuesto **32**. Los grupos metilo del anillo Mes* y los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 40. Selección de distancias y ángulos de enlace para el complejo **32**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	2.8656(7)	Mo(1)–S(1)–Re(1)	70.56(5)
Mo(1)–S(1)	2.493(2)	Mo(1)–S(2)–Re(1)	70.45(5)
Mo(1)–S(2)	2.504(2)	P(1)–S(1)–Mo(1)	87.24(8)
Re(1)–S(1)	2.468(2)	P(1)–S(2)–Mo(1)	87.42(8)
Re(1)–S(2)	2.464(2)	P(1)–S(1)–Re(1)	96.21(8)
Mo(1)–C(1)	2.007(9)	P(1)–S(2)–Re(1)	96.86(8)
Mo(1)–C(2)	2.010(9)	S(1)–P(1)–S(2)	83.20(9)
Re(1)–C(3)	1.928(9)	S(1)–Mo(1)–C(1)	130.3(3)
Re(1)–C(4)	1.93(1)	S(1)–Mo(1)–C(2)	83.7(3)
Re(1)–C(5)	1.92(1)	S(1)–Re(1)–C(3)	103.7(3)
P(1)–S(1)	2.186(3)	S(1)–Re(1)–C(4)	163.7(3)
P(1)–S(2)	2.166(3)	S(1)–Re(1)–C(5)	98.6(3)
		S(2)–Re(1)–C(3)	103.1(3)
		S(2)–Re(1)–C(4)	97.4(3)
		S(2)–Re(1)–C(5)	165.8(3)
		S(2)–Mo(1)–C(1)	81.0(3)
		S(2)–Mo(1)–C(2)	127.2(3)
		C(1)–Mo(1)–C(2)	82.3(4)

La estructura del compuesto **32** está formada por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro Re(CO)₃ unidos mediante un ligando ditiófosfonito, en el que el anillo Mes* se encuentra en una disposición *anti* con respecto al ligando Cp, lo cual es razonable ya que, en una orientación *syn* la molécula presentaría mayores impedimentos estéricos, lo que eleva la energía del sistema, como ya se ha comentado anteriormente. Este ligando se une a los dos centros metálicos a través de los dos átomos de azufre, aportando cada uno de ellos un electrón al átomo de molibdeno y dos electrones al renio. La distancia intermetálica de 2.8656(7) Å es similar a la encontrada en la literatura para el complejo [Fe₂{μ-κ²_{S,S'}:κ²_{S,S'}-S₂P(*p*-

$C_6H_4OMe)Fe(CO)_4\}(CO)_6]$ (ca. 2.49 Å),⁹⁰ teniendo en cuenta que la diferencia de radios covalentes entre el átomo de hierro y los átomos de molibdeno y renio es de 0.22 y 0.19 Å, respectivamente.⁴² Además, las distancias Mo–S (ca. 2.50 Å) y Re–S (ca. 2.46 Å) también son comparables a las medidas en la especie dinuclear de hierro antes mencionada (cf. Fe–S = 2.29 Å). Sin embargo, las distancias P–S de aproximadamente 2.18 Å son ligeramente superiores a las encontradas en la bibliografía para el complejo $[Fe_2\{\mu-\kappa^2_{S,S'}:\kappa^2_{S,S'}-S_3PCrCp(CO)_2\}(CO)_6]$ (ca. 2.12 Å).⁹¹

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **32** concuerdan con la estructura determinada en estado sólido. En el espectro IR se observan 5 bandas en la zona tensión C–O con un patrón similar al de los complejos **30** y **31**, donde la elevada intensidad de la banda de mayor frecuencia denota la presencia del fragmento *fac*-Re(CO)₃ en la molécula (Figura 68).

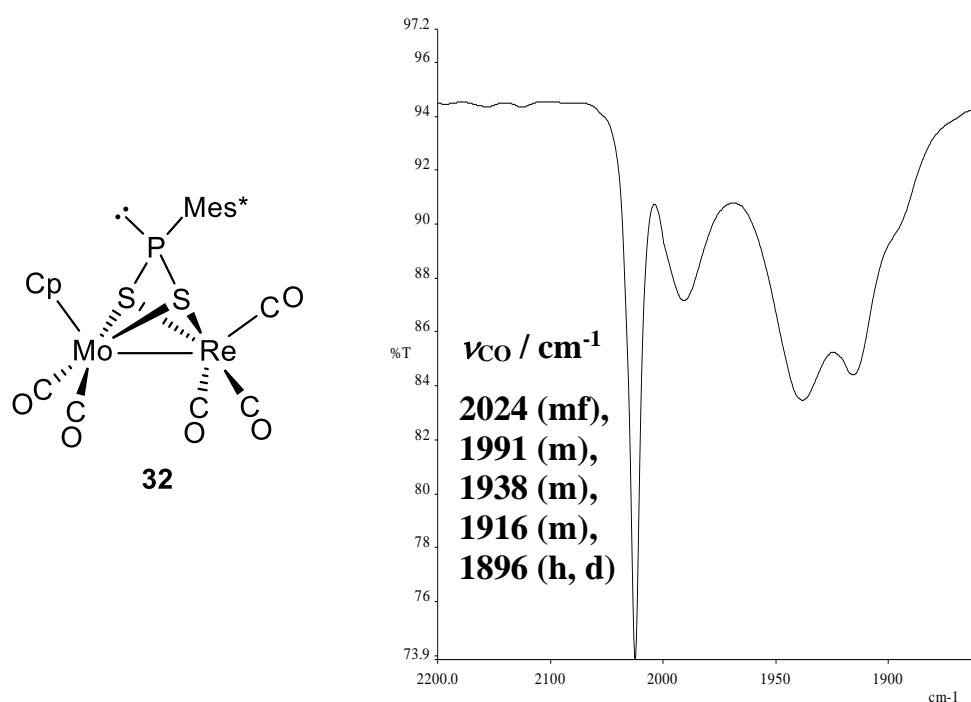


Figura 68. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **32**

⁹⁰ Kruger, G.J.; Lotz, S.; Linford, L.; Van Dyk, M.; Raubenheimer, H.G. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 241.

⁹¹ Scheer, M.; Umbarkar, S.B.; Chatterjee, S.; Trivedi, R.; Mathur, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 376.

Por otro lado, el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra una señal a 336.2 ppm, valor sorprendentemente bastante superior al esperado para un compuesto que posee un átomo de fósforo con un par de electrones libre. Además, de nuevo en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN se puede observar un doblete a 149.5 ppm, perteneciente al átomo C^1 del anillo Mes*, que muestra un elevado acoplamiento con el átomo de fósforo ($J_{\text{CP}} = 100$ Hz). Este hecho ya se ha comentado previamente como característico de complejos que presentan un átomo de fósforo con un par de electrones no enlazante (compuestos **21**, **23** y **29**). Además, en este complejo, la presencia de este par de electrones libre también afecta notablemente a los átomos de carbono de los grupos metilo del anillo Mes*, haciendo que estos también presenten acoplamientos carbono-fósforo anómalamente altos.

2.3.6.2.5. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 33

En este caso, ha sido posible determinar la estructura en estado sólido de los isómeros *anti-33a* y *syn-33a* mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 69 y Tablas 41 y 42).

La estructura de ambos complejos está formada por un fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ y otro $\text{Re}(\text{CO})_3$ unidos mediante un ligando tritiofosfonato, que muestra una coordinación sobre los centros metálicos igual que la encontrada en el complejo ditiofosfonito **32** anteriormente discutido, diferenciándose únicamente en que los complejos de tipo **33** en lugar de tener un par de electrones libre sobre el átomo de fósforo tienen unido un átomo de azufre. La principal diferencia entre ambos isómeros es la disposición del anillo Mes* con respecto al ligando Cp. Las distancias intermetálicas de aproximadamente 2.84 Å y las distancias Mo–S (*ca.* 2.50 Å) y Re–S (*ca.* 2.49 Å) son comparables a las medidas en la especie precursora **32** (*ca.* 2.87, 2.49 y 2.47 Å). Por otro lado, las distancias P–S(1) y P–S(2) (*ca.* 2.14 Å) son similares a las encontradas en la bibliografía para el complejo trinuclear $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{S,S}}:\kappa^2_{\text{S,S}}\text{-S}_3\text{PCrCp}(\text{CO})_2\}(\text{CO})_6]$ (*ca.* 2.12 Å), mientras que la distancia P–S(3) de 1.93 Å es ligeramente inferior (*cf.* 1.99 Å),⁹¹ y en cualquier caso casi idéntico al valor de referencia para un enlace doble P=S (1.94 Å).⁸⁹

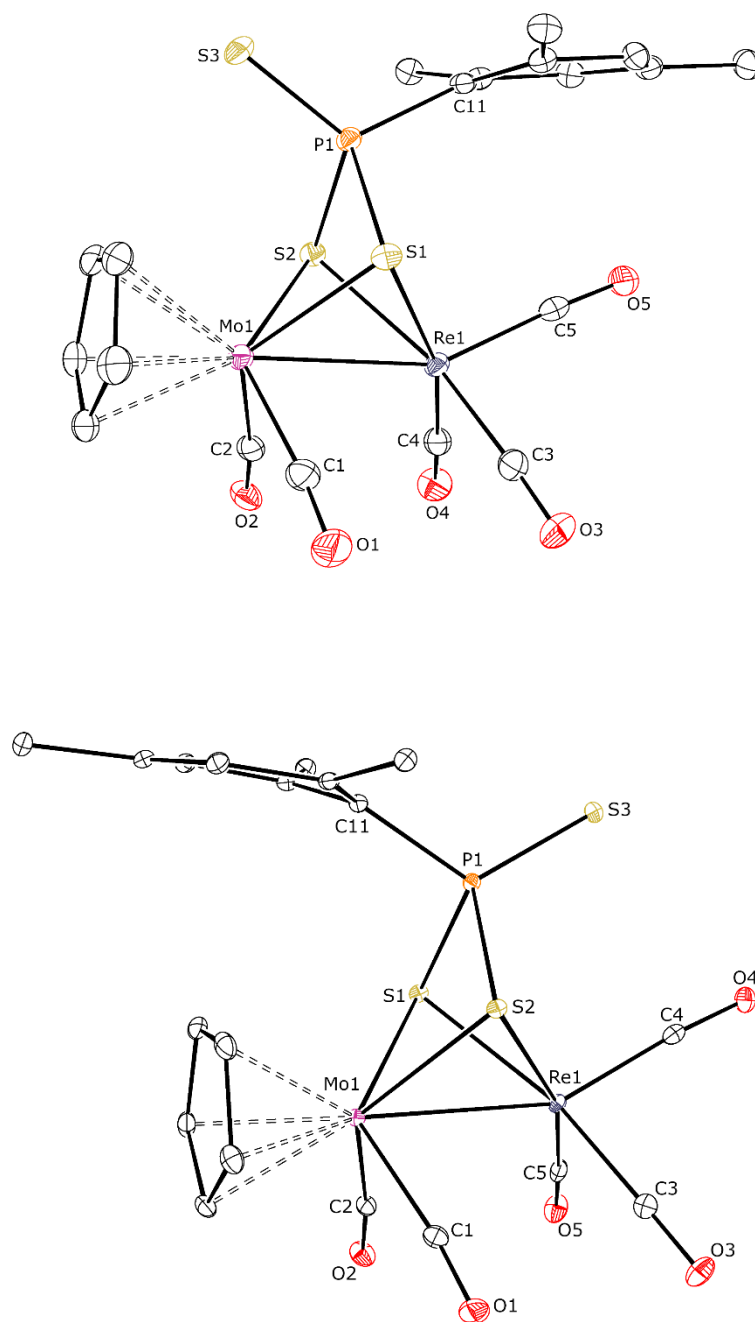


Figura 69. Diagramas ORTEP de los compuestos *anti*-33a (superior) y *syn*-33a (inferior). Los grupos metilo del anillo Mes* y los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad

Tabla 41. Selección de distancias y ángulos de enlace para el complejo *anti-33a*

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	2.8445(6)	Mo(1)–S(1)–Re(1)	69.69(2)
Mo(1)–S(1)	2.5041(9)	Mo(1)–S(2)–Re(1)	69.31(2)
Mo(1)–S(2)	2.5150(8)	S(1)–P(1)–S(2)	85.58(4)
Re(1)–S(1)	2.474(1)	S(1)–P(1)–S(3)	114.01(5)
Re(1)–S(2)	2.4872(8)	S(2)–P(1)–S(3)	117.65(5)
P(1)–S(1)	2.143(1)	S(1)–P(1)–C(11)	110.3(1)
P(1)–S(2)	2.157(1)	S(2)–P(1)–C(11)	108.0(1)
P(1)–S(3)	1.936(1)	S(1)–Mo(1)–C(1)	78.5(1)
Mo(1)–C(1)	1.987(4)	S(1)–Mo(1)–C(2)	128.7(1)
Mo(1)–C(2)	2.007(5)	S(2)–Mo(1)–C(1)	126.8(1)
Re(1)–C(3)	1.907(4)	S(2)–Mo(1)–C(2)	83.4(1)
Re(1)–C(4)	1.919(5)	S(1)–Re(1)–C(3)	97.4(1)
Re(1)–C(5)	1.920(4)	S(1)–Re(1)–C(4)	165.6(1)
		S(1)–Re(1)–C(5)	104.4(1)
		S(2)–Re(1)–C(3)	165.0(1)
		S(2)–Re(1)–C(4)	99.2(1)
		S(2)–Re(1)–C(5)	104.3(1)
		C(11)–P(1)–S(3)	117.1(1)

Tabla 42. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto *syn-33a*

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	2.8369(4)	Mo(1)–S(1)–Re(1)	69.16(1)
Mo(1)–S(1)	2.5090(5)	Mo(1)–S(2)–Re(1)	68.99(1)
Mo(1)–S(2)	2.5010(5)	S(1)–P(1)–S(2)	86.15(3)
Re(1)–S(1)	2.4892(5)	S(1)–P(1)–S(3)	117.32(3)
Re(1)–S(2)	2.5084(6)	S(2)–P(1)–S(3)	113.84(3)
P(1)–S(1)	2.1439(7)	S(1)–P(1)–C(11)	106.41(7)
P(1)–S(2)	2.1452(7)	S(2)–P(1)–C(11)	110.84(7)
P(1)–S(3)	1.9333(6)	S(1)–Mo(1)–C(1)	128.14(6)
Mo(1)–C(1)	2.001(2)	S(1)–Mo(1)–C(2)	81.76(6)
Mo(1)–C(2)	2.012(2)	S(2)–Mo(1)–C(1)	82.05(6)
Re(1)–C(3)	1.920(2)	S(2)–Mo(1)–C(2)	129.67(6)
Re(1)–C(4)	1.916(2)	S(1)–Re(1)–C(3)	165.89(6)
Re(1)–C(5)	1.910(2)	S(1)–Re(1)–C(4)	105.25(6)
		S(1)–Re(1)–C(5)	95.36(6)
		S(2)–Re(1)–C(3)	100.17(6)
		S(2)–Re(1)–C(4)	104.50(6)
		S(2)–Re(1)–C(5)	163.00(6)
		C(11)–P(1)–S(3)	117.87(7)

Los datos espectroscópicos en disolución medidos para los complejos de tipo **33** son consistentes con las estructuras determinadas en estado sólido para los complejos *syn-33a* y *anti-33a*. Tal y como se observa en la Figura 70 y en la Tabla 43, los espectros IR exhiben 5 bandas de tensión C–O con un patrón similar al de su precursor ditiofosfonito **32**, aunque se diferencian apreciablemente en el valor de la frecuencia de la banda de mayor intensidad (*cf.* ~ 2030 cm⁻¹ para los complejos **33** y 2024 cm⁻¹ para la especie **32**). Como es de esperar, los espectros IR de los isómeros *syn* y *anti* son muy similares entre sí.

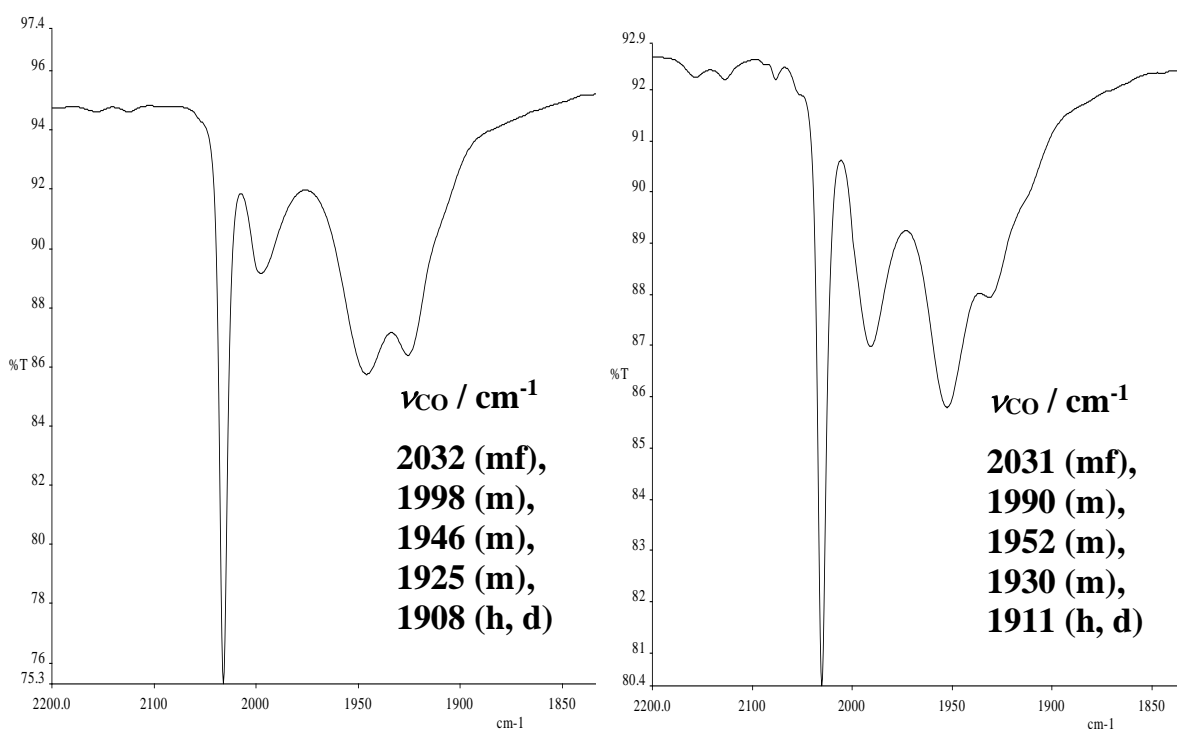


Figura 70. Espectros IR en CH₂Cl₂ de los compuestos *anti-33a* (izquierda) y *anti-33b* (derecha)

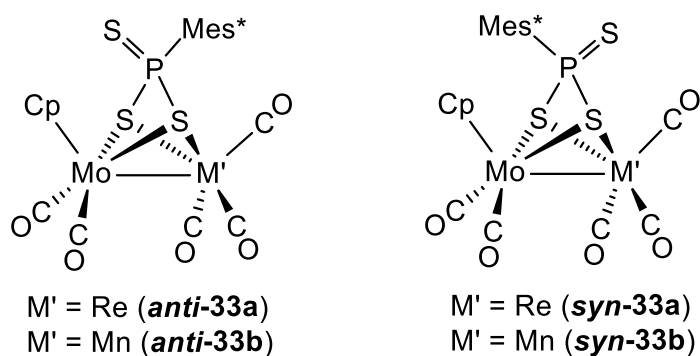


Figura 71. Estructuras de los compuestos de tipo **33**

Como se observa en la Tabla 43, en los espectros ¹H RMN son características las señales encontradas para los ligandos Cp ya que, en los isómeros *anti*, estos ligandos presentan desplazamientos químicos casi 1 ppm superior a los encontrados para los correspondientes isómeros *syn*. Esto podría deberse a que, en la disposición *anti*, al átomo de azufre terminal del ligando tritiofosfonato se

encuentra próximo al ligando Cp y, como consecuencia, provoca en él un ligero desapantallamiento.

Tabla 43. Datos espectroscópicos más relevantes de las especies de tipo **33**
[M' = Re (**33a**); M' = Mn (**33b**)]

Disposición	M'	^a ν _{CO} /cm ⁻¹	^b δ _P /ppm	^b δ _H /ppm
<i>anti</i>	Re	2032 (mf), 1998 (m), 1946 (m), 1925 (m)	190.5	6.20
<i>syn</i>	Re	2032 (mf), 1996 (d), 1945 (m), 1926 (m)	184.0	5.31
<i>anti</i>	Mn	2031 (mf), 1990 (m), 1952 (m), 1930 (m)	187.7	6.15
<i>syn</i>	Mn	2031 (mf), 1990 (m), 1952 (m), 1930 (m)	179.1	5.26

^a CH₂Cl₂. ^b CD₂Cl₂.

Los espectros ³¹P{¹H} RMN de los compuestos de tipo **33** presentan desplazamientos químicos en el intervalo de 180-190 ppm, valores más bajos de lo esperado, teniendo en cuenta que las especies precursoras de tipo **32**, que presentan un par de electrones libres sobre el átomo de fósforo, exhiben un desplazamiento químico muy superior (δ_P: 336.2 ppm). Además, en estos compuestos no se observan diferencias entre los desplazamientos químicos de los compuestos de renio y los de manganeso, como se ha venido observando en la presente investigación. Ello sí era de esperar, puesto que en los complejos de tipo **33** el átomo de fósforo se encuentra unido directamente a dos átomos de azufre y no a los centros metálicos de la molécula.

Con el fin de descartar que el inesperado ordenamiento de los desplazamientos químicos de ³¹P entre los complejos **32** y **33** fuera debido a que la estructura en disolución fuera diferente de la encontrada en el cristal, se realizaron cálculos

teóricos de los apantallamientos nucleares empleando metodologías DFT. En este caso, se empleó como referencia el desplazamiento químico del compuesto **31**.

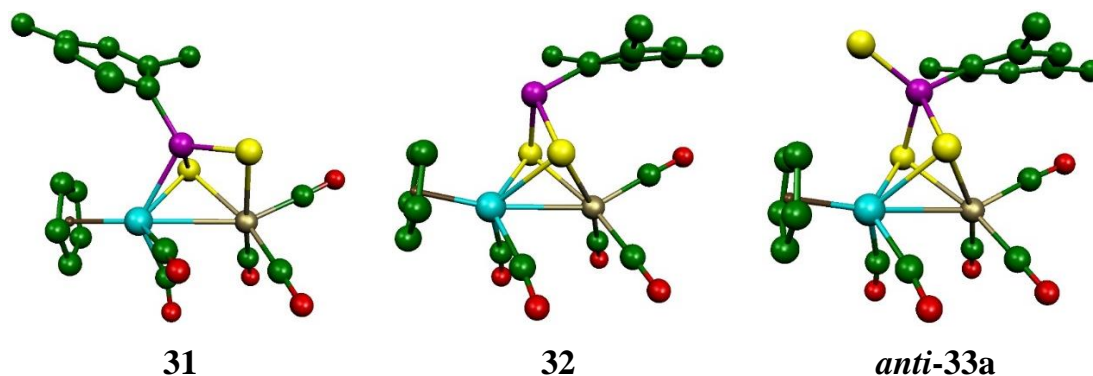


Figura 72. Estructuras optimizadas (DFT/M06L) de los complejos **31**, **32** y *anti-33a*. Los átomos de H y los grupos metilo del anillo Mes* han sido omitidos

Tabla 44. Desplazamientos químicos de ^{31}P calculados para los compuestos **31**, **32** y *anti-33a* (*Se usa como referencia de escala de desplazamientos químicos [$\sigma_{\text{ref}} = 319.7$ ppm, $\delta = (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{calc.}})$])

Especie	σ (ppm)	δ (ppm)
31	279.6566	40*
32	18.5161	301
<i>anti-33a</i>	150.9102	169

Como se puede observar en la Tabla 44, los desplazamientos químicos de ^{31}P calculados para los compuestos **32** y *anti-33a* son consistentes con los medidos experimentalmente, y permiten descartar cambios estructurales sustanciales al pasar del cristal a disolución. Los cambios observados podrían entenderse asimilando el átomo de fósforo del ligando ditiofosfonito al de un ligando un fosfito libre (presenta un par de electrones no enlazantes sobre el átomo de fósforo) mientras que en la especie *anti-33a* sería asimilable a un ligando tiofosfonato. Visto de este modo, la anomalía no sería tal, pues si bien es cierto que los desplazamientos químicos de las fosfinas son inferiores a los de los

correspondientes óxidos o sulfuros, en el caso de los fosfitos la tendencia es la opuesta.⁹²

2.3.6.2.6. Caracterización estructural de los compuestos de tipo 34

La molécula del complejo **34a** en el cristal (Figura 73 y Tabla 45) es análoga a la determinada para el complejo tiofosfinideno de manganeso **30b**, con la diferencia de que, en este caso, ambos fragmentos metálicos están unidos mediante un ligando selenofosfinideno. La distancia intermetálica de 3.109(2) Å es similar a la medida en el compuesto **30b** (cf. 3.02 Å), teniendo en cuenta que la diferencia de radios covalentes entre el átomo de renio y manganeso es de 0.12 Å. Las distancias Mo–P y Re–P de 2.474(5) y 2.367(4) Å también se pueden comparar a las determinadas para el complejo **30b** (cf. Mo–P = 2.48 Å y Mn–P = 2.21 Å). Por otro lado, las distancias Mo–Se y P–Se (ca. 2.61 y 2.24 Å, respectivamente) son prácticamente equivalentes a las distancias encontradas en la bibliografía para el complejo [(Mo₂Cp*₂P₂Se₃)₂(CuBr)₂] (ca. 2.61 y 2.23 Å)⁹³ y la distancia Re–Se de 2.633(2) Å es igual que las medidas para la especie [Re₄(μ₃-Se)₂(μ-CO)(CO)₁₄(PPh₃)₂].⁹⁴ Debe destacarse que el compuesto **34a** constituye el primer caso caracterizado estructuralmente de un complejo con un ligando selenofosfinideno en coordinación μ-η²:η². De hecho, con anterioridad solo ha sido caracterizado otro complejo con un ligando SePR puente, aunque en coordinación μ-κP:η².²¹ Como es de esperar, la distancia P–Se aumenta al pasar de este último modo de coordinación al μ-η²:η² (cf. 2.19 y 2.24 Å).

⁹² Carty, A.J.; McLaughlin, S.A.; Nucciarone, D. “Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis”, Ed. A.P. Marchand en VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**, cap. 1.

⁹³ Bodensteiner, M.; Dusek, M.; Kubicki, M.M.; Pronold, M.; Scheer, M.; Wachter, J.; Zabel, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5298.

⁹⁴ Belletti, D.; Graiff, C.; Pattacini, R.; Predieri, G.; Tiripicchio, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3564.

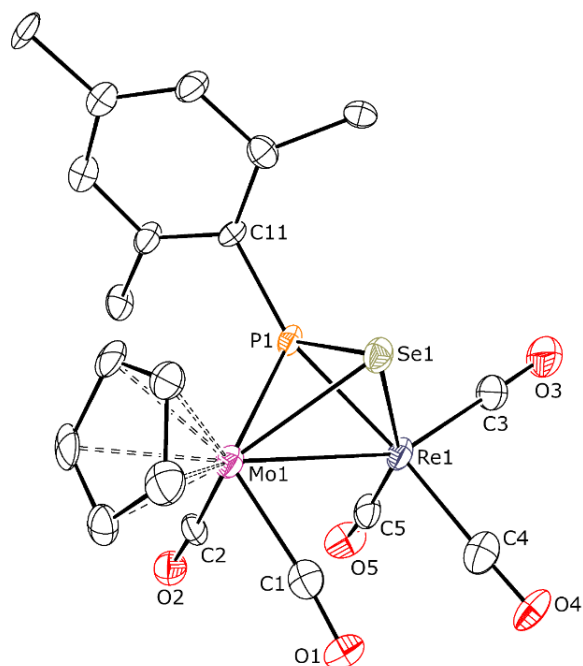


Figura 73. Diagrama ORTEP del compuesto **34a**. Los grupos metilo del anillo Mes* y los átomos de H han sido omitidos

Tabla 45. Selección de distancias y ángulos de enlace para el complejo **34a**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	3.109(2)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	79.9(1)
Mo(1)–P(1)	2.474(5)	P(1)–Mo(1)–C(1)	120.1(6)
Re(1)–P(1)	2.367(4)	P(1)–Mo(1)–C(2)	88.5(5)
Mo(1)–C(1)	2.00(2)	C(1)–Mo(1)–C(2)	82.0(8)
Mo(1)–C(2)	1.98(2)	P(1)–Re(1)–C(3)	104.3(7)
Re(1)–C(3)	1.92(3)	P(1)–Re(1)–C(4)	153.0(7)
Re(1)–C(4)	1.95(2)	P(1)–Re(1)–C(5)	107.5(7)
Re(1)–C(5)	1.91(2)	Mo(1)–Se(1)–Re(1)	72.79(6)
Re(1)–Se(1)	2.633(2)	P(1)–Mo(1)–Se(1)	52.2(1)
Mo(1)–Se(1)	2.608(2)	P(1)–Re(1)–Se(1)	52.9(1)
P(1)–Se(1)	2.240(5)	Mo(1)–P(1)–C(11)	121.5(6)
		Re(1)–P(1)–C(11)	158.6(6)

Los datos espectroscópicos en disolución de los compuestos de tipo **34** son coherentes con la estructura encontrada en el cristal para la especie **34a**. Los espectros IR muestran un patrón igual que el observado en sus análogos tiofosfinideno de tipo **30**. Los datos más característicos de estos complejos son las señales de ^{31}P , que muestran una pareja de satélites correspondientes al acoplamiento del átomo de P con un único núcleo de ^{77}Se ($J_{\text{PSe}} \approx 310$ Hz). Además, como ya se ha visto en numerosos casos a lo largo de este capítulo, la especie MoMn posee un desplazamiento químico superior al de su análogo de renio (*cf.* 18.6 ppm para la especie MoRe y 76.1 ppm para el complejo MoMn).

2.3.7. Reacciones de reducción

Como ya se ha comentado en la sección anterior, los compuestos de tipo **5** no se oxidan con facilidad cuando se emplean agentes oxidantes como el catión ferricinio, aunque sí reaccionan con calcógenos dando lugar a una gran variedad de compuestos con estructuras y comportamientos químicos muy diferentes. Debido a la gran versatilidad química que presentan los compuestos de tipo **5**, parecía razonable hacer un estudio de las reacciones de reducción de los mismos, es decir, estudiar su comportamiento químico en procesos que suponen la adición de uno o dos electrones al sistema.

Cuando una disolución del compuesto **5a** en THF, enfriada a 0 °C, se agita con amalgama de sodio, se obtiene de un modo selectivo el complejo aniónico $\text{Na}[\text{MoReCp}(\mu\text{-PHMes}^*)(\text{CO})_6]$ (**35**). Su espectro IR muestra bandas de tensión C–O a frecuencias sustancialmente más bajas que las de su precursor (Figura 74), como es característico de complejos aniónicos de este tipo, y su espectro ^{31}P RMN muestra un doblete a 40.8 ppm, con una $J_{\text{PH}} = 329$ Hz, lo que indica la inesperada incorporación de un átomo de hidrógeno al átomo de fósforo. Todos estos datos son comparables a los descritos en la literatura para el complejo homometálico $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-PCyH})(\text{CO})_8]$.⁹⁵

La captación inesperada de un átomo de hidrógeno durante la formación del anión **35** sugiere que la reacción de **5a** con Na(Hg) transcurre con transferencia de un electrón para formar el radical $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_6]^-$, el cual captaría

⁹⁵ Haupt, H.-J.; Schwefer, M.; Flörke, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1098.

rápidamente un átomo de hidrógeno, bien del disolvente o de las trazas de agua presentes en el mismo. Que la captación de hidrógeno se produzca específicamente en el átomo de fósforo no es sorprendente, ya que el LUMO de la especie **5a** está bastante localizado en este átomo, y es en este orbital donde debe alojarse el electrón desapareado transferido desde la amalgama al complejo **5a**.

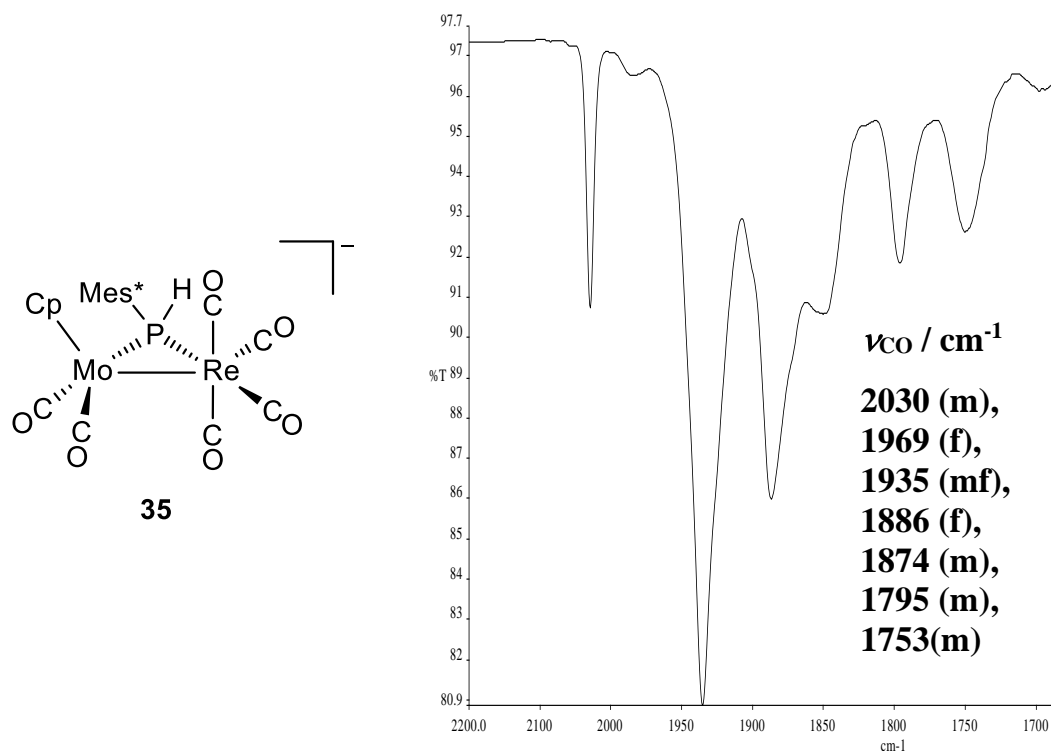
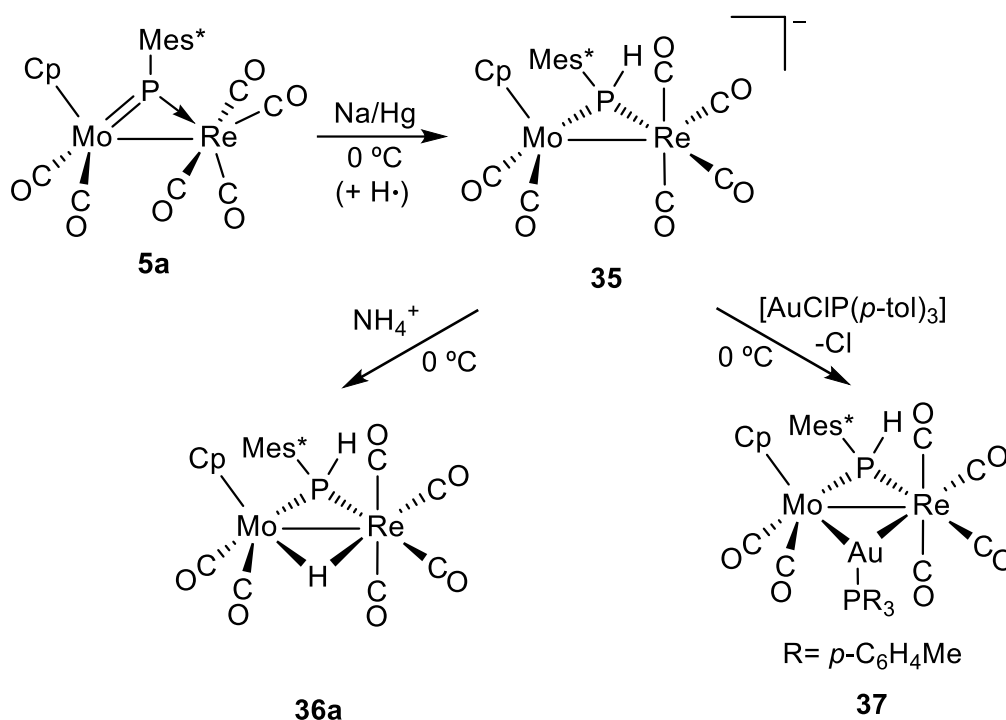


Figura 74. Estructura y espectro IR en THF del complejo aniónico **35** (sal de Na⁺)

Una vez identificado el compuesto **35**, se decidió llevar a cabo un breve estudio de su reactividad, comenzando por la protonación. Cuando a una disolución de dicho complejo, generado *in situ*, se le añade exceso de [NH₄][PF₆], se obtiene una disolución amarilla que contiene el complejo fosfuro hidruro [MoReCp(μ-H)(μ-PHMes*)(CO)₆] (**36a**) como producto mayoritario, el cual se puede aislar mediante técnicas cromatográficas y caracterizar completamente (Esquema 40).

Por otro lado, el compuesto **35** también reacciona con [AuClP(*p*-tol)₃], generando selectivamente el cluster heterometálico [MoReAuCp(μ-PHMes*)(CO)₆{P(*p*-tol)₃}] (**37**), el cual se puede entender como resultado del desplazamiento del cloruro del reactivo y la adición del fragmento catiónico de Au (I) como un puente entre los dos centros metálicos (Esquema 40). Finalmente, se

estudió la reactividad del complejo **35** frente a diferentes agentes alquilantes como, por ejemplo, yoduro de metilo, triflato de metilo y cloruro de bencilo, pero no se observó reacción en ningún caso.



Esquema 40. Síntesis y reactividad del complejo aniónico **35**

2.3.7.1. Caracterización estructural del compuesto **36a**

El espectro IR del compuesto **36a** muestra 5 bandas en la zona de tensión C–O entre 2088 y 1881 cm⁻¹ con el patrón típico de un complejo con fragmentos Re(CO)₄ (disphenoidal) y Mo(CO)₂; de hecho, los valores de las frecuencias de vibración son muy similares a los medidos para el complejo **6a** (Figura 75). Además, tal y como sucede en dicho complejo, la banda a 1956 cm⁻¹ resultaría de la superposición de la banda menos energética del fragmento M'(CO)₄ y la banda de tensión simétrica C–O de los ligandos carbonilo unidos al átomo de molibdeno. Por otro lado, el espectro ³¹P RMN muestra un doblete de dobletes, debido al acoplamiento del átomo de fósforo con el átomo de hidrógeno del ligando fosfuro ($J_{PH} = 343$ Hz) y, con el hidruro puente ($J_{PH} = 20$ Hz). Además, en el espectro ¹H RMN se pueden observar, como señales más significativas, un doblete a 7.63 ppm ($J_{PH} = 343$ Hz) correspondiente al átomo de hidrógeno unido directamente al

fósforo, y un doblete a desplazamientos químicos negativos (δ_{H} : -13.32 ppm, J_{HP} = 20 Hz) que corresponde al hidruro puente.

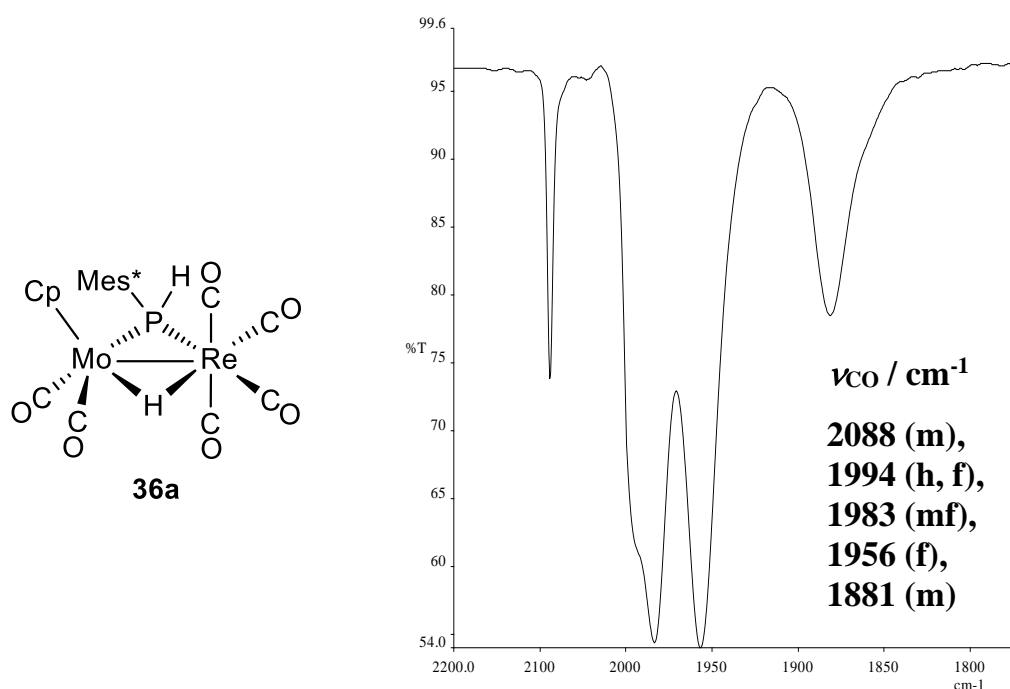


Figura 75. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **36a**

2.3.7.2. Caracterización estructural del compuesto **37**

La estructura del complejo **37** en estado sólido ha podido ser determinada mediante difracción de rayos X en monocristal (Tabla 46 y Figura 76).

La molécula está constituida por un fragmento $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ y otro $\text{Re}(\text{CO})_4$ unidos por dos grupos puente, un ligando fosfuro ($\mu\text{-PHMes}^*$) y un fragmento AuPR_3 , que definen un anillo central ligeramente plegado ($\text{P-Mo-Re-Au} = 12.3^\circ$). La distancia intermetálica de $3.3257(6) \text{ \AA}$ es superior a la encontrada para el compuesto de partida **5a** (*cf.* 3.17 \AA) y en los hidruros isoelectrónicos $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6]$ (*ca.* 3.19 \AA)⁹⁶ y $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5(\text{NH}_3)]$ (*ca.* 3.19 \AA),⁶⁰ lo que no es sorprendente dados los importantes requerimientos estéricos del grupo AuPR_3 en comparación con un átomo de hidrógeno. El grupo fosfuro se encuentra unido a los dos centros metálicos de un modo similar, tal y como demuestran las distancias Mo-P y Re-P (*ca.* 2.44 \AA), teniendo en cuenta que la diferencia de radios covalentes entre ambos metales es solo de 0.03 \AA . Las

⁹⁶ Haupt, H.-J.; Flörke, U.; Disse, G.; Heinekamp, C. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2191.

distancias Re–Au y Au–P de 2.7592(5) y 2.312(1) Å, respectivamente, son muy similares a las encontradas en el complejo [Re₂Au(μ-PHCy)(CO)₈(PPh₃)] (cf. Re–Au = 2.76 Å y Au–P = 2.33 Å),⁹⁵ mientras que, la distancia Mo–Au de 2.8645(5) Å es comparable al valor medio de las distancias determinadas para la especie trinuclear [Mo₂AuCp₂(μ-PPh₂)(CO)₄(PPh₃)] (cf. 2.79 y 2.98 Å).⁹⁷

Tabla 46. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **37**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Re(1)	3.3257(6)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	85.70(5)
Mo(1)–P(1)	2.443(1)	Mo(1)–Au(1)–Re(1)	72.48(1)
Re(1)–P(1)	2.447(1)	Mo(1)–Au(1)–P(2)	132.45(4)
Mo(1)–Au(1)	2.8645(5)	Re(1)–Au(1)–P(2)	155.03(4)
Re(1)–Au(1)	2.7592(5)	P(1)–Mo(1)–C(1)	78.4(2)
Mo(1)–C(1)	1.954(6)	P(1)–Mo(1)–C(2)	115.1(2)
Mo(1)–C(2)	1.992(7)	C(1)–Mo(1)–C(2)	76.0(3)
Re(1)–C(3)	1.964(6)	P(1)–Re(1)–C(3)	170.9(2)
Re(1)–C(4)	1.954(8)	P(1)–Re(1)–C(4)	93.4(2)
Re(1)–C(5)	2.013(8)	P(1)–Re(1)–C(5)	100.2(2)
Re(1)–C(6)	1.997(7)	P(1)–Re(1)–C(6)	85.9(2)
Au(1)–P(2)	2.312(1)	Mo(1)–P(1)–C(12)	124.4(2)
P(1)–H(1)	1.30(8)	Re(1)–P(1)–C(12)	139.9(2)
		Mo(1)–P(1)–H(1)	102(3)
		Re(1)–P(1)–H(1)	104(3)
		H(1)–P(1)–C(12)	96(3)

⁹⁷ Hartung, H.; Walther, B.; Baumeister, U.; Böttcher, H-C.; Krug, A.; Rosche, F. *Polyhedron* **1992**, *11*, 1563.

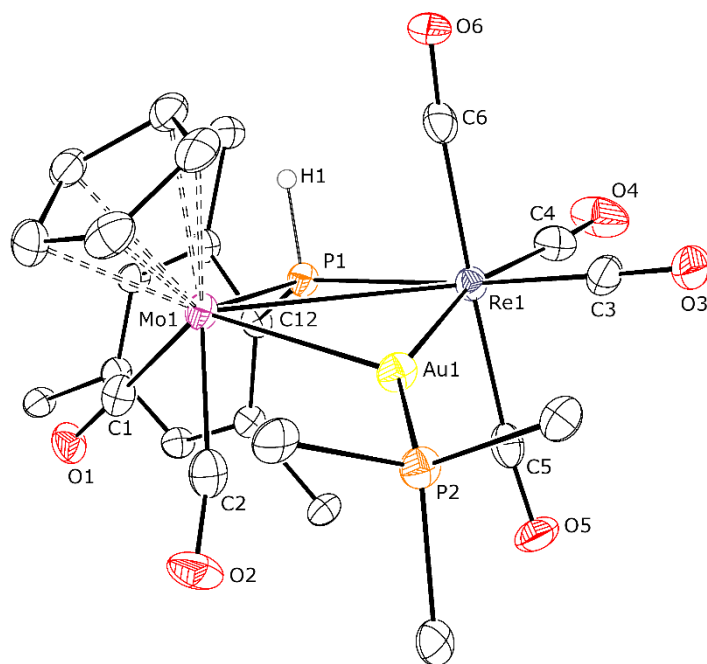


Figura 76. Diagrama ORTEP del compuesto **37**. Los grupos metilo del anillo Mes*, los grupos arilo (excepto los C¹) y los átomos de H (excepto H1) han sido omitidos para mayor claridad

Los datos espectroscópicos en disolución son coherentes con la estructura en estado sólido. El espectro IR muestra 5 bandas de tensión C–O con un patrón muy similar al observado para el complejo fosfuro hidruro **36a** y para el clúster heterometálico [MoMnAuCp(μ -PPh₂)(CO)₆{P(*p*-tol)₃}] [*cf.* 2025 (m), 1949 (mf), 1922 (mf), 1842 (d) cm⁻¹]⁹⁸ (Figura 77). Las frecuencias de tensión C–O en el clúster **37** son más bajas (~ 30 cm⁻¹) que las del hidruro isoelectrónico **36a**, situación que también se ha observado en el complejo MoMn previamente mencionado. Esta diferencia es habitual y se debe a que los centros metálicos presentan mayor densidad electrónica en los clústers, puesto que el fragmento de oro es menos electronegativo que el átomo de hidrógeno.

⁹⁸ Huergo, E. “*Síntesis y Reactividad de Complejos Carbonílicos con Enlaces Múltiples Mo-W, Mo-Mn y Mo-Re*” Tesis Doctoral, **2018**, Universidad de Oviedo.

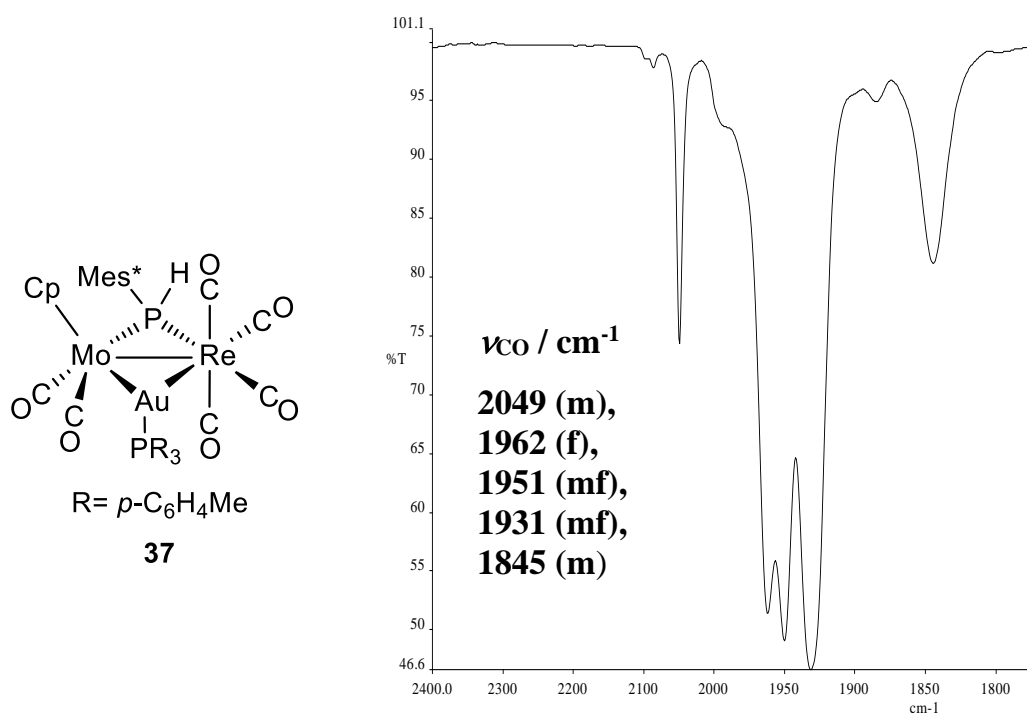


Figura 77. Estructura y espectro IR en tolueno del compuesto **37**

El espectro ³¹P RMN de la especie **37** muestra dos señales acopladas. En primer lugar, se observa un septuplete a 67.8 ppm ($J_{PH} = 10$ Hz) correspondiente al grupo P(*p*-tol)₃ unido al átomo de oro y, un doblete a 64.9 ppm ($J_{PH} = 341$ Hz) que corresponde al átomo de fósforo del ligando fosfuro. Cabe destacar que el cambio de un ligando hidruro puente por un fragmento AuPR₃ provoca un aumento de unas 64 ppm en el desplazamiento químico del ligando fosfuro (*cf.* 1.36 ppm para la especie **36a**).

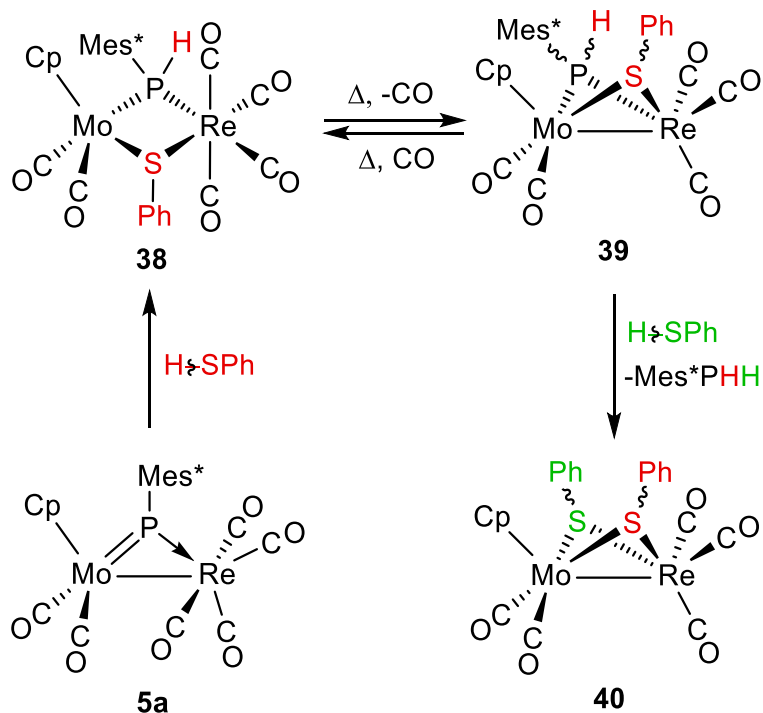
2.3.8. Reacciones de escisión de enlaces E–H

En esta sección se discutirá con detalle la reactividad de las especies de tipo **5** frente a moléculas dadoras sencillas de elementos del bloque *p* que presentan un enlace entre el átomo dador (E) y el hidrógeno. En concreto se estudiará las reacciones con tioles, fosfinas, hidruros de estaño, boranos, silanos e, incluso, la propia molécula de hidrógeno. Como se verá a continuación, los complejos **5a** y **5b** son capaces de adicionar este tipo de moléculas bajo condiciones suaves de reacción.

2.3.8.1. Reacciones con tiofenol

Cuando se calienta a 90 °C una disolución en tolueno del complejo **5a** en presencia de un ligero exceso de HSPh se obtiene selectivamente una mezcla de los isómeros *anti-anti* y *sin-anti* [MoReCp(μ -SPh)₂(CO)₅] (**40**). Esto mismo sucede cuando la reacción se hace partiendo del compuesto de Mo y Mn **5b**. Sin embargo, el complejo **5a** es capaz de reaccionar a 60 °C en un matraz con válvula de cierre de tipo Young con un ligero exceso de HSPh, dando lugar a una mezcla de los compuestos [MoReCp(μ -PHMes*)(μ -SPh)(CO)₆] (**38**), *syn-* y *anti-*[MoReCp(μ -PHMes*)(μ -SPh)(CO)₅] (**39**) y *anti-anti* y *sin-anti*-[MoReCp(μ -SPh)₂(CO)₅] (**40**), los cuales han podido ser purificados mediante técnicas cromatográficas y caracterizados completamente. El complejo **38** se puede considerar que es el resultado de la adición oxidante del enlace S–H de una molécula de tiofenol sobre el compuesto de partida, produciéndose así la formación de enlaces P–H, M–S y M'–S y, como consecuencia, una escisión del enlace intermetálico. Pruebas independientes han demostrado que este compuesto es capaz de sufrir la pérdida de un ligando carbonilo cuando se calienta en tolueno a 60 °C, dando lugar a los complejos de tipo **39**. Además, tal y como se observa en el Esquema 41, el proceso es reversible, ya que cuando se calienta una mezcla de las especies de tipo **39** en presencia de CO se regenera el compuesto **38**. Por otro lado, los isómeros de tipo **40** serían el resultado de la adición de una segunda molécula de tiofenol sobre las especies **39**, produciéndose la pérdida de una molécula de Mes*PH₂ y dando lugar a la formación de un nuevo puente tiolato entre los dos centros metálicos.

De acuerdo con todo ello, se puede concluir que en primer lugar se forma la especie **38**, que térmicamente evoluciona dando lugar a los complejos **39**, los cuales, a su vez, por adición de una segunda molécula de HSPh, generan los complejos **40**. Como la reacción se realiza en un sistema cerrado, las especies de tipo **39** son capaces de reaccionar con el CO residual que se encuentra en el matraz, regenerando así el compuesto **38**.



Esquema 41. Reacciones del compuesto 5a con HSPH

En las anteriores reacciones, los compuestos de tipo 39 se obtienen como una mezcla de isómeros *syn* y *anti* en una proporción 1:1 y no se han podido separar mediante técnicas cromatográficas. Los complejos ditiolato de tipo 40 también se obtienen como mezclas de dos isómeros (*anti-anti* y *syn-anti*), pero en este caso se encuentran en una proporción 1:2.

2.3.8.1.1. Caracterización estructural del compuesto 38

La estructura en estado sólido del complejo 38 ha sido determinada mediante difracción de rayos X de monocristal (Tabla 47 y Figura 78).

Tabla 47. Selección de distancias y ángulos de enlace del compuesto **38**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)···Re(1)	4.0395(5)	Mo(1)–P(1)–Re(1)	104.55(4)
Mo(1)–P(1)	2.559(1)	Mo(1)–S(1)–Re(1)	104.78(3)
Re(1)–P(1)	2.548(1)	Mo(1)–S(1)–C(7)	108.9(1)
Mo(1)–S(1)	2.590(1)	Re(1)–S(1)–C(7)	115.1(1)
Re(1)–S(1)	2.509(1)	P(1)–Mo(1)–C(1)	119.7(1)
Mo(1)–C(1)	1.975(5)	P(1)–Mo(1)–C(2)	79.3(1)
Mo(1)–C(2)	1.975(5)	C(1)–Mo(1)–C(2)	75.9(2)
Re(1)–C(3)	2.021(5)	P(1)–Re(1)–C(3)	102.5(1)
Re(1)–C(4)	1.951(5)	P(1)–Re(1)–C(4)	169.3(1)
Re(1)–C(5)	1.952(5)	P(1)–Re(1)–C(5)	95.0(1)
Re(1)–C(6)	1.987(4)	P(1)–Re(1)–C(6)	80.6(1)
P(1)–H(1)	1.28(5)	Mo(1)–P(1)–C(18)	119.1(1)
		Re(1)–P(1)–C(18)	131.5(1)
		Mo(1)–P(1)–H(1)	96(3)
		Re(1)–P(1)–H(1)	100(3)
		H(1)–P(1)–C(18)	95(3)

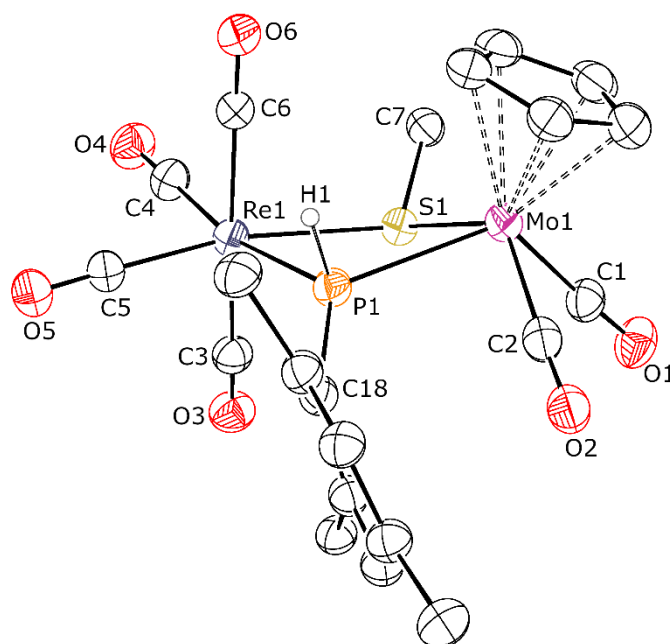


Figura 78. Diagrama ORTEP del complejo **38**. Los grupos metilo del anillo Mes*, el grupo fenilo (excepto el C¹) y los átomos de H han sido omitidos

La estructura está constituida por un fragmento MoCp(CO)₂ y otro Re(CO)₄ unidos por un ligando fosforo (μ -PHMes*) y un ligando tiolato (μ -SPh). La separación M...M' de 4.0395(5) Å indica claramente la ausencia de enlace intermetálico, de acuerdo con la aplicación de la regla de los 18 electrones para este tipo de compuestos. Además, el anillo central está ligeramente plegado (ángulo de torsión de 17.4°). Como ya sucedía en el complejo **37**, el ligando fosforo se encuentra coordinado de un modo similar a ambos centros metálicos, tal y como indican las distancias Mo-P y Re-P (ca. 2.56 Å), pero en este caso son superiores a las determinadas para la especie citada, probablemente debido a que el compuesto **38** no posee enlace metal-metal. Por otro lado, las distancias Mo-S y Re-S de 2.590(1) y 2.509(1) Å, respectivamente, son prácticamente iguales a las encontradas en los complejos [MoWCp(μ -PPh₂)(μ -SPh)₂(PPh₂)(CO)₃] (ca. 2.59 Å)⁹⁹ y [Re₂(μ -PCy₂)(μ -SPh)(CO)₈] (ca. 2.51 Å).¹⁰⁰

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **38** son consistentes con la estructura determinada en estado sólido. Como se observa en la Figura 79,

⁹⁹ Hossain, M.M.; Lin, H-M.; Shyu, S-G. *Organometallics* **2003**, 22, 3262.

¹⁰⁰ Egold, H.; Klose, S.; Flörke, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 164.

el espectro IR muestra 5 bandas en la zona de tensión C–O, de las cuales las tres primeras de mayor frecuencia corresponden al fragmento $\text{Re}(\text{CO})_4$ y la banda de menor energía es la correspondiente a la tensión asimétrica C–O del fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_2$. Por último, la banda de intensidad muy fuerte a 1952 cm^{-1} resulta posiblemente de la superposición de la banda menos energética esperable para el fragmento tetracarbonílico y la banda de tensión simétrica C–O del fragmento dicarbonílico de molibdeno (*cf.* compuesto **6a**). Por otro lado, el espectro ^{31}P RMN exhibe una doblete a -233.8 ppm ($J_{\text{PH}} = 304\text{ Hz}$) correspondiente al ligando fosfuro. Este fuerte apantallamiento magnético es característico de complejos con ligandos PR_2 puente que carecen de enlace metal-metal.¹²

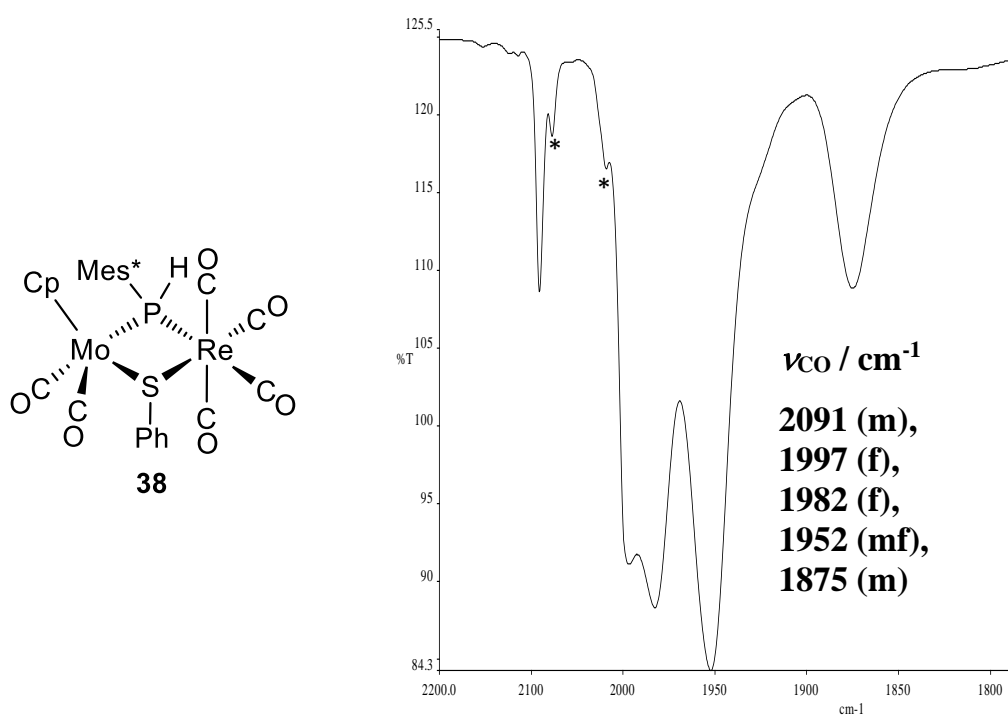


Figura 79. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **38**. (* Bandas de una especie sin identificar)

2.3.8.1.2. Caracterización estructural del compuesto 39

Como se ha indicado, la mezcla de los isómeros de tipo **39** no ha podido ser separada mediante técnicas cromatográficas. El espectro IR de la mezcla de isómeros muestra el patrón típico de un oscilador $(\text{CO})_2\text{Mo}-\text{Re}(\text{CO})_3$ con 4 bandas en la zona de tensión C–O, siendo la de mayor frecuencia la correspondiente a la

tensión simétrica C–O del fragmento $\text{Re}(\text{CO})_3$ (Figura 80). Considerando las constantes de acoplamiento entre los núcleos de fósforo y protón y, mediante experimentos bidimensionales, ha sido posible determinar la conformación de cada uno de los isómeros. En particular, el isómero *syn* del compuesto **39** se ha podido identificar por la observación de un NOE positivo entre los átomos de hidrógeno del ligando Cp y los átomos de hidrógeno de los grupos fenilo y *o*-*t*Bu del anillo Mes*. Además, en el espectro ^{31}P RMN se observan dos dobletes alrededor de -20 ppm para cada uno de los isómeros, con elevadas constantes de acoplamiento fósforo-protón ($J_{\text{PH}} = 352$ para el isómero *syn* y $J_{\text{PH}} = 368$ para el isómero *anti*). Nótese que, en comparación con el precursor **38**, la presencia del enlace intermetálico en **39** ha provocado un desplazamiento de unas 200 ppm en el núcleo del átomo de fósforo.

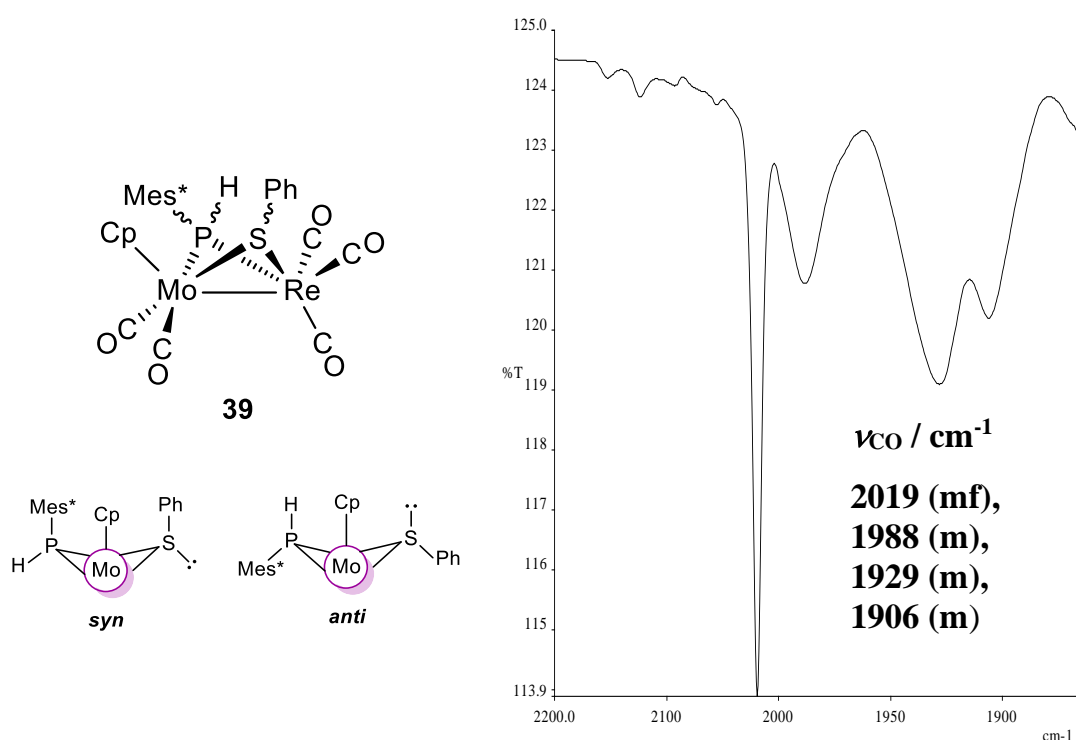


Figura 80. Estructura, proyecciones de los isómeros y espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **39**

2.3.8.1.3. Caracterización estructural del compuesto **40**

El compuesto **40** presenta en disolución dos isómeros que tampoco se han podido aislar ni separar mediante técnicas cromatográficas. Sin embargo, debido a

que dichos compuestos se encuentran en proporciones diferentes, ha sido posible su identificación. Tal y como se observa en la Figura 81, la conformación *anti-anti* de uno de los isómeros **40** se puede determinar al observar señales simétricas en la zona aromática del espectro ^1H RMN. Por otro lado, el espectro IR de la mezcla de conformémeros, al igual que en el caso de las especies de tipo **39**, muestra 4 bandas en la zona de tensión C–O con el patrón típico para una fragmento $\text{Re}(\text{CO})_3$ y otro $\text{Mo}(\text{CO})_2$ (cf. 2023 (mf), 1982 (f), 1947 (f), 1913 (m) cm^{-1} para el complejo análogo $[\text{MoMn}(\mu\text{-SPh})_2(\text{CO})_5]^{101}$ (Figura 82).

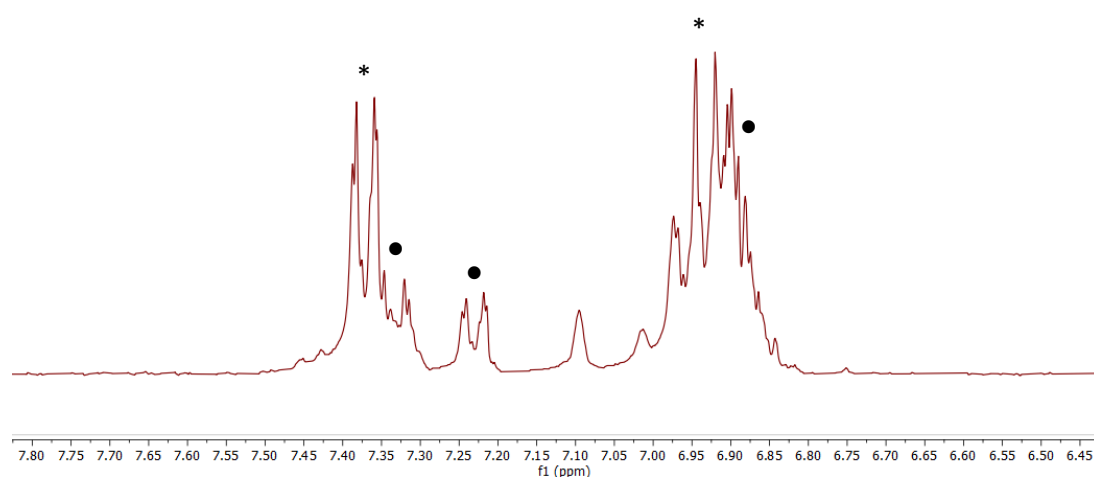


Figura 81. Ampliación del espectro ^1H RMN en la zona de fenilos de la mezcla de isómeros *anti-anti-40* (*) y *syn-anti-40* (•).

¹⁰¹ Xiao, N.; Xu, Q.; Tasubota, S.; Sun, J.; Chen, J. *Organometallics* **2002**, *21*, 2764.

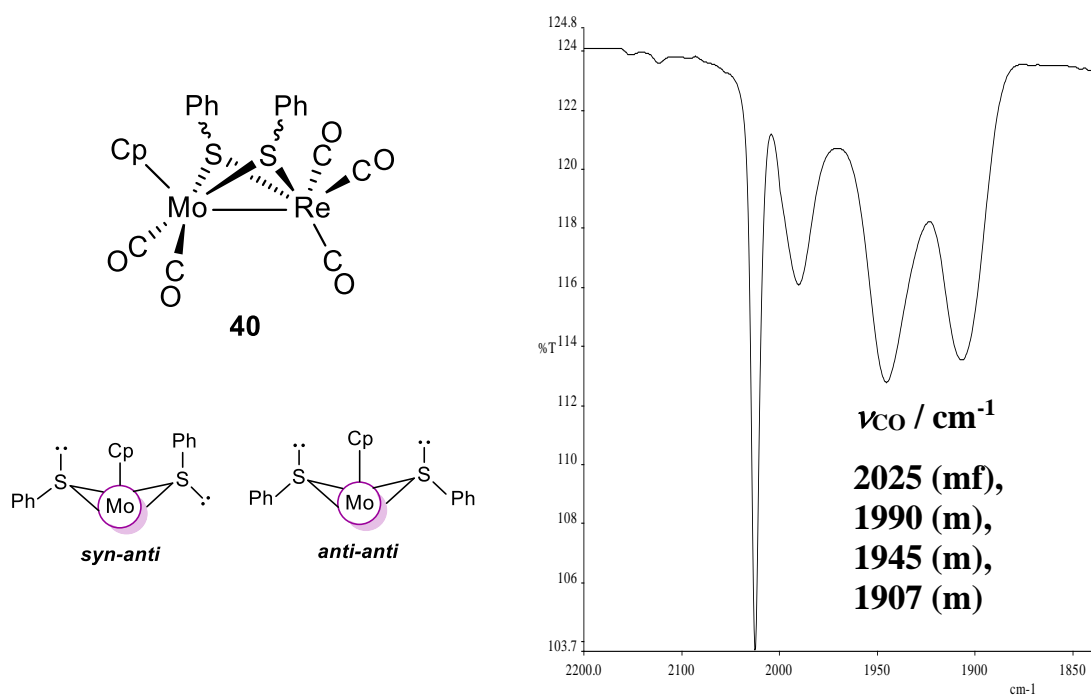


Figura 82. Estructura, proyecciones de los isómeros y espectro IR en CH₂Cl₂ de los compuestos de tipo **40**

2.3.8.2. Reacciones con HPCy₂

Los compuestos **5a** y **5b** reaccionan con un ligero exceso de HPCy₂ en tolueno a temperatura ambiente para formar de un modo selectivo los complejos fosfinideno [MoM'Cp(μ -PMes*)(2 κ -PCy₂H)(CO)₅] [M' = Re (**41a**), M' = Mn (**41b**)], respectivamente, los cuales han podido ser aislados y caracterizados completamente. Estos productos son el resultado de la descarbonilación y coordinación de una molécula de fosfina sobre el átomo M' en posición *trans* con respecto al ligando fosfinideno. En el caso del complejo **41a** se ha intentado forzar la escisión del enlace P–H de la fosfina coordinada mediante tratamientos térmicos y fotoquímicos, pero presumiblemente solo se forman productos derivados del proceso de activación de los grupos *o*-^tBu del anillo Mes*, que no han sido investigados.

En los espectros IR de los compuestos de tipo **41** se pueden observar 4 bandas de tensión C–O con el patrón típico de un fragmento M'(CO)₃ en el que los ligandos carbonilo se encuentran en una disposición meridional, tal y como demuestra la débil intensidad de la banda de mayor frecuencia (Figura 83, Tabla 48). Además, el elevado acoplamiento P–P de los ligandos PMes* y HPCy₂ de 92

Hz, pone de manifiesto que ambos grupos se encuentran en una disposición *trans*, tal y como sucede también con el complejo fosfuro hidruro [MoReCp(μ -H)(μ -PCy₂)(2 κ -PPh₂H)(CO)₅].⁶² Por otro lado, como muestra la Tabla 48, las especies de tipo **41** muestran en los espectros ¹H RMN un doblete en torno a 5 ppm, con un acoplamiento P–H de unos 330 Hz, correspondiente al átomo de hidrógeno de la molécula de fosfina coordinada. Finalmente, cabe destacar que los desplazamientos químicos de ³¹P son similares a los del compuesto de partida (unos 30-40 ppm superiores), por lo que debe suponerse que la interacción π M–P sea similar, esto es, esencialmente localizada en la unión Mo–P.

Tabla 48. Datos espectroscópicos más relevantes de los compuestos de tipo **41**

Especie	M'	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	^c $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	^c $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$
			[J_{PH}/Hz]	[J_{HP}/Hz]
41a	Re	2030 (d), 1943 (mf), 1922 (m), 1907 (m) ^a	706.4, 10.7 [92]	5.50 [342]
41b	Mn	2007 (d), 1934 (mf), 1911 (f), 1847 (d) ^b	765.5, 61.2	5.15 [325]

^a Hexano. ^b CH₂Cl₂. ^c CD₂Cl₂.

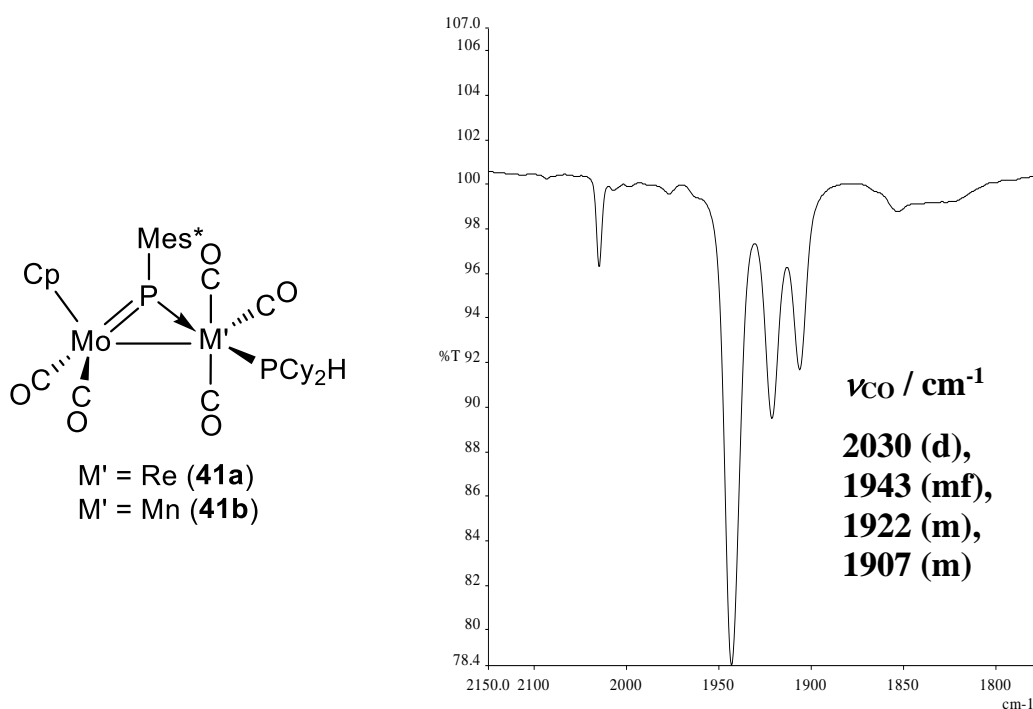
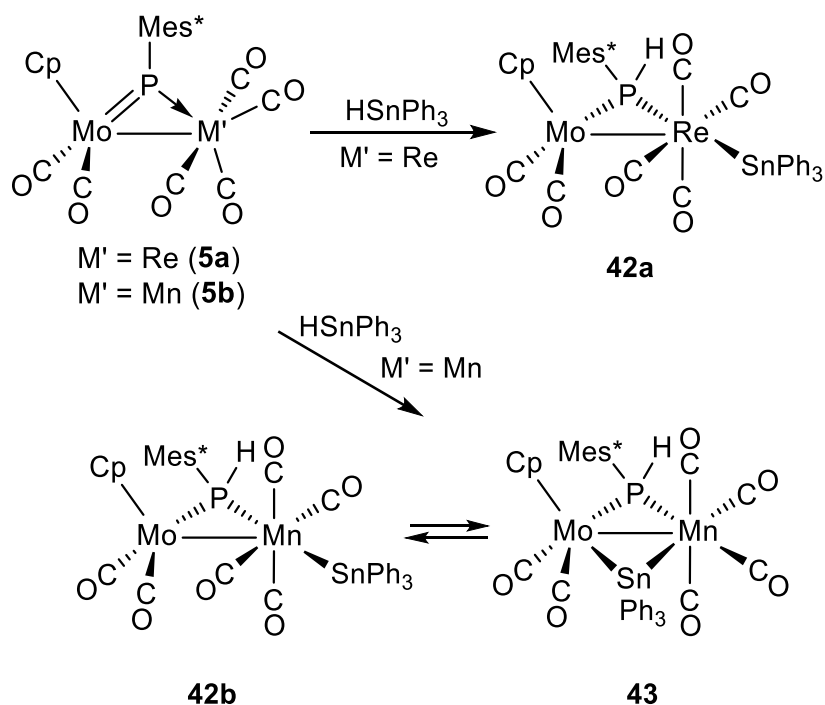


Figura 83. Estructura de los compuestos de tipo **41** y espectro IR en hexano del complejo **41a**

2.3.8.3. Reacciones con HSnPh_3

El compuesto **5a** reacciona en tolueno a temperatura ambiente con cantidades estequiométricas de HSnPh_3 para generar selectivamente el complejo fosfuro $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PHMes}^*)(2\kappa\text{-SnPh}_3)(\text{CO})_6]$ (**42a**), el cual se puede aislar mediante técnicas cromatográficas y caracterizar completamente (Esquema 42)

El complejo **5b** también reacciona en tolueno a temperatura ambiente con un ligero exceso de HSnPh_3 , pero en este caso da lugar a una mezcla de los isómeros $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-PHMes}^*)(2\kappa\text{-SnPh}_3)(\text{CO})_6]$ (**42b**) y $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-PHMes}^*)(\mu\text{-SnPh}_3)(\text{CO})_6]$ (**43**), que se encuentran en una proporción aproximadamente 2:1. Estas especies se pueden separar mediante cristalización fraccionada, gracias a su diferente color (rojo-marrón para **42b** y naranja en el caso de **43**). Sin embargo, al disolverlos por separado para registrar sus espectros, se observa que al cabo de aproximadamente 30 min se llega a una mezcla de equilibrio en la que ambos isómeros se encuentran en una proporción 2:1 tanto en CD_2Cl_2 como en $\text{Tol-}d_8$. No obstante, gracias a que se encuentran en proporciones diferentes, las resonancias de estos isómeros han podido ser identificadas por separado.



Esquema 42. Reacciones de los compuestos de tipo **5** con HSnPh_3

2.3.8.3.1. Caracterización estructural de los compuestos de tipo **42**

La estructura del compuesto **42b** ha sido determinada mediante difracción de rayos X de monocristal (Tabla 49 y Figura 86). Cabe destacar que los datos de difracción no son de buena calidad, aunque permiten determinar sin ambigüedad la conformación general de la molécula, y no permiten localizar el átomo de hidrógeno unido al fósforo aunque, como se comentará posteriormente, esta unión está plenamente confirmada espectroscópicamente.

La estructura en estado sólido corrobora la unión terminal del grupo SnPh_3 al fragmento tetracarbonílico de manganeso, en una posición transoide respecto al ligando fosforo ($\text{P-Mn-Sn} = 156.4(2)^\circ$). La distancia Mn-Sn de $2.658(5) \text{ \AA}$ es razonable para un enlace sencillo y resulta comparable a la distancia medida en el complejo $[\text{Mn}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-B})(\text{SnPh}_3)(\text{CO})_4]$ (*ca.* 2.64 \AA).¹⁰² Las distancias Mo-P y Mn-P [$2.365(4)$ y $2.325(7) \text{ \AA}$, respectivamente] son consistentes con la propuesta de ligando fosforo puente. La esfera de coordinación del átomo de manganeso se completa con cuatro ligandos carbonilo dispuestos aproximadamente en un mismo

¹⁰² Braunschweig, H.; Damme, A.; Dewhurst, R.D.; Kramer, T.; Östreicher, S.; Radacki, K.; Vargas, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2313.

plano, que se encuentra perpendicular al plano Mo–P–Mn y al eje Mn–Sn. Finalmente, la distancia Mo–Mn de 3.048 (4) Å es ligeramente inferior a la medida en su precursor **5b** (*cf.* 3.10 Å), y consistente con la formulación de enlace sencillo, como corresponde tras la aplicación de la regla de los 18 electrones a esta molécula.

Tabla 49. Selección de distancias y ángulos de enlace para el compuesto **42b**

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Mn(1)	3.048(4)	Mo(1)–P(1)–Mn(1)	81.1(2)
Mo(1)–P(1)	2.365(4)	P(1)–Mo(1)–C(1)	109.9(6)
Mn(1)–P(1)	2.325(7)	P(1)–Mo(1)–C(2)	82.2(6)
Mo(1)–C(1)	2.09(2)	C(1)–Mo(1)–C(2)	79.7(8)
Mo(1)–C(2)	1.91(2)	P(1)–Mn(1)–Sn(1)	156.4(2)
Mn(1)–Sn(1)	2.6581(5)	P(1)–Mn(1)–C(3)	81.0(1)
Mn(1)–C(3)	1.80(3)	P(1)–Mn(1)–C(4)	101.4(7)
Mn(1)–C(4)	1.80(2)	P(1)–Mn(1)–C(5)	84.9(8)
Mn(1)–C(5)	1.74(2)	P(1)–Mn(1)–C(6)	117.5(7)
Mn(1)–C(6)	1.90(2)	Mo(1)–P(1)–C(12)	145.2(5)
		Mn(1)–P(1)–C(12)	124.0(5)

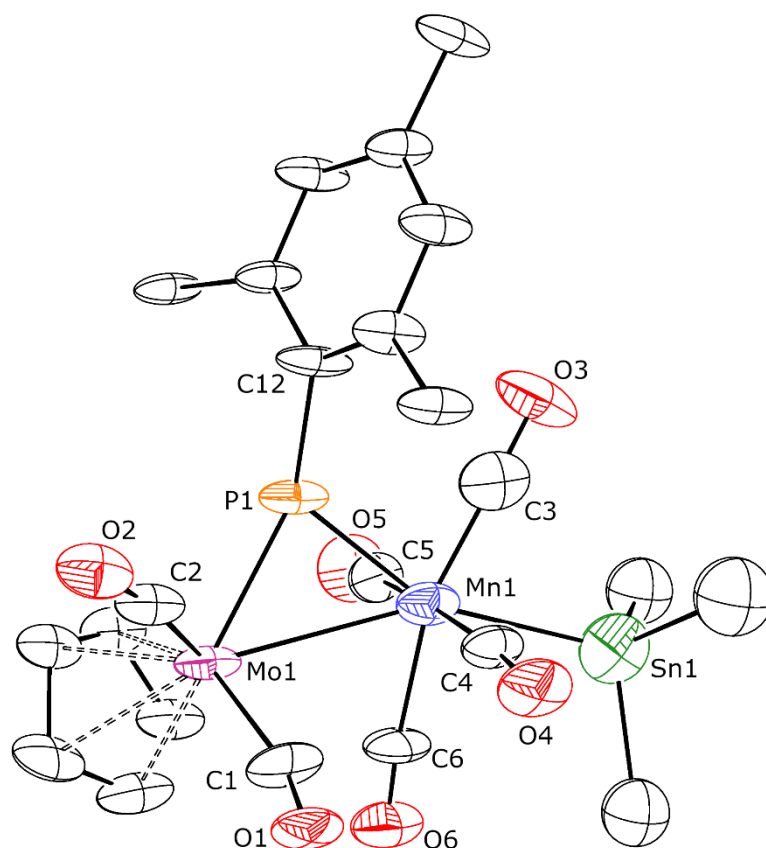


Figura 84. Diagrama ORTEP del compuesto **42b**. Los grupos metilo del anillo Mes*, el grupo arilo (excepto el átomo C¹) y los átomos de H han sido omitidos

Los espectros IR en disolución de estas especies (Figura 85) muestran 5 bandas en la zona de tensión C–O con un patrón indicativo de la presencia de un fragmento $M'(CO)_4L$ de entorno C_{4v} en el que los cuatro ligandos carbonilo se encuentran en el mismo plano, tal y como sucede en el complejo heterometálico análogo $[MoReCp(\mu-PCy_2)(2\kappa-SnPh_3)(CO)_6]$.⁹⁸ Por otro lado, el espectro ^{31}P RMN del compuesto **42a** exhibe un doblete a 90.7 ppm con una constante de acoplamiento P–H de 348 Hz y, a su vez, cada señal muestra una pareja de satélites ($J_{P-117Sn} \approx J_{P-119Sn} = 122$ Hz), cuyo valor es algo superior al encontrado en el complejo heterometálico antes mencionado (cf. $J_{P-117Sn} \approx J_{P-119Sn} = 92$ Hz). En el caso de la especie **42b**, el espectro ^{31}P RMN muestra un doblete a 145.0 ppm como consecuencia de su acoplamiento con un núcleo de protón ($J_{PH} = 341$ Hz); los acoplamientos con los núcleos de estaño en este caso no se observan, ya que la señal tiene una anchura que lo impide, debido a la presencia de los núcleos cuadrupolares de ^{55}Mn .

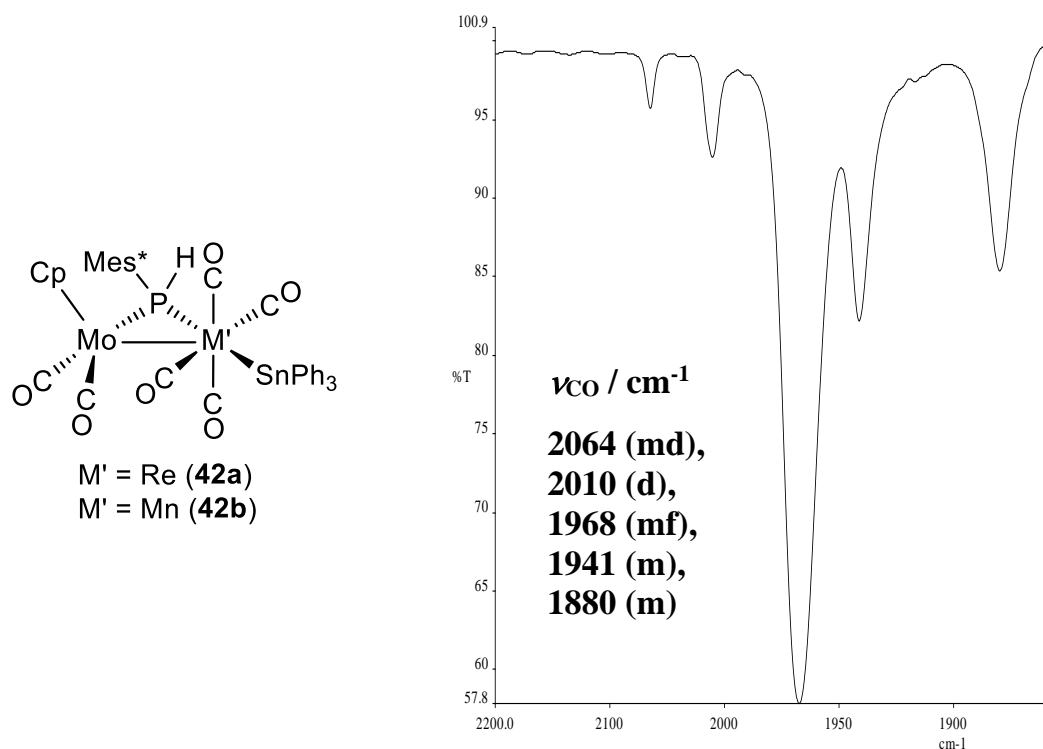


Figura 85. Estructura de los compuestos de tipo **42** y espectro IR en tolueno de la especie **42a**

2.3.8.3.2. Caracterización estructural del compuesto 43

Los intentos de obtener monocristales con calidad suficiente para el estudio de difracción de rayos X de este isómero también fueron infructuosos. Como se puede observar en la Figura 86, el espectro IR de los cristales del compuesto **43** realizado en una suspensión de Nujol muestra un patrón indicativo de la presencia de fragmentos $\text{Mo}(\text{CO})_2$ y $\text{Mn}(\text{CO})_4$ de baja simetría, como sucede por ejemplo en los complejos fosfuro hidruro de tipo **6** o **36**. Cabe destacar que, en muchas ocasiones, los espectros de cristales registrados en Nujol muestran cierto desdoblamiento de las bandas, debido al descenso de simetría en el cristal o a interacciones en la red cristalina, como bien se observa en este caso. Por otro lado, su espectro ^{31}P RMN presenta un doblete a 89.5 ppm ($J_{\text{PH}} = 344$ Hz) correspondiente al ligando fosfuro puente. Su posición está unas 55 ppm más apantallada que en el isómero **42b**, pero es aun plenamente compatible con la presencia de un enlace Mo–Mn en este isómero.

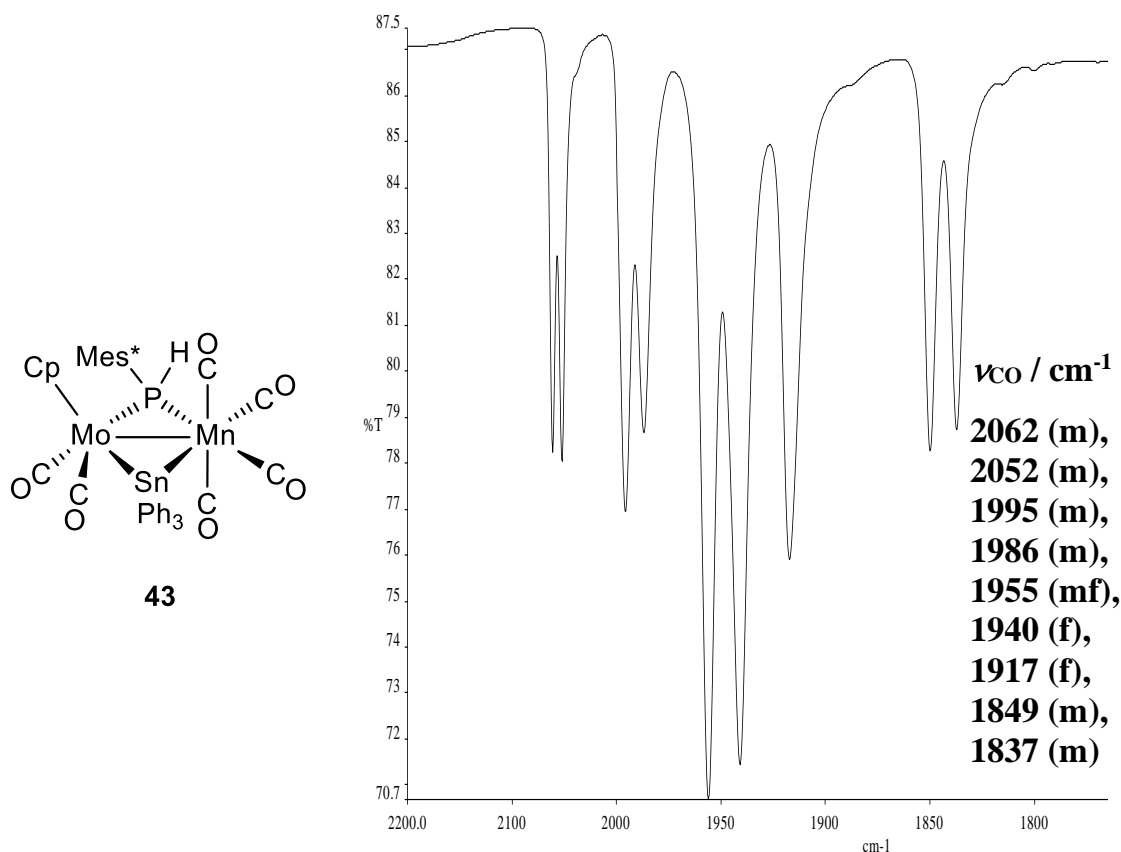


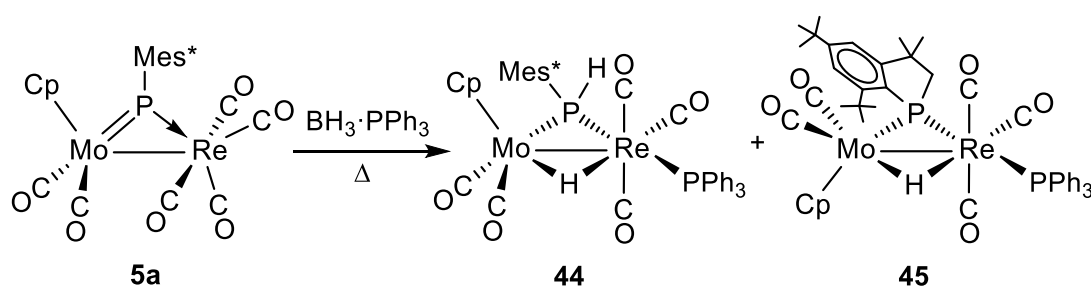
Figura 86. Estructura y espectro IR en Nujol de cristales del compuesto **43**

2.3.8.4. Reacciones con boranos

El compuesto **5a** no reacciona con exceso del aducto $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$. Sin embargo, su análogo de Mo y Mn **5b** lo hace cuando se calienta una disolución del mismo en tolueno a 60 °C y en presencia de exceso de dicho reactivo, lo que conduce a una mezcla de compuestos de la que solo ha sido posible identificar el complejo fosfuro hidruro **36b**.

Por otra parte, cuando se calienta a reflujo de tolueno una disolución del complejo de Mo y Re **5a** en presencia de exceso de $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$ se obtiene una mezcla de compuestos de la que solo se han podido identificar los productos mayoritarios $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHMes}^*)(2\kappa\text{-PPh}_3)(\text{CO})_5]$ (**44**) y $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_2\}(2\kappa\text{-PPh}_3)(\text{CO})_5]$ (**45**), aunque este último no se logra obtener completamente puro ya que siempre presenta trazas del exceso de reactivo. La especie **44** se puede considerar que es el resultado de la adición de dos átomos de hidrógeno procedentes de la molécula de BH_3 y posterior coordinación de una molécula PPh_3 sobre el átomo de renio, en posición *trans* con respecto al

ligando fosfuro (μ -PHMes^{*}). Pruebas independientes han corroborado este hecho, ya que cuando se calienta a reflujo de tolueno una disolución del complejo fosfuro hidruro **36a** con un ligero exceso de PPh₃ se obtiene de un modo selectivo la especie **44**. Por otro lado, teniendo en cuenta que el compuesto **5a** a reflujo de tolueno es capaz de sufrir un proceso de activación de uno de los grupos *o*-^tBu del anillo Mes^{*}, parece razonable pensar que el compuesto **45** es el resultado de dicho proceso de activación y posterior sustitución de un ligando carbonilo por una molécula de PPh₃ sobre el átomo de renio, coordinándose también en posición *transoide* con respecto al ligando fosfuro, para minimizar así las repulsiones estéricas con el mismo (Esquema 43). De nuevo, pruebas independientes demuestran este hecho, ya que cuando se calienta a 90 °C una disolución del compuesto **6a** con cantidades estequiométricas de PPh₃ se obtiene de un modo selectivo el complejo **45**.



Esquema 43. Reacción del compuesto **5a** con BH₃·PPh₃

Los espectros IR de los compuestos **44** y **45** son muy similares entre sí. Como se muestra en la Figura 87, estos espectros muestran 5 bandas en la zona de tensión C–O, de las cuales la banda de mayor frecuencia ($\sim 2037\text{ cm}^{-1}$) presenta una intensidad muy débil, indicativa de la disposición meridional de los ligandos carbonilo en el fragmento octaédrico de renio. Este hecho se corrobora en el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN, donde se puede observar una elevada constante de acoplamiento entre los dos núcleos de fósforo ($J_{\text{PP}} \approx 85\text{ Hz}$). Además, todos estos datos son comparables a los descritos previamente para el complejo análogo [MoReCp(μ -H)(μ -PCy₂)(2 κ -PPH₂H)(CO)₅].⁶² Por otra parte, en el espectro ^1H RMN del compuesto **45** se puede observar claramente un triplete a 3.32 ppm ($J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 13\text{ Hz}$) y un doblete a 2.05 ppm ($J_{\text{HH}} = 13, J_{\text{HP}} = 6\text{ Hz}$), señales características para los dos átomos de hidrógeno del grupo CH₂ del ligando fosfuro

generado por la activación de un enlace C–H en el ligando fosfinideno del precursor **5a**.

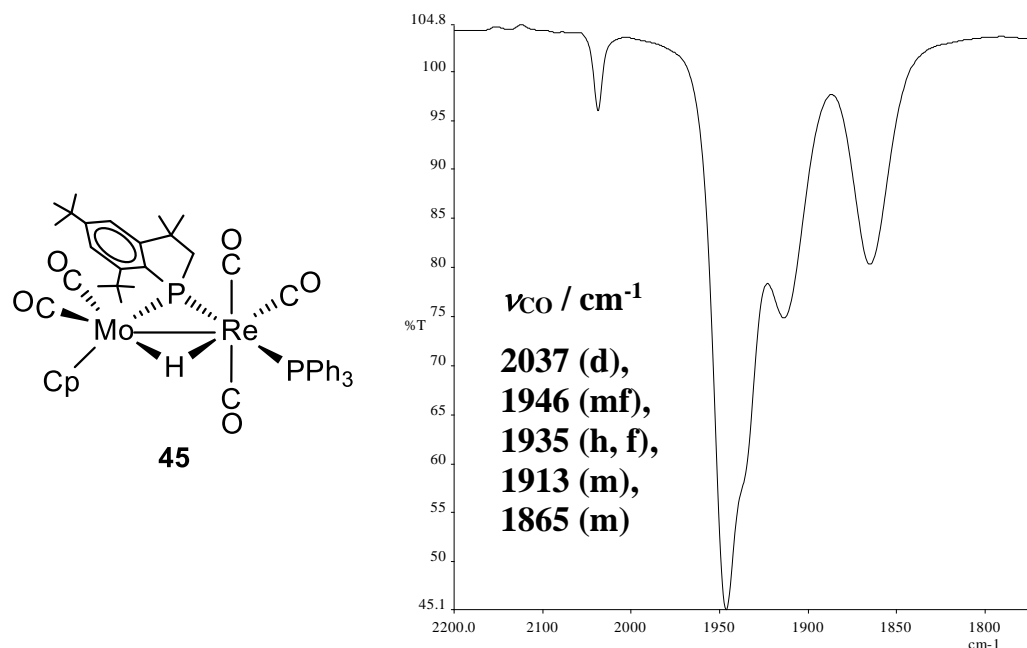
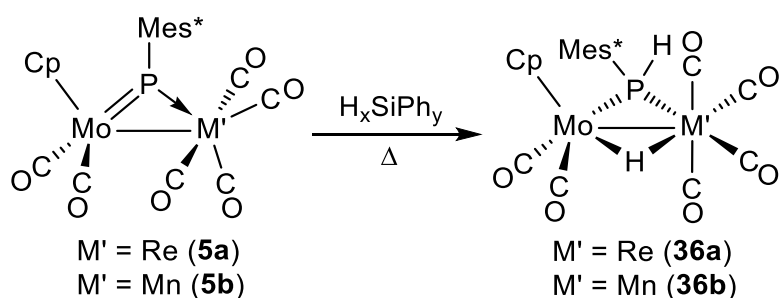


Figura 87. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **45**

2.3.8.5. Reacciones con silanos e hidrógeno

Los compuestos de tipo **5** reaccionan cuando se calientan sus disoluciones en tolueno en presencia de silanos, para dar lugar a los complejos fosfuro hidruro de tipo **36**. Cabe destacar que cuanto mayor es la proporción de hidrógeno en la molécula de silano los tiempos de reacción son menores y las temperaturas empleadas son más bajas. Así, por ejemplo, cuando se calienta a reflujo de tolueno una disolución del compuesto **5a** con exceso de HSiPh₃ durante 5 h, se obtiene principalmente el compuesto **6a** y trazas del compuesto **36a**. Sin embargo, cuando la reacción se hace en presencia de cantidades estequiométricas de H₃SiPh solo es necesario calentar la disolución a 60 °C y el tiempo de reacción disminuye a 1 h, y además, se obtiene selectivamente el complejo **36a**.



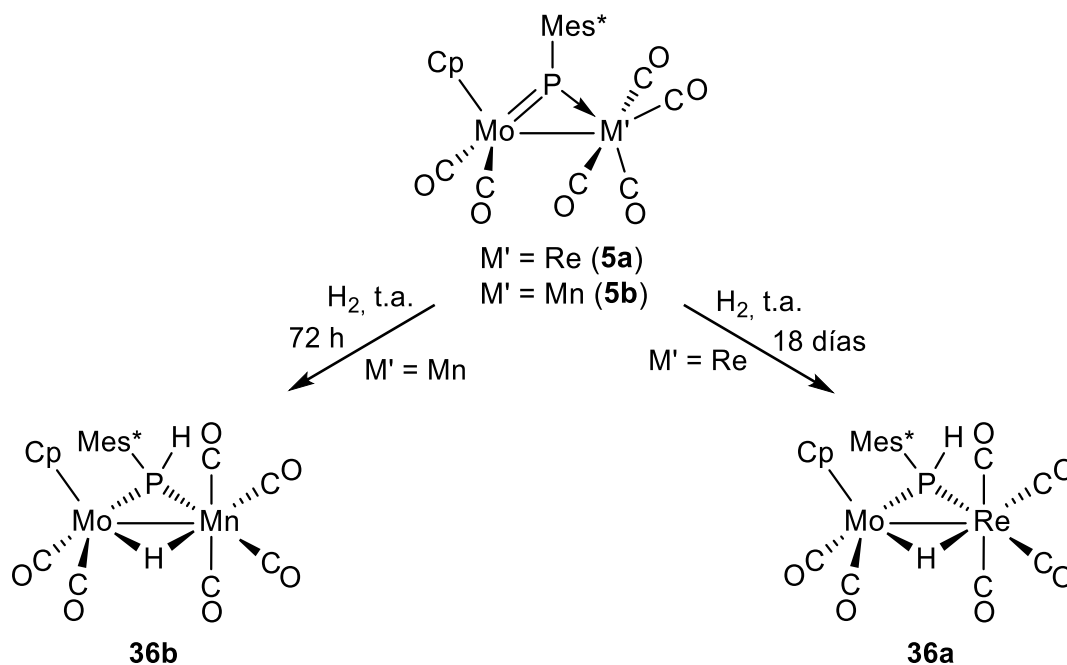
Esquema 44. Reactividad de los complejos de tipo **5** frente a silanos

Por otra parte, los compuestos de tipo **5**, sorprendentemente, también son capaces de reaccionar con hidrógeno en condiciones suaves de presión y temperatura. En efecto, el complejo **5a** reacciona lentamente a temperatura ambiente bajo atmósfera de hidrógeno, obteniéndose selectivamente el complejo fosfuro hidruro **36a** tras 18 días (Esquema 45). Como era de esperar, se consiguen tiempos de reacción menores (3 h) cuando se hace la misma reacción, pero calentando la disolución del compuesto **5a** en tolueno a 90 °C. Por otro lado, como ya se ha observado a lo largo de este capítulo, el complejo análogo MoMn necesita tiempos de reacción menores. En efecto, tal y como se observa en el Esquema 45, la especie **5b** reacciona a temperatura ambiente bajo atmósfera de hidrógeno, generando de un modo selectivo el compuesto **36b**, y completándose esta reacción en tan solo 72h.

El hecho de que los complejos fosfinideno **5a,b** sean capaces de adicionar hidrógeno en condiciones ordinarias de presión y temperatura es un hecho extremadamente inusual, no solo en los complejos fosfinideno, sino para cualquier especie de fósforo. De hecho, pueden citarse únicamente dos ejemplos de hidrogenación comparables. El primero fue descrito por nuestro grupo de investigación y corresponde al complejo fosfinideno piramidal $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$, que se hidrogena a temperatura ambiente para dar el complejo fosfina $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{PMes}^*\text{H}_2)]$.^{5a} El segundo de los ejemplos corresponde a un fosfinideno mononuclear electrofílico (no aislable) $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PPh})]$ que se hidrogena a 150 °C y 20 atm para dar el complejo fosfina $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PPhH}_2)]$.¹⁰³ Desafortunadamente, en el caso de los compuestos de tipo **5**

¹⁰³ Duffy, M.P.; Ting, L.Y.; Nicholls, L.; Li, Y.; Ganguly, R.; Mathey, F. *Organometallics* **2012**, *31*, 2936.

no hemos sido capaces de establecer el mecanismo a través del que transcurre esta inusual y muy selectiva hidrogenación, que tal vez se inicia mediante la hidrogenación del enlace doble Mo–P de estas moléculas.



Esquema 45. Reactividad de los compuestos de tipo **5** frente a hidrógeno, bajo condiciones suaves de presión y temperatura

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 de absorción que se encuentran en los espectros se expresan en unidades de número de ondas (cm^{-1}). Los espectros de infrarrojo en disolución se registraron en la zona comprendida entre 2400 y 1500 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a la tensión C–O y C–N de los ligandos carbonilo e isocianuro, respectivamente. Para ello, se emplearon ventanas de CaF_2 con una separación de 0.1 mm. Los espectros de compuestos en estado sólido fueron efectuados en suspensión de nujol, empleando como soporte dos monocristales de CaF_2 y registrándose en la zona comprendida entre 4000 y 1000 cm^{-1} .

3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN fueron realizados en los espectrómetros BRUKER AV-400, BRUKER AV-300 y BRUKER DPX-300 de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm 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) que se utiliza 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 correspondiente. El criterio de signos es el mismo que el empleado para los espectros de ^1H y ^{13}C . Todos los espectros de ^{31}P y ^{13}C se efectuaron con desacoplamiento total de protón y a temperatura ambiente, salvo que se especifique lo contrario, y se expresan como $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN respectivamente.

3.1.3. Análisis elemental

Los análisis elementales de C, H, N, y S se determinaron con un analizador elemental Carlo Erba 1108 del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico de la Universidad de Vigo. El criterio de concordancia 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 recogidos 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 el difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur Nova y radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). La determinación estructural de estos complejos fue realizada 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 DFT discutidos 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 Gaussian09,¹⁰⁴ usando el funcional M06L.¹⁰⁵ Los átomos metálicos se describen mediante el potencial efectivo de “core” de Hay y Wadt en combinación con la base doble- ξ LAN2DZ.¹⁰⁶ Para el resto de los elementos (P, O, N, C, Cl, F, I, S y H) se empleó la base 6-31G*.¹⁰⁷ Las geometrías han sido optimizadas mediante técnicas de gradiente sin ninguna restricción de simetría, y partiendo, en general, de coordenadas obtenidas en los correspondientes análisis difractométricos de los compuestos o de complejos similares. En todos los casos se comprobó mediante cálculos de frecuencias que, efectivamente, se alcanzaron mínimos en las superficies de energía potencial (ausencia de frecuencias imaginarias).

¹⁰⁴ Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J.A.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J.M.; Klene, M.; Knox, J.E.; 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.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, Ö.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; Fox, D.J. Gaussian 09, Revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, **2009**.

¹⁰⁵ Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.

¹⁰⁶ Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

¹⁰⁷ (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.

3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN

Todas las reacciones se han llevado a cabo en matraces tipo Schlenk, o en matraces dotados con 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 han sido desoxigenados a vacío antes de ser utilizados. Los disolventes han sido purificados previamente, de acuerdo con los métodos establecidos en la bibliografía,¹⁰⁸ y han sido destilados bajo atmósfera de argón inmediatamente antes de ser utilizados. El término éter hace referencia al éter dietílico y el término hexano se refiere a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en un intervalo de temperaturas de 60-65°C.

Las reacciones que necesitan tratamiento térmico han sido llevadas a cabo en baños termostataados, para garantizar una mayor homogeneidad térmica en la mezcla de reacción. Cuando ha sido necesario llevar a cabo reacciones a temperaturas por debajo de 0 °C se han utilizado baños de acetona enfriada con nitrógeno líquido; también se han empleado matraces con camisa de refrigeración externa por la que se hace circular una corriente de isopropanol a la temperatura regulada por un criostato.

Las reacciones fotoquímicas con luz visible-UV se han llevado a cabo con una lámpara de Hg de 400 W (Applied Photophysics), empleando 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.

Las operaciones de purificación habituales (cromatografía, cristalización, etc.) han sido efectuadas bajo atmósfera de argón, ya que la mayoría de los compuestos obtenidos son inestables en contacto con la atmósfera. Las cromatografías, salvo que se indique lo contrario, se han llevado a cabo utilizando columnas provistas de camisa externa con circulación de agua (15 °C) o una corriente de isopropanol mantenida a la temperatura deseada mediante un criostato. Estas cromatografías se realizaron empleando alúmina de actividad IV o sílica gel (Scharlau, 230-400 mesh) empaquetadas con hexano. La desactivación de la alúmina se consigue mediante la adición de la cantidad necesaria de agua destilada y desoxigenada

¹⁰⁸ Amarego, W.L.F.; Chai, C.L.L. *"Purification of Laboratory Chemicals"*. 5ª Ed., Elsevier, Oxford **2003**.

sobre alúmina comercial (Scharlau, actividad I, 70-290 mesh) previamente desoxigenada.

La preparación de disoluciones para los estudios de RMN fue realizada bajo atmósfera de argón, y los disolventes deuterados empleados también fueron previamente desoxigenados y almacenados bajo argón en presencia de tamices moleculares para eliminar posibles trazas de agua.

Los compuestos Mes^*PH_2 ,¹⁰⁹ $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$,¹¹⁰ $[\text{AuCl}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$,¹¹¹ N_2CPh_2 ¹¹² se sintetizaron de acuerdo con procedimientos previamente descritos en la bibliografía. El resto de los reactivos, salvo que se especifique lo contrario, fueron adquiridos de fuentes comerciales convencionales y utilizados sin ulterior purificación.

¹⁰⁹ Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Pakulski, M. *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 235.

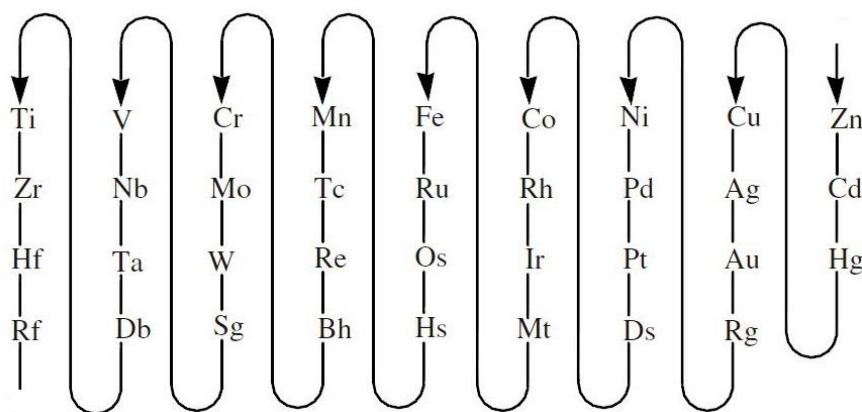
¹¹⁰ (a) Wilkinson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 209. (b) Fischer, E. O.; Hafner, W. Z. *Naturforsch., B* **1955**, 10, 140.

¹¹¹ Braunstein, P.; Lehrer, H.; Matt, D.; *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 218.

¹¹² Miller, J.B. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 560.

3.3. FORMULACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Para formular algunos de los compuestos que se encuentran recogidos en esta Memoria es necesario indicar a que átomo metálico está unido un determinado ligando y, así, poder diferenciar posibles isómeros o distintos tipos de coordinación de ligandos. Cuando sea necesario, los complejos se formulan, en general, siguiendo las recomendaciones de la IUPAC.¹¹³ En primer lugar, se debe asignar una numeración a los átomos metálicos de estos compuestos, la cual se realiza siguiendo el esquema que se recoge a continuación:



Esquema 46. Secuencia de numeración de los metales de transición

De manera que cuanto más hacia abajo y más hacia la izquierda se encuentre en la secuencia, más bajo será el número asignado a dicho metal. Una vez numerados los átomos centrales, se utilizan los habituales símbolos μ , 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 88), en el que el átomo de renio se numeraría con el 1 y el átomo de 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 88 se pueden observar ejemplos de la numeración de los átomos centrales en complejos heterometálicos.

¹¹³ Connelly, N.G.; Damhus, T.; Hartshorn, R.M.; Hutton, A.T. (Eds) "Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations" RSC Publishing, Cambridge, U.K., 2005.

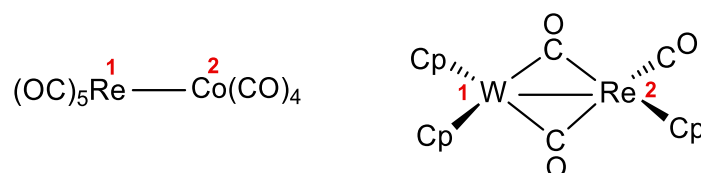


Figura 88. Ejemplos de la numeración de los átomos centrales en complejos heterobimetálicos

En la presente Memoria, se han estudiado principalmente complejos con centros heterometálicos MoRe y MoMn, lo que llevaría a descriptores del tipo Mo(1)–Re(2) y Mo(1)–Mn(2). En la siguiente Figura se pueden observar algunos ejemplos de esta nomenclatura para los compuestos preparados en la presente investigación, aunque a menudo no es necesario especificar con tanto detalle la coordinación a los distintos metales.

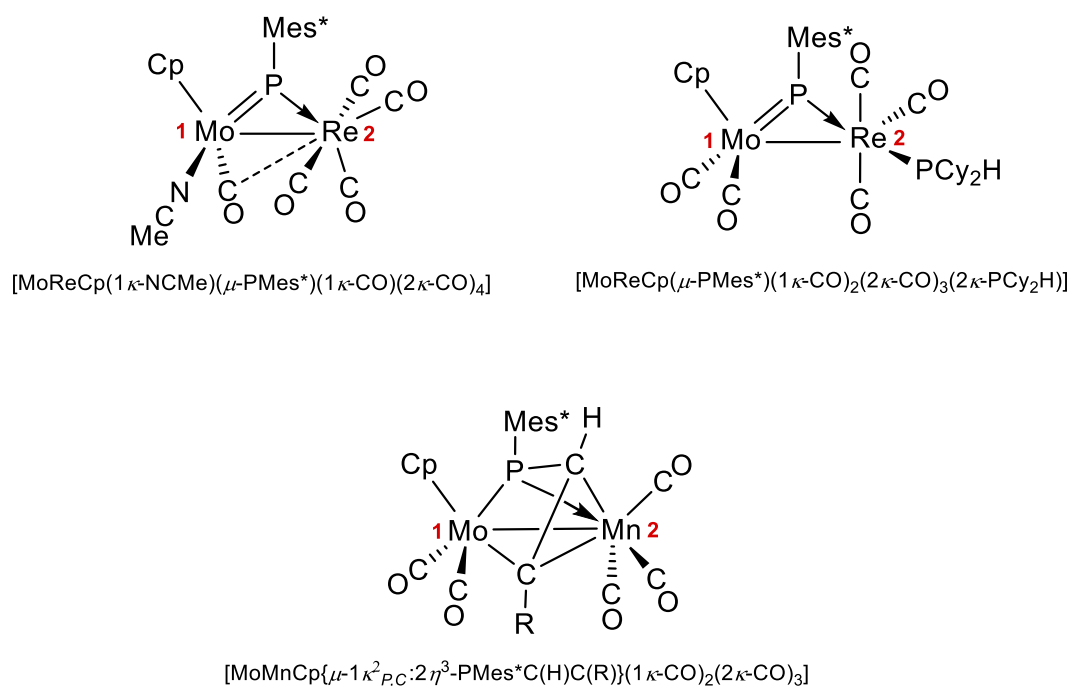


Figura 89.

3.4. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

3.4.1. Síntesis de *syn*-[MoCp(PHMes*)(CO)₂] (**1a**)

En un matraz con refrigeración externa se disuelven 600 mg (1.22 mmol) del compuesto [Mo₂Cp₂(CO)₆] y 342 mg (1.22 mmol) de Mes*PH₂ en 12 ml de THF, y la disolución resultante se somete a irradiación vis-UV, borboteando a su través una corriente de N₂ (99.9995%) y manteniendo la temperatura a -10 °C. Tras 4 h de irradiación se obtiene una disolución morada oscura que contiene mayoritariamente el compuesto **1a**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo resultante se disuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:20 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción azul morada de la que, tras eliminar los disolventes, se obtiene el compuesto **1a** como un sólido microcristalino azul morado (412 mg, 68%). El compuesto es completamente soluble en todos los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1944 (mf), 1861 (f) cm⁻¹.

IR (THF): 1947 (mf), 1870 (f) cm⁻¹.

IR (Hexano): 1958 (mf), 1888 (f) cm⁻¹.

IR (Tolueno): 1947 (mf), 1872 (f) cm⁻¹.

IR (MeCN): 1942 (mf), 1861 (f) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2275 (d, ν P-H), 1953 (f), 1938 (mf), 1882 (f), 1862 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.48 MHz): δ 272.7 (s) ppm.

³¹P RMN (CD₂Cl₂, 121.48 MHz): δ 272.7 (d, J_{PH} = 339) ppm.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 121.48 MHz): δ 267.4 (s) ppm.

³¹P RMN (C₆D₆, 121.48 MHz): δ 267.4 (d, J_{PH} = 341) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 10.30 (d, J_{HP} = 339, 1H, PH), 7.40 (s, 2H, C₆H₂), 5.41 (s, 5H, Cp), 1.49 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.33 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 300.09 MHz): δ 10.20 (d, J_{HP} = 341, 1H, PH), 7.45 (s, 2H, C₆H₂), 5.05 (s, 5H, Cp), 1.47 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.24 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 242.1 (d, J_{CP} = 21, MoCO), 152.3 [s, C²(C₆H₂)], 152.2 [d, J_{CP} = 34, C¹(C₆H₂)], 142.7 [s, C⁴(C₆H₂)], 122.6 [d, J_{CP} = 7,

$C^3(C_6H_2)$], 95.4 (s, Cp), 38.7 [s, $C^1(o\text{-}^tBu)$], 35.3 [s, $C^1(p\text{-}^tBu)$], 33.3 [s, $C^2(o\text{-}^tBu)$], 31.3 [s, $C^2(p\text{-}^tBu)$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $C_{25}H_{35}MoO_2P$	%C 60.73, %H 7.13
Encontrado	%C 60.34, %H 7.28

3.4.2. Síntesis alternativa de *syn*-[WCp(PHMes*)(CO)₂] (**1b**)

En un matraz con refrigeración externa se disuelven 400 mg (0.600 mmol) del compuesto $[W_2Cp_2(CO)_6]$ y 167 mg (0.600 mmol) de Mes*PH₂ en 10 ml de THF, y la disolución resultante se somete a irradiación vis-UV, borboteando a su través una corriente de N₂ (99.9995%) y manteniendo la temperatura a -10 °C. Tras 1.5 h de irradiación se obtiene una disolución púrpura oscura que contiene el compuesto **1b** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se disuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:20 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción púrpura de la que se obtiene, tras evaporar los disolventes a vacío, el compuesto **1b** como un sólido microcristalino púrpura (200 mg, 52%). Los datos espectroscópicos para este producto son similares a los descritos previamente para el mismo en pentano (IR) y C₆D₆ (³¹P y ¹H RMN)³⁰ Este producto fue inicialmente formulado como un isómero *anti*, aunque posteriormente se determinó su estructura cristalina, que reveló una conformación *syn* que permanece en disolución, como revelan las pertinentes medidas de NOE.¹³

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1935 (mf), 1850 (f) cm⁻¹.

IR (Hexano): 1951 (mf), 1878 (f) cm⁻¹.

IR (THF): 1939 (mf), 1860 (f) cm⁻¹.

IR (Tolueno): 1937 (mf), 1861 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.48 MHz): δ 219.5 (s, $J_{PW} = 623$) ppm.

³¹P RMN (CD₂Cl₂, 121.48 MHz): δ 219.5 (d, $J_{PH} = 364$, $J_{PW} = 623$) ppm.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 121.48 MHz): δ 213.3 (sa) ppm.

³¹P RMN (C₆D₆, 121.48 MHz): δ 213.3 (d, $J_{PH} = 366$, $J_{PW} = 630$) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300.09 MHz): δ 12.61 (d, $J_{\text{HP}} = 364$, $J_{\text{HW}} = 24$, 1H, PH), 7.38 (d, $J_{\text{HH}} = 2$, 2H, C_6H_2), 5.46 (s, 5H, Cp), 1.48 (s, 18H, o - t Bu), 1.33 (s, 9H, p - t Bu) ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 300.09 MHz): δ 12.52 (d, $J_{\text{HP}} = 367$, $J_{\text{HW}} = 24$, 1H, PH), 7.42 (s, 2H, C_6H_2), 5.02 (s, 5H, Cp), 1.45 (s, 18H, o - t Bu), 1.24 (s, 9H, p - t Bu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 100.63 MHz): δ 230.5 (d, $J_{\text{CP}} = 12$, WCO), 151.6 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 151.3 [s, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$], 145.7 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 122.2 [d, $J_{\text{CP}} = 7$, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$], 93.7 (s, Cp), 38.5 [s, $\text{C}^1(o$ - t Bu)], 35.0 [s, $\text{C}^1(p$ - t Bu)], 33.1 [s, $\text{C}^2(o$ - t Bu)], 31.3 [s, $\text{C}^2(p$ - t Bu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{WO}_2\text{P}$

%C 51.56, %H 6.06

Encontrado

%C 51.25, %H 6.19

3.4.3. Síntesis de *syn*-[MoCp(PCIMes*)(CO)₂] (**2a**)

En un matraz se disuelven 300 mg (0.607 mmol) del compuesto **1a** en 1.5 ml (15.5 mmol) de CCl_4 y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 min, obteniéndose una disolución violeta. Se obtienen monocristales de color violeta con calidad suficiente para el estudio de difracción de rayos X de monocristal cuando, en un Schlenk, se deja difundir en una capa de hexano una disolución concentrada del compuesto **2a** en tolueno, obteniéndose así el compuesto puro (250 mg, 78%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1964 (mf), 1892 (f) cm^{-1} .

IR (Tolueno): 1967 (mf), 1899 (f) cm^{-1} .

IR (CCl_4): 1971 (mf), 1904 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 121.48 MHz): δ 261.0 (sa) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300.09 MHz): δ 7.45 (s, 2H, C_6H_2), 5.55 (s, 5H, Cp), 1.67 (s, 18H, o - t Bu), 1.32 (s, 9H, p - t Bu) ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 300.09 MHz): δ 7.51 (d, $J_{\text{HH}} = 2$, 2H, C_6H_2), 5.03 (s, 5H, Cp), 1.71 (s, 18H, o - t Bu), 1.20 (s, 9H, p - t Bu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 100.63 MHz): δ 237.6 (d, $J_{\text{CP}} = 25$, MoCO), 152.9 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 151.7 [s, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$], 150.6 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 123.3 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$], 94.9 (s, Cp), 39.1 [s, $\text{C}^1(o\text{-}^t\text{Bu})$], 35.3 [s, $\text{C}^1(p\text{-}^t\text{Bu})$], 34.8 [s, $\text{C}^2(o\text{-}^t\text{Bu})$], 31.1 [s, $\text{C}^2(p\text{-}^t\text{Bu})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{MoO}_2\text{PCl}$	%C 56.77, %H 6.48
Encontrado	%C 56.55, %H 6.05

3.4.4. Síntesis alternativa de *syn*-[WCp(PCIMes*)(CO)₂] (2b)

En un matraz se disuelven 20 mg (0.034 mmol) del compuesto **1b** en 1 ml (10.01 mmol) de CCl_4 y se agita a 30 °C durante 10 min, obteniéndose una disolución morada. Se obtienen monocristales de color morado cuando, en un Schlenk, se deja difundir en hexano una disolución concentrada del compuesto **2b** en tolueno, obteniéndose así el compuesto puro (13 mg, 62%).

Datos espectroscópicos:

IR (Tolueno): 1960 (mf), 1889 (f) cm^{-1} .

IR (Hexano): 1968 (mf), 1903 (f) cm^{-1} .

IR (CCl_4): 1963 (mf), 1893 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN ($\text{CCl}_4\text{-D}_2\text{O}$, 121.48 MHz): δ 202.5 (s, $J_{\text{PW}} = 718$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (THF- D_2O , 121.48 MHz): δ 201.1 (s, $J_{\text{PW}} = 695$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 121.48 MHz): δ 202.9 (sa, $J_{\text{PW}} = 674$) ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 300.09 MHz): δ 7.51 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 2H, C_6H_2), 5.02 (s, 5H, Cp), 1.72 (s, 18H, $o\text{-}^t\text{Bu}$), 1.20 (s, 9H, $p\text{-}^t\text{Bu}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 100.63 MHz): δ 226.0 (d, $J_{\text{CP}} = 16$, WCO), 152.8 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 152.5 [sa, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 150.4 [s, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$], 123.2 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$], 93.5 (s, Cp), 38.9 [s, $\text{C}^1(o\text{-}^t\text{Bu})$], 35.3 [s, $\text{C}^1(p\text{-}^t\text{Bu})$], 34.8 [s, $\text{C}^2(o\text{-}^t\text{Bu})$], 31.2 [s, $\text{C}^2(p\text{-}^t\text{Bu})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{WO}_2\text{PCl}$	%C 48.68, %H 5.56
Encontrado	%C 48.35, %H 5.05

3.4.5. Síntesis de [MoReCp(μ -PMes*)(CO)₇] (**4a**)

Método A: En un matraz se disuelven 197 mg (0.302 mmol) de [Re₂(CO)₁₀] en 12 ml de acetonitrilo, obteniéndose una disolución incolora, sobre la cual se añade amalgama de sodio al 0.5 % en exceso (aproximadamente 0.5 ml, 1.5 mmol), y la mezcla se agita vigorosamente durante 40 min, obteniéndose una disolución naranja de Na[Re(CO)₅] que se transfiere mediante cánula a otro matraz. Tras eliminar el disolvente a vacío se obtiene un residuo aceitoso amarillo, el cual se lava con hexano (3 x 3 ml). Después, se disuelven 320 mg (0.605 mmol) del compuesto **2a** (preparado *in situ*) en 10 ml de dicloroetano, la disolución se enfría a -30 °C y esta se transfiere mediante cánula sobre el matraz que contiene la sal Na[Re(CO)₅], obteniéndose una disolución marrón. La mezcla se agita a -30 °C durante 30 min, y a temperatura ambiente durante 20 min, generándose finalmente una disolución verde que contiene como producto mayoritario el compuesto **4a**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:2 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye, en primer lugar, una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades del compuesto **5a** y, posteriormente, una fracción verde de la que se obtiene, tras eliminar los disolventes a vacío, el compuesto **4a** como un sólido microcristalino verde (200 mg, 40%). El compuesto es soluble en todos los disolventes orgánicos habituales. Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión lenta a baja temperatura (-20 °C) de una capa de tolueno sobre una disolución concentrada del compuesto **4a** en CH₂Cl₂.

Método B: En un matraz con refrigeración externa se disuelven 60 mg (0.121 mmol) del compuesto **1a** y 80 mg (0.122 mmol) del complejo [Re₂(CO)₁₀] en 8 ml de tolueno, y la disolución resultante se somete a irradiación vis-UV, dejando pasar un flujo de N₂ (99.9995%) y manteniendo la temperatura a -10 °C. Tras 20 min, se obtiene una disolución verde pardo que, tras eliminar el disolvente, se redisuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:20 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye, en primer lugar, una fracción amarilla que contiene pequeñas cantidades de un compuesto sin identificar, y luego una fracción marrón de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **5a** como un sólido microcristalino marrón (8 mg, 10 %). Posteriormente, se eluye una fracción negra de la que se aísla

análogamente el compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$ (12 mg, 13 %) y, finalmente, una fracción verde de la que, tras eliminar los disolventes, se obtiene el compuesto **4a** como un sólido microcristalino verde (16 mg, 16 %).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2135 (m), 2032 (mf), 2002 (m), 1906 (d), 1820 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 437.6 (sa) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300.09 MHz): δ 7.34 (s, 2H, C_6H_2), 5.30 (s, 5H, Cp), 1.58 (s, 18H, *o*-Bu), 1.33 (s, 9H, *p*-Bu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 249.3 (d, $J_{\text{CP}} = 15$, MoCO), 182.6 (sa, 5ReCO), 165.0 [d, $J_{\text{CP}} = 50$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 149.0 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 148.1 [s, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$], 122.7 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$], 95.3 (s, Cp), 39.7 [s, $\text{C}^1(o\text{-Bu})$], 35.4 [s, $\text{C}^2(o\text{-Bu})$], 35.1 [s, $\text{C}^1(p\text{-Bu})$], 31.3 [s, $\text{C}^2(p\text{-Bu})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{MoReO}_7\text{P}$	%C 43.96, %H 4.18
Encontrado	%C 44.31, %H 4.01

3.4.6. Síntesis de $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_7]$ (**4b**)

En un matraz se disuelven 21 mg (0.054 mmol) de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ en 6 ml de acetonitrilo, obteniéndose una disolución amarilla, sobre la cual se añade amalgama de sodio al 0.5 % en exceso (aproximadamente 0.5 ml, 1.5 mmol) y la mezcla se agita vigorosamente durante 20 min, generándose una suspensión gris que se transfiere mediante cánula a un matraz. Tras eliminar el disolvente a vacío, se obtiene un residuo gris aceitoso, el cual se lava con hexano (3 x 3 ml). Después, se disuelve el compuesto **2a**, que ha sido preparado *in situ* a partir de **1a** (50 mg, 0.100 mmol), en 6 ml de CH_2Cl_2 , la disolución se enfría a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ y esta se transfiere mediante cánula al matraz que contiene la sal $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$. La mezcla se agita durante 15 min a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose finalmente una disolución marrón que contiene como producto mayoritario el compuesto **4b**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo resultante se extrae con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ (1:6) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción morada que contiene pequeñas

cantidades del compuesto **1a** y una fracción marrón de la que, tras la eliminación de los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **4b** como un sólido microcristalino marrón (35 mg, 50%). Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión lenta a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto **4b** en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2111 (m), 2027 (mf), 2008 (m), 1926 (m), 1831 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 458.5 (sa) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.34 (s, 2H, C₆H₂), 5.38 (s, 5H, Cp), 1.62 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.32 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 253 K, 400.13 MHz): δ 7.33 (s, 2H, C₆H₂), 5.41 (s, 5H, Cp), 1.62 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.32 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 253 K, 100.63 MHz): δ 247.4 (d, *J*_{CP} = 14, MoCO), 207.5 (sa, MnCO), 164.7 [d, *J*_{CP} = 49, C¹(C₆H₂)], 149.6 [s, C⁴(C₆H₂)], 147.1 [s, C²(C₆H₂)], 123.0 [s, C³(C₆H₂)], 95.3 (s, Cp), 39.5 [s, C¹(*o*-^tBu)], 35.1 [s, C¹(*p*-^tBu)], 34.6 [s, C²(*o*-^tBu)], 31.2 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₀ H ₃₄ MoMnO ₇ P	%C 52.34, %H 4.98
Encontrado	%C 52.05, %H 4.55

3.4.7. Síntesis de [WReCp(μ-PMes*)(CO)₇] (4c)

En un matraz con refrigeración externa se disuelven 40 mg (0.069 mmol) del compuesto **1b** y 50 mg (0.077 mmol) del compuesto [Re₂(CO)₁₀] en 10 ml de tolueno, y la disolución resultante se somete a irradiación vis-UV, manteniéndola a temperatura ambiente y dejando pasar un flujo de N₂ (99.9995%). La mezcla se irradia durante 15 min, obteniéndose una disolución verde pardo que, tras eliminar el disolvente a vacío, se disuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:12 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con

una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:20 se eluye, en primer lugar, una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades del compuesto **5c**, a continuación una fracción negra que contiene pequeñas cantidades de [W₂Cp₂(μ-PMes*)(CO)₄] y, finalmente, una fracción verde de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **4c** como un sólido microcristalino verde (20 mg, 32%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2135 (m), 2033 (mf), 2002 (m), 1896 (m), 1811 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 329.7 (sa) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.33 (s, 2H, C₆H₂), 5.33 (s, 5H, Cp), 1.60 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.34 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 253 K, 400.13 MHz): δ 7.32 (s, 2H, C₆H₂), 5.33 (s, 5H, Cp), 1.59 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.34 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 253 K, 100.63 MHz): δ 241.4 (s, WCO), 182.0 (sa, 5ReCO), 167.2 [d, *J*_{CP} = 43, C¹(C₆H₂)], 148.5 [s, C⁴(C₆H₂)], 147.4 [s, C²(C₆H₂)], 121.7 [s, C³(C₆H₂)], 94.2 (s, Cp), 39.1 [s, C¹(*o*-^tBu)], 35.1 [s, C²(*o*-^tBu)], 34.7 [s, C¹(*p*-^tBu)], 30.9 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₃₀H₃₄WReO₇P

%C 39.70, %H 3.78

Encontrado

%C 39.74, %H 3.63

3.4.8. Síntesis de [WMnCp(μ-PMes*)(CO)₇] (**4d**)

En un matraz se disuelven 21 mg (0.054 mmol) de [Mn₂(CO)₁₀] en 6 ml de acetonitrilo, obteniéndose una disolución amarilla, sobre la cual se añade amalgama de sodio al 0.5 % en exceso (aproximadamente 0.5 ml, 1.5 mmol). La mezcla se agita vigorosamente durante 20 min, obteniéndose una suspensión gris que se transfiere mediante cánula sobre un matraz. Tras eliminar el disolvente a vacío, se genera un residuo gris aceitoso que se lava con hexano (3 x 3 ml). Después, se disuelve el compuesto **2b**, que ha sido preparado preparado *in situ* a partir de **1b** (58 mg, 0.100 mmol), en 6 ml de CH₂Cl₂. La disolución resultante se enfría a -30 °C y se transfiere mediante cánula al matraz que contiene la sal Na[Mn(CO)₅]. La mezcla se agita durante 30 min a -30 °C, obteniéndose una

disolución marrón que contiene como producto mayoritario el compuesto **4d**, el cual no pudo ser purificado mediante las técnicas habituales ya que, tanto a temperatura ambiente como durante los intentos de cromatografía a baja temperatura, se transforma progresivamente en el compuesto **5d**. Tampoco se determinó su composición debido a su inestabilidad térmica.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2111 (m), 2027 (mf), 2011 (m), 1919 (m), 1821 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 345.3 (sa) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ 7.33 (s, 2H, C₆H₂), 5.43 (s, 5H, Cp), 1.63 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.32 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

3.4.9. Síntesis de [MoReCp(μ-PMes*)(CO)₆] (**5a**)

Método A: A partir de 197 mg (0.302 mmol) de [Re₂(CO)₁₀] y 300 mg (0.607 mmol) del compuesto **1a**, y siguiendo el método preparativo indicado para el complejo **4a**, se obtiene en 1,2-dicloroetano una disolución verde que contiene como producto mayoritario dicho compuesto. Tras eliminar el disolvente a vacío, el sólido resultante se disuelve en 10 ml de tolueno y se calienta a 90 °C durante 1.5 h, obteniéndose una disolución marrón que contiene mayoritariamente el compuesto **5a**. Tras eliminar de nuevo el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:20 y se cromatografía en una columna rellena de sílica gel, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción morada azul, que contiene pequeñas cantidades del compuesto **1a**, y una fracción marrón de la que, tras eliminar los disolventes, se obtiene el compuesto **5a** como un sólido microcristalino marrón (270 mg, 57%). Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión lenta a baja temperatura (-20 °C) de una disolución concentrada del compuesto **5a** en hexano. El compuesto es totalmente soluble en todos los disolventes orgánicos habituales.

Método B: En un matraz con refrigeración externa se disuelven 50 mg (0.101 mmol) del compuesto **1a** y 66 mg (0.101 mmol) del compuesto [Re₂(CO)₁₀] en 8 ml de tolueno, y la disolución resultante se somete a irradiación vis-UV, dejando pasar un flujo de N₂ (99.9995%) y manteniendo la temperatura a -10 °C. La mezcla

se irradia durante 15 min, obteniéndose una disolución verde pardo que contiene como producto mayoritario el compuesto **4a**. La disolución se transfiere mediante cánula sobre un matraz de media camisa y se calienta durante 25 min a 90 °C, generándose una disolución marrón. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:20 y se cromatografía en una columna rellena de sílica gel, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción amarilla que contiene pequeñas cantidades de un compuesto sin identificar, y una fracción marrón de la cual, tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **5a** como un sólido microcristalino marrón (20 mg, 25 %). Con esa misma mezcla de disolventes también se eluye una fracción negra que contiene pequeñas cantidades del compuesto [Mo₂Cp₂(μ-PMes*)(CO)₄] (5 mg, 7 %).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2077 (m), 1986 (mf), 1951(f), 1927 (h, d), 1876 (d) cm⁻¹.

IR (Hexano): 2080 (m), 1988(mf), 1959 (f), 1890 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 673.1 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.47 (s, 2H, C₆H₂), 5.09 (s, 5H, Cp), 1.43 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.39 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 231.7 (s, MoCO), 199.9 (d, *J*_{CP} = 37, ReCO), 191.9 (s, ReCO), 188.4 (d, *J*_{CP} = 12, 2ReCO), 152.5 [s, C⁴(C₆H₂)], 151.5 [s, C²(C₆H₂)], 150.3 [d, *J*_{CP} = 28, C¹(C₆H₂)], 123.0 [d, *J*_{CP} = 7, C³(C₆H₂)], 94.2 (s, Cp), 39.2 [s, C¹(*o*-^tBu)], 35.7 [s, C¹(*p*-^tBu)], 33.4 [s, C²(*o*-^tBu)], 31.4 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₂₉H₃₄MoReO₆P

%C 44.00, %H 4.33

Encontrado

%C 43.71, %H 3.92

3.4.10. Síntesis de [MoMnCp(μ-PMes*)(CO)₆] (5b)

A partir de 120 mg (0.308 mmol) de [Mn₂(CO)₁₀] y 300 mg (0.607 mmol) del compuesto **1a**, y siguiendo el método preparativo indicado para el compuesto **4b**, se obtiene en CH₂Cl₂ una disolución marrón que contiene como producto

mayoritario dicho compuesto. Tras eliminar el disolvente a vacío, el sólido resultante se disuelve en 10 ml de tolueno y la mezcla se calienta a 65 °C durante 30 min, obteniéndose una disolución morada oscura que contiene mayoritariamente el compuesto **5b**. De nuevo, se elimina el disolvente a vacío y el residuo sólido obtenido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:20 y se cromatografía en una columna rellena de sílica gel, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción amarilla que contiene pequeñas cantidades de un compuesto sin identificar, y una fracción morada oscura de la que, tras la eliminación de los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **5b** como un sólido microcristalino morado oscuro (280 mg, 70%). Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión lenta a baja temperatura (-20 °C) de una disolución concentrada del compuesto **5b** en hexano. El compuesto es totalmente soluble en todos los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2055 (m), 2039 (d), 1974 (mf), 1951(f), 1888 (d), 1862 (d) cm⁻¹.

IR (MeCN): 2053 (m), 2038 (d), 1973 (mf), 1951(f), 1863 (d) cm⁻¹.

IR (Tolueno): 2054 (m), 2039 (d), 1973 (mf), 1951(f), 1871 (d) cm⁻¹.

IR (THF): 2053 (m), 2037 (d), 1973 (mf), 1926 (h, m), 1885 (m) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2056 (f), 1975 (mf), 1940 (mf), 1926 (f), 1885 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 720.9 (sa) ppm.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 233 K, 162.2 MHz): δ 710.4 (sa) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.46 (s, 2H, C₆H₂), 5.16 (s, 5H, Cp), 1.48 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.39 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 233 K, 300.09 MHz): δ 7.44 (s, 2H, C₆H₂), 5.15 (s, 5H, Cp), 1.46 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.38 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 233 K, 100.63 MHz): δ 230.0 (s, MoCO), 229.4 (sa, MnCO), 223.7 (sa, MnCO), 214.9 (d, *J*_{CP} = 22, 2MnCO), 152.1 [s, C⁴(C₆H₂)], 151.6 [d, *J*_{CP} = 30, C¹(C₆H₂)], 150.5 [s, C²(C₆H₂)], 122.2 [s, C³(C₆H₂)], 93.1 (s, Cp), 38.4 [s, C¹(*o*-^tBu)], 35.1 [s, C¹(*p*-^tBu)], 32.6 [s, C²(*o*-^tBu)], 30.8 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $C_{30}H_{36}Cl_2MoMnO_6P$ (5b ·CH ₂ Cl ₂)	%C 48.34, %H 4.87
Encontrado	%C 48.13, %H 5.71

3.4.11. Síntesis de [WReCp(μ -PMes*)(CO)₆] (5c**)**

En un matraz con refrigeración externa se disuelven 20 mg (0.034 mmol) del compuesto **1b** y 25 mg (0.038 mmol) de [Re₂(CO)₁₀] en 8 ml de tolueno, y la disolución resultante se somete a irradiación vis-UV, manteniéndola a temperatura ambiente y borboteando a su través una corriente de N₂ (99.9995%). La mezcla se irradia durante 10 min, obteniéndose una disolución verde pardo que se transfiere mediante cánula sobre un matraz de media camisa y, posteriormente, se calienta a 90 °C durante 10 min, obteniéndose finalmente una disolución marrón que contiene el compuesto **5c** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se disuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:20 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción marrón de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **5c** como un sólido microcristalino marrón (18 mg, 60%), y una fracción negra que contiene pequeñas cantidades de [W₂Cp₂(μ -PMes*)(CO)₄]. Finalmente, con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:4 se eluye una fracción verde que contiene pequeñas cantidades del complejo **4c**. Los cristales del compuesto **5c** empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión lenta a baja temperatura (-20 °C) de una capa de éter y otra de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en CH₂Cl₂. El complejo **5c** es totalmente soluble en todos los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2076 (m), 1986 (mf), 1946 (f), 1868 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 562.5 (s, $J_{PW} = 358$) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.43 (s, 2H, C₆H₂), 5.12 (s, 5H, Cp), 1.44 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.38 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 219.4 (s, $J_{CW} = 170$, WCO), 198.7 (d, $J_{CP} = 36$, ReCO), 192.4 (s, ReCO), 187.2 (d, $J_{CP} = 10$, 2ReCO), 152.0 [s,

$C^4(C_6H_2)$], 150.7 [s, $C^2(C_6H_2)$], 149.8 [d, $J_{CP} = 21$, $C^1(C_6H_2)$], 122.4 [d, $J_{CP} = 7$, $C^3(C_6H_2)$], 92.2 (s, Cp), 39.0 [s, $C^1(o\text{-}^t\text{Bu})$], 35.4 [s, $C^1(p\text{-}^t\text{Bu})$], 33.1 [s, $C^2(o\text{-}^t\text{Bu})$], 31.2 [s, $C^2(p\text{-}^t\text{Bu})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $C_{29}H_{34}WReO_6P$	%C 39.60, %H 3.90
Encontrado	%C 39.32, %H 3.53

3.4.12. Síntesis de $[WMnCp(\mu\text{-}PMes^*)(CO)_6]$ (5d**)**

A partir de 21 mg (0.054 mmol) de $[Mn_2(CO)_{10}]$ y 58 mg (0.100 mmol) del compuesto **1b**, y siguiendo el método preparativo del compuesto **4d**, se obtiene en CH_2Cl_2 una disolución marrón que contiene como producto mayoritario dicho compuesto. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se disuelve en una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye, en primer lugar, una fracción amarilla que contiene pequeñas cantidades de compuestos sin identificar; posteriormente, una fracción morada que contiene pequeñas cantidades del complejo **1b** y, finalmente, una fracción marrón que contiene el compuesto **4d** impurificado con el complejo **5d**. Esta última fracción se agita en diclorometano a temperatura ambiente durante 3 h, obteniéndose una disolución marrón oscuro, que contiene mayoritariamente el compuesto **5d**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo resultante se disuelve en una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una fracción marrón granate de la cual, tras la eliminación de los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **5d** como un sólido microcristalino morado oscuro (25 mg, 39%). El compuesto es totalmente soluble en todos los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2054 (f), 1973 (mf), 1948 (f), 1878 (d) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 610.7 (sa) ppm.

1H RMN (CD_2Cl_2 , 400.13 MHz): δ 7.42 (s, 2H, C_6H_2), 5.10 (s, 5H, Cp), 1.49 (s, 18H, $o\text{-}^t\text{Bu}$), 1.38 (s, 9H, $p\text{-}^t\text{Bu}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 218.8 (s, $J_{\text{CW}} = 175$, WCO), 152.9 [d, $J_{\text{CP}} = 24$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 152.3 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 150.5 [s, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$], 122.2 [d, $J_{\text{CP}} = 7$, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$], 91.8 (s, Cp), 38.7 [s, $\text{C}^1(o\text{-Bu})$], 35.4 [s, $\text{C}^1(p\text{-Bu})$], 33.0 [s, $\text{C}^2(o\text{-Bu})$], 31.2 [s, $\text{C}^2(p\text{-Bu})$] ppm. No se han podido identificar las señales correspondientes a los ligandos CO unidos al átomo de Mn.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{WMnO}_6\text{P}$	%C 46.55, %H 4.58
Encontrado	%C 46.39, %H 4.22

3.4.13. Síntesis de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2\text{Bu}_2\}(\text{CO})_6]$ (6a)

En un matraz de vidrio dotado con camisa externa de refrigeración se disuelven 20 mg (0.025 mmol) del compuesto **5a** en 8 ml de tolueno. La disolución se somete a radiación visible-U.V., manteniendo la temperatura constante a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ y pasando una ligera corriente de N_2 (99.9995%). En estas condiciones y tras 30 min de irradiación, se obtiene una disolución amarilla que contiene mayoritariamente el compuesto **6a**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:20 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una fracción amarilla de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **6a** como un sólido microcristalino amarillo (12 mg, 60%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2086 (m), 1993 (f), 1979 (f), 1954 (mf), 1880 (m) cm^{-1} .

IR (Tolueno): 2085 (m), 1995 (m), 1975 (f), 1956 (mf), 1887 (m) cm^{-1} .

IR (Hexano): 2087 (m), 1999 (f), 1977 (mf), 1963 (f), 1899 (m) cm^{-1} .

IR (THF): 2085 (m), 1990 (h, m), 1980 (f), 1954 (mf), 1884 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 84.0 (s) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 400.13 MHz): δ 7.38 (dd, $J_{\text{HP}} = 5$, $J_{\text{HH}} = 2$, 1H, C_6H_2), 7.24 (sa, 1H, C_6H_2), 5.24 (s, 5H, Cp), 3.27 (t, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 13$, 1H, PCH_2), 1.98 (dd, $J_{\text{HH}} = 13$, $J_{\text{HP}} = 7$, 1H, PCH_2), 1.50, 1.48, (2s, 2 x 3H, CMe_2), 1.35, 1.26 (2s, 2 x 9H, Bu), -12.91 (d, $J_{\text{HP}} = 20$, 1H, $\mu\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 240.1 (d, $J_{\text{CP}} = 26$, MoCO), 237.8 (s, MoCO), 187.6 (d, $J_{\text{CP}} = 31$, ReCO), 186.1 (d, $J_{\text{CP}} = 7$, ReCO), 184.5 (d, $J_{\text{CP}} = 4$, ReCO), 183.5 (d, $J_{\text{CP}} = 8$, ReCO), 158.4 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, $\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 154.3 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^{6,2}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 153.3 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 134.0 [d, $J_{\text{CP}} = 25$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 123.2 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 119.0 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^{5,3}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 92.2 (s, Cp), 56.4 (d, $J_{\text{CP}} = 26$, PCH₂), 45.8 (s, CMe₂), 38.3 (s, Me), 35.4 [s, $\text{C}^1(\text{tBu})$], 32.7 [s, $\text{C}^2(\text{tBu})$], 31.9 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, $\text{C}^1(\text{tBu})$], 31.3 [s, $\text{C}^2(\text{tBu})$], 29.5 (s, Me) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{MoReO}_6\text{P}$	%C 43.99, %H 4.33
Encontrado	%C 43.86, %H 3.94

3.4.14. Síntesis de $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_2\}(\text{CO})_6]$ (6b**)**

En un matraz de media camisa se disuelven 40 mg (0.061 mmol) del compuesto **5b** en 8 ml de tolueno y se calienta a reflujo durante 2 h, obteniéndose una disolución verde pardo que contiene una mezcla de los compuestos **1a** y **6b** en una proporción 1:1. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con hexano y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con ese mismo disolvente se eluye una fracción morada que contiene el compuesto **1a**. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:20 se eluye una fracción amarilla de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **6b** como un sólido microcristalino amarillo (12 mg, 30%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2067 (m), 1993 (m), 1972 (f), 1955 (mf), 1881 (m) cm^{-1} .

IR (Hexano): 2068 (m), 1998 (m), 1972 (mf), 1963 (mf), 1900 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 149.2 (sa) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 400.13 MHz): δ 7.40 (d, $J_{\text{HP}} = 5$, $J_{\text{HH}} = 2$, 1H, C_6H_2), 7.26 (s, 1H, C_6H_2), 5.24 (s, 5H, Cp), 3.40 (t, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 14$, 1H, PCH₂), 2.10 (dd, $J_{\text{HH}} = 13$, $J_{\text{HP}} = 8$, 1H, PCH₂), 1.50, 1.49, (2s, 2 x 3H, CMe₂), 1.36, 1.21 (2s, 2 x 9H, tBu), -13.30 (d, $J_{\text{HP}} = 33$, 1H, $\mu\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 241.5 (d, $J_{\text{CP}} = 25$, MoCO), 235.5 (s, MoCO), 218.9 (sa, 2MnCO), 211.6, 210.0 (2sa, MnCO), 158.6 [d, $J_{\text{CP}} = 14$,

$C^{2,6}(C_6H_2)$], 154.4 [d, $J_{CP} = 7$, $C^{6,2}(C_6H_2)$], 153.6 [s, $C^4(C_6H_2)$], 135.4 [d, $J_{CP} = 19$, $C^1(C_6H_2)$], 123.2 [d, $J_{CP} = 9$, $C^{3,5}(C_6H_2)$], 119.1 [d, $J_{CP} = 9$, $C^{5,3}(C_6H_2)$], 92.4 (s, Cp), 56.5 (d, $J_{CP} = 23$, PCH₂), 44.6 (s, CMe₂), 38.2 (s, Me), 35.3 [s, $C^1(tBu)$], 32.6 [s, $C^2(tBu)$], 31.9 [d, $J_{CP} = 8$, $C^1(tBu)$], 31.3 [s, $C^2(tBu)$], 29.7 (s, Me) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₂₉ H ₃₄ MoMnO ₆ P	%C 52.74, %H 5.19
Encontrado	%C 52.25, %H 4.89

3.4.15. Síntesis de [WReCp(μ -H){ μ -P(CH₂CMe₂)C₆H₂ t Bu₂}(CO)₆] (6c)

En un matraz de vidrio dotado con refrigeración externa se disuelven 25 mg (0.028 mmol) del compuesto **5c** en 8 ml de tolueno. La disolución se somete a radiación visible-UV, pasando una ligera corriente de N₂ (99.9995%). En estas condiciones, y tras 5 h de irradiación a 15 °C, se obtiene una disolución naranja que contiene como producto mayoritario el compuesto **6c**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:20 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla se eluye una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades del complejo **5c** y, finalmente, una fracción amarilla de la cual, tras eliminar los disolventes, se obtiene el compuesto **6c** como un sólido microcristalino amarillo (15 mg, 60%), contaminado con pequeñas cantidades del compuesto **5c**.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2087 (m), 1995 (f), 1979 (f), 1950 (mf), 1867 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 40.8 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.37 (dd, $J_{HP} = 5$, $J_{HH} = 2$, 1H, C₆H₂), 7.23 (d, $J_{HH} = 2$, 1H, C₆H₂), 5.35 (s, 5H, Cp), 3.36 (t, $J_{HH} = J_{HP} = 13$, 1H, PCH₂), 1.97 (dd, $J_{HH} = 13$, $J_{HP} = 6$, 1H, PCH₂), 1.49, 1.45 (2s, 2 x 3H, CMe₂), 1.35, 1.28 (2s, 2 x 9H, t Bu), -14.78 (d, $J_{HP} = 15$, $J_{HW} = 48$, 1H, μ -H) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 230.6 (d, $J_{CP} = 17$, WCO), 224.9 (s, WCO), 186.8 (d, $J_{CP} = 32$, ReCO), 184.6 (sa, ReCO), 183.6 (d, $J_{CP} = 6$, ReCO), 183.5 (d, $J_{CP} = 7$, ReCO), 158.3 [d, $J_{CP} = 16$, $C^{2,6}(C_6H_2)$], 154.4 [d, $J_{CP} = 6$,

$C^{6,2}(C_6H_2)$], 153.1 [s, $C^4(C_6H_2)$], 132.5 [d, $J_{CP} = 29$, $C^1(C_6H_2)$], 123.2 [d, $J_{CP} = 9$, $C^{3,5}(C_6H_2)$], 119.0 [d, $J_{CP} = 10$, $C^{5,3}(C_6H_2)$], 90.4 (s, Cp), 56.1 (d, $J_{CP} = 29$, PCH₂), 45.6 (s, CMe₂), 38.4 (s, Me), 35.3 [s, $C^1(tBu)$], 32.7 [s, $C^2(tBu)$], 32.2 [d, $J_{CP} = 9$, $C^1(tBu)$], 31.3 [s, $C^2(tBu)$], 29.7 (s, Me) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₂₉ H ₃₄ WReO ₆ P	%C 39.60, %H 3.90
Encontrado	%C 39.25, %H 3.54

3.4.16. Síntesis de [MoFeCp₂(μ-PMes*)(CO)₄] (7)

En un matraz se disuelven 40 mg (0.081mmol) del compuesto **1a** en 8 ml de THF. Sobre esta disolución, a -78 °C, se añaden 56 μl (0.090 mmol) de una disolución en hexano de BuLi 1.6 M, obteniéndose de forma instantánea una disolución verde que contiene como producto mayoritario el complejo aniónico **3**. Esta mezcla se transfiere mediante cánula a un matraz a -78 °C que contiene 24 mg (0.079 mmol) del compuesto [FeCpI(CO)₂], y la mezcla se agita a baja temperatura durante 10 min, obteniéndose una disolución marrón que contiene el compuesto **7** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:20 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una fracción rosa que contiene pequeñas cantidades de un compuesto sin identificar, y una fracción marrón de la cual, tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **7** como un sólido microcristalino marrón (30 mg, 57 %).

Datos espectroscópicos del compuesto 3:

³¹P{¹H} RMN (THF-*d*₈, 121.54 MHz): δ 1009.5 (s) ppm.

¹H RMN (THF-*d*₈, 300.09 MHz): δ 7.18 (s, 2H, C₆H₂), 4.87 (s, 5H, Cp), 1.37 (s, 18H, *o*-*t*Bu), 1.27 (s, 9H, *p*-*t*Bu) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto 7:

IR (CH₂Cl₂): 2027 (f), 1981 (f), 1901 (mf), 1817 (f) cm⁻¹.

IR (THF): 2024 (f), 1979 (f), 1903 (mf), 1825 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 477.5 (s) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300.09 MHz): δ 7.39 (s, 2H, C_6H_2), 5.10, 5.04 (2s, 2 x 5H, Cp), 1.60 (s, 18H, *o*- t Bu), 1.35 (s, 9H, *p*- t Bu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 249.4 (d, $J_{\text{CP}} = 15$, MoCO), 213.6 (d, $J_{\text{CP}} = 16$, FeCO), 164.5 [d, $J_{\text{CP}} = 55$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 149.1 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 148.0 [s, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$], 123.1 [s, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$], 94.4 (s, MoCp), 88.3 (s, FeCp), 39.9 [s, $\text{C}^1(o\text{-}t\text{Bu})$], 35.8 [s, $\text{C}^2(o\text{-}t\text{Bu})$], 35.2 [s, $\text{C}^1(p\text{-}t\text{Bu})$], 31.1 [s, $\text{C}^2(p\text{-}t\text{Bu})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{MoFeO}_4\text{P}$

%C 57.33, %H 5.86

Encontrado

%C 57.05, %H 5.47

3.4.17. Síntesis de $[\text{MoFeCp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ (8**)**

En un matraz se disuelven 50 mg (0.101 mmol) del compuesto **1a** en 8 ml de THF. Sobre esta disolución, a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se añaden 70 μl (0.112 mmol) de una disolución en hexano de BuLi 1.6 M, obteniéndose de forma instantánea una disolución verde que contiene como producto mayoritario el compuesto aniónico **3**, la cual se trasfiere mediante cánula sobre un matraz a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ que contiene 35 mg (0.114 mmol) del compuesto $[\text{FeCpI}(\text{CO})_2]$. La mezcla se agita durante 10 min a baja temperatura obteniéndose una disolución marrón que contiene mayoritariamente el compuesto **7**. Posteriormente, la mezcla se transfiere mediante cánula a un matraz con refrigeración externa. Esta mezcla se somete a radiación vis-UV, a $15\text{ }^\circ\text{C}$ y dejando pasar un flujo de N_2 (99.9995%). Tras 15 min de irradiación se obtiene una disolución marrón que contiene mayoritariamente el compuesto **8**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 1:20 y se cromatografía en una columna rellena de sílica gel, refrigerada a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 1:1 se eluye una fracción marrón de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **8** como un sólido microcristalino marrón (40 mg, 62%). El compuesto es soluble en todos los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 1945 (m), 1910 (mf), 1770 (m, h), 1747 (m) cm⁻¹.

IR (THF): 1951 (m), 1940 (m), 1909 (mf), 1780 (m), 1755 (m, h) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 674.0 (s) ppm.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 223 K, 162.23 MHz): δ 662.6 (sa) ppm.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 193 K, 162.23 MHz): δ 675.1 (sa, isómero *trans*-**8**), 628.5 (sa, isómero *cis*-**8**) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.49 (s, 2H, C₆H₂), 5.24, 4.52 (2s, 2 x 5H, Cp), 1.65, 1.47 (2sa, 2 x 9H, *o*-^tBu), 1.39 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 193 K, 400.54 MHz): Isómeros *trans*-**8** y *cis*-**8**: δ 7.50 (s, 2H, C₆H₂), 5.35 (s, 5H, MoCp), 4.58 (sa, 5H, FeCp), 1.68, 1.45, 1.38 (3sa, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 258.0, 254.2 (2s, MoCO), 219.9 (d, *J*_{CP} = 16, FeCO), 153.6, 152.6 [2sa, C^{2,6}(C₆H₂)], 152.8 [s, C⁴(C₆H₂)], 151.0 [d, *J*_{CP} = 45, C¹(C₆H₂)], 123.6, 123.3 [2sa, C^{3,5}(C₆H₂)], 94.4 (s, MoCp), 85.4 (s, FeCp), 39.2 [s, 2C¹(*o*-^tBu)], 35.7 [s, C¹(*p*-^tBu)], 33.9, 32.9 [2sa, C²(*o*-^tBu)], 31.3 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 193 K, 100.73 MHz): Isómeros *trans*-**8** y *cis*-**8**: δ 219.9 (sa, FeCO), 153.3, 152.0 [2sa, C^{2,6}(C₆H₂)], 149.5 [d, *J*_{CP} = 45, C¹(C₆H₂)], 123.7, 123.2 [2sa, C^{3,5}(C₆H₂)], 94.9 (s, MoCp), 85.4 (s, FeCp), 38.9 [s, 2C¹(*o*-^tBu)], 35.5 [s, C¹(*p*-^tBu)], 33.3, 32.4 [2sa, C²(*o*-^tBu)], 30.9 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm. No se han podido observar las señales de los ligandos CO unidos al átomo de molibdeno (ver Discusión de Resultados).

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₁ H ₃₉ MoFeO ₃ P (8 ·CH ₂ Cl ₂)	%C 52.84, %H 5.68
Encontrado	%C 52.82, %H 6.43

3.4.18. Síntesis de [MoAuCp(μ-PMes*)(CO)₂{P(*p*-tol)₃}] (9**)**

En un matraz se disuelven 20 mg (0.040 mmol) del compuesto **1a** en 6 ml de THF. Sobre esta disolución, a - 78 °C, se añaden 28 μl (0.045 mmol) de una disolución en hexano de BuLi 1.6 M, obteniéndose de forma instantánea una disolución verde que contiene como producto mayoritario el complejo aniónico **3**,

la cual se trasfiere mediante cánula sobre un matraz que se encuentra a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y que contiene 22 mg (0.040 mmol) de $[\text{AuCl}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]$. La mezcla se agita durante 10 min a baja temperatura y 20 min a temperatura ambiente, obteniéndose finalmente una disolución verde pardo que contiene el compuesto **9** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se disuelve en CH_2Cl_2 y se filtra a través de tierras de diatomeas. Los cristales del compuesto **9** empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión lenta a baja temperatura ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 , obteniéndose así el complejo **9** puro (24 mg, 60%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 1904 (mf), 1817 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 528.5 (d, $J_{\text{PP}} = 275$, $\mu\text{-PMes}^*$), 38.6 (d, $J_{\text{PP}} = 275$, AuP) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300.09 MHz): δ 7.46 [m, 6H, $\text{H}^2(\text{C}_6\text{H}_4)$], 7.36 (s, 2H, C_6H_2), 7.29 [m, 6H, $\text{H}^3(\text{C}_6\text{H}_4)$], 5.16 (s, 5H, Cp), 2.40 (s, 9H, Me), 1.56 (s, 18H, $o\text{-}^t\text{Bu}$), 1.35 (s, 9H, $p\text{-}^t\text{Bu}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 248.3 (d, $J_{\text{CP}} = 16$, MoCO), 148.8 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 148.6 [s, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$], 142.6 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_4)$], 134.5 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_4)$], 130.3 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_4)$], 127.2 [d, $J_{\text{CP}} = 50$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 122.0 [s, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$], 94.9 (s, Cp), 39.1 [s, $\text{C}^1(o\text{-}^t\text{Bu})$], 35.1 [s, $\text{C}^1(p\text{-}^t\text{Bu})$], 34.8 [s, $\text{C}^2(o\text{-}^t\text{Bu})$], 31.4 [s, $\text{C}^2(p\text{-}^t\text{Bu})$], 21.6 (s, Me) ppm. La señal del $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ no ha podido ser localizada en el espectro.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{55}\text{AuMoO}_2\text{P}_2$	%C 55.54, %H 5.57
Encontrado	%C 55.20, %H 5.15

3.4.19. Síntesis de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PMes}^*)(1\kappa\text{-NCMe})(\text{CO})_5]$ (10a**)**

En un matraz de vidrio dotado con refrigeración externa se disuelven 30 mg (0.038 mmol) del compuesto **5a** en 8 ml de una mezcla THF/MeCN 10:1. La disolución se somete a radiación visible-U.V., manteniendo la temperatura

constante a -10 °C y pasando una ligera corriente de N₂ (99.9995%). En estas condiciones, y tras 2 h de irradiación, se obtiene una disolución amarilla que contiene una mezcla de los compuestos **10a** y [MoReCp(μ -H){ μ -P(CH₂CMe₂)C₆H₂^{*t*}Bu₂}(2 κ -NCMe)(CO)₅] en una proporción aproximadamente 1:1. Tras eliminar los disolventes a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye, en primer lugar, una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades del compuesto **5a**. Posteriormente, una fracción amarilla de la cual, tras eliminar disolventes a vacío, se obtiene el complejo **10a** como un sólido microcristalino amarillo (15 mg, 50%) y, finalmente, otra fracción amarilla que contiene una mezcla de los compuestos **6a** y [MoReCp(μ -H){ μ -P(CH₂CMe₂)C₆H₂^{*t*}Bu₂}(2 κ -NCMe)(CO)₅]. Los cristales del compuesto **10a** empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión lenta a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto **10a** en CH₂Cl₂. El complejo **10a** se descompone al aire y no fue posible obtener un análisis elemental satisfactorio del mismo.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2062 (m), 1968 (mf), 1956 (h, f), 1923 (m), 1751 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 519.9 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.49, 7.39 (2s, 2 x 1H, C₆H₂), 4.90 (s, 5H, Cp), 2.32 (s, 3H, NCMe), 1.44, 1.43, 1.37 (3s, 3 x 9H, ^{*t*}Bu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 240.0 (s, MoCO), 200.2 (d, *J*_{CP} = 36, ReCO), 193.6 (s, ReCO), 189.9 (d, *J*_{CP} = 9, ReCO), 188.6 (d, *J*_{CP} = 11, ReCO), 155.4, 151.0 [2s, C^{2,6}(C₆H₂)], 149.8 [s, C⁴(C₆H₂)], 147.7 [d, *J*_{CP} = 28, C¹(C₆H₂)], 146.4 [sa, NCMe], 122.9 [d, *J*_{CP} = 7, C^{3,5}(C₆H₂)], 121.9 [d, *J*_{CP} = 5, C^{5,3}(C₆H₂)], 94.4 (s, Cp), 39.3, 38.9, 35.4 [3s, C¹(^{*t*}Bu)], 33.4, 32.5 [2sa, C²(*o*-^{*t*}Bu)], 31.3 [s, C²(*p*-^{*t*}Bu)], 5.4 (s, NCMe) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₃₀H₃₇MoReO₅PN

%C 44.77, %H 4.63, %N 1.74

Encontrado

%C 44.45, %H 4.25, %N 1.50

3.4.20. Síntesis de $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-PMes}^*)(1\kappa\text{-NCMe})(\text{CO})_5]$ (**10b**)

En un matraz de cuarzo dotado con refrigeración externa se disuelven 20 mg (0.030 mmol) del compuesto **5b** en 6 ml de una mezcla THF/MeCN 10:1. La disolución se somete a radiación visible-U.V., manteniendo la temperatura constante a -10 °C y pasando una ligera corriente de N₂ (99.9995%). En estas condiciones, y tras 7 h de irradiación, se obtiene una disolución marrón. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:6 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye, en primer lugar, una fracción morada que contiene pequeñas cantidades del compuesto **5b**, y una fracción rosa y otra azul que contienen pequeñas cantidades de compuestos sin identificar. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:2 se eluye una fracción naranja de la cual, tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene el complejo **10b** como un sólido microcristalino amarillo (8 mg, 40 %). Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión lenta a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto **10b** en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2034 (d), 2013 (f), 1926 (mf), 1900 (mf) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2036 (d), 2015 (m), 1937 (f), 1917 (mf), 1881 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 616.4 (sa) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.44, 7.41 (2s, 2 x 1H, C₆H₂), 5.15 (sa, 5H, Cp), 2.24 (s, 3H, NCMe), 1.62 (sa, 9H, ^tBu), 1.36 (s, 9H, ^tBu), 1.17 (sa, 9H, ^tBu) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₀ H ₃₇ MoMnO ₅ PN	%C 53.50, %H 5.54, %N 2.08
Encontrado	%C 53.05, %H 5.15, %N 1.80

3.4.21. Síntesis de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_5\{2\kappa\text{-CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}]$ (11.1)

En un matraz se disuelven 35 mg (0.044 mmol) del compuesto **5a** y 6 mg (0.044 mmol) de $\text{CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})$ en 12 ml de tolueno y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2 h, obteniéndose una disolución marrón. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades del compuesto **5a** y una fracción roja de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **11.1** como un sólido microcristalino rojo (18 mg, 45%). Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:6 se eluye una fracción verde que contiene pequeñas cantidades del compuesto **12.1**, y una fracción amarilla que contiene trazas del compuesto **13.1**.

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2149 (d), 2011 (mf), 1948 (m), 1934 (m), 1911 (h, m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 697.4 (s) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 400.13 MHz): δ 7.44, 7.43 (2s, 2 x 1H, C_6H_2), 7.25 [fd, $J_{\text{HH}} = 9$, 2H, $\text{H}^2(\text{C}_6\text{H}_4)$], 6.89 [fd, $J_{\text{HH}} = 9$, 2H, $\text{H}^3(\text{C}_6\text{H}_4)$], 5.03 (s, 5H, Cp), 3.82 (s, 3H, OMe), 1.49, 1.38, 1.33 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 236.0, 233.4 (2s, MoCO), 202.8 (d, $J_{\text{CP}} = 41$, ReCO), 194.5 (s, ReCO), 193.1 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, ReCO), 160.5 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_4)$], 152.1 [d, $J_{\text{CP}} = 34$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 151.5, 151.1, 150.0 [3s, $\text{C}^{2,4,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 147.7 [sa, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 147.5 (s, CN), 128.4 [s, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_4)$], 122.6 (d, $J_{\text{CP}} = 5$, $\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 122.3 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^{5,3}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 115.1 [s, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_4)$], 93.8 (s, Cp), 56.1 (s, OMe), 39.0, 38.9, 35.4 [3s, $\text{C}^1(^t\text{Bu})$], 33.1, 32.9, 31.2 [3s, $\text{C}^2(^t\text{Bu})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{MoReO}_6\text{PN}$	%C 48.21, %H 4.61, %N 1.56
Encontrado	%C 48.10, %H 4.53, %N 1.45

3.4.22. Síntesis de [MoReCp(μ -PMes*)(CO)₅(2 κ -CN^tBu)] (11.2)

En un matraz se disuelven 25 mg (0.032 mmol) del compuesto **5a** en 8 ml de tolueno y se añaden 4 μ l (0.035 mmol) de CN^tBu. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1.5 h, obteniéndose una disolución roja que contiene mayoritariamente el compuesto **11.2**. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con hexano y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con ese mismo disolvente se eluye una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades del complejo **5a**. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:20 se eluye una fracción roja de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **11.2** como un sólido microcristalino rojo (14 mg, 52%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2167 (m), 2012 (mf), 1944 (f), 1930 (h, m), 1909 (h, d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 703.5 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.44 (sa, 2H, C₆H₂), 5.01 (s, 5H, Cp), 1.47, 1.45, 1.40, 1.39 (4s, 4 x 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 236.4 (sa, MoCO), 234.2 (s, MoCO), 203.2 (d, $J_{CP} = 32$, ReCO), 194.7 (s, ReCO), 193.6 (d, $J_{CP} = 12$, ReCO), 152.3 [d, $J_{CP} = 34$, C¹(C₆H₂)], 151.4, 151.3 [2s, C^{2,6}(C₆H₂)], 150.0 [s, C⁴(C₆H₂)], 136.6 (sa, CN), 122.6, 122.3 [2sa, C^{3,5}(C₆H₂)], 93.7 (s, Cp), 38.9 [s, 3C¹(^tBu)], 35.4 [s, C¹(N^tBu)], 33.4, 33.2, 31.3, 30.6 [4s, C²(^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₄ H ₄₅ Cl ₂ MoReO ₅ PN (11.2 ·CH ₂ Cl ₂)	%C 43.80, %H 4.87, %N 1.50
Encontrado	%C 42.59, %H 6.52, %N 1.26

3.4.23. Síntesis de [MoReCp(μ -PMes*)(CO)₅{2 κ -CN(*p*-C₆H₄OMe)}₂] (12.1)

En un matraz se disuelven 20 mg (0.025 mmol) del compuesto **5a** y 4 mg (0.030 mmol) de CN(*p*-C₆H₄OMe) en 5 ml de tolueno, y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 h. A continuación, se añaden de nuevo 4 mg de

CN(*p*-C₆H₄OMe) y la mezcla se agita durante 2 h. Se repite esta última operación una vez más, con la que se obtiene finalmente una disolución verde que contiene el compuesto **12.1** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:4 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción verde de la cual, tras eliminar disolventes, se obtiene el compuesto **12.1** como un sólido microcristalino verde (14 mg, 54%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2184 (d), 2157 (d), 2031 (mf), 1980 (m), 1952 (m), 1889 (m), 1803 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 522.3 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.42 [fd, *J*_{HH} = 9, 4H, H²(C₆H₄)], 7.33 (s, 2H, C₆H₂), 6.92 [fd, *J*_{HH} = 9, 4H, H³(C₆H₄)], 5.04 (s, 5H, Cp), 3.83 (s, 6H, OMe), 1.50 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.36 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 251.2 (d, *J*_{CP} = 13, MoCO), 190.1 (sa, 3ReCO), 166.3 [d, *J*_{CP} = 59, C¹(C₆H₂)], 160.8 [s, C¹(C₆H₄)], 148.2 [s, C⁴(C₆H₄)], 147.6 [s, C²(C₆H₂)], 143.4 (sa, 2CN), 128.9 [s, C²(C₆H₄)], 121.9 [s, C³(C₆H₂)], 115.1 [s, C³(C₆H₄)], 94.6 (s, Cp), 56.1 (s, 2OMe), 39.7 [s, C¹(*o*-^tBu)], 36.0 [s, C²(*o*-^tBu)], 35.1 [s, C¹(*p*-^tBu)], 31.3 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₄₄ H ₄₈ MoReO ₇ PN ₂	%C 51.31, %H 4.70, %N 2.72
Encontrado	%C 49.38, %H 4.24, %N 2.99

3.4.24. Síntesis de [MoReCp(μ-PMes*)(CO)₅(2κ-CN^tBu)₂] (12.2)

En un matraz se disuelven 30 mg (0.038 mmol) del compuesto **5a** en 8 ml de tolueno y se añaden 12 μl (0.106 mmol) de CN^tBu. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 h, obteniéndose una disolución verde que contiene mayoritariamente el compuesto **12.2**. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:3 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa

misma mezcla se eluye una fracción verde de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el complejo **12.2** como un sólido microcristalino verde agua (23 mg, 66%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2198 (d), 2176 (d), 2028 (mf), 1969 (m), 1943 (m), 1890 (m), 1803(m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 535.1 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.31 (s, 2H, C₆H₂), 5.02 (s, 5H, Cp), 1.57 (s, 18H, 2CN^tBu), 1.52 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.36 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 251.0 (d, *J*_{CP} = 14, MoCO), 190.9 (s, 2ReCO), 187.7 (d, *J*_{CP} = 34, ReCO), 166.9 [d, *J*_{CP} = 59, C¹(C₆H₂)], 148.1 [s, C²(C₆H₂)], 147.2 [s, C⁴(C₆H₂)], 132.8 (sa, 2CN), 121.6 [s, C³(C₆H₂)], 94.4 (s, Cp), 39.7 [s, C¹(*o*-^tBu)], 36.3 [s, C²(*o*-^tBu)], 35.0 [s, C¹(*p*-^tBu)], 31.3 [s, C²(*p*-^tBu)] y C¹(^tNBu)], 30.6 [s, C²(^tNBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₈ N ₂ H ₅₂ MoReO ₅ P	%C 49.08, %H 5.64, %N 3.01
Encontrado	%C 48.06, %H 5.41, %N 2.76

3.4.25. Síntesis de [MoReCp{μ-η²_{P,C}:κ¹_P-PMes*CN(*p*-C₆H₄OMe)}(CO)₆{2κ-CN(*p*-C₆H₄OMe)}] (13.1)

En un matraz se disuelven 30 mg (0.038 mmol) del compuesto **5a** y 16 mg (0.120 mmol) de CN(*p*-C₆H₄OMe) en 8 ml de tolueno, y la mezcla se agita a 0 °C durante 3 h, obteniéndose una disolución naranja que contiene el compuesto **13.1** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:2 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una verde que contiene pequeñas cantidades del compuesto **12.1**, y una fracción amarilla de la cual, tras la eliminación de los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **13.1** como un sólido microcristalino amarillo (30 mg, 75%).

Se obtienen monocristales con calidad suficiente para el estudio de difracción de rayos X de monocristal cuando, en un Schlenk, se dejan difundir (a 8 °C) capas de hexano y éter sobre una disolución concentrada del compuesto **13.1** en tolueno.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2180 (d), 2096 (m), 2024 (h, f), 2012 (mf), 1976 (m), 1924 (m), 1847 (m) cm⁻¹.

IR (Tolueno): 2180 (d), 2096 (m), 2026 (h, f), 2010 (mf), 1972 (m), 1932 (m), 1854 (m) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2194 (d), 2101 (m), 2025 (f), 2014 (mf), 1968 (f), 1915 (f), 1846 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ -268.1 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ 7.37 [fd, *J*_{HH} = 9, 2H, H²(C₆H₄)], 7.22 (dd, *J*_{HP} = 3, *J*_{HH} = 2, 1H, C₆H₂), 7.19 (d, *J*_{HH} = 2, 1H, C₆H₂), 6.88 [fd, *J*_{HH} = 9, 2H, H³(C₆H₄)], 6.90 – 6.86 (AA'BB' m, *J*_{AB} = 9, 4H, C₆H₄), 4.76 (s, 5H, Cp), 3.81, 3.79 (2s, 2 x 3H, OMe), 1.84, 1.61, 1.28 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 249.0 (d, *J*_{CP} = 21, MoCO), 239.3 (s, MoCO), 225.0 (d, *J*_{CP} = 76, PCN), 185.4 (d, *J*_{CP} = 6, 2ReCO), 184.8 (d, *J*_{CP} = 8, ReCO), 180.3 (d, *J*_{CP} = 45, ReCO), 161.3 [s, C⁴(C₆H₄)], 160.1 [d, *J*_{CP} = 13, C^{2,6}(C₆H₂)], 156.4 [s, C⁴(C₆H₂)], 156.3 [s, C⁴(C₆H₄)], 148.7 [d, *J*_{CP} = 26, C¹(C₆H₂)], 148.3 (sa, ReCN), 147.5 [d, *J*_{CP} = 3, C^{6,2}(C₆H₂)], 143.0 [d, *J*_{CP} = 30, C¹(C₆H₄)], 128.8 [s, C²(C₆H₄)], 124.0 [d, *J*_{CP} = 6, C^{3,5}(C₆H₂)], 122.3 [d, *J*_{CP} = 9, C^{5,3}(C₆H₂)], 122.0 [s, C²(C₆H₄)], 119.5 [sa, C¹(C₆H₄)], 115.2, 113.7 [2s, C³(C₆H₄)], 91.8 (s, Cp), 56.1, 55.7 (2s, OMe), 41.2, 40.5 [2s, C¹(^tBu)], 35.5 [d, *J*_{CP} = 4, C²(^tBu)], 34.9 [s, C¹(^tBu)], 34.7, 30.9 [2s, C²(^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₄₅ H ₄₈ MoReO ₈ PN ₂	%C 51.09, %H 4.57, %N 2.65
Encontrado	%C 50.85, %H 4.30, %N 2.33

3.4.26. Síntesis de [MoReCp{ μ - η^2 P,C: κ^1 P-PMes*CN(*o*-C₆H₄Me)}(CO)₆{2 κ -CN(*p*-C₆H₄OMe)}] (13.3)

En un matraz se disuelven 10 mg (0.011 mmol) del compuesto **15.1** en 5 ml de tolueno y sobre esta disolución, enfriada a 0 °C, se añaden 3 μ l (0.024 mmol) de CN(*o*-C₆H₄Me). La mezcla se agita a esa temperatura durante 4 h, obteniéndose una disolución naranja que contiene el compuesto **13.3** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, se extrae el residuo sólido resultante con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:4 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:3 se eluye una fracción amarilla de la cual, tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **13.3** como un sólido amarillo (6 mg, 55%), ligeramente impurificado por compuestos sin identificar, por lo que no se realizó el análisis elemental de este producto.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2181 (d), 2097 (m), 2025 (h, f), 2015 (mf), 1978 (m), 1923 (m), 1847 (m) cm⁻¹.

IR (Tolueno): 2178 (d), 2097 (m), 2027 (h, m), 2011 (mf), 1974 (m), 1931 (m), 1850 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ -265.4 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.36 [fd, $J_{\text{HH}} = 9$, 2H, H²(C₆H₄)], 7.22–7.09 [m, 5H, C₆H₂ + 3H(C₆H₄)], 6.90 [fd, $J_{\text{HH}} = 9$, 2H, H³(C₆H₄)], 6.48 [d, $J_{\text{HH}} = 8$, 1H, H(C₆H₄)], 4.77 (s, 5H, Cp), 3.81 (s, 3H, OMe), 2.28 (s, 3H, Me), 1.84, 1.62, 1.30 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 248.5 (d, $J_{\text{CP}} = 21$, MoCO), 238.4 (s, MoCO), 224.4 (d, $J_{\text{CP}} = 77$, PCN), 185.5 (s, ReCO), 185.1 (d, $J_{\text{CP}} = 7$, 2ReCO), 180.2 (d, $J_{\text{CP}} = 45$, ReCO), 161.4 [s, C⁴(C₆H₄)], 160.1 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, C^{2,6}(C₆H₂)], 156.5 [s, C⁴(C₆H₂)], 154.4 [d, $J_{\text{CP}} = 24$, C¹(C₆H₂)], 148.3 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, C^{6,2}(C₆H₂)], 147.6 [s, C¹(C₆H₄)], 142.4 (d, $J_{\text{CP}} = 28$, C¹(*o*-tol)], 140.0 (sa, ReCN), 130.5 [s, C¹(*o*-tol)], 130.0 [s, C³(*o*-tol)], 128.8 [s, C²(C₆H₄)], 125.4 [s, C⁵(*o*-tol)], 123.9 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, C^{3,5}(C₆H₂)], 123.0 [s, C⁴(*o*-tol)], 122.5 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, C^{5,3}(C₆H₂)], 119.8 [s, C⁶(*o*-tol)], 115.3 [s, C³(C₆H₄)], 92.1 (s, Cp), 56.2 (s, OMe), 41.5, 40.6, 35.9 [3s, C¹(^tBu)], 35.6 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, C²(^tBu)], 35.1, 30.9 [2s, C²(^tBu)], 19.0 (s, Me) ppm.

3.4.27. Síntesis de $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}\eta^2_{\text{P,C}}:\kappa^1_{\text{P}}\text{-PMes*CN}(i\text{Pr})\}(\text{CO})_6\{2\kappa\text{-CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}]$ (13.4)

En un tubo de resonancia dotado con llave de tipo Young se disuelven 20 mg (0.022 mmol) del compuesto **15.1** en 0.5 ml de Tol-*d*₈ y sobre esta disolución, enfriada a 0 °C, se añaden 4 μl (0.042 mmol) de CN(*i*Pr), obteniéndose instantáneamente una disolución anaranjada que contiene los compuestos **15.1** y **13.4** en una proporción 1:5, además de CN(*i*Pr) libre. De esta mezcla se registran directamente los espectros de ³¹P, ¹H y ¹³C. La reacción se hace *in situ* en el tubo de resonancia, ya que al evaporar el disolvente de reacción a vacío se elimina también el CN(*i*Pr) del compuesto **13.4**, regenerándose entonces el compuesto **15.1**.

Datos espectroscópicos:

³¹P{¹H} RMN (Tol-*d*₈, 121.48 MHz): δ -262.6 (s) ppm.

¹H RMN (Tol-*d*₈, 300.09 MHz): δ 7.27, 7.23 (2s, 2 x 1H, C₆H₂), 6.94 [fd, $J_{\text{HH}} = 9$, 2H, H²(C₆H₄)], 6.26 [fd, $J_{\text{HH}} = 9$, 2H, H³(C₆H₄)], 4.70 (s, 5H, Cp), 4.16 (sept, $J_{\text{HH}} = 6$, 1H, CH), 3.02 (s, 3H, OMe), 1.95, 1.89, 1.22 (3s, 3 x 9H, ^tBu), 1.54, 1.53 (2d, $J_{\text{HH}} = 6$, 2 x 3H, Me) ppm.

¹³C{¹H} RMN (Tol-*d*₈, 100.63 MHz): δ 249.6 (d, $J_{\text{CP}} = 21$, MoCO), 241.4 (s, MoCO), 211.4 (d, $J_{\text{CP}} = 78$, PCN), 185.4 (d, $J_{\text{CP}} = 4$, ReCO), 185.0 (d, $J_{\text{CP}} = 8$, ReCO), 184.8 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, ReCO), 180.1 (s, ReCO), 160.9, 156.9 [2s, C^{2,6}(C₆H₂)], 148.4 [s, C¹(C₆H₄)], 147.9 (sa, ReCN), 147.2 [s, C⁴(C₆H₄)], 142.8 [d, $J_{\text{CP}} = 35$, C¹(C₆H₂)], 123.3 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, C^{3,5}(C₆H₂)], 122.6 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, C^{5,3}(C₆H₂)], 114.8 [s, C²(C₆H₄)], 114.7 [s, C³(C₆H₄)], 91.2 (s, Cp), 62.1 (d, $J_{\text{CP}} = 24$, CH), 54.9 (s, OMe), 41.6, 40.9, 34.5 [3s, C¹(^tBu)], 36.1, 35.5, 30.9 [3s, C²(^tBu)], 25.3, 24.9 (2s, Me) ppm.

3.4.28. Síntesis de $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}\eta^2_{\text{P,C}}:\kappa^1_{\text{P}}\text{-PMes*CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}(\text{CO})_6(2\kappa\text{-CN}^t\text{Bu})]$ (13.5)

En un matraz se disuelven 20 mg (0.023 mmol) del compuesto **15.2** en 8 ml de tolueno y sobre esta disolución, enfriada a 0 °C, se añaden 9 mg (0.068 mmol) de CN(*p*-C₆H₄OMe). La mezcla se agita a esta temperatura durante 3 h, obteniéndose una disolución naranja que contiene el compuesto **13.5** como producto mayoritario. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo sólido se

extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:4 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción amarilla de la cual, tras eliminar disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **13.5** como un sólido microcristalino amarillo (15 mg, 65%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2193 (d), 2097 (m), 2024 (h, f), 2011 (mf), 1973 (m), 1923 (m), 1847 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ -269.5 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.20 (d, *J*_{HH} = 3, 1H, C₆H₂), 7.17 (d, *J*_{HH} = 2, 1H, C₆H₂), 6.92–6.85 (AA'BB' m, *J*_{AB} = 9, 4H, C₆H₄), 4.74 (s, 5H, Cp), 3.79 (s, 3H, OMe), 1.85, 1.62, 1.48, 1.29 (4s, 4 x 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 248.7 (d, *J*_{CP} = 23, MoCO), 239.5 (s, MoCO), 225.2 (d, *J*_{CP} = 73, PCN), 186.0, 184.7, 184.5 (3s, 3ReCO), 180.5 (d, *J*_{CP} = 48, ReCO), 160.3 [d, *J*_{CP} = 13, C^{2,6}(C₆H₂)], 156.4 [s, C⁴(C₆H₂)], 156.2 [s, C⁴(C₆H₄)], 148.9 [d, *J*_{CP} = 26, C¹(C₆H₂)], 147.3 [s, C^{6,2}(C₆H₂)], 142.7 [d, *J*_{CP} = 29, C¹(C₆H₄)], 123.8 [d, *J*_{CP} = 5, C^{3,5}(C₆H₂)], 122.2 [d, *J*_{CP} = 10, C^{5,3}(C₆H₂)], 121.9 [s, C²(C₆H₄)], 113.7 [s, C³(C₆H₄)], 91.7 (s, Cp), 55.7 (s, OMe), 41.3, 40.5, 36.0, 34.8 [4s, C¹(^tBu)], 35.7, 34.7, 30.9, 30.4 [4s, C²(^tBu)] ppm.

3.4.29. Síntesis de [MoReCp{μ-η²_{P,C}:κ¹_P-PMes*CN(*p*-C₆H₄OMe)}(CO)₅{2κ-CN(*p*-C₆H₄OMe)}₂] (14.1)

En un matraz se disuelven 30 mg (0.038 mmol) del compuesto **5a** y 30 mg (0.225 mmol) de CN(*p*-C₆H₄OMe) en 8 ml de tolueno. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2 h, obteniéndose una disolución naranja que contiene mayoritariamente los complejos **13.1** y **14.1**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:6 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluyen dos fracciones amarillas de las cuales, tras eliminar disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **13.1** como un sólido microcristalino amarillo (20 mg, 50%) y el compuesto **14.1** como otro sólido microcristalino amarillo (20 mg, 45%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2181 (d), 2152 (d), 2037 (mf), 1989 (m), 1950 (m), 1918 (m), 1840 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ -269.1 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.46, 7.39 (2d, *J*_{HH} = 9, 2 x 2H, C₆H₄), 7.16 (s, 2H, C₆H₂), 6.90 – 6.87 (m, 4H, C₆H₄), 6.82 – 6.78 (AB m, *J*_{AB} = 10, 4H, C₆H₄), 4.71 (s, 5H, Cp), 3.81 (s, 6H, OMe) 3.77 (s, 3H, OMe), 1.83, 1.63, 1.28 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 248.9 (d, *J*_{CP} = 20, MoCO), 240.0 (s, MoCO), 225.8 (d, *J*_{CP} = 74, PCN), 188.7 (d, *J*_{CP} = 7, ReCO), 188.1 (d, *J*_{CP} = 5, ReCO), 183.6 (d, *J*_{CP} = 51, ReCO), 160.9 [s, 2C⁴(C₆H₄)], 160.0 [d, *J*_{CP} = 12, C^{2,6}(C₆H₂)], 156.4 [s, C⁴(C₆H₂)], 155.8 [s, C⁴(C₆H₄)], 149.7 [d, *J*_{CP} = 24, C¹(C₆H₂)], 146.8 [s, C^{6,2}(C₆H₂)], 144.1, 143.3 (2sa, ReCN), 143.3 [d, *J*_{CP} = 33, C¹(C₆H₄)], 128.7, 128.6 [2s, C²(C₆H₄)], 123.6 [d, *J*_{CP} = 4, C^{3,5}(C₆H₂)], 122.1 [s, C²(C₆H₄)], 121.8 [d, *J*_{CP} = 9, C^{5,3}(C₆H₂)], 120.3 [sa, 2C¹(C₆H₄)], 115.1, 115.0, 113.5 [3s, C³(C₆H₄)], 91.6 (s, Cp), 56.1, 55.7 (2s, OMe), 41.2, 40.4, 34.8 [3s, C¹(^tBu)], 35.3 [d, *J*_{CP} = 2, C²(^tBu)], 34.7, 30.9 [2s, C²(^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₅₄ H ₅₉ Cl ₄ MoReO ₈ PN ₃ (14.1 ·2CH ₂ Cl ₂)	%C 48.66, %H 4.46, %N 3.15
Encontrado	%C 48.57, %H 2.56, %N 3.08

3.4.30. Síntesis de [MoReCp(μ-PMes*)(CO)₆{2κ-CN(*p*-C₆H₄OMe)}] (15.1**)**

En un matraz dotado con válvula de tipo Young se disuelven 20 mg (0.019 mmol) del compuesto **13.1** en 8 ml de tolueno y se calienta a 60 °C durante 3 h, obteniéndose una disolución verde que contiene el compuesto **15.1** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:4 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla se eluye una fracción verde de la cual, tras la eliminación de los disolventes a vacío, se obtiene el complejo **15.1** como un sólido microcristalino verde (12 mg, 71%). 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 sobre una disolución concentrada del compuesto **15.1** en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2183 (d), 2095 (m), 2020 (h, f), 2012 (mf), 1977 (m), 1896 (m), 1811 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 481.3 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.39 [fd, *J*_{HH} = 9, 2H, H²(C₆H₄)], 7.34 (s, 2H, C₆H₂), 6.93 [fd, *J*_{HH} = 9, 2H, H³(C₆H₄)], 5.13 (s, 5H, Cp), 3.84 (s, 3H, OMe), 1.53 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.35 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹H RMN (Tol-*d*₈, 300.09 MHz): δ 7.44 (s, 2H, C₆H₂), 7.17 [fd, *J*_{HH} = 9, 2H, H²(C₆H₄)], 6.31 [fd, *J*_{HH} = 9, 2H, H³(C₆H₄)], 5.15 (s, 5H, Cp), 3.07 (s, 3H, OMe), 1.68 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.37 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 250.5 (d, *J*_{CP} = 15, MoCO), 186.8 (s, ReCO), 185.5 (d, *J*_{CP} = 4, 2ReCO), 183.5 (d, *J*_{CP} = 32, ReCO), 165.8 [s, C¹(C₆H₄)], 165.5 [d, *J*_{CP} = 55, C¹(C₆H₂)], 161.3 [s, C⁴(C₆H₄)], 148.3 [s, C^{2,4}(C₆H₂)], 148.2 [s, C¹(C₆H₂)], 139.0 (sa, ReCN), 129.0 [s, C²(C₆H₄)], 122.3 [s, C³(C₆H₂)], 115.2 [s, C³(C₆H₄)], 94.9 (s, Cp), 56.2 (s, OMe), 39.8 [s, C¹(*o*-^tBu)], 35.9 [s, C²(*o*-^tBu)], 35.1 [s, C¹(*p*-^tBu)], 31.3 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₇ H ₄₁ MoReO ₇ PN	%C 48.05, %H 4.47, %N 1.51
Encontrado	%C 48.87, %H 3.09, %N 1.17

3.4.31. Síntesis de [MoReCp(μ-PMes*)(CO)₆(2κ-CN^tBu)] (15.2)

En un matraz se disuelven 40 mg (0.051 mmol) del compuesto **5a** en 8 ml de tolueno y sobre esta disolución, enfriada a 0 °C, se añaden 12 μl (0.106 mmol) de CN^tBu. La mezcla se agita a esta temperatura durante 9 h, obteniéndose una disolución verde. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla se eluye una fracción verde que contiene el compuesto **15.2** y, con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:3 se eluye una fracción verde agua que contiene el complejo **12.2**. Tras eliminar los disolventes a vacío de ambas fracciones, se obtiene el compuesto **12.2** como un

sólido microcristalino verde agua (25 mg, 53%) y el complejo **15.2** como un sólido verde (10 mg, 23%). No ha sido posible realizar el análisis elemental del compuesto **15.2** debido a que no se obtiene completamente puro.

Datos espectroscópicos del compuesto **15.2**:

IR (CH₂Cl₂): 2197 (d), 2096 (m), 2010 (mf), 1972 (m), 1896 (m), 1811 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 487.0 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.32 (s, 2H, C₆H₂), 5.13 (s, 5H, Cp), 1.56 (s, 9H, CN^tBu), 1.55 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.35 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 250.4 (d, *J*_{CP} = 15, MoCO), 187.0 (s, ReCO), 185.8 (s, 2ReCO), 184.4 (d, *J*_{CP} = 31, ReCO), 165.8 [d, *J*_{CP} = 55, C¹(C₆H₂)], 148.3 [s, C²(C₆H₂)], 148.0 [s, C⁴(C₆H₂)], 128.2 (sa, ReCN), 122.1 [s, C³(C₆H₂)], 94.8 (s, Cp), 39.7 [s, C¹(*o*-^tBu)], 36.0 [s, C²(*o*-^tBu) + C¹(^tBu)], 35.1, [s, C¹(^tBu)], 31.3, 30.3 [2s, C²(^tBu)], ppm.

3.4.32. Síntesis de [MoMnCp(μ-PMes*)(CO)₅{2*k*-CN(*p*-C₆H₄OMe)}₂] (16) y [MoMnCp(μ-PMes*)(CO)₄{2*k*-CN(*p*-C₆H₄OMe)}₃] (17)

En un matraz se disuelven 30 mg (0.045 mmol) del compuesto **5b** en 8 ml de tolueno y sobre esta disolución, enfriada a 0 °C, se añaden 18 mg (0.135 mmol) de CN(*p*-C₆H₄OMe). La mezcla se agita a esta temperatura durante 30 min, obteniéndose una disolución marrón. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:4 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:10 se eluye una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades de compuestos sin identificar. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:6 se eluye una fracción negra que contiene pequeñas cantidades de un compuesto desconocido. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:3 se eluye una fracción verde de la cual, tras eliminar disolventes, se obtiene el compuesto **16** como un sólido microcristalino verde (12 mg, 30%). Con esa misma mezcla se eluye otra fracción verde de la que, tras la eliminación de los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **17** como un sólido microcristalino verde (10 mg, 22%). No se ha realizado análisis elemental de ambos compuestos debido a su inestabilidad térmica y a que no se obtienen completamente puros.

Datos espectroscópicos del compuesto 16:

IR (CH₂Cl₂): 2170 (d), 2148 (d), 2027 (mf), 1981 (m), 1961 (m), 1891 (m), 1805 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 568.5 (sa) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.43 [fd, *J*_{HH} = 9, 4H, H²(C₆H₄)], 7.33 (s, 2H, C₆H₂), 6.91 [fd, *J*_{HH} = 9, 4H, H³(C₆H₄)], 5.02 (s, 5H, Cp), 3.83 (s, 6H, OMe), 1.52 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.35 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 250.7 (d, *J*_{CP} = 12, MoCO), 215.0 (sa, 3MnCO), 168.6 (d, *J*_{CP} = 66, C¹(C₆H₂)), 165.9 (sa, 2MnCN), 160.5 [s, C¹(C₆H₄)], 148.0 [s, C⁴(C₆H₄)], 147.9 [s, C⁴(C₆H₂)], 128.5 [s, C²(C₆H₄)], 122.0 [s, C³(C₆H₂)], 115.0 [s, C³(C₆H₄)], 94.4 (s, Cp), 56.1 (s, OMe), 39.7 [s, C¹(*o*-^tBu)], 35.9 [s, C²(*o*-^tBu)], 35.1 [s, C¹(*p*-^tBu)], 31.2 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto 17:

IR (CH₂Cl₂): 2163 (d), 2128 (h, d), 2109 (mf), 1981 (m), 1937 (m), 1883 (m), 1797 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 617.9 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.44 [fd, *J*_{HH} = 9, 2H, H²(C₆H₄)], 7.32 (s, 2H, C₆H₂), 7.31 [fd, *J*_{HH} = 9, 2H, H³(C₆H₄)], 6.91, 6.87 (2d, *J*_{HH} = 9, 2 x 4H, 2C₆H₄), 4.96 (s, 5H, Cp), 3.82 (s, 3H, OMe), 3.81 (s, 6H, 2OMe), 1.48 (sa, 18H, *o*-^tBu), 1.35 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 251.3 (d, *J*_{CP} = 11, MoCO), 172.6, 170.3 (2sa, CN), 160.0 [s, C¹(C₆H₄)], 159.7 [s, 2C¹(C₆H₄)], 147.6 [s, 2C⁴(C₆H₄)], 147.3 [s, C⁴(C₆H₄)], 128.4 [s, C²(C₆H₄)], 128.2 [s, 2C²(C₆H₄)], 121.8 [s, C³(C₆H₂)], 114.9 [s, C³(C₆H₄)], 114.8 [s, 2C³(C₆H₄)], 94.3 (s, Cp), 56.1 (s, OMe), 56.0 (s, 2OMe), 39.7 [s, C¹(*o*-^tBu)], 35.9 [s, C²(*o*-^tBu)], 35.1 [s, C¹(*p*-^tBu)], 31.3 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm. No han podido ser identificadas en el espectro las señales de los ligandos CO unidos al átomo de Mn y tampoco la de los carbonos C^{1,2,4}(C₆H₂) debido a que son anchas.

3.4.33. Síntesis de [MoReCp{μ-κ²P,C:η³-PMes*C(CO₂Me)C(CO₂Me)}(CO)₅] (18a.1)

En un matraz se disuelven 20 mg (0.025 mmol) del compuesto **5a** en 8 ml de tolueno y sobre esta disolución se añaden 10 μl (0.081 mmol) de DMAD. La

mezcla se calienta a 60 °C durante 3 h, obteniéndose una disolución naranja que contiene el compuesto **18a.1** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una fracción gris y una amarilla que contienen pequeñas cantidades de compuestos sin identificar. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:4 se eluye una fracción amarilla de la cual, tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **18a.1** como un sólido microcristalino amarillo (18 mg, 78%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2027 (mf), 1993 (m), 1948 (m), 1924 (m), 1710 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ -30.5 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.31, 7.24 (s, 2 x 1H, C₆H₂), 5.65 (s, 5H, Cp), 3.62, 3.12 (2s, 2 x 3H, OMe), 1.57 (sa, 18H, *o*-^tBu), 1.32 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 229.5 (d, *J*_{CP} = 9, MoCO), 229.3 (d, *J*_{CP} = 13, MoCO), 196.3 (sa, 3ReCO), 172.9 (d, *J*_{CP} = 25, CO₂Me), 163.9 (d, *J*_{CP} = 3, CO₂Me), 161.6 [sa, C¹(C₆H₂)], 158.6 [sa, C⁴(C₆H₂)], 152.2 [d, *J*_{CP} = 4, C^{2,6}(C₆H₂)], 128.7 [s, C^{6,2}(C₆H₂)], 123.8 [d, *J*_{CP} = 11, C^{3,5}(C₆H₂)], 122.3 [d, *J*_{CP} = 8, C^{5,3}(C₆H₂)], 118.8 (sa, CCO₂Me), 113.3 (d, *J*_{CP} = 6, CCO₂Me), 92.2 (s, Cp), 52.6, 51.7 (2s, OMe), 40.0, 39.5 [2sa, C¹(*o*-^tBu)], 35.1 [s, C¹(*p*-^tBu)], 34.5, 33.2 [2sa, C²(*o*-^tBu)], 31.3 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₃₄H₄₀MoReO₉P %C 45.08, %H 4.45

Encontrado %C 44.38, %H 3.85

3.4.34. Síntesis de [MoReCp{μ-κ²_{P,C}:η³-PMes*C(Ph)C(Ph)}(CO)₅] (18a.2)

En un matraz se disuelven 20 mg (0.025 mmol) del compuesto **5a** y 10 mg (0.056 mmol) de difenilacetileno en 8 ml de tolueno. Esta mezcla se calienta durante 12 h a 60 °C, obteniéndose una disolución naranja que contiene mayoritariamente el compuesto **18a.2**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el

residuo sólido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades del complejo **5a**, y una fracción amarilla de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **18a.2** como un sólido microcristalino amarillo (18 mg, 75%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2015 (mf), 1979 (m), 1940 (m), 1908 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ -39.3 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.41, 6.94 (2sa, 2 x 1H, C₆H₂), 7.07–6.99 (m, 3H, Ph), 6.89–6.83 (m, 3H, Ph), 6.70 (t, *J*_{HH} = 8, 2H, Ph), 6.02 (d, *J*_{HH} = 8, 2H, Ph), 5.66 (s, 5H, Cp), 1.66, 1.38 (2sa, 2 x 9H, *o*-^tBu) 1.33 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 232.7 (sa, MoCO), 232.4 (d, *J*_{CP} = 13, MoCO), 197.9 (d, *J*_{CP} = 7, 3ReCO), 162.9, 158.4 [2sa, C^{2,6}(C₆H₂)], 152.5 [d, *J*_{CP} = 4, C⁴(C₆H₂)], 148.6 [d, *J*_{CP} = 22, C¹(C₆H₂)], 138.5 [s, C(Ph)], 138.1, 135.0 [2s, C¹(Ph)], 131.0 [s, C²(Ph)], 130.7 [d, *J*_{CP} = 3, C²(Ph)], 127.5 [s, C³(Ph)], 127.0, [s, C⁴(Ph)], 126.8 [s, C³(Ph)], 126.1 [s, C⁴(Ph)], 124.1, 122.5 [2s, C^{3,5}(C₆H₂)], 118.1 [s, C(Ph)], 92.3 (s, Cp), 40.3, 39.6 [2sa, C¹(*o*-^tBu)], 35.1 [s, C¹(*p*-^tBu)], 34.0, 33.4 [2sa, C²(*o*-^tBu)], 31.4 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₄₂H₄₄MoReO₅P

%C 53.55, %H 4.71

Encontrado

%C 53.58, %H 4.78

3.4.35. Síntesis de [MoMnCp{μ-κ²_{P,C}:η³-PMes*C(CO₂Me)C(CO₂Me)}(CO)₅] (18b.1)

En un matraz se disuelven 40 mg (0.061 mmol) del compuesto **5b** en 10 ml de tolueno. Sobre esta disolución se añaden 25 μl (0.204 mmol) de DMAD y la mezcla se calienta a 60 °C durante 3 h, obteniéndose una disolución naranja que contiene el compuesto **18b.1** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:1 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C.

Con esa misma mezcla se eluye una fracción naranja de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **18b.1** como un sólido microcristalino naranja (36 mg, 77%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2025 (mf), 1986 (f), 1953 (m), 1926 (m), 1707 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 14.7 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.35, 7.26 (2sa, 2 x 1H, C₆H₂), 5.56 (s, 5H, Cp), 3.64, 3.11 (2s, 2 x 3H, OMe), 1.60, 1.56 (2sa, 2 x 9H, *o*-^tBu), 1.32 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 231.3 (d, *J*_{CP} = 8, MoCO), 231.0 (d, *J*_{CP} = 15, MoCO), 223.9 (sa, 3MnCO), 174.4 (d, *J*_{CP} = 27, CO₂Me), 164.4 (s, CO₂Me), 162.0 [sa, C¹(C₆H₂)], 159.8 [sa, C⁴(C₆H₂)], 152.2 [d, *J*_{CP} = 4, C^{2,6}(C₆H₂)], 135.7 [s, C^{6,2}(C₆H₂)], 123.5 [d, *J*_{CP} = 11, C^{3,5}(C₆H₂)], 122.2 [d, *J*_{CP} = 7, C^{5,3}(C₆H₂)], 118.6 (s, CCO₂Me), 110.3 (s, CCO₂Me), 92.0 (s, Cp), 52.3, 51.4 (2s, OMe), 39.9, 39.7 [2sa, C¹(*o*-^tBu)], 35.1 [s, C¹(*p*-^tBu)], 34.4, 33.3 [2sa, C²(*o*-^tBu)], 31.3 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₃₄H₄₀MoMnO₉P

%C 52.72, %H 5.21

Encontrado

%C 51.74, %H 4.60

3.4.36. Reacción de **5a** con propiolato de metilo

En un matraz se disuelven 40 mg (0.051 mmol) del compuesto **5a** en 8 ml de tolueno. Sobre esta disolución se añaden 15 μl (0.169 mmol) de propiolato de metilo, y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2 h, obteniéndose una disolución naranja. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:4 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades del compuesto **5a**. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 3:1 se eluye una fracción amarilla que contiene una mezcla de los isómeros [MoReCp{μ-κ²_{P,C}:η³-PMes*C(H)C(CO₂Me)}(CO)₅] (**19a.1**) y [MoReCp{μ-κ²_{P,C}:η³-PMes*C(CO₂Me)C(H)}(CO)₅] (**20a.1**) en una

proporción 5:1. Tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene un sólido microcristalino amarillo (25 mg, 58%). Los cristales del compuesto **19a.1** utilizados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano sobre una disolución concentrada de la mezcla de isómeros en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos del compuesto **19a.1**:

IR (CH₂Cl₂): 2021 (mf), 1985 (m), 1948 (m), 1915 (m), 1691 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ -35.9 (sa) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.36, 7.22 (2sa, 2 x 1H, C₆H₂), 6.46 (d, *J*_{HP} = 6, 1H, PCH), 5.49 (s, 5H, Cp), 3.61 (s, 3H, OMe), 1.60, 1.49 (2sa, 2 x 9H, *o*-^tBu), 1.29 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 231.2 (d, *J*_{CP} = 11, MoCO), 229.1 (sa, MoCO), 197.3 (d, *J*_{CP} = 6, 3ReCO), 173.7 (d, *J*_{CP} = 28, CO₂Me), 159.1 [d, *J*_{CP} = 7, C¹(C₆H₂)], 157.6 [s, C⁴(C₆H₂)], 152.2, 152.1 [2s, C^{2,6}(C₆H₂)], 125.0 [d, *J*_{CP} = 9, C^{3,5}(C₆H₂)], 122.8 [d, *J*_{CP} = 11, PCH], 117.9 [d, *J*_{CP} = 8, C^{5,3}(C₆H₂)], 113.5 (sa, CCO₂Me), 90.9 (s, Cp), 52.1 (s, OMe), 39.9, 39.4 [2sa, C¹(*o*-^tBu)], 35.3 [s, C²(*o*-^tBu)], 35.0 [sa, C¹(*p*-^tBu)], 32.9 [d, *J*_{CP} = 4, C²(*o*-^tBu)], 31.1 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₂ H ₃₈ MoReO ₇ P	% C 45.34, % H 4.52
Encontrado	% C 45.75, % H 4.00

Datos espectroscópicos del compuesto **20a.1**:

IR (CH₂Cl₂): 2021 (mf), 1987 (m), 1939 (m), 1918 (m), 1733 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ -20.5 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.31 (dd, *J*_{HP} = 5, *J*_{HH} = 2, 1H, C₆H₂), 7.23 (dd, *J*_{HP} = 3, *J*_{HH} = 2, 1H, C₆H₂), 7.10 (d, *J*_{HP} = 46, 1H, PCCH), 5.59 (s, 5H, Cp), 3.12 (s, 3H, OMe), 1.61, 1.56, 1.32 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

3.4.37. Síntesis de $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,C}}\eta^3\text{-PMes}^*\text{C(H)C}^t(\text{Bu})\}(\text{CO})_5]$ (19a.3)

En un matraz con válvula de cierre de tipo Young se disuelven 20 mg (0.025 mmol) del compuesto **5a** en 8 ml de tolueno. Sobre esta disolución se añaden 52 μl (0.422 mmol) de *tert*-butilacetileno y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 72 h, obteniéndose una disolución naranja. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Con esa misma mezcla se eluye una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades del compuesto **5a**. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:3 se eluye una fracción naranja de la cual, tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **19a.3** como un sólido microcristalino naranja (6 mg, 29%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2006 (mf), 1966 (m), 1910 (m), 1887 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ -70.8 (sa) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 400.13 MHz): δ 7.35 (t, $J_{\text{HP}} = J_{\text{HH}} = 3$, 1H, C_6H_2), 7.24 (dd, $J_{\text{HP}} = 4$, $J_{\text{HH}} = 2$, 1H, C_6H_2), 6.96 (d, $J_{\text{HP}} = 7$, 1H, PCH), 5.02 (s, 5H, Cp), 1.63, 1.49, 1.30, 1.19 (4s, 4 x 9H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 229.6 (d, $J_{\text{CP}} = 8$, MoCO), 225.9 (s, MoCO), 200.0 (d, $J_{\text{CP}} = 17$, 3ReCO), 162.5 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 159.7 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 159.6 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 151.6 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^{6,2}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 124.8 [d, $J_{\text{CP}} = 7$, $\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 122.0 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{C}^{5,3}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 117.7 (sa, C^tBu), 103.7 (sa, PCH), 90.8 (s, Cp), 43.1 [d, $J_{\text{CP}} = 22$, $\text{C}^1(^t\text{Bu})$], 40.5, 39.8 [2s, $\text{C}^1(^t\text{Bu})$], 35.2 [s, $\text{C}^2(^t\text{Bu})$], 35.0 [s, $\text{C}^1(^t\text{Bu})$], 33.23 [s, $\text{C}^2(^t\text{Bu})$], 33.18 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(^t\text{Bu})$], 31.1 [s, $\text{C}^2(^t\text{Bu})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{MoReO}_5\text{P}$

%C 48.28, %H 5.24

Encontrado

%C 48.18, %H 4.73

3.4.38. Reacción de **5b** con propiolato de metilo

En un matraz se disuelven 60 mg (0.091 mmol) del compuesto **5b** en 10 ml de tolueno. Sobre esta disolución se añaden 25 μ l (0.281 mmol) de propiolato de metilo y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 4 h, obteniéndose una disolución naranja que contiene el compuesto $[\text{MoMnCp}\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,C}}:\eta^3\text{-PMes}^*\text{C(H)C(CO}_2\text{Me)}\}(\text{CO})_5]$ (**19b.1**) como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el sólido resultante se extrae con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 1:20 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una fracción morada que contiene pequeñas cantidades del compuesto **1b**. Con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 1:3 se eluye una fracción naranja que contiene el compuesto **19b.1** y una última fracción amarilla que contiene el compuesto $[\text{MoMnCp}\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,C}}:\eta^3\text{-PMes}^*\text{C(CO}_2\text{Me)C(H)}\}(\text{CO})_5]$ (**20b.1**). Tras eliminar disolventes en ambas fracciones, se obtiene el complejo **19b.1** como un sólido microcristalino amarillo (40 mg, 62%) y el compuesto **20b.1** como otro sólido microcristalino amarillo (20 mg, 31%). Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto **20b.1** se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano y otra de éter sobre una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos del compuesto **19b.1**:

IR (CH_2Cl_2): 2019 (mf), 1976 (f), 1951 (m), 1916 (m), 1688 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 9.2 (s) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300.09 MHz): δ 7.37, 7.26 (2sa, 2 x 1H, C_6H_2), 5.66 (d, $J_{\text{HP}} = 5$, 1H, PCH), 5.47 (s, 5H, Cp), 3.62 (s, 3H, OMe), 1.57, 1.54 (2sa, 2 x 9H, $o\text{-}^t\text{Bu}$), 1.27 (s, 9H, $p\text{-}^t\text{Bu}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 234.2 (d, $J_{\text{CP}} = 14$, MoCO), 232.4 (d, $J_{\text{CP}} = 9$, MoCO), 225.0 (sa, 3MnCO), 175.5 (d, $J_{\text{CP}} = 29$, CO_2Me), 159.8 [sa, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 158.5 [sa, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 152.1 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 125.0 [sa, $\text{C}^{6,2}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 122.6 [d, $J_{\text{CP}} = 2$, $\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 122.1 (sa, PCH), 121.8 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^{5,3}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 117.5 (d, $J_{\text{CP}} = 12$, CCO_2Me), 90.6 (s, Cp), 52.1 (s, OMe), 39.9, 39.3 [2sa, $\text{C}^1(o\text{-}^t\text{Bu})$], 35.2 [sa, $\text{C}^2(o\text{-}^t\text{Bu})$], 35.0 [s, $\text{C}^1(p\text{-}^t\text{Bu})$], 32.9 [sa, $\text{C}^2(o\text{-}^t\text{Bu})$], 31.1 [s, $\text{C}^2(p\text{-}^t\text{Bu})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₂ H ₃₈ MoMnO ₇ P	%C 53.64, %H 5.35
Encontrado	%C 53.78, %H 5.18

Datos espectroscópicos del compuesto 20b.1:

IR (CH₂Cl₂): 2020 (mf), 1980 (f), 1942 (m), 1921 (m), 1697 (d) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2017 (f), 1970 (f), 1940 (f), 1911 (f), 1701 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 26.0 (sa) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.39 (d, *J*_{HP} = 47, 1H, PCCH), 7.35 (dd, *J*_{HP} = 5, *J*_{HH} = 2, 1H, C₆H₂), 7.25 (t, *J*_{HP} = *J*_{HH} = 2, 1H, C₆H₂), 5.52 (s, 5H, Cp), 3.10 (s, 3H, OMe), 1.64, 1.56, 1.27 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 233.4 (d, *J*_{CP} = 7, MoCO), 230.9 (d, *J*_{CP} = 15, MoCO), 224.7 (sa, 3MnCO), 165.5 (s, CO₂Me), 161.4 [d, *J*_{CP} = 6, C^{2,6}(C₆H₂)], 159.2 [sa, C⁴(C₆H₂)], 151.9 [d, *J*_{CP} = 4, C^{6,2}(C₆H₂)], 130.6 [d, *J*_{CP} = 12, C¹(C₆H₂)], 123.5 [d, *J*_{CP} = 11, C^{3,5}(C₆H₂)], 122.2 [d, *J*_{CP} = 9, C^{5,3}(C₆H₂)], 120.9 (d, *J*_{CP} = 4, CCO₂Me), 110.6 (sa, PCCH), 90.5 (s, Cp), 51.0 (s, OMe), 39.9, 39.5, 35.1 [3s, C¹(^tBu)], 34.1 [s, C²(^tBu)], 33.4 [d, *J*_{CP} = 4, C²(^tBu)], 31.3 [s, C²(^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₂ H ₃₈ MoMnO ₇ P	%C 53.64, %H 5.35
Encontrado	%C 53.42, %H 4.64

3.4.39. Síntesis de [MoReCp{μ-η³:κ¹C-PMes*CHC(CO₂Me)}{2κ-CN(*p*-C₆H₄OMe)}₂(CO)₅] (21)

En un matraz se disuelven 20 mg (0.024 mmol) de una mezcla de los isómeros **19a.1** y **20a.1** y 8 mg (0.060 mmol) de CN(*p*-C₆H₄OMe) en 8 ml de tolueno, y la mezcla se agita a 0 °C durante 3 h, obteniéndose una disolución amarilla que contiene el compuesto **21** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:4 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:3 se eluye una fracción amarilla de la cual, tras eliminar los disolventes, se obtiene el compuesto **21** como un sólido

microcristalino amarillo (18 mg, 69%). 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 y otra de éter sobre una disolución concentrada del compuesto **21** en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2177 (d), 2145 (d), 2021 (mf), 1973 (m), 1928 (m), 1852 (d), cm⁻¹.

IR (Nujol): 2177 (d), 2149 (d), 2023 (mf), 1981 (f), 1928 (f), 1918 (mf), 1858 (f), 1660 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ -21.6 (s, μ-PMes*) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.50–7.47 (m, 4H, C₆H₄), 7.28 (d, *J*_{HH} = 2, 1H, C₆H₂), 7.12 (sa, 1H, C₆H₂), 6.97–6.92 (m, 4H, C₆H₄), 5.99 (d, *J*_{PH} = 4, 1H, PCH), 4.52 (s, 5H, Cp), 3.84, 3.83, 3.43 (3s, 3 x 3H, OMe), 1.72, 1.65, 1.26 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 243.6 (s, MoCO), 241.3 (d, *J*_{CP} = 19, MoCO), 197.3 (sa, ReCO), 190.0 (d, *J*_{CP} = 32, ReCO), 185.0 (sa, ReCO), 182.0 (d, *J*_{CP} = 20, CO₂Me), 160.5 [s, C⁴(C₆H₄)], 158.7, 158.6 [2s, C^{2,6}(C₆H₂)], 156.5 [s, C⁴(C₆H₂)], 152.2 (sa, CCO₂Me), 146.9 [s, C¹(C₆H₄)], 146.1, 145.4 (2sa, CN), 141.7 [d, *J*_{CP} = 76, C¹(C₆H₂)], 128.6 [d, *J*_{CP} = 5, C²(C₆H₄)], 123.7, 121.0 [2s, C^{3,5}(C₆H₂)], 115.0 [s, C³(C₆H₄)], 95.5 (d, *J*_{CP} = 54, PCH), 93.1 (s, Cp), 56.1 (s, 2OMe), 51.0 (s, OMe), 40.2, 39.8 [2s, C¹(^tBu)], 36.4 [d, *J*_{CP} = 4, C²(^tBu)], 34.7 [s, C¹(^tBu)], 34.0 [d, *J*_{CP} = 11, C²(^tBu)], 31.1 [s, C²(^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₄₈H₅₂MoReO₉PN₂ %C 51.75, %H 4.70, %N 2.51

Encontrado %C 50.91, %H 3.85, %N 2.56

3.4.40. Reacción de **5a** con SCNPh

En un matraz de vidrio de media camisa se disuelven 50 mg (0.063 mmol) del compuesto **5a** en 10 ml de tolueno. Sobre esta disolución se añaden 9 μl (0.075mmol) de SCNPh y la mezcla se calienta a reflujo durante 3 h, obteniéndose una disolución marrón. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se disuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:6 y se cromatografía en una columna

rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla se eluye, en primer lugar, una fracción amarilla que contiene pequeñas cantidades del compuesto **6a**. A continuación, una fracción gris y otra amarilla que contienen pequeñas cantidades de compuestos sin identificar. Posteriormente, con esa misma mezcla de disolventes se eluye una fracción naranja que contiene el compuesto [MoReCp(μ - η^2 : κ^1 _S-SPMes*)(2 κ -CNPh)(CO)₅] (**23**) y pequeñas cantidades de [MoReCp(μ -PMes*)(CO)₅(2 κ -CNPh)] (**11.3**) y, finalmente, una fracción amarilla de la que, tras eliminar disolventes a vacío, se obtiene el compuesto [MoReCp{ μ - κ^2 _{P,S}: κ^2 _{P,S}-PMes*C(NPh)S}(CO)₅] (**22**) como un sólido microcristalino amarillo (12 mg, 21%). Los cristales del compuesto **22** 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 sobre una disolución muy concentrada del complejo en tolueno. El compuesto **23** se purifica (18 mg, 32%) obteniendo monocristales naranjas con calidad suficiente para el estudio de difracción de rayos X de monocristal cuando, en un Schlenk, se deja difundir en hexano a baja temperatura (-20 °C) una disolución concentrada del compuesto **23** en éter. No se ha podido realizar análisis elemental de ambos compuestos debido a que no se obtienen completamente puros.

Datos espectroscópicos del compuesto **22**:

IR (CH₂Cl₂): 2023 (mf), 1989 (m), 1934 (m), 1910 (m) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2019 (mf), 1973 (f), 1930 (mf), 1925 (mf), 1899 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 38.7 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.36–7.33 [m, 4H, C₆H₂ + H³(Ph)], 7.09 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, H⁴(Ph)], 6.87 [d, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, H²(Ph)], 5.19 (s, 5H, Cp), 1.44 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.34 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 232.6 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, MoCO), 229.3 (s, MoCO), 197.8 (sa, 3ReCO), 177.3 (d, $J_{\text{CP}} = 27$, CN), 151.9 [s, C⁴(C₆H₂)], 145.3 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, C²(C₆H₂)], 129.8 [s, C²(Ph)], 125.2 [s, C⁴(Ph)], 123.0 [s, C³(Ph)], 122.1 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, C³(C₆H₂)], 115.4 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, C¹(C₆H₂)], 94.2 (s, Cp), 35.0 [s, C¹(*o*-^tBu)], 34.0 [s, C²(*o*-^tBu)], 32.0 [s, C¹(*p*-^tBu)], 31.1 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm. En el espectro no ha sido posible identificar la señal del carbono C¹(Ph).

Datos espectroscópicos del compuesto **23**:

IR (CH₂Cl₂): 2156 (d), 2024 (mf), 1955 (m), 1932 (m), 1911 (m), 1776 (d) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2154 (m), 2019 (mf), 1966 (f), 1942 (f), 1895 (f), 1780 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 25.4 (s) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 400.13 MHz): δ 7.41 (s, 7H, C_6H_2 + Ph), 4.88 (s, 5H, Cp), 1.72, 1.57 (2sa, 2 x 9H, *o*-^tBu), 1.25 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 242.2 (d, $J_{\text{CP}} = 15$, MoCO), 232.1 (s, MoCO), 190.9 (s, ReCO), 188.7 (d, $J_{\text{CP}} = 3$, ReCO), 187.9 (s, ReCO), 156.9 [sa, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$], 148.1 [d, $J_{\text{CP}} = 97$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 148.1 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 130.0 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 129.7 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 126.9 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 123.6 [sa, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$], 93.6 (s, Cp), 40.6, 39.6 [2sa, $\text{C}^1(o\text{-}^t\text{Bu})$], 36.0 [sa, $\text{C}^2(o\text{-}^t\text{Bu})$], 34.7 [s, $\text{C}^1(p\text{-}^t\text{Bu})$], 33.6 [sa, $\text{C}^2(o\text{-}^t\text{Bu})$], 31.1 [s, $\text{C}^2(p\text{-}^t\text{Bu})$] ppm. En el espectro no se ha podido identificar la señal correspondiente al carbono del CN.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{MoReO}_5\text{PSN}$	%C 46.77, %H 4.37, %N 1.56, %S 3.57
Encontrado	%C 47.10, %H 4.04, %N 1.51, %S 3.18

Datos espectroscópicos del compuesto **11.3**:

IR (CH_2Cl_2): 2145 (d), 2011 (mf), 1950 (m), 1934 (m), 1910 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 695.6 (s) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 400.13 MHz): δ 7.47–7.33 (m, 7H, C_6H_2 + Ph), 5.04 (s, 5H, Cp), 1.49, 1.38, 1.34 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

3.4.41. Síntesis de $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}\eta^2_{\text{P,C}}:\kappa^2_{\text{P,O}}\text{-PMes}^*\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})\}(\text{CO})_5]$ (24a)

En un matraz se disuelven 25 mg (0.032 mmol) del compuesto **5a** en 6 ml de tolueno y se añaden 5 μL (0.048 mmol) de diazoacetato de etilo. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 18 h, obteniéndose una disolución marrón naranja, sobre la que se añaden de nuevo 5 μL de diazoacetato de etilo, y la nueva mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 h. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:10 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades del compuesto **5a**. Con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:8 se eluye una

fracción amarilla de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **24a** como un sólido microcristalino amarillo (5 mg, 19%). Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión lenta a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto **24a** en éter.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2022 (mf), 1949 (m), 1925 (m), 1905 (m), 1735 (d) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2018 (f), 1942 (m), 1909 (mf), 1873 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 83.6 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.31, 7.24 (2sa, 2 x 1H, C₆H₂), 4.84 (s, 5H, Cp), 4.26, 4.18 (2m, 2 x 1H, OCH₂CH₃), 2.41 (s, 1H, CH), 1.63, 1.46, 1.30 (3s, 3 x 9H, ^tBu), 1.25 (t, J_{HH} = 7, 3H, OCH₂CH₃) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 235.6 (s, MoCO), 228.1 (d, J_{CP} = 6, MoCO), 200.8 (s, ReCO), 199.5 (d, J_{CP} = 6, ReCO), 198.5 (s, CO₂Et), 195.5 (d, J_{CP} = 5, ReCO), 160.1 [s, C⁴(C₆H₂)], 159.6 [d, J_{CP} = 7, C^{2,6}(C₆H₂)], 150.9 [s, C^{6,2}(C₆H₂)], 129.0 [sa, C¹(C₆H₂)], 124.2 [d, J_{CP} = 8, C^{3,5}(C₆H₂)], 121.2 [d, J_{CP} = 11, C^{5,3}(C₆H₂)], 91.3 (s, Cp), 64.2 (s, OCH₂CH₃), 40.8, 39.7, 35.0 [3s, C¹(^tBu)], 34.4 [s, C²(^tBu)], 33.5 [d, J_{CP} = 4, C²(^tBu)], 31.1 [s, C²(^tBu)], 26.0 (d, J_{CP} = 9, CH), 14.7 (s, OCH₂CH₃) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₄ H ₄₄ Cl ₄ MoReO ₇ P (24a ·2CH ₂ Cl ₂)	%C 40.05, %H 4.35
Encontrado	%C 40.43, %H 5.89

3.4.42. Síntesis de [MoMnCp{μ-η²_{P,C}:κ²_{P,O}-PMes*CH(CO₂Et)}(CO)₅] (24b)

En un matraz se disuelven 20 mg (0.030 mmol) del compuesto **5b** en 8 ml de tolueno y se añaden 4 μL (0.039 mmol) de diazoacetato de etilo. La mezcla se calienta a 60 °C durante 4 h, obteniéndose una disolución de color marrón, sobre la que se añaden de nuevo 4 μL de diazoacetato de etilo y continúa la agitación a esa misma temperatura durante otras 4 h. Finalmente se añaden otros 4 μL de diazoacetato de etilo y se agita durante 14 h, obteniéndose una disolución marrón

naranja. Tras eliminar a vacío el disolvente, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:12 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades del compuesto **5b**. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:10 se eluye una fracción amarilla que contiene pequeñas cantidades del compuesto **6b**. Finalmente, con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:6 se eluye una fracción amarilla de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **24b** como un sólido microcristalino amarillo (12 mg, 55%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2018 (mf), 1946 (f), 1911 (m), 1869 (d), 1564 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 127.0 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.31, 7.26 (2sa, 2 x 1H, C₆H₂), 4.78 (s, 5H, Cp), 4.16, 4.05 (2m, 2 x 1H, OCH₂CH₃), 1.82 (d, *J*_{HP} = 3, 1H, CH), 1.64, 1.51, 1.31 (3s, 3 x 9H, ^tBu), 1.19 (t, *J*_{HH} = 7, 3H, OCH₂CH₃) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 237.3 (s, MoCO), 234.7 (d, *J*_{CP} = 6, MoCO), 194.7 (d, *J*_{CP} = 18, CO₂Et), 160.0 [s, C⁴(C₆H₂)], 159.5 [d, *J*_{CP} = 8, C^{2,6}(C₆H₂)], 150.8 [d, *J*_{CP} = 3, C^{6,2}(C₆H₂)], 132.7 [s, C¹(C₆H₂)], 123.8 [d, *J*_{CP} = 8, C^{3,5}(C₆H₂)], 120.8 [d, *J*_{CP} = 11, C^{5,3}(C₆H₂)], 91.2 (s, Cp), 63.4 (s, OCH₂CH₃), 40.7, 39.4, 35.0 [3s, C¹(^tBu)], 34.3 [s, C²(^tBu)], 33.4 [d, *J*_{CP} = 3, C²(^tBu)], 31.7 [s, C²(^tBu)], 24.5 (d, *J*_{CP} = 16, CH), 14.8 (s, OCH₂CH₃) ppm. No se han podido identificar en el espectro las señales correspondientes a los ligandos CO unidos al átomo de Mn.

3.4.43. Síntesis de [MoReCp{μ-η²_{P,N}:κ²_{P,N'}-PMes*N₃(CH₂Ph)}(CO)₆] (25a.1)

En un matraz se disuelven 40 mg (0.051 mmol) del compuesto **5a** en 10 ml de tolueno, y sobre esta disolución a temperatura ambiente, se añaden 12 μl (0.095 mmol) de bencilazida. La mezcla se agita durante 3 h, obteniéndose una disolución verde oscuro que contiene el compuesto **25a.1** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, se obtiene un sólido verde que se extrae con hexano y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con ese mismo disolvente se eluye una fracción naranja que contiene pequeñas cantidades de compuestos sin identificar y una fracción amarilla que contiene

°C. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una fracción amarilla que contiene pequeñas cantidades del compuesto **6a**. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:4 se eluye una fracción verde de la cual, tras la eliminación de los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **25a.2** como un sólido microcristalino verde (18 mg, 78%). 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 sobre una disolución concentrada del compuesto **25a.2** en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2101 (m), 2012 (mf), 1997 (f), 1964 (m), 1933 (m), 1849 (m) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2102 (m), 2014 (f), 1982 (mf), 1963 (f), 1940 (f), 1862 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ -22.6 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.36 (d, *J*_{HH} = 2, 1H, C₆H₂), 7.31 (dd, *J*_{HP} = 4, *J*_{HH} = 2, 1H, C₆H₂), 7.25 [fd, *J*_{HH} = 8, 2H, H²(C₆H₄)], 7.18 [fd, *J*_{HH} = 8, 2H, H³(C₆H₄)], 5.16 (s, 5H, Cp), 2.40 (s, 3H, Me), 1.86, 1.38, 1.32 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 255.6 (d, *J*_{CP} = 23, MoCO), 247.8 (s, MoCO), 190.1 (s, ReCO), 187.8 (d, *J*_{CP} = 10, ReCO), 184.3 (d, *J*_{CP} = 49, ReCO), 180.9 (s, ReCO), 156.9 [d, *J*_{CP} = 17, C^{2,6}(C₆H₂)], 153.2 [d, *J*_{CP} = 10, C^{6,2}(C₆H₂)], 153.1 [s, C⁴(C₆H₂)], 149.1 [d, *J*_{CP} = 3, C¹(C₆H₄)], 147.0 [d, *J*_{CP} = 27, C¹(C₆H₂)], 138.1 [s, C⁴(C₆H₄)], 129.9 [s, C²(C₆H₄)], 125.6 [d, *J*_{CP} = 6, C^{3,5}(C₆H₂)], 123.1 [s, C³(C₆H₄)], 121.8 [d, *J*_{CP} = 11, C^{5,3}(C₆H₂)], 94.2 (s, Cp), 40.5, 39.8, 35.1 [3s, C¹(^tBu)], 34.8 [d, *J*_{CP} = 5, C²(^tBu)], 34.5, 30.9 [2s, C²(^tBu)], 21.2 (s, Me) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₆ H ₄₀ MoReO ₆ PN ₃	%C 46.75, %H 4.47, %N 4.54
Encontrado	%C 46.94, %H 4.09, %N 3.32

3.4.45. Síntesis de [MoMnCp{μ-η²_{P,N}:κ²_{P,N'}-PMes*N₃(CH₂Ph)}(CO)₆] (25b.1)

En un matraz se disuelven 30 mg (0.045 mmol) del compuesto **5b** en 8 ml de tolueno, y sobre esta disolución, enfriada a 0 °C, se añaden 6 μl (0.048 mmol) de bencilazida. La mezcla se agita durante 1 h a esta temperatura, obteniéndose una

disolución verde oscuro que contiene mayoritariamente el compuesto **25b.1**. Tras eliminar el disolvente a vacío a baja temperatura, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción morada que contiene pequeñas cantidades del complejo **5b**. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:6 se eluye una fracción verde de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **25b.1** como un sólido microcristalino verde (20 mg, 56%). Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:3 se eluye una fracción naranja que contiene pequeñas cantidades del compuesto **27.1**. No ha sido posible realizar el análisis elemental del complejo **25b.1** debido a su inestabilidad térmica.

Datos espectroscópicos del compuesto **25b.1**:

IR (CH₂Cl₂): 2086 (m), 2014 (mf), 2000 (f), 1964 (m), 1932 (m), 1849 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 31.8 (sa) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 253 K, 400.13 MHz): δ 7.43 (sa, 2H, C₆H₂), 7.39 (m, 3H, Ph), 7.25 (m, 2H, Ph), 5.66 (d, *J*_{HH} = 13, 1H, CH₂), 5.28 (s, 5H, Cp), 4.87 (d, *J*_{HH} = 13, 1H, CH₂), 1.78 (sa, 9H, *p*-^tBu), 1.27 (s, 18H, *o*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 253 K, 100.63 MHz): δ 255.8 (d, *J*_{CP} = 23, MoCO), 246.7 (s, MoCO), 155.1 [d, *J*_{CP} = 18, C^{2,6}(C₆H₂)], 152.4 [d, *J*_{CP} = 5, C^{6,2}(C₆H₂)], 149.1 [d, *J*_{CP} = 3, C⁴(C₆H₂)], 147.7 [d, *J*_{CP} = 42, C¹(C₆H₂)], 135.4 [s, C¹(Ph)], 129.9 [s, C²(Ph)], 129.0 [s, C³(Ph)], 128.6 [s, C⁴(Ph)], 124.8 [d, *J*_{CP} = 5, C^{3,5}(C₆H₂)], 121.7 [d, *J*_{CP} = 11, C^{5,3}(C₆H₂)], 94.2 (s, Cp), 72.0 (s, CH₂), 39.8, 39.5, 35.0 [3s, C¹(^tBu)], 34.5 [d, *J*_{CP} = 5, C²(^tBu)], 34.4, 30.8 [2s, C²(^tBu)] ppm. No se han podido identificar en el espectro las señales correspondientes a los ligandos CO unidos al átomo de Mn.

3.4.46. Reacción de **5b con *p*-tolilazida**

En un matraz se disuelven 30 mg (0.045 mmol) del compuesto **5b** en 8 ml de tolueno, y sobre esta disolución, enfriada a 0 °C, se añaden 90 μL (0.045 mmol) de una disolución 0.5 M de *p*-tolilazida en *tert*-butil metil eter. La mezcla se agita a 0 °C durante 1.5 h, obteniéndose una disolución verde oscuro que contiene el compuesto [MoMnCp{μ-η²_{P,N}:κ²_{P,N'}-PMes*N₃(*p*-C₆H₄Me)}(CO)₆] (**25b.2**) como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío a baja temperatura, el residuo sólido resultante se extrae con hexano y se cromatografía en una columna

rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con ese mismo disolvente se eluye una fracción morada que contiene pequeñas cantidades del compuesto **5b**. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:6 se eluye una fracción naranja que contiene pequeñas cantidades del compuesto [MoMnCp{μ-κ¹P:κ¹N-PMes*N(*p*-C₆H₄Me)}(CO)₆] (**26b**). Con esa misma mezcla se eluye una fracción verde de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **25b.2** como un sólido microcristalino verde (20 mg, 56%). Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 3:1 se eluye una fracción naranja que contiene pequeñas cantidades del complejo **27.2**. No ha sido posible realizar el análisis elemental del compuesto **25b.2** debido a su inestabilidad térmica.

Datos espectroscópicos del compuesto **25b.2**:

IR (CH₂Cl₂): 2086 (f), 2012 (mf), 2002 (mf), 1971 (m), 1932 (m), 1849 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 25.1 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.36, 7.29 (2s, 2 x 1H, C₆H₂), 7.24 [fd, *J*_{HH} = 8, 2H, H²(C₆H₄)], 7.15 [fd, *J*_{HH} = 8, 2H, H³(C₆H₄)], 5.21 (s, 5H, Cp), 2.39 (s, 3H, Me), 1.82, 1.39, 1.32 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 253 K, 400.13 MHz): δ 7.37, 7.29 (2s, 2 x 1H, C₆H₂), 7.26 [fd, *J*_{HH} = 8, 2H, H²(C₆H₄)], 7.18 [fd, *J*_{HH} = 8, 2H, H³(C₆H₄)], 5.21 (s, 5H, Cp), 2.40 (s, 3H, Me), 1.82, 1.38, 1.32 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 253 K, 100.63 MHz): δ 255.8 (s, MoCO), 248.0 (s, MoCO), 155.7 [d, *J*_{CP} = 17, C^{2,6}(C₆H₂)], 153.1 [s, C⁴(C₆H₂)], 152.8 [d, *J*_{CP} = 5, C^{6,2}(C₆H₂)], 148.9 [d, *J*_{CP} = 3, C¹(C₆H₄)], 147.9 [d, *J*_{CP} = 40, C¹(C₆H₂)], 137.7 [s, C⁴(C₆H₄)], 129.7 [s, C²(C₆H₄)], 125.2 [d, *J*_{CP} = 5, C^{3,5}(C₆H₂)], 122.6 [s, C³(C₆H₄)], 121.1 [d, *J*_{CP} = 10, C^{5,3}(C₆H₂)], 93.9 (s, Cp), 40.0, 39.3, 34.8 [3s, C¹(^tBu)], 34.3 [d, *J*_{CP} = 5, C²(^tBu)], 33.9, 30.6 [2s, C²(^tBu)], 21.1 (s, Me) ppm. No han podido ser identificadas en el espectro las señales correspondientes a los ligandos CO unidos al átomo de Mn.

Datos espectroscópicos del compuesto **26b**:

IR (CH₂Cl₂): 2049 (m), 1971 (mf), 1960 (h, f), 1935 (f), 1922 (h, m), 1887 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 292.6 (sa) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.54 MHz): δ 7.31 (sa, 2H, C₆H₂), 6.79 [fd, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, H²(C₆H₄)], 6.53 [fd, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, H³(C₆H₄)], 5.38 (s, 5H, Cp), 2.15 (s, 3H, Me), 1.46 (sa, 18H, *o*-^tBu), 1.26 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

3.4.47. Síntesis de [MoReCp{ μ - κ^1 P: κ^1 N-PMes*N(*p*-C₆H₄Me)}](CO)₆ (26a)

En un matraz se disuelven 15 mg (0.016 mmol) del compuesto **25a.2** en 6 ml de tolueno y la mezcla se calienta a 60 °C durante 3 h, obteniéndose una disolución naranja que contiene el compuesto **26a** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, se obtiene un sólido naranja que se extrae con hexano y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:20 se eluye una fracción naranja de la que se obtiene, tras evaporar los disolventes a vacío, el compuesto **26a** como un sólido microcristalino naranja (10 mg, 67%). Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una disolución muy concentrada del compuesto **26a** en hexano.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2072 (m), 1979 (mf), 1964 (m), 1933 (f), 1922 (h, m), 1886 (m) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2071 (m), 1979 (f), 1959 (f), 1939 (f), 1932 (f), 1916 (mf), 1880 (f), 1257 (f, $\nu_{\text{P-N}}$) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 289.6 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.35 (d, $J_{\text{HH}} = 3$, 2H, C₆H₂), 6.81 [fd, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, H²(C₆H₄)], 6.49 [fd, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, H³(C₆H₄)], 5.37 (s, 5H, Cp), 2.16 (s, 3H, Me), 1.45 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.28 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 230.7 (d, $J_{\text{CP}} = 14$, 2MoCO), 197.9 (sa, 2ReCO), 191.4 (s, ReCO), 187.4 (s, ReCO), 152.6 [s, C⁴(C₆H₂)], 150.2 [d, $J_{\text{CP}} = 5$, C²(C₆H₂)], 149.9 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, C¹(C₆H₄)], 141.1 [d, $J_{\text{CP}} = 30$, C¹(C₆H₂)], 134.0 [s, C⁴(C₆H₄)], 128.9 [s, C³(C₆H₄)], 125.4 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, C²(C₆H₄)], 123.3 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, C³(C₆H₂)], 90.7 (s, Cp), 39.4 [s, C¹(*o*-^tBu)], 35.3 [s, C¹(*p*-^tBu)], 34.3 [s, C²(*o*-^tBu)], 31.1 [s, C²(*p*-^tBu)], 20.6 (s, Me) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₆ H ₄₀ MoReO ₆ PN	%C 48.21, %H 4.61, %N 1.56
Encontrado	%C 48.47, %H 4.47, %N 1.64

3.4.48. Síntesis de [Mn{κ²_{P,N}-PMes*NHNN(CH₂Ph)}(CO)₃] (27.1)

En un matraz se disuelven 20 mg (0.025 mmol) del compuesto **25b.1** en 6 ml de tolueno y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 4 h, obteniéndose una disolución naranja que contiene mayoritariamente el compuesto **27.1**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:6 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla se eluye una fracción naranja de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **27.1** como un sólido microcristalino naranja (8 mg, 57%). 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 sobre una disolución concentrada del compuesto **27.1** en tolueno.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2000 (mf), 1912 (f) cm⁻¹.

IR (Nujol): 3329 (m, ν_{N-H}), 1999 (mf), 1922 (f), 1906 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 252.6 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 10.56 (sa, 1H, NH), 7.59 (d, *J*_{HH} = 3, 2H, C₆H₂), 7.36–7.28 (m, 5H, Ph), 6.17 (s, 2H, CH₂), 1.46 (s, 18H, *o*-^{*t*}Bu), 1.38 (s, 9H, *p*-^{*t*}Bu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 226.9 (sa, 3MnCO), 159.4 [s, C²(C₆H₂)], 155.3 [s, C⁴(C₆H₂)], 140.2 [s, C¹(C₆H₂)], 128.9 [s, C²(Ph)], 128.6 [s, C³(Ph)], 128.1 [s, C⁴(Ph)], 125.9 [sa, C¹(Ph)], 123.1 [d, *J*_{CP} = 7, C³(C₆H₂)], 74.7 (s, CH₂), 38.9 [s, C¹(*o*-^{*t*}Bu)], 35.9 [s, C¹(*p*-^{*t*}Bu)], 33.8 [s, C²(*o*-^{*t*}Bu)], 31.3 [s, C²(*p*-^{*t*}Bu)] ppm.

3.4.49. Síntesis de [Mn{κ²_{P,N}-PMes*NHNN(*p*-C₆H₄Me)}(CO)₃] (27.2)

En un matraz se disuelven 20 mg (0.025 mmol) del compuesto **25b.2** en 6 ml de tolueno y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 6 h, obteniéndose

una disolución naranja que contiene el compuesto **27.2** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla se eluye una fracción naranja que contiene pequeñas cantidades del compuesto **26b** y una fracción amarilla que contiene pequeñas cantidades de compuestos sin identificar. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:2 se eluye una fracción naranja de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **27.2** como un sólido microcristalino naranja (6 mg, 43%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2002(mf), 1914 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 253.9 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.54 MHz): δ 10.89 (sa, 1H, NH), 7.63 (d, *J*_{HH} = 3, 2H, C₆H₂), 7.54 [fd, *J*_{HH} = 8, 2H, H²(C₆H₄)], 7.32 [fd, *J*_{HH} = 8, 2H, H³(C₆H₄)], 2.46 (s, 3H, Me), 1.52 (s, 18H, *o*-^{*t*}Bu), 1.39 (s, 9H, *p*-^{*t*}Bu) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 253 K, 400.54 MHz): δ 11.30 (sa, 1H, NH), 7.61 (sa, 2H, C₆H₂), 7.56 [fd, *J*_{HH} = 8, 2H, H²(C₆H₄)], 7.34 [fd, *J*_{HH} = 8, 2H, H³(C₆H₄)], 2.47 (s, 3H, Me), 1.51 (s, 18H, *o*-^{*t*}Bu), 1.39 (s, 9H, *p*-^{*t*}Bu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 253 K, 100.63 MHz): δ 227.1 (sa, 3MnCO), 159.2 [s, C²(C₆H₂)], 155.6 [s, C¹(C₆H₄)], 155.2 [s, C⁴(C₆H₂)], 137.7 [s, C⁴(C₆H₂)], 129.5 [s, C²(C₆H₄)], 124.2 [s, C³(C₆H₄)], 123.1 [d, *J*_{CP} = 7, C³(C₆H₂)], 38.9 [s, C¹(*o*-^{*t*}Bu)], 35.9 [s, C¹(*p*-^{*t*}Bu)], 33.7 [s, C²(*o*-^{*t*}Bu)], 31.2 [s, C²(*p*-^{*t*}Bu)], 21.3 (s, Me) ppm. La señal correspondiente al C¹ del anillo Mes* no se ha podido localizar.

3.4.50. Síntesis de [MoReCpI₂(μ-PMes*)(CO)₆] (**28**)

En un matraz se disuelven 30 mg (0.038 mmol) del compuesto **5a** en 8 ml de CH₂Cl₂, y sobre esta disolución, enfriada a 0 °C, se añade una disolución de 10 mg (0.039 mmol) de I₂ en 2 ml de CH₂Cl₂. La mezcla se agita durante 30 min a baja temperatura, obteniéndose una disolución granate. Tras eliminar el disolvente a vacío, el sólido resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades del complejo **5a** y una fracción granate de la cual, tras eliminar los

disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **28** como un sólido microcristalino granate (10 mg, 25%). 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 éter sobre una disolución concentrada del compuesto **28** en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2105 (m), 2021 (f), 2006 (mf), 1987 (m), 1939 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 757.8 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.64 (s, 2H, C₆H₂), 5.64 (s, 5H, Cp), 1.55 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.36 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 220.0 (d, *J*_{CP} = 28, 2MoCO), 183.1 (s, 4ReCO), 158.8 [d, *J*_{CP} = 39, C¹(C₆H₂)], 152.3 [s, C⁴(C₆H₂)], 144.0 [s, C²(C₆H₂)], 127.6 [s, C³(C₆H₂)], 102.1 (s, Cp), 40.0 [s, C¹(*o*-^tBu)], 37.5 [s, C²(*o*-^tBu)], 35.1 [s, C¹(*p*-^tBu)], 31.1 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₂₉ H ₃₄ MoReO ₆ PI ₂	%C 33.32, %H 3.28
Encontrado	%C 32.91, %H 2.98

3.4.51. Síntesis de [MoReCp(μ-η²:κ¹_S-SPMes*)(CO)₆] (**29**)

En un matraz con válvula de cierre de tipo Young se disuelven 40 mg (0.051 mmol) del compuesto **5a** y 1.6 mg (0.0062 mmol) de S₈ en 8 ml de tolueno y la mezcla resultante se calienta a 40 °C durante 15 días, obteniéndose una disolución naranja. Tras eliminar a vacío el disolvente, el residuo sólido se disuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una fracción marrón que contiene cantidades significativas del compuesto **5a**, y también se eluye una fracción naranja de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **29** como un sólido microcristalino naranja (15 mg, 36%). No se ha podido realizar el análisis elemental del compuesto ya que este no se obtiene completamente puro.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2090 (m), 1998 (h, f), 1989 (mf), 1954 (f), 1928 (m), 1792 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 31.8 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.12 (sa, 2H, C₆H₂), 4.89 (s, 5H, Cp), 1.64, (sa, 18H, *o*-^tBu), 1.25 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 239.0 (d, *J*_{CP} = 14, MoCO), 229.3 (s, MoCO), 188.1 (s, ReCO), 185.8 (d, *J*_{CP} = 9, ReCO), 185.6 (d, *J*_{CP} = 11, ReCO), 184.8 (s, ReCO), 156.9 [s, C²(C₆H₂)], 148.7 [d, *J*_{CP} = 97, C¹(C₆H₂)], 148.6 [s, C⁴(C₆H₂)], 122.9 [d, *J*_{CP} = 12, C³(C₆H₂)], 93.7 (s, Cp), 35.7 [sa, C¹(*o*-^tBu)], 34.8 [s, C¹(*p*-^tBu)], 33.7 [sa, C²(*o*-^tBu)], 31.1 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

3.4.52. Síntesis de [MoReCp(μ-η²:η²-SPMes*)(CO)₅] (30a)

En un matraz se disuelven 30 mg (0.038 mmol) del compuesto **5a** y 1.2 mg (0.0047 mmol) de S₈ en 8 ml de tolueno. La mezcla se calienta a 90 °C durante 1 h, obteniéndose una disolución marrón anaranjada que contiene el compuesto **30a** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se disuelve en 3 ml de CH₂Cl₂ y se filtra a través de tierra de diatomeas. Debido a su inestabilidad, este compuesto no ha podido ser purificado mediante técnicas cromatográficas habituales. Se obtienen monocristales naranjas cuando, en un Schlenk, se deja difundir en hexano (-20 °C) una disolución concentrada en tolueno de la mezcla que contiene el complejo **30a**, obteniéndose así el compuesto puro (15 mg, 50%). El compuesto es soluble en todos los disolventes orgánicos habituales.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2018 (mf), 1972 (m), 1929 (f), 1906 (m) cm⁻¹

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ -27.7 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.32, 7.31 (2s, 2 x 1H, C₆H₂), 5.00 (s, 5H, Cp), 1.60, 1.54, 1.30 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 230.0 (d, *J*_{CP} = 5, MoCO), 228.0 (s, MoCO), 197.2 (sa, 3ReCO), 160.1 [d, *J*_{CP} = 4, C^{2,6}(C₆H₂)], 159.5 [d, *J*_{CP} = 15, C⁴(C₆H₂)], 151.7 [d, *J*_{CP} = 4, C^{6,2}(C₆H₂)], 124.4 [d, *J*_{CP} = 7, C^{3,5}(C₆H₂)], 123.0 [d, *J*_{CP} = 13, C^{5,3}(C₆H₂)], 113.3 [d, *J*_{CP} = 36, C¹(C₆H₂)], 91.7 (s, Cp), 40.2, 40.1, 35.1 [3s, C¹(^tBu)], 34.4 [s, C²(^tBu)], 33.6 [d, *J*_{CP} = 7, C²(^tBu)], 31.0 [s, C²(^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₂₈ H ₃₄ MoReO ₅ PS	%C 42.26, %H 4.31, %S 4.03
Encontrado	%C 41.95, %H 3.48, %S 2.92

3.4.53. Síntesis de [MoMnCp(μ - η^2 : η^2 -SPMes*)(CO)₅] (30b)

En un matraz se disuelven 20 mg (0.030 mmol) del compuesto **5b** y 8 mg (0.031 mmol) de S₈ en 8 ml de tolueno y la mezcla se calienta a 60 °C durante 45 min, obteniéndose una disolución naranja que contiene mayoritariamente el compuesto **30b**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se disuelve en 3 ml de CH₂Cl₂ y se filtra a través de tierra de diatomeas. Debido a la inestabilidad del compuesto, este no se ha podido purificar mediante técnicas cromatográficas habituales. Se obtienen monocristales naranjas con calidad suficiente para el estudio de difracción de rayos X de monocristal por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del filtrado anterior en tolueno, obteniéndose así el compuesto **30b** puro (15 mg, 75 %).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2015 (mf), 1965 (m), 1931 (m), 1909 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 23.0 (s) ppm.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 233 K, 121.54 MHz): δ 23.9 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.35–7.31 (m, 2H, C₆H₂), 4.93 (s, 5H, Cp), 1.62, 1.54, 1.30 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 233 K, 300.09 MHz): δ 7.34 (d, $J_{HP} = 7$, 1H, C₆H₂), 7.29 (s, 1H, C₆H₂), 4.97 (s, 5H, Cp), 1.61, 1.53, 1.30 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 233 K, 100.63 MHz): δ 233.4 (d, $J_{CP} = 7$, MoCO), 230.0 (s, MoCO), 223.1 (sa, 3MnCO), 159.6 [d, $J_{CP} = 16$, C⁴(C₆H₂)], 158.8 [sa, C^{2,6}(C₆H₂)], 151.2 [d, $J_{CP} = 3$, C^{6,2}(C₆H₂)], 124.1 [s, C^{3,5}(C₆H₂)], 123.2 [d, $J_{CP} = 13$, C^{5,3}(C₆H₂)], 119.3 [d, $J_{CP} = 35$, C¹(C₆H₂)], 91.6 (s, Cp), 39.6 [s, 2C¹(^tBu)], 35.0 [s, C¹(^tBu)], 34.1 [s, C²(^tBu)], 33.2 [d, $J_{CP} = 6$, C²(^tBu)], 30.8 [s, C²(^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₂₈ H ₃₄ MoMnO ₅ PS	%C 50.61, %H 5.16, %S 4.83
Encontrado	%C 48.81, %H 4.14, %S 6.24

3.4.54. Síntesis de [MoReCp(μ - η^2 _{P,S}: κ^2 _{S,S'}-S₂PMes*)(CO)₅] (31)

En un matraz se disuelven 50 mg (0.063 mmol) del compuesto **5a** y 16 mg (0.063 mmol) de S₈ en 8 ml de tolueno, y la mezcla se calienta a 60 °C durante 2 h, obteniéndose una disolución marrón. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:10 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla se eluye, en primer lugar, una fracción amarilla que contiene pequeñas cantidades del compuesto **6a**. A continuación, una fracción naranja y finalmente, una fracción roja con pequeñas cantidades de compuestos sin identificar. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:5 se eluye una fracción naranja que contiene el compuesto **30a** y una última fracción naranja que contiene el compuesto **31**. Tras eliminar disolventes a vacío en ambas fracciones, se obtiene el compuesto **30a** como un sólido microcristalino naranja (15 mg, 30%) y el compuesto **31** como otro sólido microcristalino naranja (20 mg, 38%). 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 sobre una disolución concentrada del compuesto **31** en tolueno.

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2027 (mf), 1972 (m), 1929 (m), 1922 (h, m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 41.4 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.54 MHz): δ 7.37 (s, 1H, C₆H₂), 7.23 (dd, $J_{HP} = 6$, $J_{HH} = 2$, 1H, C₆H₂), 4.97 (s, 5H, Cp), 1.73, 1.57, 1.29 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 237.8 (d, $J_{CP} = 18$, MoCO), 226.0 (d, $J_{CP} = 6$, MoCO), 193.0 (sa, 3ReCO), 157.6 [d, $J_{CP} = 18$, C¹(C₆H₂)], 157.3 [s, C^{2,6}(C₆H₂)], 153.2 [s, C⁴(C₆H₂)], 149.5 [d, $J_{CP} = 19$, C^{6,2}(C₆H₂)], 125.5 [d, $J_{CP} = 10$, C^{3,5}(C₆H₂)], 121.4 [d, $J_{CP} = 14$, C^{5,3}(C₆H₂)], 93.1 (s, Cp), 42.8, 40.3, 35.4 [3s, C¹(^tBu)], 34.3, 34.2, 30.9 [3s, C²(^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₂₈ H ₃₄ MoReO ₅ PS ₂	%C 40.62, %H 4.14, %S 7.75
Encontrado	%C 40.89, %H 4.39, %S 8.15

3.4.55. Síntesis de [MoReCp(μ - κ^2 _{S,S'}: κ^2 _{S,S'}-S₂PMes*)(CO)₅] (32)

En un matraz de media camisa se disuelven 30 mg (0.038 mmol) del compuesto **5a** y 5 mg (0.019 mmol) de S₈ en 8 ml de tolueno, y la mezcla se calienta a reflujo durante 20 min, obteniéndose una disolución marrón oscuro. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:4 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla se eluye una fracción amarilla que contiene el complejo *anti*-**33a** y una fracción naranja que contiene el compuesto **32**. Tras eliminar disolventes en ambas fracciones, se obtiene el compuesto *anti*-**33a** como un sólido microcristalino amarillo (8 mg, 24%) y el compuesto **32** como un sólido microcristalino naranja (10 mg, 32%). Los cristales del compuesto **32** 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 y éter sobre una disolución concentrada del compuesto en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos del compuesto 32:

IR (CH₂Cl₂): 2024 (mf), 1991 (m), 1938 (m), 1916 (m), 1896 (h, d) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2020 (mf), 1996 (m), 1951 (m), 1922 (f), 1912 (f), 1888 (f) cm⁻¹

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 336.2 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.30 (d, $J_{HP} = 2$, 2H, C₆H₂), 6.13 (s, 5H, Cp), 1.36, (sa, 18H, *o*-^tBu), 1.34 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 232.5 (d, $J_{CP} = 4$, MoCO), 196.2 (sa, 3ReCO), 152.3 [d, $J_{CP} = 6$, C²(C₆H₂)], 151.2 [s, C⁴(C₆H₂)], 149.5 [d, $J_{CP} = 100$, C¹(C₆H₂)], 124.9 [s, C³(C₆H₂)], 93.9 (s, Cp), 39.8 [d, $J_{CP} = 4$, C¹(*o*-^tBu)], 34.8 [s, C¹(*p*-^tBu)], 32.9 [d, $J_{CP} = 10$, C²(*o*-^tBu)], 31.3 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₂₉ H ₃₆ Cl ₂ MoReO ₅ PS ₂ (32 ·2CH ₂ Cl ₂)	%C 36.12, %H 3.84, %S 6.42
Encontrado	%C 35.85, %H 1.41, %S 2.73

3.4.56. Síntesis de [MoReCp(μ - $\kappa^2_{S,S'}:\kappa^2_{S,S'}\text{-S}_3\text{PMes}^*$)(CO)₅] (33a**)**

En un matraz de media camisa se disuelven 40 mg (0.051 mmol) del compuesto **5a** y 5 mg (0.020 mmol) de S₈ en 8 ml de tolueno, y la mezcla se agita a reflujo durante 16 h, obteniéndose una disolución marrón oscuro. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:6 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla se eluye una fracción amarilla y otra negra que contienen pequeñas cantidades de compuestos sin identificar, y una última fracción amarilla de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto *anti*-**33a** como un sólido microcristalino amarillo (20 mg, 47%). Los cristales empleados para el estudio difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto *anti*-**33a** en CH₂Cl₂.

El isómero *syn*-**33a** se obtiene cuando se disuelve el compuesto *anti*-**33a** en CD₂Cl₂ y se deja la disolución durante aproximadamente 12 h a temperatura ambiente, obteniéndose una mezcla en equilibrio, en la que ambos compuestos están en una proporción 1:1. Tras eliminar el disolvente, el residuo sólido se redisuelve en una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:8, generándose un precipitado amarillo que contiene el compuesto *syn*-**33a** puro. Los cristales de dicho compuesto empleados para el estudio difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron a baja temperatura (-20 °C) a partir de una disolución muy concentrada del compuesto en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos del compuesto *anti*-**33a**:

IR (CH₂Cl₂): 2032 (mf), 1998 (m), 1946 (m), 1925 (m), 1908 (h, d) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2031 (mf), 1991 (m), 1952 (f), 1927 (f), 1895 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} **RMN** (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 190.5 (s) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300.09 MHz): δ 7.45 (d, $J_{\text{HP}} = 6$, 2H, C_6H_2), 6.20 (s, 5H, Cp), 1.65 (s, 18H, *o*- t Bu), 1.28 (s, 9H, *p*- t Bu) ppm.

^1H RMN ($\text{Tol-}d_8$, 400.13 MHz): δ 7.54 (d, $J_{\text{HP}} = 6$, 2H, C_6H_2), 5.21 (s, 5H, Cp), 1.75 (s, 18H, *o*- t Bu), 1.30 (s, 9H, *p*- t Bu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ($\text{Tol-}d_8$, 100.63 MHz): δ 230.4 (s, MoCO), 194.1 (sa, 3ReCO), 153.2 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 152.2 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$], 144.9 [d, $J_{\text{CP}} = 45$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 95.3 (s, Cp), 42.0 [s, $\text{C}^1(o\text{-}t\text{Bu})$], 36.5 [s, $\text{C}^2(o\text{-}t\text{Bu})$], 35.2 [s, $\text{C}^1(p\text{-}t\text{Bu})$], 31.3 [s, $\text{C}^2(p\text{-}t\text{Bu})$] ppm. No se ha podido identificar la señal correspondiente a los carbonos $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ debido a que se encuentra bajo las señales del disolvente deuterado.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{MoReO}_5\text{PS}_3$	%C 39.11, %H 3.99, %S 11.12
Encontrado	%C 40.93, %H 3.54, %S 11.93

Datos espectroscópicos del compuesto *syn*-33a:

IR (CH_2Cl_2): 2032 (mf), 1996 (d), 1945 (m), 1926 (m), 1908 (h, d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 184.0 (s) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300.09 MHz): δ 7.60 (d, $J_{\text{HP}} = 5$, 2H, C_6H_2), 5.31 (s, 5H, Cp), 1.65 (s, 18H, *o*- t Bu), 1.39 (s, 9H, *p*- t Bu) ppm.

3.4.57. Síntesis de $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{S,S}'}:\kappa^2_{\text{S,S}'}\text{-S}_3\text{PMes}^*)(\text{CO})_5]$ (33b)

En un matraz de media camisa se disuelven 30 mg (0.045 mmol) del compuesto **5b** y 6 mg (0.023 mmol) de S_8 en 8 ml de tolueno, y la mezcla se calienta durante 3 h a reflujo, obteniéndose una disolución marrón oscuro. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo resultante se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:10 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15°C . Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una fracción amarilla que contiene pequeñas cantidades de un compuesto sin identificar y otra fracción amarilla de la cual, tras eliminar disolventes a vacío, se obtiene el compuesto *anti*-**33b** como un sólido microcristalino amarillo (7 mg, 21%).

El isómero *syn*-**33b** se obtiene cuando se disuelve el compuesto *anti*-**33b** en CD_2Cl_2 y se deja la disolución durante aproximadamente 12 h a temperatura

ambiente, obteniéndose una mezcla en equilibrio, en la que ambos compuestos están en una proporción 1:4 (*syn:anti*).

Datos espectroscópicos del compuesto *anti-33b*:

IR (CH₂Cl₂): 2031 (mf), 1990 (m), 1952 (m), 1930 (m), 1911 (h, d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 187.7 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.46 (d, *J*_{HP} = 5, 2H, C₆H₂), 6.15 (s, 5H, Cp), 1.66 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.28 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 233.6 (d, *J*_{CP} = 6, MoCO), 220.7 (sa, 3MnCO), 152.7 [d, *J*_{CP} = 3, C⁴(C₆H₂)], 151.7 [d, *J*_{CP} = 10, C²(C₆H₂)], 144.4 [d, *J*_{CP} = 44, C¹(C₆H₂)], 127.8 [d, *J*_{CP} = 13, C³(C₆H₂)], 95.4 (s, Cp), 41.6 [d, *J*_{CP} = 3, C¹(^tBu)], 36.1 [s, C²(*o*-^tBu)], 35.9 [d, *J*_{CP} = 6, C¹(^tBu)], 31.2 [d, *J*_{CP} = 5, C¹(^tBu)], 30.9 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto *syn-33b*:

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 179.1 (s) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300.09 MHz): δ 7.56 (d, *J*_{HP} = 5, 2H, C₆H₂), 5.26 (s, 5H, Cp), 1.65 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.37 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

3.4.58. Síntesis de [MoReCp(μ-η²:η²-SePMes*)(CO)₅] (**34a**)

En un matraz se disuelven 20 mg (0.025 mmol) del compuesto **5a** y 6 mg (0.076 mmol) de selenio en 5 ml de tolueno. La mezcla se calienta a 60 °C durante 6.5 h, obteniéndose una disolución marrón anaranjada que contiene el compuesto **34a** como producto mayoritario. Dicho compuesto no se ha podido purificar mediante técnicas cromatográficas habituales debido a su inestabilidad. Se obtienen monocristales naranjas con calidad suficiente para el estudio de difracción de rayos X de monocristal cuando, en un Schlenk, se deja difundir en hexano una disolución concentrada del compuesto **34a** en CH₂Cl₂, obteniéndose así el compuesto puro (15 mg, 71%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2017 (mf), 1971 (m), 1927 (m), 1905 (m) cm⁻¹.

IR (Tolueno): 2020 (mf), 1972 (m), 1934 (f), 1910 (m) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2011 (f), 1971 (m), 1938 (mf), 1888 (m) cm⁻¹.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 18.6 (s, $J_{\text{PSe}} = 301$) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300.09 MHz): δ 7.29 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 1H, C_6H_2), 7.28 (s, 1H, C_6H_2), 5.00 (s, 5H, Cp), 1.59, 1.54 (2sa, 2 x 9H, o - t Bu), 1.30 (s, 9H, p - t Bu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 228.4 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, MoCO), 228.1 (s, MoCO), 196.4 (sa, 3ReCO), 160.1 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 159.1 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, $\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 151.5 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^{6,2}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 124.1 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 122.9 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{C}^{5,3}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 114.5 [d, $J_{\text{CP}} = 35$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 91.0 (s, Cp), 40.3, 40.2 [2sa, $\text{C}^1(o$ - t Bu)], 34.8 [s, $\text{C}^1(p$ - t Bu)], 33.7 [d, $J_{\text{CP}} = 7$, $\text{C}^2(o$ - t Bu)], 31.0 [s, $\text{C}^2(p$ - t Bu)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{MoReO}_5\text{PSe}$	%C 39.91, %H 4.07
Encontrado	%C 36.35, %H 2.63

3.4.59. Síntesis de $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-SePMes}^*)(\text{CO})_5]$ (34b**)**

En un matraz se disuelven 20 mg (0.030 mmol) del compuesto **5b** y 7 mg (0.089 mmol) de selenio en 6 ml de tolueno, y la mezcla se calienta a 60 °C durante 2 h, obteniéndose una disolución marrón anaranjada que contiene el compuesto **34b** como producto mayoritario. Debido a su inestabilidad, dicho compuesto no ha podido ser purificado mediante técnicas cromatográficas habituales. Se obtienen monocristales naranjas cuando, en un Schlenk, se deja difundir en hexano una disolución concentrada del compuesto **34b** en CH_2Cl_2 , obteniéndose así el compuesto puro (15 mg, 71%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2013 (mf), 1964 (m), 1930 (m), 1910 (m) cm^{-1} .

IR (Tolueno): 2015 (mf), 1966 (m), 1935 (m), 1914 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 76.1 (s, $J_{\text{PSe}} = 318$) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300.09 MHz): δ 7.31, 7.27 (AB m, $J_{\text{AP}} = 6$, $J_{\text{BP}} = 2$, $J_{\text{AB}} = 2$, 2H, C_6H_2), 4.93 (s, 5H, Cp), 1.62, 1.53 (2sa, 2 x 9H, o - t Bu), 1.30 (s, 9H, p - t Bu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 231.6 (d, $J_{\text{CP}} = 8$, MoCO), 230.1 (s, MoCO), 226.0 (sa, 3MnCO), 159.5 [s, $\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 159.4 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 151.4 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^{6,2}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 123.9 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 122.9 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^{5,3}(\text{C}_6\text{H}_2)$],

121.0 [d, $J_{CP} = 36$, $C^1(C_6H_2)$], 90.9 (s, Cp), 39.8 [s, $2C^1(tBu)$], 35.1 [s, $C^1(tBu)$], 34.7 [s, $C^2(tBu)$], 33.6 [d, $J_{CP} = 6$, $C^2(tBu)$], 30.9 [s, $C^2(tBu)$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $C_{28}H_{34}MoMnO_5PSe$	%C 47.27, %H 4.82
Encontrado	%C 46.07, %H 3.70

3.4.60. Preparación de disoluciones de $Na[MoReCp(\mu-PHMe_s^*)(CO)_6]$ (35)

En un matraz se disuelven 20 mg (0.025 mmol) del compuesto **5a** en 6 ml de THF, obteniéndose una disolución marrón, sobre la cual se añade amalgama de sodio al 0.5 % en exceso (aproximadamente 0.5 ml, 1.5 mmol). La mezcla se agita vigorosamente a 0 °C durante 30 min, generándose una disolución verde que contiene mayoritariamente el compuesto aniónico **35**.

Datos espectroscópicos:

IR (THF): 2030 (m), 1969 (f), 1935 (mf), 1886 (f), 1874 (m), 1795 (m), 1753(m) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (D_2O -THF, 121.54 MHz): δ 40.8 (s) ppm.

^{31}P RMN (D_2O -THF, 121.54 MHz): δ 40.8 (d, $J_{PH} = 329$) ppm.

3.4.61. Síntesis de $[MoReCp(\mu-H)(\mu-PHMe_s^*)(CO)_6]$ (36a)

Método A: En un matraz con válvula de cierre tipo Young se disuelven 20 mg (0.025 mmol) del compuesto **5a** y, bajo atmósfera de H_2 , se calienta a 90 °C durante 3 h, obteniéndose una disolución naranja que contiene mayoritariamente el compuesto **36a**. Tras eliminar a vacío el disolvente, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:4 y se filtra en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla se eluye una única fracción naranja de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **36a** como un sólido microcristalino amarillo (15 mg, 75%).

Método B: En un matraz se disuelven 20 mg (0.025 mmol) del compuesto **5a** en 6 ml de tolueno, y sobre esta disolución se añaden 4 μL (0.032 mmol) de H_3SiPh . La mezcla se calienta a 60 °C durante 1 h, obteniéndose una disolución naranja que contiene el compuesto **36a** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:6 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla se eluye una fracción amarilla de la que, tras la eliminación de los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **36a** como un sólido microcristalino amarillo (13 mg, 65%).

Método C: A una disolución que contiene aproximadamente 20 mg (0.025 mmol) del compuesto **35**, preparado “in situ” en 6 ml de THF, se le añade un exceso de $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ (20 mg, 0.123 mmol). Esta mezcla se agita a 0 °C durante 15 min, obteniéndose una disolución amarilla que contiene el compuesto **36a** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:4 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa mezcla se eluye una fracción amarilla de la que, tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **36a** como un sólido microcristalino amarillo (14 mg, 70%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2088 (m), 1994 (h, f), 1983 (mf), 1956 (f), 1881 (m) cm^{-1} .

IR (Tolueno): 2087 (m), 1997 (f), 1979 (f), 1955 (mf), 1888 (m) cm^{-1} .

IR (Hexano): 2088 (m), 2000 (f), 1981 (mf), 1965 (mf), 1900 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 1.41 (s) ppm.

^{31}P RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 1.42 (dd, $J_{\text{PH}} = 343, 20$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 121.54 MHz): δ 3.91 (s) ppm.

^{31}P RMN (C_6D_6 , 121.54 MHz): δ 3.92 (dd, $J_{\text{PH}} = 342, 20$) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300.09 MHz): δ 7.63 (d, $J_{\text{HP}} = 343, 1\text{H}, \mu\text{-PHMes}^*$), 7.38 (d, $J_{\text{HP}} = 4, 2\text{H}, \text{C}_6\text{H}_2$), 5.17 (s, 5H, Cp), 1.52 (sa, 18H, *o*-^tBu), 1.31 (s, 9H, *p*-^tBu), -13.32 (d, $J_{\text{HP}} = 20, \mu\text{-H}$) ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 300.09 MHz): δ 7.68 (d, $J_{\text{HP}} = 342, 1\text{H}, \mu\text{-PHMes}^*$), 7.51 (d, $J_{\text{HP}} = 4, 2\text{H}, \text{C}_6\text{H}_2$), 4.52 (s, 5H, Cp), 1.56 (sa, 18H, *o*-^tBu), 1.31 (s, 9H, *p*-^tBu), -13.22 (d, $J_{\text{HP}} = 20, \mu\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 239.8 (d, $J_{\text{CP}} = 25$, MoCO), 238.8 (s, MoCO), 187.1 (d, $J_{\text{CP}} = 32$, ReCO), 185.5 (d, $J_{\text{CP}} = 7$, ReCO), 185.3 (s, ReCO), 183.5 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, ReCO), 157.6 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$], 150.5 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 129.2 [d, $J_{\text{CP}} = 27$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 123.4 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$], 91.5 (s, Cp), 39.3 [s, $\text{C}^1(o\text{-}^t\text{Bu})$], 35.1 [s, $\text{C}^1(p\text{-}^t\text{Bu})$], 34.1 [sa, $\text{C}^2(o\text{-}^t\text{Bu})$], 31.2 [s, $\text{C}^2(p\text{-}^t\text{Bu})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{MoReO}_6\text{P}$	%C 43.88, %H 4.57
Encontrado	%C 44.26, %H 4.24

3.4.62. Síntesis de $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHMes}^*)(\text{CO})_6]$ (36b**)**

En un matraz con válvula de cierre tipo Young se disuelven 20 mg (0.030 mmol) del compuesto **5b** y, bajo atmósfera de H_2 , se agita a temperatura ambiente durante 72 h, obteniéndose una disolución naranja que contiene mayoritariamente el compuesto **36b**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:4 y se filtra en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Con esa misma mezcla se eluye una única fracción naranja de la que, tras la eliminación de los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **36b** como un sólido microcristalino naranja (15 mg, 75%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH_2Cl_2): 2069 (f), 1995 (f), 1977(mf), 1958 (mf), 1882 (m) cm^{-1} .

IR (Tolueno): 2068 (m), 1996 (m), 1973 (f), 1959 (mf), 1889 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 68.2 (sa) ppm.

^{31}P RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 68.2 (d, $J_{\text{PH}} = 336$) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300.09 MHz): δ 7.51 (d, $J_{\text{HP}} = 337$, 1H, $\mu\text{-PHMes}^*$), 7.38 (d, $J_{\text{HP}} = 3$, 2H, C_6H_2), 5.16 (s, 5H, Cp), 1.50 (s, 18H, $o\text{-}^t\text{Bu}$), 1.31 (s, 9H, $p\text{-}^t\text{Bu}$), -13.94 (d, $J_{\text{HP}} = 33$, $\mu\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 241.2 (d, $J_{\text{CP}} = 23$, MoCO), 236.6 (s, MoCO), 218.4, 217.8, 212.6, 209.9 (4sa, 4MnCO), 158.0 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$], 150.8 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 132.1 [d, $J_{\text{CP}} = 24$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 123.3, [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$], 91.7 (s, Cp), 39.3 [s, $\text{C}^1(o\text{-}^t\text{Bu})$], 35.1 [s, $\text{C}^1(p\text{-}^t\text{Bu})$], 34.1 [s, $\text{C}^2(o\text{-}^t\text{Bu})$], 31.2 [s, $\text{C}^2(p\text{-}^t\text{Bu})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₂₉H₃₆MoMnO₆P

%C 52.58, %H 5.48

Encontrado

%C 52.47, %H 4.69

3.4.63. Síntesis de [MoReAuCp(μ -PHMes*)(CO)₆{P(*p*-tol)₃}] (37)

A una disolución que está a 0 °C y que contiene aproximadamente 20 mg (0.025 mmol) del compuesto **35**, preparado “in situ” en 6 ml de THF, se le añaden 30 mg (0.056 mmol) de [AuClP(*p*-tol)₃]. Esta mezcla se agita a 0 °C durante 40 min, obteniéndose una disolución marrón que contiene como producto mayoritario el compuesto **37**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla tolueno/hexano 1:2 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa mezcla se eluye una fracción amarilla de la que, tras eliminar a vacío los disolventes, se obtiene el compuesto **37** como un sólido microcristalino amarillo (16 mg, 47%). Los cristales de dicho compuesto empleados para el estudio difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron a baja temperatura (-20 °C) por difusión en hexano de una disolución concentrada del compuesto **37** en tolueno.

Datos espectroscópicos:

IR (Tolueno): 2049 (m), 1962 (f), 1951 (mf), 1931 (mf), 1845 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 121.54 MHz): δ 67.8 [s, μ -AuP(*p*-tol)₃], 64.9 (s, μ -PHMes*) ppm.

³¹P RMN (C₆D₆, 121.54 MHz): δ 67.8 [sept, $J_{PH} = 11$, μ -AuP(*p*-tol)₃], 64.9 (d, $J_{PH} = 341$, μ -PHMes*) ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 300.09 MHz): δ 8.03 (d, $J_{HP} = 341$, 1H, μ -PHMes*), 7.76 [dd, $J_{HP} = 12$, $J_{HH} = 8$, 6H, H²(C₆H₄)], 7.63, 7.55 (2sa, 2 x 1H, C₆H₂), 6.98 [d, $J_{HH} = 8$, 6H, H³(C₆H₄)], 4.75 (s, 5H, Cp), 1.97 (s, 9H, Me), 1.76, 1.53 (2sa, 2 x 9H, *o*-^tBu), 1.38 (s, 9H, *p*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100.63 MHz): δ 237.7 (d, $J_{CP} = 23$, MoCO), 233.6 (d, $J_{CP} = 4$, MoCO), 202.9 (d, $J_{CP} = 33$, ReCO), 190.5 (sa, 2ReCO), 187.7 (d, $J_{CP} = 6$, ReCO), 157.9 [sa, C¹(C₆H₂)], 150.4 [s, C⁴(C₆H₂)], 149.6, 149.5 [2s, C²(C₆H₂)], 141.4 [s, C⁴(C₆H₄)], 134.4 [d, $J_{CP} = 15$, C²(C₆H₄)], 130.8 [d, $J_{CP} = 46$, C¹(C₆H₄)], 130.1 [d, $J_{CP} = 11$, C³(C₆H₄)], 123.0 [sa, C³(C₆H₂)], 88.5 (s, Cp), 39.5 [s, C¹(*o*-

¹Bu)], 34.9 [s, C¹(*p*-¹Bu)], 34.7, 34.1 [2sa, C²(*o*-¹Bu)], 31.4 [s, C²(*p*-¹Bu)], 21.2 (s, Me) ppm.

3.4.64. Reacción de 5a con HSPH

En un matraz con válvula de cierre tipo Young se disuelven 40 mg (0.051 mmol) del compuesto **5a** en 8 ml de tolueno y, sobre esta disolución se añaden 6 μ L (0.059 mmol) de HSPH. La mezcla se calienta a 60 °C durante 72 h, obteniéndose finalmente una disolución naranja. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:20 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla se eluye una fracción naranja de la que, tras la eliminación de los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto [MoReCp(μ -PHMes*)(μ -SPh)(CO)₆] (**38**) como un sólido microcristalino naranja (10 mg, 22%). Con esa misma mezcla se eluye una fracción amarilla que contiene una mezcla de los isómeros *syn*- y *anti*-[MoReCp(μ -PHMes*)(μ -SPh)(CO)₅] (**39**) en equilibrio, en una proporción 1:1 aproximadamente (12 mg, 27%). Finalmente, con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:10 se eluye una fracción amarilla que contiene una mezcla de los isómeros *anti-anti* y *sin-anti*-[MoReCp(μ -SPh)₂(CO)₅] (**40**), en una proporción 2:1 aproximadamente (16 mg, 44%). Los cristales del compuesto **38** empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión lenta a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos del compuesto 38:

IR (CH₂Cl₂): 2091 (m), 1997 (f), 1982 (f), 1952 (mf), 1875 (m) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2086 (m), 1997 (f), 1976 (f), 1959 (f), 1950 (mf), 1884 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ -233.8 (s) ppm.

³¹P RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ -233.8 (d, $J_{\text{PH}} = 304$) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 253 K, 400.13 MHz): δ 7.32–7.24 (m, 7H, C₆H₂ + Ph), 6.90 (d, $J_{\text{HP}} = 304$, μ -PHMes*), 5.12 (s, 5H, Cp), 1.90, 1.58, 1.25 (3s, 3 x 9H, ¹Bu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 253 K, 100.63 MHz): δ 255.2 (s, MoCO), 249.3 (d, $J_{\text{CP}} = 22$, MoCO), 195.9 (s, ReCO), 192.0 (d, $J_{\text{CP}} = 8$, ReCO), 187.6 (s, ReCO), 187.2 (d, $J_{\text{CP}} = 4$, ReCO), 156.6, 156.5 [2s, C^{2,6}(C₆H₂)], 155.5 [s, C⁴(C₆H₂)], 149.4 [s, C¹(Ph)], 141.3 [d, $J_{\text{CP}} = 17$, C¹(C₆H₂)], 132.4 [s, C²(Ph)], 129.0 [s, C³(Ph)], 126.1

[s, C⁴(Ph)], 122.7 [d, $J_{CP} = 7$, C^{3,5}(C₆H₂)], 122.0 [d, $J_{CP} = 10$, C^{5,3}(C₆H₂)], 95.6 (s, Cp), 40.2, 38.8 [2s, C¹(^tBu)], 34.3 [s, C²(^tBu)], 34.1 [d, $J_{CP} = 4$, C²(^tBu)], 32.1 [s, C¹(^tBu)], 31.2 [s, C²(^tBu)] ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto 39:

IR (CH₂Cl₂): 2019 (mf), 1988 (m), 1929 (m), 1906 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ - 8.1 (s, isómero *syn*), -33.4 (s, isómero *anti*) ppm.

³¹P RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ - 8.7 (d, $J_{PH} = 352$, isómero *syn*), -33.4 (d, $J_{PH} = 368$, isómero *anti*) ppm.

³¹P{¹H} RMN (Tol-*d*₈, 121.54 MHz): δ - 12.7 (s, isómero *syn*), -37.5 (s, isómero *anti*) ppm.

³¹P RMN (Tol-*d*₈, 121.54 MHz): δ - 12.7 (d, $J_{PH} = 351$, isómero *syn*), -37.5 (d, $J_{PH} = 366$, isómero *anti*) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.54 MHz): δ Isómero *syn*: 7.47–7.23 (m, 7H, C₆H₂ + Ph), 5.18 (s, 5H, Cp), 4.17 (d, $J_{HP} = 352$, μ-PHMes*), 1.57 (sa, 18H, *o*-^tBu), 1.32 (sa, 9H, *p*-^tBu) ppm. Isómero *anti*: 7.47–7.23 (m, 7H, C₆H₂ + Ph), 7.16 (d, $J_{HP} = 368$, μ-PHMes*), 5.32 (s, 5H, Cp), 1.58 (sa, 18H, *o*-^tBu), 1.32 (sa, 9H, *p*-^tBu) ppm. Relación *syn:anti* de aproximadamente 1:1.

¹H RMN (Tol-*d*₈, 121.48 MHz): δ Isómero *syn*: 7.45–6.97 (m, 7H, C₆H₂ + Ph), 4.50 (s, 5H, Cp), 4.28 (d, $J_{HP} = 351$, μ-PHMes*), 1.58 (sa, 18H, *o*-^tBu), 1.23 (sa, 9H, *p*-^tBu) ppm. Isómero *anti*: 7.45–6.97 (m, 7H, C₆H₂ + Ph), 7.36 (d, $J_{HP} = 366$, μ-PHMes*), 5.00 (s, 5H, Cp), 1.53 (sa, 18H, *o*-^tBu), 1.20 (sa, 9H, *p*-^tBu) ppm. Relación *syn:anti* de aproximadamente 1:1.

Datos espectroscópicos del compuesto 40:

IR (CH₂Cl₂): 2025 (mf), 1990 (m), 1945 (m), 1907 (m) cm⁻¹.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ Isómero *anti-anti*: 7.45 [fd, $J_{HH} = 7$, 4H, H²(Ph)], 7.40–7.37 [m, 2H, H⁴(Ph)], 7.26 [fd, $J_{HH} = 7$, 4H, H³(Ph)], 5.94 (s, 5H, Cp) ppm. Isómero *syn-anti*: 7.25–7.19 (m, 10H, Ph), 5.88 (s, 5H, Cp) ppm. Relación *anti-anti:syn-anti* de aproximadamente 2:1.

¹H RMN (Tol-*d*₈, 400.13 MHz): δ Isómero *anti-anti*: 7.45 [m, 4H, H²(Ph)], 6.98–6.85 (m, 6H, Ph), 4.82 (s, 5H, Cp) ppm. Isómero *syn-anti*: 7.35–7.31 (m, 2H, Ph), 7.25–7.21 (m, 2H, Ph), 6.98–6.85 (m, 6H, Ph), 4.71 (s, 5H, Cp) ppm. Relación *anti-anti:syn-anti* de aproximadamente 2:1.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 232.7 (s, MoCO), 197.5 (sa, 3ReCO), 140.4–127.5 (Ph), 95.0 (s, Cp) ppm.

3.4.65. Síntesis de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PMes}^*)(2\kappa\text{-PCy}_2\text{H})(\text{CO})_5]$ (**41a**)

En un matraz se disuelven 20 mg (0.025 mmol) del compuesto **5a** en 6 ml de tolueno, y sobre esta disolución se añaden 8 μl (0.036 mmol) de HPCy₂. Esta mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 h, obteniéndose una disolución granate que contiene mayoritariamente el compuesto **41a**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con hexano y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con ese disolvente se eluye una fracción granate de la que, tras la eliminación de los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **41a** como un sólido microcristalino granate (18 mg, 75%).

Datos espectroscópicos:

IR (Tolueno): 2027 (d), 1939 (mf), 1915 (m), 1897 (m) cm^{-1} .

IR (Hexano): 2030 (d), 1943 (mf), 1922 (m), 1907 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 706.4 (d, $J_{\text{PP}} = 92$, $\mu\text{-PMes}^*$), 10.7 (d, $J_{\text{PP}} = 92$, PCy₂H) ppm.

^{31}P RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 706.4 (d, $J_{\text{PP}} = 92$, $\mu\text{-PMes}^*$), 10.6 (dd, $J_{\text{PP}} = 92$, $J_{\text{PH}} = 342$, PCy₂H) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 400.13 MHz): δ 7.43 (s, 2H, C₆H₂), 5.50 (d, $J_{\text{HP}} = 340$, 1H, PCy₂H), 4.97 (s, 5H, Cp), 2.45–1.72 (m, 22H, 2Cy), 1.49 (sa, 18H, *o*-^tBu), 1.39 (s, 9H, *o*-^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 233.3 (s, MoCO), 200.6 (s, ReCO), 196.6 (t, $J_{\text{CP}} = 9$, 2ReCO), 153.9 [d, $J_{\text{CP}} = 33$, C¹(C₆H₂)], 151.2 [s, C⁴(C₆H₂)], 150.6 [s, C²(C₆H₂)], 122.3 [d, $J_{\text{CP}} = 5$, C³(C₆H₂)], 93.2 (s, Cp), 39.0 [s, C¹(*o*-^tBu)], 36.3 [d, $J_{\text{CP}} = 29$, C¹(Cy)], 35.4 [s, C¹(*p*-^tBu)], 33.3 [s, C²(*o*-^tBu)], 32.8 [s, C²(Cy)], 31.3 [s, C²(*p*-^tBu)], 30.4 [s, C²(Cy)], 27.5 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, C³(Cy)], 27.4, [d, $J_{\text{CP}} = 11$, C³(Cy)], 26.4 [s, C⁴(Cy)] ppm.

3.4.66. Síntesis de $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-PMes}^*)(2\kappa\text{-PCy}_2\text{H})(\text{CO})_5]$ (**41b**)

En un matraz se disuelven 20 mg (0.030 mmol) del compuesto **5b** en 6 ml de tolueno, y sobre esta disolución se añaden 10 μl (0.046 mmol) de HPCy₂. Esta

mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1.5 h, obteniéndose una disolución granate que contiene el compuesto **41b** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:20 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla se eluye una fracción granate de la que, tras eliminar los disolventes, se obtiene el compuesto **41b** como un sólido microcristalino granate (18 mg, 72%).

Datos espectroscópicos:

IR (CH₂Cl₂): 2007 (d), 1934 (mf), 1911 (f), 1847 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 765.5 (sa, μ-PMes*), 61.2 (sa, PCy₂H) ppm.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 233 K, 121.54 MHz): δ 760.0 (sa, μ-PMes*), 58.4 (sa, PCy₂H) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.42 (s, 2H, C₆H₂), 5.15 (d, *J*_{HP} = 325, 1H, PCy₂H), 4.94 (s, 5H, Cp), 2.50–1.74 (m, 22H, 2Cy), 1.53 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.39 (s, 9H, *o*-^tBu) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 233 K, 400.13 MHz): δ 7.42 (s, 2H, C₆H₂), 5.26 (d, *J*_{HP} = 325, 1H, PCy₂H), 4.94 (s, 5H, Cp), 2.53–1.73 (m, 22H, 2Cy), 1.53 (s, 18H, *o*-^tBu), 1.40 (s, 9H, *o*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 233 K, 100.63 MHz): δ 233.5 (s, MoCO), 231.4 (s, MnCO), 219.2 (sa, 2MnCO), 155.8 [d, *J*_{CP} = 32, C¹(C₆H₂)], 150.7 [s, C⁴(C₆H₂)], 149.3 [s, C²(C₆H₂)], 121.3 [s, C³(C₆H₂)], 93.3 (s, Cp), 38.2 [s, C¹(*o*-^tBu)], 34.9 [s, C¹(*p*-^tBu)], 34.7 [s, C¹(Cy)], 32.4 [s, C²(*o*-^tBu)], 32.3 [s, C²(Cy)] 30.7 [s, C²(*p*-^tBu)], 29.4 [s, C²(Cy)], 27.2 [d, *J*_{CP} = 11, C³(Cy)], 27.1 [d, *J*_{CP} = 11, C³(Cy)], 25.7 [s, C⁴(Cy)] ppm.

3.4.67. Síntesis de [MoReCp(μ-PHMes*)(2κ-SnPh₃)(CO)₆] (**42a**)

En un matraz se disuelven 30 mg (0.038 mmol) del compuesto **5a** y 13 mg (0.037 mmol) de HSnPh₃ en 8 ml de tolueno. Esta mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1.5 h, obteniéndose una disolución naranja que contiene mayoritariamente el compuesto **42a**. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla tolueno/hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con esa misma mezcla

se eluye una fracción roja de la cual, tras la eliminación de los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **42a** como un sólido microcristalino rojo (25 mg, 58%).

Datos espectroscópicos:

IR (Tolueno): 2064 (md), 2010 (d), 1968 (mf), 1941 (m), 1880 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (Tol- d_8 , 121.54 MHz): δ 90.7 (s, $J_{\text{PSn}} = 122$) ppm.

^{31}P RMN (Tol- d_8 , 121.54 MHz): δ 90.7 (d, $J_{\text{PH}} = 348$, $J_{\text{PSn}} = 122$) ppm.

^1H RMN (Tol- d_8 , 400.13 MHz): δ 8.84 (d, $J_{\text{HP}} = 348$, 1H, μ -PHMes*), 7.79 [d, $J_{\text{HH}} = 6$, $J_{\text{HSn}}^{117} \approx J_{\text{HSn}}^{119} = 46$, 6H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 7.40 (sa, 2H, C_6H_2), 7.21–7.10 (m, 9H, Ph), 4.75 (s, 5H, Cp), 1.59, 1.40 (2sa, 2 x 9H, o - t Bu), 1.21 (s, 9H, p - t Bu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (Tol- d_8 , 400.13 MHz): δ 242.7 (d, $J_{\text{CP}} = 23$, MoCO), 233.5 (s, MoCO), 194.1 (sa, $J_{\text{CSn}} = 44$, 4ReCO), 159.4 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 157.7 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 151.2, 151.1 [2s, $\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 142.0 [s, $J_{\text{CSn}}^{117} = 381$, $J_{\text{CSn}}^{119} = 399$, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 129.3 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 128.5 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 125.7 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 123.5, 123.4 [2s, $\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$], 93.4 (s, Cp), 40.0, 39.7, 34.8 [3s, $\text{C}^1(t\text{Bu})$], 34.3, 34.1, 31.0 [3s, $\text{C}^2(t\text{Bu})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{47}\text{H}_{50}\text{MoReO}_6\text{PSn}$	%C 49.40, %H 4.41
Encontrado	%C 49.23, %H 4.32

3.4.68. Reacción de **5b** con HSnPh_3

En un matraz se disuelven 20 mg (0.030 mmol) del compuesto **5b** y 11 mg (0.031 mmol) de HSnPh_3 en 6 ml de tolueno. Esta mezcla se agita a 0 °C durante 3 h, obteniéndose una disolución naranja que contiene una mezcla de los isómeros $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-PHMes}^*)(2\kappa\text{-SnPh}_3)(\text{CO})_6]$ (**42b**) y $[\text{MoMnCp}(\mu\text{-PHMes}^*)(\mu\text{-SnPh}_3)(\text{CO})_6]$ (**43**), aproximadamente en una proporción 2:1. Tras eliminar el disolvente a vacío, el sólido resultante se disuelve en 3 ml de CH_2Cl_2 y se filtra a través de tierra de diatomeas. Debido a su inestabilidad, estos compuestos no han podido ser purificados mediante técnicas cromatográficas habituales. Se obtienen monocristales de ambos compuestos cuando, en un Schlenk, se deja difundir en hexano una disolución concentrada de la mezcla, siendo de color rojo marrón los del compuesto **42b** y de color naranja los del complejo **43**. Al disolver por separado

los cristales de cada uno de los compuestos se observa que, tanto en CD₂Cl₂ como en Tol-*d*₈, se llega al cabo de aproximadamente 30 min a una mezcla de equilibrio, en la que los compuestos están en una proporción 2:1 (**42b**:**43**). Los cristales del compuesto **42b** empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión lenta a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en tolueno.

Datos espectroscópicos del compuesto **42b**:

IR (Tolueno): 2062 (md), 2038 (d), 1959 (mf), 1950 (f), 1883 (m) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2064 (md), 2035 (d), 1960 (f), 1951 (mf), 1936 (m), 1869 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (Tol-*d*₈, 121.54 MHz): δ 144.3 (sa) ppm.

³¹P RMN (Tol-*d*₈, 121.54 MHz): δ 144.3 (d, *J*_{PH} = 341) ppm.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 145.0 (sa) ppm.

³¹P RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 145.0 (d, *J*_{PH} = 340) ppm.

¹H RMN (Tol-*d*₈, 400.13 MHz): δ 8.65 (d, *J*_{HP} = 340, 1H, μ-PHMe^s*), 7.87–7.86 (m, 5H, Ph), 7.44, 7.43 (2s, 2 x 1H, C₆H₂), 7.16–7.12 (m, 10H, Ph), 4.80 (s, 5H, Cp), 1.59, 1.42, 1.24 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 8.56 (d, *J*_{HP} = 340, 1H, μ-PHMe^s*), 7.60–7.16 (m, 17H, C₆H₂ + Ph), 5.28 (s, 5H, Cp), 1.71, 1.43, 1.28 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto **43**:

IR (Tolueno): 2054 (f), 1990 (m), 1958 (mf), 1950 (f), 1918 (m), 1840 (m) cm⁻¹.

IR (Nujol): 2062 (m), 2052 (m), 1995 (m), 1986 (m), 1955 (mf), 1940 (f), 1917 (f), 1849 (m), 1837 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (Tol-*d*₈, 121.54 MHz): δ 89.5 (sa) ppm.

³¹P RMN (Tol-*d*₈, 121.54 MHz): δ 89.5 (d, *J*_{PH} = 344) ppm.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 87.6 (sa) ppm.

³¹P RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 87.6 (d, *J*_{PH} = 344) ppm.

¹H RMN (Tol-*d*₈, 400.13 MHz): δ 7.43 (d, *J*_{HP} = 344, 1H, (μ-PHMe^s*), 7.78–7.75 (m, 5H, Ph), 7.39, 7.38 (2s, 2 x 1H, C₆H₂), 7.16–7.12 (m, 10H, Ph), 4.74 (s, 5H, Cp), 1.42, 1.40, 1.20 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.60–7.16 (m, 17H, C₆H₂ + Ph), 7.35 (d, *J*_{HP} = 344, 1H, (μ-PHMe^s*), 4.98 (s, 5H, Cp), 1.43, 1.31, 1.28 (3s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

3.4.69. Reacción de **5a** con BH_3PPh_3

En un matraz de media camisa se disuelven 40 mg (0.051 mmol) del compuesto **5a** y 30 mg (0.109 mmol) de BH_3PPh_3 en 8 ml de tolueno. La mezcla se calienta a reflujo durante 4 h, obteniéndose una disolución naranja. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se extrae con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:12 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Con esa misma mezcla se eluye, en primer lugar, una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades del complejo **5a**, luego, una fracción amarilla que contiene mayoritariamente el compuesto $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHMes}^*)(2\kappa\text{-PPh}_3)(\text{CO})_5]$ (**44**) (13 mg, 25%) y, finalmente, otra fracción amarilla que contiene pequeñas cantidades del compuesto $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}(2\kappa\text{-PPh}_3)(\text{CO})_5]$ (**45**) impurificado con exceso de reactivo, el cual no ha podido ser purificado adicionalmente.

Datos espectroscópicos del compuesto **44**:

IR (CH_2Cl_2): 2038 (d), 1950 (mf), 1938 (f), 1917 (m), 1866 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): δ 12.8, 11.5 (AB m, $J_{\text{PP}} = 85$, $\text{PPh}_3 + \text{PHMes}^*$) ppm.

^{31}P RMN (CD_2Cl_2 , 121.54 MHz): 12.9 (m, PPh_3), 10.5 (ddd, $J_{\text{PH}} = 345$, $J_{\text{PP}} = 85$, $J_{\text{PH}} = 20$, $\mu\text{-PHMes}^*$) ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 400.13 MHz): δ 7.82 (d, $J_{\text{HP}} = 345$, 1H, $\mu\text{-PHMes}^*$), 7.68–7.63 (m, 5H, Ph), 7.49–7.47 (m, 10H, Ph), 7.35 (sa, 2H, C_6H_2), 4.65 (s, 5H, Cp), 1.51 (sa, 18H, $o\text{-}^t\text{Bu}$), 1.31 (s, 9H, $p\text{-}^t\text{Bu}$), -12.78 (dd, $J_{\text{HP}} = 20$, $J_{\text{HP}} = 13$, 1H, $\mu\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): δ 241.6 (s, MoCO), 241.1 (d, $J_{\text{CP}} = 23$, MoCO), 193.4 (sa, ReCO), 192.4 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, ReCO), 190.9 (sa, ReCO), 157.7 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$], 149.6 [s, $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$], 136.6 [d, $J_{\text{CP}} = 46$, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 133.8 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 132.0 [d, $J_{\text{CP}} = 23$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$], 130.5 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 128.9 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 122.9 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$], 90.9 (s, Cp), 39.4 [s, $\text{C}^1(o\text{-}^t\text{Bu})$], 35.1 [s, $\text{C}^1(p\text{-}^t\text{Bu})$], 34.1 [sa, $\text{C}^2(o\text{-}^t\text{Bu})$], 31.2 [s, $\text{C}^2(p\text{-}^t\text{Bu})$] ppm.

3.4.70. Síntesis selectiva de $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHMes}^*)(2\kappa\text{-PPh}_3)(\text{CO})_5]$ (**44**)

En un matraz de media camisa se disuelven 10 mg (0.013 mmol) del compuesto **36a** y 4 mg (0.015 mmol) de PPh_3 en 6 ml de tolueno. La mezcla se

calienta a reflujo durante 50 min, obteniéndose una disolución naranja que contiene el compuesto **44** como producto mayoritario. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo sólido se disuelve en hexano y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con ese mismo disolvente se eluye una fracción marrón que contiene pequeñas cantidades de un compuesto sin identificar. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:6 se eluye una fracción amarilla de la que se obtiene, tras evaporar los disolventes a vacío, el compuesto **44** como un sólido microcristalino amarillo (5 mg, 39%).

3.4.71. Síntesis selectiva de [MoReCp(μ -H){ μ -P(CH₂CMe₂)C₆H₂^tBu₂}(2 κ -PPh₃)(CO)₅] (**45**)

En un matraz se disuelven 30 mg (0.038 mmol) del compuesto **6a** y 10 mg (0.038 mmol) de de PPh₃ en 8 ml de tolueno. La mezcla se calienta a 90 °C durante 20h, obteniéndose una disolución amarilla que contiene como producto mayoritario el compuesto **45**. Tras la eliminación del disolvente a vacío, el residuo sólido resultante se extrae con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:8 y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV, refrigerada a -15 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:10 se eluye una primera fracción amarilla que contiene pequeñas cantidades del complejo **6a**. Con una mezcla CH₂Cl₂/hexano 1:3 se eluye una segunda fracción amarilla de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el complejo **45** como un sólido microcristalino amarillo (25 mg, 64%).

Datos espectroscópicos del compuesto **45**:

IR (CH₂Cl₂): 2037 (d), 1946 (mf), 1935 (h, f), 1913 (m), 1865 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 121.54 MHz): δ 91.4 [d, $J_{PP} = 84$, μ -P(CH₂CMe₂)C₆H₂^tBu₂], 11.6 (d, $J_{PP} = 84$, PPh₃) ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ 7.72–7.66, 7.50–7.47 (2m, 15H, Ph), 7.37 (dd, $J_{HH} = 5$, $J_{HP} = 2$, 1H, C₆H₂), 7.23 (s, 1H, C₆H₂), 4.76 (s, 5H, Cp), 3.32 (t, $J_{HH} = J_{HP} = 13$, 1H, CH₂), 2.05 (dd, $J_{HH} = 13$, $J_{HP} = 6$, 1H, CH₂), 1.48, 1.43, [2s, 2 x 3H, C(Me)₂], 1.36, 1.29 (2s, 2 x 9H, ^tBu), -12.40 (dd, $J_{HP} = 20$, 12, 1H, μ -H) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ 242.2 (d, $J_{CP} = 25$, MoCO), 240.3 (s, MoCO), 194.0 (sa, ReCO), 192.1–191.9 (m, ReCO), 191.5–191.4 (d, ReCO), 158.4 [d, $J_{CP} = 15$, C^{2,6}(C₆H₂)], 154.7 [d, $J_{CP} = 6$, C^{6,2}(C₆H₂)], 152.5 [d, $J_{CP} = 3$,

$C^4(C_6H_2)$], 136.2 [d, $J_{CP} = 47$, $C^1(Ph)$], 135.9 [d, $J_{CP} = 22$, $C^1(C_6H_2)$], 133.9 [d, $J_{CP} = 11$, $C^2(Ph)$], 130.5 [d, $J_{CP} = 2$, $C^4(Ph)$], 128.9 [d, $J_{CP} = 10$, $C^3(Ph)$], 122.8 [d, $J_{CP} = 8$, $C^{3,5}(C_6H_2)$], 118.8 [d, $J_{CP} = 9$, $C^{5,3}(C_6H_2)$], 91.7 (s, Cp), 57.2 (d, $J_{CP} = 26$, PCH₂), 45.5 (s, CMe₂), 38.4 (s, Me), 35.3 [s, $C^1(tBu)$], 32.8 [s, $C^2(tBu)$], 32.0 [d, $J_{CP} = 8$, $C^1(tBu)$], 31.4 [s, $C^2(tBu)$], 29.6 (s, Me) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₄₆H₄₉MoReO₅P₂

%C 53.85, %H 4.81

Encontrado

%C 54.31, %H 4.82

4. CONCLUSIONES

En la presente investigación se han empleado diferentes métodos sintéticos para la obtención de numerosos complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno puente, lo que ha permitido llevar a cabo un amplio estudio de la reactividad de algunos de ellos frente a una gran diversidad de moléculas orgánicas e inorgánicas. El análisis de todos los resultados obtenidos ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

1. Los complejos mononucleares *syn*-[MCp(PHMe^{*})(CO)₂] (M = Mo, W) (**1a**, **1b**) se han podido sintetizar empleando un procedimiento sintético más sencillo y eficiente que el ya descrito en la bibliografía para la obtención de los isómeros *anti*, basado ahora en la reacción con luz vis-UV de los correspondientes dímeros metálicos [M₂Cp₂(CO)₆] (M = Mo, W) en presencia de la fosfina Me^{*}PH₂. Estos complejos fosfuro mononucleares han resultado ser excelentes precursores en la síntesis de complejos heterometálicos con ligandos fosfinideno puente.
2. Las reacciones de halogenación y desprotonación de los complejos mononucleares **1a,b** permiten obtener con facilidad y de un modo selectivo los complejos clorofosfuro *syn*-[MCp(PClMe^{*})(CO)₂] (M = Mo, W) (**2a**, **2b**) y el complejo fosfinideno aniónico [MoCp(PMe^{*})(CO)₂]⁻ (**3**), los cuales son intermedios eficaces en la síntesis de complejos fosfinideno heterometálicos. Las reacciones posteriores de estos dos tipos de compuestos con complejos metálicos sugieren que todas estas transformaciones transcurren con retención de la estereoquímica *syn* alrededor del enlace doble Mo-P.
3. La reacción de los complejos clorofosfuro **2a,b** con carbonilatos metálicos constituye una ruta sintética que no había sido empleada anteriormente para formar complejos fosfinideno heterobinucleares y resulta muy eficiente para preparar los complejos heptacarbonílicos [MM'Cp(μ-PMe^{*})(CO)₇] (**4a-d**) (M = Mo, W; M' = Re, Mn). En estas reacciones siempre es más o menos competitiva la reacción de transferencia electrónica, que transcurre con regeneración de los complejos fosfuro **1a,b** y los correspondientes dímeros del carbonilato empleado.
4. Los compuestos de tipo **4** pierden con gran facilidad un ligando carbonilo del fragmento pentacarbonílico para formar los correspondientes complejos hexacarbonílicos [MM'Cp(μ-PMe^{*})(CO)₆] (**5a-d**), los cuales se caracterizan también por presentar un enlace intermetálico. Los estudios estructurales y

teóricos realizados indican que este tipo de compuestos muestran un nuevo modo de coordinación del ligando fosfinideno puente trigonal, que se une mediante un enlace doble M=P a uno de los metales, tal y como ocurre en los complejos fosfinideno mononucleares nucleofílicos, y mediante un enlace dativo P→M al otro, como sucede en los complejos fosfinideno mononucleares electrofílicos.

5. Los compuestos de tipo **5** experimentan la activación fotoquímica de un enlace C–H de uno de los grupos ^tBu del anillo Mes* para formar los complejos fosfuro hidruro [MM'Cp(μ-H){μ-P(CH₂CMe₂)C₆H₂^tBu₂}(CO)₆] (**6a-c**). La presencia de acetonitrilo bloquea tal proceso, pero conduce a la formación de los correspondientes aductos [MoM'Cp(μ-PMes*)(1κ-NCMe)(CO)₅], que resultaron ser sorprendentemente estables.
6. El resultado de las reacciones de los compuestos **5a,b** con isocianuros es muy dependiente de la temperatura y de la estequiometría de la reacción. A temperatura ambiente se pueden obtener los productos de sustitución [MoReCp(μ-PMes*)(CO)₅(2κ-CNR)], de adición/sustitución [MoM'Cp(μ-PMes*)(CO)₅(2κ-CNR)₂] y de doble sustitución [MoMnCp(μ-PMes*)(CO)₄{2κ-CN(*p*-C₆H₄OMe)}₃], este último en el caso del manganeso. Sin embargo, cuando **5a** reacciona con exceso de CN(*p*-C₆H₄OMe) a baja temperatura, se obtiene el inusual complejo azafosfaaleno [MoReCp{μ-η²_{P,C}:κ¹_P-PMes*CN(*p*-C₆H₄OMe)}(CO)₆{2κ-CN(*p*-C₆H₄OMe)}]. Mediante distintos experimentos independientes se ha podido comprobar que los complejos azafosfaaleno se originan mediante una cicloadición [2+1] del isocianuro sobre el enlace doble Mo–P de los complejos fosfinideno de 36 electrones de tipo [MoReCp(μ-PMes*)(CO)_{7-x}(CNR)_x] (x = 1, 2), siendo esta transformación bastante dependiente del resto R de los isocianuros empleados.
7. Las reacciones de **5a,b** con moléculas orgánicas insaturadas como son los alquinos, isocianatos, diazoalcanos y azidas orgánicas, dan lugar a los correspondientes productos de cicloadición [2+2] y [2+1] sobre el enlace doble Mo–P, estableciendo así su paralelismo con el comportamiento de los complejos fosfinideno de tipo nucleofílico, aunque en estas reacciones se producen procesos adicionales. Estas transformaciones incluyen la coordinación del enlace doble C=C al renio/manganeso (alquinos), desnitrogenación (diazoalcanos), coordinación al renio/manganeso del átomo

- de nitrógeno distal (azidas), del átomo de azufre (isocianatos) o de sustituyentes presentes en el reactivo (diazocalcanos), entre otros procesos.
8. El compuesto **5a** reacciona con I₂ dando lugar al complejo fosfinideno [MoReCpI₂(μ-PMes*)(CO)₆], que es el resultado de la adición oxidante de una molécula de yodo sobre el enlace Mo–Re, lo que implica su escisión. Los estudios estructurales y teóricos sobre este compuesto revelan que la interacción π Mo–P–Re allí presente está más deslocalizada pero más debilitada que en el precursor, un efecto que, llevado a su extremo, conduciría a unas interacciones Mo–P y Mo–Re de tipo σ.
 9. Las reacciones de **5a,b** con calcógenos, como el azufre y el selenio, son fuertemente dependientes de las condiciones de reacción y pueden conducir a la formación de uno, dos y hasta tres nuevos enlaces P–calcógeno, generando ligandos que adoptan en algunos casos modos de coordinación no descritos con anterioridad, como es la coordinación μ-κ¹_S:η² en tiosfosfinidenos, μ-η²:η² en selenofosfinidenos o μ-η²_{P,S}:κ²_{S,S} en ditiofosfinidenos. Este último ligando, presente en el complejo [MoReCp(μ-η²_{P,S}:κ²_{S,S}-S₂PMes*)(CO)₅] (**31**) se reorganiza térmicamente para dar lugar a un isómero con un ligando ditiofosfonito en coordinación μ-κ²_{S,S}:κ²_{S,S}- capaz de incorporar un tercer átomo de azufre sobre el fósforo, para generar un ligando tritiofosfonato con idéntico modo de coordinación.
 10. La reducción del compuesto de Mo y Re **5a** con Na(Hg) genera sorprendentemente el complejo fosfuro aniónico Na[MoReCp(μ-PHMes*)(CO)₆] (**35**). Esta transformación presumiblemente es el resultado de la transferencia de un electrón sobre el compuesto **5a**, que daría lugar a la especie radicalaria [MoReCp(μ-PMes*)(CO)₆]⁻, la cual captaría un átomo de hidrógeno procedente bien del disolvente o bien de trazas de agua en el mismo. La protonación de **35** conduce al hidruro esperable [MoReCp(μ-H)(μ-PHMes*)(CO)₆].
 11. Los compuestos **5a,b** son capaces de adicionar bajo condiciones suaves de reacción moléculas sencillas de elementos del bloque *p* que presentan un enlace E–H (E = H, Si, Sn, B, S). La reacción de hidrogenación en condiciones ordinarias de presión y temperatura, da lugar a los complejos fosfuro hidruro [MoM'Cp(μ-H)(μ-PHMes*)(CO)₆]. Este hecho es inusual, ya que tan solo se recoge un precedente de ello en la bibliografía. Aunque desafortunadamente no se ha podido determinar el mecanismo de esta reacción, teniendo en cuenta

la estructura electrónica de estos compuestos, cabe proponer que el proceso se inicie con la hidrogenación del doble enlace Mo–P presente en estas moléculas.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. (a) Mathey, F.; Duan, Z. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1804. (b) Aktas, H.; Slootweg, J.C.; Lammertsma, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2102. (c) Waterman, R. *Dalton Trans.* **2009**, 18. (d) Slootweg, J.C.; Lammertsma, K. *Sci. Synth.* **2009**, *42*, 15. (e) Mathey, F. *Dalton Trans.* **2007**, 1861. (f) Lammertsma, K. *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95. (g) Lammertsma, K.; Vlaar, M.J.M. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127. (h) Mathey, F.; Tran Huy, N.H.; Marinetti, A. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2938. (i) Cowley, A.H. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 445. (j) Stephan, D.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 314. (k) Cowley, A.H.; Barron, A.R. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 81.
2. Huttner, G.; Evertz, K. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406.
3. García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruíz, M.A. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *330*, 1
4. (a) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304. (b) Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4857. (c) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *424*, 103. (d) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6383. (e) García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Sáez, D. *Organometallics* **2017**, *36*, 1756. (f) Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10325. (g) Albuerne, I.G.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10680.
5. (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 5140. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14498. (c) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2013**, *32*, 4601. (d) Albuerne, I.G.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A., Vega, P. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7869. (e) Albuerne, I.G.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A., Vega, P. *Inorg. Chim. Acta* **2021**, *516*, 120141.
6. (a) Cooper, B.G.; Napoline, J.W.; Thomas, C.M. *Catal. Rev.* **2012**, *54*, 1. (b) Ritleng, V.; Chetcuti, M.J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 797. (c) Knorr, M.; Jourdain, I. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *350*, 217. (d) Mankad, N.P. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5822. (e) Buchwalter, P.; Rosé, J.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 28.

7. (a) Bursakov, S.A.; Gavel, O.Yu.; Di Rocco, G.; Lampreia, J.; Calvete, J.; Pereira, A.S.; Moura, J.J.G.; Moura, I. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2004**, *98*, 833. (b) Dutta, A.; Hamilton, G.A.; Harnett, H.E.; Jones, A.K. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9580.
8. Ehlers, A.W.; Lammertsma, K.; Baerends, E.J. *Organometallics* **1998**, *17*, 2738.
9. Liu, L.; Ruiz, D.A.; Munz, D.; Bertrand, G. *Chem* **2016**, *1*, 147.
10. Dillon, K.B.; Mathey, F.; Nixon, J.F. "Phosphorus: The Carbon Copy". John Wiley & Sons, New York, **1998**, cap. 2.
11. Huttner, G.; Müller, H-D. Frank, A.; Lorenz, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *87*, 705.
12. Carty, A.J.; McLaughlin, S.A.; Nucciarone, D. "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis", Ed. A.P. Marchand en VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**, cap. 16.
13. Schmitt, R. "P-H functionalized phosphonium tungsten complexes: Exchange reactions at the phosphorus and cycloadditions with heteroallenes" Ph.D Thesis, Julius Maximilian University of Würzburg, **2005**.
14. Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2006**, 2699.
15. Amor, I.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2007**, *26*, 466.
16. Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2012**, *31*, 2749.
17. Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2005**, 4441.
18. (a) Stubenhofer, M.; Kuntz, C.; Bodensteiner, M.; Timoshkin, A.Y.; Scheer, M. *Organometallics* **2013**, *32*, 3521. (b) Scheer, M.; Kuntz, C.; Stubenhofer, M.; Zabel, M.; Timoshkin, A.Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 188.
19. Wang, W.; Lv, Y.; Gou, X.; Leng, X.; Chen, Y. *Chin. J. Chem.* **2014**, *32*, 752.
20. Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1376.
21. Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Suárez, J.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7810.
22. Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 4384.
23. Jutzi, P.; Kroos, R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 317.

24. Colson, A.C.; Whitmire, K.H. *Organometallics* **2010**, *29*, 4611.
25. Hirth, U-A.; Malisch, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, C16.
26. (a) Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 486. (b) Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1149.
27. Lang, H.; Winter, M.; Leise, M.; Walter, O.; Zsolnai, L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 595.
28. (a) Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10561. (b) Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1937. (c) Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1901.
29. Hirth, U-A.; Malisch, W.; Káb, H. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, C20.
30. Malisch, W.; Hirth, U-A.; Grün, K.; Schmeuber, M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 207.
31. Rosenberg, L. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 606.
32. Alonso, M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8962.
33. Cowley, A.H.; Giolando, D.M.; Nunn, C.M.; Pakulski, M.; Westmoreland, D.; Norman, N.C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2127.
34. Braterman, P.S. *"Metal Carbonyl Spectra"* Academic Press, London, **1975**.
35. (a) Álvarez, M.A.; Burgos, M.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, P. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14585. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, P. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 9481.
36. (a) Wrighton, M.S.; Ginley, D.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2065. (b) Kidd, D.R.; Brown, T.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4095.
37. Vogel, U.; Sekar, P.; Ahlrichs, R.; Huniar, U.; Scheer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1518.
38. Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *Organometallics*, **1988**, *7*, 309.
39. Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics*, **2002**, *21*, 1966.
40. King, R.B.; Wu, F.J.; Holt, E.M. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1241.
41. Jörg, K.; Malisch, W.; Reich, W.; Meyer, A.; Schubert, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 92.
42. Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A.E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Álvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2832.

43. (a) Butler, I.S.; Cozak, D.; Stobart, S.R. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1779. (b) Kabir, S.E.; Ahmed, F.; Ghosh, S.; Hassan, M.R.; Islam, M.S.; Sharmin, A.; Tocher, D.A.; Haworth, D.T.; Lindeman, S.V.; Siddiquee, T.A.; Bennett, D.W.; Hardcastle, K.I. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2657. (c) Albertin, G.; Antoniutti, S.; Castro, J.; García-Fontán, S.; Zanardo, G. *Organometallics* **2007**, *26*, 2918.
44. Ingham, W.L.; Travlos, S.D.; Boeyens, J.C. A.; Berry, M.; Coville, N.J. *Acta Cryst.* **1992**, C48, 465.
45. Ingham, W.L.; Billing, D.G.; Leventis, D.C.; Coville, N.J. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 17.
46. Cheng, P-S.; Chi, Y.; Peng, S-M.; Lee, G-H. *Organometallics* **1993**, *12*, 250.
47. Haupt, H-J.; Flörke, U.; Disse, G.; Heinekamp, C. *Chem. Ber.* **1991**, *24*, 2191.
48. Mays, M.J.; Owen, S.M.; Raithby, P.R.; Reinisch, P.F.; Shields, G.P.; Solan, G.A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 123.
49. Horton, A.D.; Mays, M.J.; Raithby, P.R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, *6*, 1557.
50. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 912.
51. Cotton, A.F.; Daniels, L.M.; Murillo, C.A.; Wang, X. *Polyhedron* **1998**, *17*, 2781.
52. Hay, C.M.; Horton, A.D.; Mays, M.J.; Raithby, P.R. *Polyhedron* **1988**, *7*, 987.
53. Carriedo, G.A.; Jeffery, J.C.; Gordon, F.; Stone, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1597.
54. Seidl, M.; Schiffer, M.; Bodensteiner, M.; Timoshkin, A.Y.; Scheer, M. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13783.
55. Lv, Y.; Kefalidis, C.E.; Zhou, J.; Maron, L.; Leng, X.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14784.
56. Aktas, H.; Mulder, J.; de Kanter, F.J.J.; Slootweg, J.C.; Schakel, M.; Ehlers, A.W.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13531.
57. David, M-A.; Alexander, J.B.; Glueck, D.S. *Organometallics* **1997**, *16*, 378.
58. Treichel, P.M.; Direen, G.E.; Mueh, H.J. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 339.
59. Lang, H.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4426.

60. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *9*, 1280.
61. Álvarez, M.A.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Inorganics* **2018**, *6*, 125.
62. Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2018**, *37*, 3425.
63. Malisch, W.; Hith, U-A.; Grün, K.; Schmeusser, M.; Fey, O.; Weis, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2500.
64. (a) Malisch, W.; Grün, K.; Fey, O. Abd El Baky, C. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 285. (b) Malisch, W.; Abd El Baky, C.; Grün, K.; Reising, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1945. (c) Pfister, H.; Malisch, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, C11.
65. Weber, L.; Uthmann, S.; Bögge, H.; Müller, A.; Stammer, H-G.; Neumann, B. *Organometallics* **1998**, *17*, 3593.
66. Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
67. Hussong, R.; Heydt, H.; Maas, G.; Reigtz, M. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1263.
68. Wang, W-D.; Guzei, I.A.; Espenson, J.H. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4107.
69. (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2015**, *34*, 3833. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Huergo, E.; Ruiz, M.A. *J. Organomet. Chem.* **2021**, *936*, 121708. (c) García, M.E.; García-Vivó, D.; Menéndez, S.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2016**, *35*, 3498.
70. (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 5454. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5274. (c) Churchill, M.R.; Biondi, L.V. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 73. (d) Ide, Y.; Shibahara, T. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 357.
71. (a) Satudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta.* **1919**, *2*, 635. (b) Gololobov, Y.G.; Zhmurova, I.N.; Kasuhin, L.F. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437. (c) Gololobov, Y.G. Kasuhin, L.F. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353.
72. Seidl, M.; Kuntz, C.; Bodensteiner, M.; Timoshkin, A.Y.; Scheer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2771.
73. Dupart, J-M.; Grand, A.; Riess, J.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1167.
74. Creswick, M.W.; Bernal, I. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *74*, 241.

75. Scherer, O.J.; Kerth, J.; Anselmann, R.; Sheldrick, W.S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 984.
76. Tondreau, A.M.; Boncella, J.M. *Polyhedron* **2016**, *116*, 96.
77. Lang, H.; Leise, M.; Emmerich, C. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, C9.
78. Nakamoto, K. “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.*” 6^a Ed., Wiley, New York, **2009**, cap 2.
79. (a) García, M.E.; Riera, V.; Rueda, M.T.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4060. (b) Álvarez, M.A.; Anaya, Y.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2004**, *23*, 3950. (c) Álvarez, M.A.; Anaya, Y.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2003**, *22*, 456. (d) Keiter, R.L.; Keiter, E.A.; Rust, M.S.; Miller, D.R.; Sherman, E.O.; Cooper, D.E. *Organometallics* **1992**, *11*, 487.
80. Álvarez, M.A.; García, G.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **1999**, *18*, 4509.
81. Collman, J.P.; Hegedus, L.S.; Norton, J.R.; Finke, R.G. “*Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*”, 2^o Ed., Science University Books, Mill Valley, **1987**, cap. 5.
82. (a) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5503. (b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 1875. (c) Albuérne, I.G.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3510.
83. Sáez, D. “*Síntesis y Reactividad de Complejos Dinucleares del Grupo 6 con Ligandos Fosfuro y Fosfinideno*” Tesis Doctoral, **2005**, Universidad de Oviedo.
84. Adams, H.; Bailey, N.A.; Osborn, V.A.; Winter, M.J. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *284*, C1.
85. Adams, R.D.; Dhull, P.; Kaushal, M.; Smith, M.D. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *902*, 120969.
86. Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules – Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, U.K., **1990**.
87. Gregoriades, L.J.; Balázs, G.; Brunner, E.; Gröger, C.; Wachter, J.; Zabel, M.; Scheer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5966.
88. Brunner, H.; Klement, U.; Meier, U.; Wachter, J. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 339.

89. Balazs, G.; Green, J. C.; Scheer, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8603.
90. Kruger, G.J.; Lotz, S.; Linford, L.; Van Dyk, M.; Raubenheimer, H.G. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 241.
91. Scheer, M.; Umbarkar, S.B.; Chatterjee, S.; Trivedi, R.; Mathur, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 376.
92. Carty, A.J.; McLaughlin, S.A.; Nucciarone, D. "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis", Ed. A.P. Marchand en VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**, cap. 1.
93. Bodensteiner, M.; Dusek, M.; Kubicki, M.M.; Pronold, M.; Scheer, M.; Wachter, J.; Zabel, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5298.
94. Belletti, D.; Graiff, C.; Pattacini, R.; Predieri, G.; Tiripicchio, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3564.
95. Haupt, H-J.; Schwefel, M.; Flörke, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1098.
96. Haupt, H-J.; Flörke, U.; Disse, G.; Heinekamp, C. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2191.
97. Hartung, H.; Walther, B.; Baumeister, U.; Böttcher, H-C.; Krug, A.; Rosche, F. *Polyhedron* **1992**, *11*, 1563.
98. Huergo, E. "Síntesis y Reactividad de Complejos Carbonílicos con Enlaces Múltiples Mo-W, Mo-Mn y Mo-Re" Tesis Doctoral, **2018**, Universidad de Oviedo.
99. Hossain, M.M.; Lin, H-M.; Shyu, S-G. *Organometallics* **2003**, *22*, 3262.
100. Egold, H.; Klose, S.; Flörke, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 164.
101. Xiao, N.; Xu, Q.; Tasubota, S.; Sun, J.; Chen, J. *Organometallics* **2002**, *21*, 2764.
102. Braunschweig, H.; Damme, A.; Dewhurst, R.D.; Kramer, T.; Östreicher, S.; Radacki, K.; Vargas, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2313.
103. Duffy, M.P.; Ting, L.Y.; Nicholls, L.; Li, Y.; Ganguly, R.; Mathey, F. *Organometallics* **2012**, *31*, 2936.
104. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J.A.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.;

- Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J.M.; Klene, M.; Knox, J.E.; 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.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, Ö.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; Fox, D.J. Gaussian 09, Revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, **2009**.
105. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
106. Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
107. (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.
108. Amarego, W.L.F.; Chai, C.L.L. *"Purification of Laboratory Chemicals"*. 5^a Ed., Elsevier, Oxford **2003**.
109. Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Pakulski, M. *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 235.
110. (a) Wilkinson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 209. (b) Fischer, E. O.; Hafner, W. *Z. Naturforsch., B* **1955**, *10*, 140.
111. Braunstein, P.; Lehrer, H.; Matt, D.; *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 218.
112. Miller, J.B. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 560.

6. PUBLICACIONES

COMMUNICATION



Cite this: *Dalton Trans.*, 2019, 48, 14585

Received 5th June 2019,
Accepted 9th September 2019

DOI: 10.1039/c9dt02382h

rs.c.li/dalton

One-step synthesis and P–H bond cleavage reactions of the phosphanyl complex *syn*-[MoCp{PH(2,4,6-C₆H₂^tBu₃)}(CO)₂] to give heterometallic phosphinidene-bridged derivatives†

M. Angeles Alvarez, Mónica Burgos, M. Esther García, Daniel García-Vivó, Miguel A. Ruiz* and Patricia Vega

Photolysis of [Mo₂Cp₂(CO)₆] and PH₂R* (R* = 2,4,6-C₆H₂^tBu₃) yielded the title complex, which turned out to be a versatile precursor of novel heterometallic phosphinidene-bridged complexes via three different P–H bond activation processes: photolysis, deprotonation and reduction. In this way the new complexes [MoReCp(μ-PR*)(CO)_n] (n = 6, 7), [MoFeCp₂(μ-PR*)(CO)_m] (m = 3, 4) and [MoAuCp(μ-PR*)(CO)₂(P(*p*-tol)₃)] were prepared.

Binuclear complexes of transition metals bearing bridging phosphinidene ligands constitute now a vast family of complexes which span almost all elements from groups 3 to 10, with three different coordination modes clearly identified to date (A to C in Chart 1). Because of the multiplicity of the corresponding M–P bonds (modes A and B) or the presence of a lone electron pair at the P atom (mode C), these complexes react under mild conditions with a great variety of inorganic and organic compounds, whereby a large diversity of derivatives having novel organophosphorus derivatives or heterometallic architectures can be built,¹ so resembling in many aspects the extensively studied and versatile chemistry of mononuclear phosphinidene complexes.² Previous studies on binuclear complexes, however, have been done so far mostly on homometallic species; hence, it would be worth exploring the chemical behaviour of related species bearing two distinct metal atoms (heterometallic complexes), since the different electronic and geometric environments of the corresponding metal sites might add cooperative and synergic effects to the reactive M–P–M' core of these molecules.³ Unfortunately, these studies have been hampered so far by the reduced number of heterometallic phosphinidene-bridged species reported to

date. The synthesis of the latter relied in most cases on activation processes operating on suitable phosphanyl complexes, such as deprotonation of a cationic PHMes-bridged WFe precursor,⁴ P–C bond cleavage in a P(OR)Cp*-bridged MnFe precursor,⁵ and photolytic P–Cl bond cleavage in a molybdenum PClR complex, in the presence of [Mn₂(CO)₁₀] or [Co₂(CO)₈].⁶ The group of Malisch unveiled still one other possibility, based on deprotonation of the phosphanyl complex *syn*-[WCp(PHR*)(CO)₂] (R* = 2,4,6-C₆H₂^tBu₃), followed by reaction with [FeCpI(CO)₂] to give the phosphinidene derivative [WFeCp(μ-PR*)(CO)₄].^{1,7} More recently, we have reported the preparation of some MoCo and MoMn phosphinidene complexes, starting from suitable thiophosphinidene-bridged precursors, but yields were rather modest.^{8,9} With these precedents at hand, we decided to explore the potential of the molybdenum phosphanyl complex *syn*-[MoCp(PHR*)(CO)₂] (**1**) as a precursor of heterometallic phosphinidene-bridged complexes. As shown below, three distinct P–H bond cleavage processes enable compound **1** to build different heterometallic derivatives.

Compound **1** can be efficiently prepared upon photolysis of an equimolar mixture of the commercially available dimer [Mo₂Cp₂(CO)₆] and PH₂R*, likely a radical process initiated by the homolytic cleavage of the Mo–Mo bond in the parent complex, which eventually renders a mixture of compound **1** and the known hydride [MoCpH(CO)₃]¹⁰ as major products, from which **1** can be isolated in *ca.* 70% yield (based on phosphane) upon chromatographic workup (Scheme 1). We note that an isomer of **1** with an *anti* conformation of the Cp and R* groups around the multiple Mo–P bond (*anti*-**1**) had been

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica/IUQOEM, Universidad de Oviedo, E33071 Oviedo, Spain. E-mail: dgvivo@hotmail.com, mara@uniovi.es

† Electronic supplementary information (ESI) available: A pdf file containing preparative procedures, spectroscopic and analytical data for new compounds, crystallographic data and results of DFT calculations. An xyz file containing the Cartesian coordinates of all computed species. CCDC 1908717. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/C9DT02382H

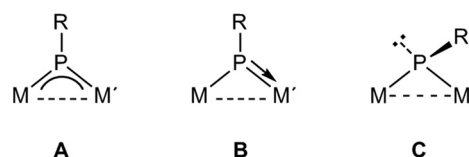
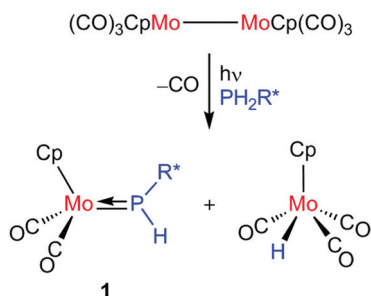


Chart 1 Coordination modes of bridging phosphinidene ligands.



Scheme 1 One-step synthesis of compound 1.

previously prepared by Malisch *et al.* by using several multistep procedures,¹¹ a circumstance which poses notable restrictions on its use for extensive reactivity studies.

Spectroscopic data for **1** are similar, but not identical to those reported previously for isomer *anti-1*,¹¹ the main differences being concerned with the NMR parameters for the P-bound H atom (δ 10.20 ppm, $J_{\text{PH}} = 341$ Hz for **1**, to be compared with 9.95 ppm and 408 Hz respectively for *anti-1*, both in C_6D_6 solution). The *syn* conformation of the Cp and R^* groups in **1** was confirmed by the observation of a positive NOE effect of the *ortho*- t Bu H atoms on the cyclopentadienyl group. Moreover, B3LYP-DFT calculations revealed that compound **1** has a Gibbs free energy *ca.* 10 kJ mol^{-1} lower than isomer *anti-1* in the gas phase (see the ESI†). As expected, the ^{31}P spectrum of **1** displays a significantly deshielded resonance at 272.7 ppm (*cf.* 266.2 ppm for *anti-1*), which is a characteristic feature of terminally-bound PR_2 ligands with a planar environment around the P atom.¹²

It was sensible to hypothesize that the photochemically-triggered radical process operating in the synthesis of **1** might be effective also for the activation of the remaining P–H bond of **1**, and indeed we found that photolysis of **1** in the presence of several metal–metal bound carbonyl dimers led to heterometallic phosphinidene derivatives, although the process was of modest selectivity. For instance, photolysis of a mixture of **1** and $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ gave the new phosphinidene complexes $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PR}^*)(\text{CO})_7]$ (**2**) and $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PR}^*)(\text{CO})_6]$ (**3**), (Scheme 2) along with the known hydride $[\text{ReH}(\text{CO})_5]$ ¹³ and other unidentified species. Similar results were obtained when using $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ instead. We note that a significant amount of the known Mo_2 complex $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}^*)(\text{CO})_4]$ ^{14,15} was also formed in these reactions, thus suggesting that P–H and P–Mo bond cleavage reactions somehow compete with each other in these photochemical reactions. We also note that this Mo_2 complex was itself formed in the photochemical preparation of compound **1**, but only in very small amounts in that case (see the ESI†).

The trigonal phosphinidene ligand in **2** (Fig. 1) bridges the metal centres in an asymmetrical manner (type B), as expected from the different electron counts of the Mo and Re fragments (15 and 17 electrons, respectively), and the relative *syn* conformation that Cp and R^* groups have around the multiple Mo–P bond in **1** is retained here. However, the Mo–P distance of

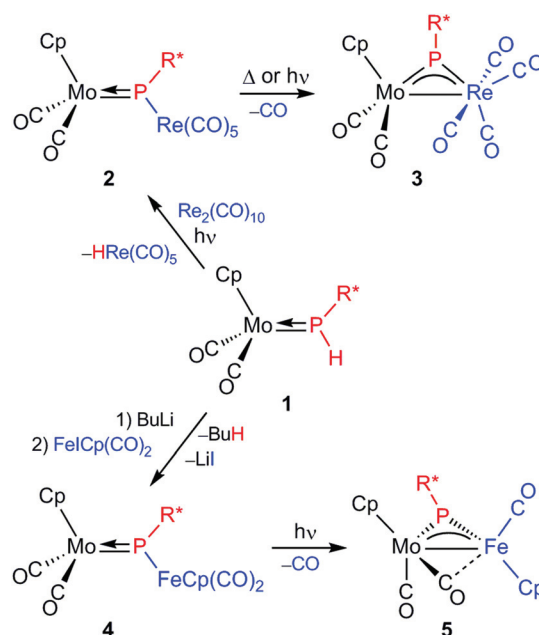
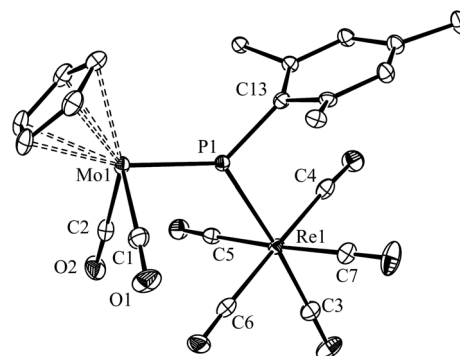
Scheme 2 Homolytic and heterolytic P–H bond cleavage of **1**.

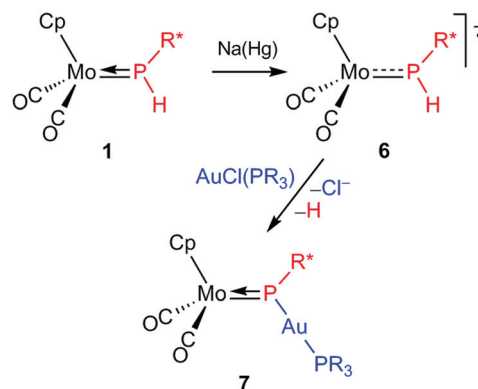
Fig. 1 ORTEP diagram of **2**, with H atoms and Me groups omitted. Selected bond lengths (Å) and angles ($^\circ$): Mo–P = 2.3032(9); Re–P = 2.5733(8). C1–Mo–C2 = 82.2(2); Mo–P–Re = 127.01(4); Mo–P–C13 = 130.3(1); Re–P–C13 = 102.7(1).

2.3032(9) Å in **2** is somewhat longer than the value of *ca.* 2.25 Å found for related double bonds,^{1a} actually comparable to the figure of 2.297(8) Å measured for the symmetrical (type A) complex $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}^*)(\text{CO})_4]$.¹⁴ This suggests that the π bonding interaction of the PR^* ligand in **2** might be delocalized to some extent over the (formally single) P–Re bond, a structural feature previously found for other heterometallic complexes of type B,^{8,9} although steric effects surely play a significant role here, since the Re–P length of 2.5733(8) Å in **2** is nearly identical to the single-bond length measured for the pyramidal phosphanyl ligand in $[\text{Re}(\text{PPh}_2)(\text{CO})_3(\text{N},\text{N}'\text{-phen})]$ (2.571(2) Å).¹⁶ As expected, **2** can be decarbonylated to give **3**, a transformation taking place rapidly in toluene solution at

363 K. The loss of a CO ligand is accompanied by formation of an heterometallic Mo–Re bond and also involves a substantial change in colour (from green to brown), along with 235 ppm deshielding of the ^{31}P nucleus (from 437.6 to 673.1 ppm). NMR data for **3** suggest a conformation of C_s symmetry, consistent with the structure found in the solid state for its WRe analogue.¹⁷

Heterometallic complexes can be also obtained upon deprotonation of **1** followed by addition of a suitable halide complex. Thus, addition of a slight excess of BuLi to a tetrahydrofuran solution of **1** rapidly gave a dark green solution thought to contain the Li^+ salt of the anionic phosphinidene complex $[\text{MoCp}(\text{PR}^*)(\text{CO})_2]^-$, an extremely basic species for which we could not record its IR spectrum (only bands due to the parent **1** were observed). Fortunately, we could record its ^{31}P NMR spectrum by carrying out the reaction within an NMR tube, showing a very strongly deshielded resonance at 1009.5 ppm (see the ESI[†]), consistent with the formation of a phosphinidene complex.¹ Reaction of this solution with $[\text{FeCpI}(\text{CO})_2]$ gave instantaneously the phosphinidene-bridged complex $[\text{MoFeCp}_2(\mu\text{-PR}^*)(\text{CO})_4]$ (**4**) in a very selective manner, with no detectable amounts of side-products derived from competing electron-transfer reactions.¹⁸ Compound **4** is iso-electronic with the MoRe complex **2** and also can be decarbonylated to give a metal–metal bonded derivative. This is now conveniently achieved upon irradiation with visible-UV light at 288 K, to give the tricarbonyl complex $[\text{MoFeCp}_2(\mu\text{-PR}^*)(\text{CO})_3]$ (**5**) in excellent yield. This transformation is also accompanied by the formation of a heterometallic Mo–Fe bond and substantial deshielding of the ^{31}P nucleus (from 477.6 to 674.0 ppm). Compound **5** displays ^{13}C NMR resonances indicative of the presence of a terminal Fe-bound carbonyl (δ_{C} 219.9 ppm) and two semibridging carbonyls bound to Mo (δ_{C} 258.0 and 254.2 ppm). This is consistent in part with the results of a diffraction study on the WFe analogue of **5**, which revealed the presence in this case of just one W-bound carbonyl involved in semibridging interaction with the Fe atom.⁷ The IR spectrum of **5** in solution, however, displays four C–O stretches (1945 (m), 1910 (vs), 1770 (m, sh), and 1747 (m)), thus suggesting the presence of two rapidly interconverting (on the NMR time scale) conformers in solution. Attempts to obtain crystals of **5** suitable for a diffraction study have been unsuccessful so far.

The third procedure to build heterometallic phosphinidene derivatives of **1** involves its one-electron reduction to give the corresponding anionic radical $[\text{MoCp}(\text{PHR}^*)(\text{CO})_2]^-$ (**6**). This can be easily achieved upon reaction of **1** with Na-amalgam either in tetrahydrofuran or acetonitrile solutions at 243 K, to give in a few minutes a dark-green solution containing the Na^+ salt of anion **6** as the major product (Scheme 3). This anion, however, was extremely air-sensitive (it being rapidly oxidized back to the parent compound **1** upon manipulation or upon addition of a mild oxidant such as the $[\text{FeCp}_2]^+$ cation) and also decomposed at room temperature to give a mixture of products yet to be characterized. The IR spectra of these dark-green acetonitrile solutions typically displayed C–O stretching



Scheme 3 Reductive P–H bond cleavage of **1**.

bands corresponding to parent **1** (formed by oxidation of **6** inside the IR cell) and prominent bands at 1858 (vs) and 1760 (s) cm^{-1} which are assigned to anion **6**, along with weaker bands growing with time inside the cell. The bands assigned to **6** thus are some 100 cm^{-1} less energetic than those of **1**, as expected from the increased negative charge at the metal centre. Addition of $[\text{AuCl}\{\text{P}(\text{p-tol})_3\}]$ to a solution of **6** at 243 K eventually resulted in chloride displacement and loss of hydrogen,¹⁹ to give the green phosphinidene derivative $[\text{MoAuCp}(\mu\text{-PR}^*)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{p-tol})_3\}]$ (**7**) in moderate yield, along with the parent compound **1** (the latter likely derived from competing oxidation by the gold complex). The formation of **7** is accompanied by a strong overall deshielding of the ^{31}P nucleus (δ_{P} increasing from 272.7 (**1**) to 528.4 ppm), as observed in the formation of compounds **2** and **4** (δ_{P} 437.8 and 477.6 ppm respectively). This is a diagnostic signature of formation of trigonal phosphinidene-bridged complexes (types **A** and **B**). The latter typically give rise to strongly deshielded ^{31}P NMR resonances, with chemical shifts (in the range of *ca.* 450–750 ppm when Mo, Re and Fe atoms are involved) much higher than those of most other P-containing species.¹

Examples of homolytic P–H bond cleavage leading to phosphinidene complexes from paramagnetic phosphanyl precursors are rare, and only a few precedents involving neutral Ni^{20} and Os^{21} complexes seem to have been reported so far, these requiring the action of H-atom acceptors such as the radical OR^* . DFT calculations on anion **6** indicate that the unpaired electron expectedly occupies a molecular orbital with $\pi^*(\text{Mo-P})$ character, so the Mo–P bond is considerably weakened upon reduction of **1**. This is reflected in a substantial increase in the Mo–P length (from 2.271 Å in **1** to 2.417 Å in **6**; see the ESI[†]) and in significant pyramidalization at the P atom (the sum of angles around P decreasing from 360.0 to 342.9°). The spin density in **6** is mainly located around the Mo (55%) and P (29%) atoms (Fig. 2), leaving the P atom as the most reactive site because of its higher accessibility to external reagents. Indeed, we have found that many other electrophilic reagents readily add at the P site of **6** with concomitant loss of hydrogen, and further studies on the synthetic potential of this

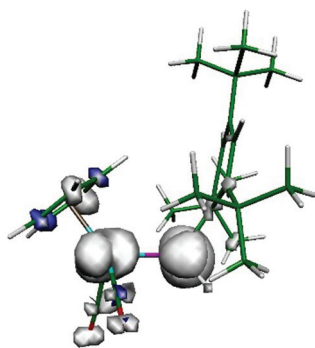


Fig. 2 B3LYP-DFT-computed spin density for anion 6.

elusive paramagnetic anion in the formation of novel organo-phosphorus ligands are now in progress.

Conclusions

We have implemented a one-pot, high yield synthesis of a new phosphanyl complex $\text{syn}[\text{MoCp}(\text{PHR}^*)(\text{CO})_2]$ (**1**), which in turn is a very versatile precursor of a variety of heterometallic phosphinidene-bridged derivatives. The latter is possible due to the easy cleavage of the P–H bond in **1**, a process which in turn can be accomplished in three different ways: (a) photochemical activation, (b) deprotonation, and (c) one-electron reduction. The resulting phosphinidene-bridged complexes described here are the first reported examples combining Mo with Re, Fe or Au atoms, and the synthesis of several more heterometallic combinations can be anticipated by using similar reactions. Eventually this will allow for a very fine tuning of the chemical behaviour of the central M–P–M' skeleton of these reactive molecules, which is now under further investigation.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We thank the MINECO of Spain and FEDER for financial support (Project CTQ2015-63726-P), the SCI of the Universidad de Málaga, Spain for providing access to computing facilities, and the X-ray unit of the Universidad de Oviedo for acquisition of diffraction data.

Notes and references

- (a) M. E. García, D. García-Vivó, A. Ramos and M. A. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **330**, 1; (b) G. Huttner and K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 1986, **19**, 406.
- Recent reviews: (a) F. Mathey and Z. Duan, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 1804; (b) H. Aktas, J. C. Slootweg and K. Lammertsma, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 2102; (c) R. Waterman, *Dalton Trans.*, 2009, 18; (d) F. Mathey, *Dalton Trans.*, 2007, 1861.
- (a) M. Knorr and I. Jourdain, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **350**, 217; (b) N. P. Mankad, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 5822; (c) P. Buchwalter, J. Rosé and P. Braunstein, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 28.
- U. A. Hirth and W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **439**, C16.
- H. Lang, M. Winter, M. Leise, O. Walter and L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 595.
- J. Sánchez-Nieves, B. T. Sterenberg, K. A. Udachin and A. J. Carty, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **350**, 486.
- R. Smichtt, *PhD thesis*, Julius Maximilian University of Würzburg, 2005.
- (a) B. Alvarez, M. A. Alvarez, I. Amor, M. E. García and M. A. Ruiz, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 10561; (b) B. Alvarez, M. A. Alvarez, M. E. García and M. A. Ruiz, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 1937.
- B. Alvarez, M. A. Alvarez, I. Amor, M. E. García, D. García-Vivó and M. A. Ruiz, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 1901.
- R. B. King, *Organometallic synthesis Vol. I (Transition Metal Compounds)*, Academic Press, Oxford, UK, 1965, ch. H.
- W. Malisch, U. Hirth, K. Grün and M. Schmeuber, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **572**, 207.
- L. Rosenberg, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, **256**, 606.
- (a) P. S. Braterman, R. W. Harrill and H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2851; (b) B. H. Byers and T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 2527.
- A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, A. G. Orpen and M. Pakulski, *Organometallics*, 1988, **7**, 309.
- (a) M. E. García, V. Riera, M. A. Ruiz, D. Sáez, J. Vaissermann and J. C. Jeffery, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14304; (b) C. M. Alvarez, M. A. Alvarez, D. García-Vivó, M. E. García, M. A. Ruiz, D. Sáez, L. R. Falvello, T. Soler and P. Herson, *Dalton Trans.*, 2004, 4168.
- E. Hevia, J. Pérez, V. Riera and D. Miguel, *Organometallics*, 2002, **21**, 1966.
- For the X-ray determined structure of $[\text{WReCp}(\mu\text{-PR}^*)(\text{CO})_6]$ see: M. A. Alvarez, M. E. García, M. A. Ruiz and P. Vega, *CSD Communication*, 2019. CCDC 1908769, DOI: DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc22276m.
- Reactions of anionic carbonyl complexes (A^-) with halide complexes (MX) often result in electron-transfer processes ($\text{A}^- + \text{MX} \rightarrow \text{A}\cdot + \text{M}\cdot + \text{X}^-$), rather than nucleophilic displacement of the halide ligand ($\text{A}^- + \text{MX} \rightarrow \text{A-M} + \text{X}^-$), and this usually represents an undesired side-process in these reactions. In our reaction with $[\text{FeCpI}(\text{CO})_2]$, such a side process would likely yield $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ as a Fe-containing byproduct (by dimerization of radical $\text{FeCp}(\text{CO})_2$ originated in the electron-transfer step), which is actually not observed, while no other P-containing complexes – different from **4** – are detected either.

- 19 We trust that **6** first displaces the chloride ligand from the gold reagent to give a paramagnetic Mo(μ -PR*H)Au neutral intermediate which then undergoes spontaneous dehydrogenation or H transfer (perhaps to the solvent) to yield the diamagnetic phosphinidene complex **7**.
- 20 V. M. Iluc and G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 15148.
- 21 J. Abbenset, D. Delony, M. C. Neben, C. Würtele, B. de Bruin and S. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2019, **58**, 6338.

Efficient Synthesis and Multisite Reactivity of a Phosphinidene-Bridged Mo–Re Complex. A Platform Combining Nucleophilic and Electrophilic Features

M. Angeles Alvarez, M. Esther García, Daniel García-Vivó,* Miguel A. Ruiz,* and Patricia Vega



Cite This: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01554>



Read Online

ACCESS |



Metrics & More



Article Recommendations

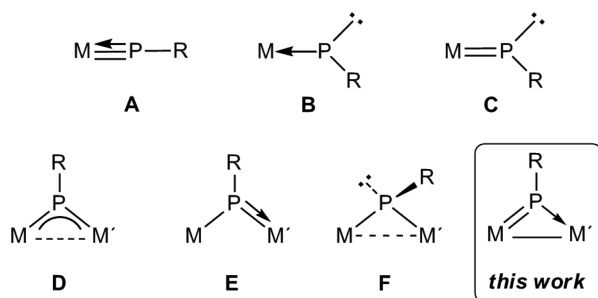


Supporting Information

ABSTRACT: The heterometallic complex $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PR}^*)(\text{CO})_6]$ (**3**) was prepared in 60% overall yield from *syn*- $[\text{MoCp}(\text{PHR}^*)(\text{CO})_2]$ via a three-step procedure involving complexes *syn*- $[\text{MoCp}(\text{PClR}^*)(\text{CO})_2]$ and $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PR}^*)(\text{CO})_7]$ as intermediate species ($\text{R}^* = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3$). The PR^* ligand in **3** displays a novel asymmetric interaction with the dimetal center, involving a double bond with one atom (Mo) and a dative single bond with the other one (Re). Compound **3** underwent thermal isomerization involving a C–H bond cleavage to yield the hydride $[\text{MoReCp}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_2\}(\text{CO})_6]$ and reacted with I_2 to give $[\text{MoReCpI}_2(\mu\text{-PR}^*)(\text{CO})_6]$, which displays a symmetrical phosphinidene bridge. Its reaction with methyl propiolate at 293 K proceeded with $[2 + 2]$ cycloaddition of the alkyne and decarbonylation to yield the phosphapropenylidene-bridged complex $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,C}}\eta^3\text{-PR}^*\text{CHC}(\text{CO}_2\text{Me})\}(\text{CO})_5]$ as the major product, whereas its reaction with excess $\text{CN}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})$ at 273 K proceeded with formal $[2 + 1]$ cycloaddition of the isocyanide and further isocyanide addition at the Re site to yield the complex $[\text{MoReCp}\{\mu\text{-}\eta^2_{\text{P,C}}\kappa^1_{\text{P}}\text{-PR}^*\text{CN}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}(\text{CO})_6\{\text{CN}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}]$, which displays an azaphosphaallene ligand in a novel bridging coordination mode.

Phosphinidenes (PR) are multifaceted ligands able to bind to transition-metal atoms in many different ways.¹ When bound to one or two metal atoms, three extreme coordination modes have been recognized to date in each case, all of them sharing features that provide high reactivity to the corresponding complexes: a low coordination environment around P, M–P multiple bonding, and/or the presence of a lone electron pair at the P site (A–F in Chart 1). Extensive work on the

Chart 1. Coordination Modes of Phosphinidene Ligands at Mono- and Binuclear Complexes



chemistry of mononuclear complexes, mainly on those of types B (so-called *electrophilic* ones) and C (*nucleophilic* ones), has revealed a high reactivity toward all sorts of organic compounds, whereby many unusual organophosphorus ligands have been built.² Although less active than their mononuclear counterparts, PR-bridged binuclear complexes also are able to react with a great variety of organic and inorganic compounds under mild conditions, and in this way, a large variety of

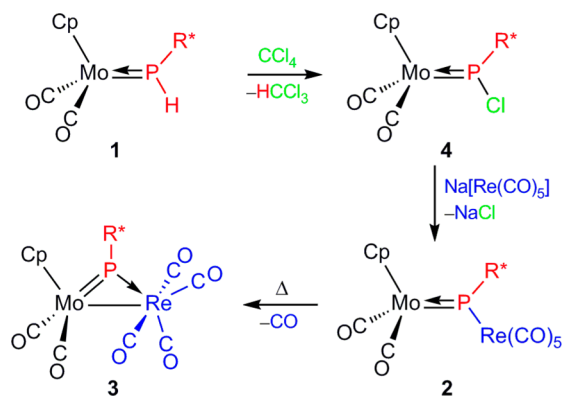
organophosphorus ligands and heterometallic complexes can be built as well.¹ Most of these studies, however, have been carried out so far on homometallic species ($\text{M} = \text{M}'$). Actually, only a few heterometallic PR-bridged complexes are available to date, and their chemical behavior is virtually unexplored.^{3–9} Yet, combining different electronic and geometric metal environments, as done in heterometallic complexes,¹⁰ might add cooperative and synergic effects to the reactive M–P–M' core of these molecules, while enabling modulation of their chemical behavior in new ways. Recently, we reported that the photochemical reaction of the phosphanyl complex *syn*- $[\text{MoCp}(\text{PHR}^*)(\text{CO})_2]$ (**1**) with $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ yielded the type E phosphinidene complex $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PR}^*)(\text{CO})_7]$ (**2**), which could be transformed thermally into the hexacarbonyl $[\text{MoReCp}(\mu\text{-PR}^*)(\text{CO})_6]$ (**3**), a complex presumably of type D and displaying a Mo–Re bond, although the overall yield was rather modest (25%).⁹ We viewed this molecule as a good candidate to be used for exploring heterometallic effects in the chemistry of PR-bridged complexes because it combines two isoelectronic fragments, $(\text{MoCp}(\text{CO})_2)$ and $(\text{Re}(\text{CO})_4)$, having distinct steric and electronic properties. Then we decided to explore its structure and reactivity in detail. This, however, required implementation of a more efficient synthetic procedure for this molecule. As will be shown below,

Received: May 27, 2020

compound **3** displays structural features and reactivity reminiscent of both nucleophilic and electrophilic mononuclear phosphinidene complexes. These can be, in turn, related to the asymmetric bonding of the PR ligand in this heterometallic complex, which follows a pattern different from that of bonding modes previously identified to date (D–F in Chart 1).

Compound **3** can be efficiently prepared (60% overall yield) in a three-step procedure starting with chlorination of complex **1** using CCl_4 to give the new chlorophosphanyl derivative *syn*-[MoCp(PClR*)(CO)₂] (**4**) almost quantitatively (Scheme 1).

Scheme 1. Synthesis of Compound 3



In the second step, **4** is reacted with the rhenium carbonylate $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ to give the heptacarbonyl complex **2**, which is finally transformed into **3**, as previously described by us. To our knowledge, the reaction of a halophosphanyl complex with an anionic complex to give a PR-bridged heterometallic derivative (i.e., the step 4/2) has not been previously reported and therefore adds to the palette of synthetic methods available to build heterometallic phosphinidene-bridged complexes.⁹ We note that this procedure also works efficiently by using Mn instead of Re. As for the formation of **4**, the synthetic procedure used here is similar to that reported by Malisch to convert the anti isomer of compound **1** into *anti*-**4**.¹¹ The *syn* conformation of the Cp and R* groups in **4** has been verified both in solution and through an X-ray study of the complex (see the Supporting Information, SI). As expected, **4** displays a quite short Mo–P length of 2.2212(8) Å, only slightly longer than the one determined for its fluorophosphanyl analogue [2.204(1) Å].¹²

The crystal structure of **3** confirmed the presence of an intermetallic bonding interaction (Mo–Re = 3.1745(6) Å; cf. 3.172(1) Å in [MoReCp(CO)₈]),¹³ as predicted on the basis of the 18-electron rule, but revealed a quite asymmetric coordination of the phosphinidene ligand (Figure 1). This was unexpected when considering the isoelectronic nature of the Mo and Re fragments of the complex. Actually, the Mo–P length of 2.274(1) Å is shorter than the one determined in the symmetrical [Mo₂Cp₂(μ-PR*)(CO)₄] (ca. 2.31 Å),¹⁴ while the Re–P length of 2.364(1) Å approaches single-bond values (cf. 2.435(2) Å in [MoReCp(μ-H)(μ-PPh₂)(CO)₆]).¹⁵ These geometrical features were reproduced in the WRe analogue of **3**,¹⁶ thus pointing to a genuine electronic effect. In agreement with this, a density functional theory (DFT) calculation on **3** at the ML06 level (see the SI) revealed that the π-bonding interaction between the P atom and the dimetal center is not delocalized along the Mo–P–Re backbone (type

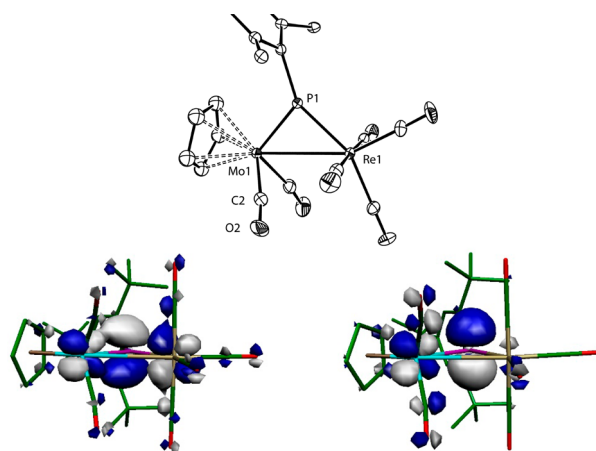


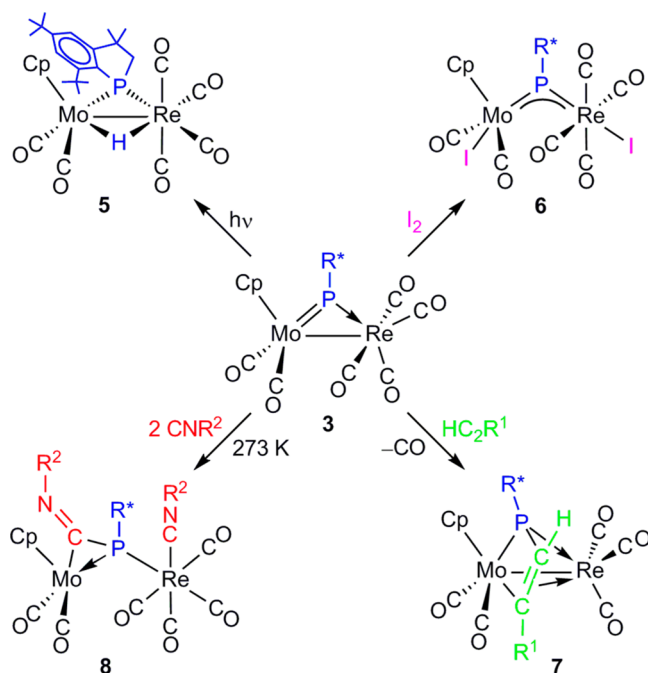
Figure 1. ORTEP diagram (30% probability) of **3**, with H atoms and Me groups omitted. Selected bond lengths (Å): Mo–Re = 3.1745(6); Mo–P = 2.274(1); Re–P = 2.364(1). Below, the ML06-DFT-computed HOMO–1 (left; –5.29 eV) and LUMO (right; –3.25 eV) orbitals of **3** are shown.

D complexes) but essentially localized between the P and Mo atoms, while the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the molecule can be viewed as the corresponding π-antibonding combination (Figure 1). Thus, the best description of the interaction between the phosphinidene ligand and dimetal center in **3** is one involving a Mo=P double bond, as found in mononuclear nucleophilic complexes (type C), and a dative single P → Re bond, as found in mononuclear electrophilic complexes (type B), and this can be considered to be a new type of interaction in the family of phosphinidene-bridged complexes (Chart 1). In spite of these different M–P interactions, atomic charges at the metal atoms remained comparable to each other [Mulliken charges: +0.27e (Mo), +0.23e (Re), +0.05e (P); see the SI].

Compound **3** reacts with a variety of molecules under mild conditions displaying a remarkable multisite activity, related, in part, to the ambiphilic nature of the Mo–P–Re interaction discussed above (Scheme 2). First we note that **3** rearranges into its phosphanyl hydride isomer [MoReCp(μ-H)(μ-P-(CH₂CMe₂)C₆H₂^tBu₂)(CO)₆] (**5**; δ_P 84.0 ppm and δ_H –12.91 ppm) either photochemically (263 K) or even thermally (385 K) more easily than its Mo₂ analogue [Mo₂Cp₂(μ-PR*)(CO)₄].^{17,18} This indicates the operation of some heterometallic effect at facilitating the corresponding C–H bond addition at the P atom¹⁹ and also resembles the reactivity of mononuclear electrophilic complexes.^{2a}

The addition of I₂ to compound **3** at 273 K gives the iodide complex [MoReCpI₂(μ-PR*)(CO)₆] (**6**) in modest yield, resulting from halogenation of the intermetallic bond and further rearrangement at each metal fragment, to leave each I atom trans to the bridging phosphinidene ligand (δ_P 757.8 ppm; cf. 673.1 ppm in **3**). An X-ray study of this complex revealed that bonding of the PR* ligand was now much more symmetrical (type D), with Mo–P and Re–P distances of 2.384(3) and 2.346(3) Å (see the SI). However, these relatively large values suggest that the π-bonding interaction of the PR* ligand with the dimetal center is largely diminished in this oxidized complex.

Compound **3** reacts readily with different terminal and internal alkynes to give products following from [2 + 2] cycloaddition steps at the Mo=P bond, thus resembling the

Scheme 2. Reactivity of Compound 3^a

^aR* = 2,4,6-C₆H₂^tBu₃; R¹ = CO₂Me; R² = 4-C₆H₄OMe.

chemical behavior of mononuclear nucleophilic complexes (type C).² This is exemplified by the reaction with methyl propiolate, which proceeds readily at room temperature to give a mixture of the phosphapropenyldene-bridged isomers [MoReCp{μ-κ²_{P,C}:η³-PR*CHC(CO₂Me)}(CO)₅] (7) and [MoReCp{μ-κ²_{P,C}:η³-PR*C(CO₂Me)CH}(CO)₅] (7') in a ratio of ca. 5:1. The crystal structure of the major isomer (see the SI) confirmed that the resulting P–C coupling involved the less hindered terminal C of the alkyne to give an almost flat metallaphosphacyclobutene MoPCC ring, which is further bound to a Re(CO)₃ fragment through the remaining C–C double bond [C–C = 1.399(4) Å]. This coordination mode of a phosphapropenyldene ligand has only been observed previously in Fe₂ complexes of the type [Fe₂{μ-κ²_{P,C}:η³-P^tBuCRCR'}(CO)₆].²⁰ In the case of 7, the distinct electronic needs of the Mo and Re fragments require a stronger binding of the P atom to the Re atom in order to fulfill the 18-electron rule, which is in agreement with the shorter Re–P length of 2.4538(6) Å [cf. Mo–P = 2.5671(7) Å].

Reactions of compound 3 with isocyanides at room temperature give CO-substitution products of no particular interest. However, [2 + 1] cycloaddition products are formed when working at lower temperatures to prevent displacement of CO. For instance, the reaction of 3 with excess CN(4-C₆H₄OMe) at 273 K gives the azaphosphaallene derivative [MoReCp{μ-η²_{P,C}:κ¹_P-PR*CN(4-C₆H₄OMe)}(CO)₆{CN(4-C₆H₄OMe)}] (8) as the major product. Compound 8 is a rare example of an azaphosphaallene-bridged complex and displays a novel bridging coordination mode, which involves κ¹_P coordination to one metal and η²_{P,C} coordination to the other one. Previous examples of related binuclear species are restricted to a few W₂²¹ and Sc₂ complexes,²² which displayed μ-κ¹_P:κ¹_P, μ-κ¹_P:κ¹_N, or μ-κ¹_P:η²_{N,C} coordination of their RP=C=NR' ligands. Compound 8 gives rise to a strongly shielded ³¹P NMR resonance at –268.1 ppm, which is a diagnostic signature for the retention in solution of the three-membered

PCMo ring (η²_{P,C} coordination) found in the crystal [Mo–P = 2.544(1); Mo–C = 2.107(4); P–C = 1.796(4) Å; see the SI]. This chemical shift still is some 50–80 ppm lower than those of mononuclear complexes of the type [IrCp*(CNR)(η²_{P,C}-PR'CNR)].²³ At the same time, the ¹³C NMR resonance of the ring carbon in 8 appears strongly deshielded and coupled to the P atom (δ_C 225.0 ppm; J_{CP} = 76 Hz). The scope and sequence of the elemental steps leading to compound 8 are now under current study.

In summary, we have implemented an efficient synthesis for the heterometallic complex 3 and unveiled a new type of interaction of a phosphinidene ligand with two metal atoms, with it involving a M=P double bond with one of them, as found in mononuclear nucleophilic complexes, and a dative single P → M' bond with the other one, as found in mononuclear electrophilic complexes. Nucleophilic-like behavior is found in reactions with alkynes and isocyanides, which formally involve [2 + 2] and [2 + 1] cycloadditions, respectively, with the latter yielding bridging azaphosphaallene ligands in a novel coordination mode. Electrophilic-like behavior can be traced in the thermal or photochemical rearrangement of 3 into its hydride isomer 5 because this likely involves a C–H bond cleavage step at the P site. Yet, the intermetallic bond itself is another reaction site of 3. Interestingly, the addition of iodine to this heterometallic bond changes the π-bonding interaction of the PR ligand into one of the delocalized type D, thus proving the subtle role of the metal environment on the M–P interactions in these heterometallic complexes.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.0c01554>.

Preparative procedures, spectroscopic and microanalytical data for new compounds, crystallographic data, and results of DFT calculations (PDF)

Cartesian coordinates for all computed species (XYZ)

Accession Codes

CCDC 2005894–2005898 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Daniel García-Vivó – Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Instituto de Química Organometálica Enrique Moles, Universidad de Oviedo, E33071 Oviedo, Spain; orcid.org/0000-0002-2441-2486; Email: garciavdaniel@uniovi.es

Miguel A. Ruiz – Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Instituto de Química Organometálica Enrique Moles, Universidad de Oviedo, E33071 Oviedo, Spain; orcid.org/0000-0002-9016-4046; Email: mar@uniovi.es

Authors

M. Angeles Alvarez – Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Instituto de Química Organometálica Enrique

Moles, Universidad de Oviedo, E33071 Oviedo, Spain;

orcid.org/0000-0002-3313-1467

M. Esther García – Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Instituto de Química Organometálica Enrique Moles, Universidad de Oviedo, E33071 Oviedo, Spain;

orcid.org/0000-0002-9185-0099

Patricia Vega – Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Instituto de Química Organometálica Enrique Moles, Universidad de Oviedo, E33071 Oviedo, Spain

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01554>

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the MICINN of Spain and FEDER for financial support (Project PGC2018-097366-B-I00), the Universidad de Oviedo for a grant (to P.V.), the SCBI of the Universidad de Málaga, Spain, for access to computing facilities, and the X-ray unit of the Universidad de Oviedo for acquisition of diffraction data.

REFERENCES

- (1) (a) García, M. E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. Phosphinidene-bridged binuclear complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *330*, 1–36. (b) Huttner, G.; Evertz, K. Phosphinidene complexes and their higher homologues. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406–413. (c) Huttner, G.; Knoll, K. RP-Bridged Metal Carbonyl Clusters: Synthesis, Properties, and Reactions. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 743–760.
- (2) For recent reviews, see: (a) Mathey, F.; Duan, Z. Activation of A-H bonds (A = B, C, N, O, Si) by using monovalent phosphorus complexes [RP→M]. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1804–1809. (b) Aktas, H.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K. Nucleophilic phosphinidene complexes: access and applicability. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2102–2113. (c) Waterman, R. Metal-phosphido and -phosphinidene complexes in P-E bond-forming reactions. *Dalton Trans.* **2009**, 18–26. (d) Mathey, F. Developing the chemistry of monovalent phosphorus. *Dalton Trans.* **2007**, 1861–1868.
- (3) Hirth, U. A.; Malisch, W. Phosphenium-übergangsmetallkomplexe XX. Stabilisierung von mesitylphosphiniden durch ein Cp(CO)₂W- und ein Cp(CO)₂Fe-Fragment. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, C16–C19.
- (4) Lang, H.; Winter, M.; Leise, M.; Walter, O.; Zsolnai, L. Stepwise formation of chiral clusters via σ³,λ⁴-phosphanediyl compounds of type (R)(η¹-C₅Me₅)P = ML_n. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 595–596.
- (5) Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B. T.; Udachin, K. A.; Carty, A. J. The reactivity of terminal chloraminophosphido ligands towards metal carbonyl complexes. Formation of μ₂- and μ₃-phosphinidene clusters. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 486–494.
- (6) Smichtt, R. P-H-Functionalized phosphenium tungsten complexes: exchange reactions at the phosphorus and cycloadditions with heteroallenes. Ph.D. Thesis, Julius Maximilian University of Würzburg, Würzburg, Germany, 2005.
- (7) (a) Alvarez, B.; Alvarez, M. A.; Amor, I.; García, M. E.; Ruiz, M. A. A Thiophosphinidene complex as a vehicle in phosphinidene transmetalation: easy formation and cleavage of a P-S bond. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10561–10563. (b) Alvarez, B.; Alvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A. P-S bond cleavage in reactions of thiophosphinidene-bridged dimolybdenum complexes with [Co₂(CO)₈] to give phosphinidene-bridged heterometallic derivatives. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1937–1952.
- (8) Alvarez, B.; Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A. Phosphinidene-bridged MoMn derivatives of the thiophosphinidene complex [Mo₂Cp₂(μ-κ¹,η⁶-SPMes*)(CO)₂] (Mes* = 2,4,6-C₆H₂^tBu₃). *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1901–1911.
- (9) Alvarez, M. A.; Burgos, M.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, P. One-Step Synthesis and P-H Bond Cleavage Reactions of the Phosphanyl Complex *syn*-[MoCp{PH(2,4,6-C₆H₂^tBu₃)}(CO)₂] to Give Heterometallic Phosphinidene-Bridged Derivatives. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14585–14589.
- (10) (a) Knorr, M.; Jourdain, I. Activation of alkynes by diphosphine- and μ-phosphido-spanned heterobimetallic complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *350*, 217–247. (b) Mankad, N. P. Selectivity effects in bimetallic catalysis. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 5822–5829. (c) Buchwalter, P.; Rosé, J.; Braunstein, P. Multimetallic catalysis based on heterometallic complexes and clusters. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 28–126.
- (11) Malisch, W.; Hirth, U.; Grün, K.; Schmeuß, M. Phosphenium complexes 30. Surpermesithyl phosphenium complexes of molybdenum and tungsten: synthesis and exchange reactions involving the P-H bond. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 207–212.
- (12) Alonso, M.; Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A. Chemistry of the Oxophosphinidene Ligand. 1. Electronic Structure of the Anionic Complexes [MCp{P(O)R*}(CO)₂]⁻ (M = Mo, W; R* = 2,4,6-C₆H₂^tBu₃) and their Reactions with H⁺ and C-based Electrophiles. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8962–8976.
- (13) Ingham, W. L.; Travlos, S. D.; Boeyens, J. C. A.; Berry, M.; Coville, N. J. Structures of [(L)(CO)₄ReMo(CO)₃(η⁵-C₅H₅)] (L = CO, ^tBuNC). *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1992**, *48*, 465–468.
- (14) Arif, A. M.; Cowley, A. H.; Norman, N. C.; Orpen, A. G.; Pakulski, M. Transition-metal phosphinidene complexes: syntheses, structures, and bonding in dinuclear phosphinidene complexes containing 14- and 15-electron metal fragments. *Organometallics* **1988**, *7*, 309–318.
- (15) Haupt, H.-J.; Flörke, U.; Disse, G.; Heinekamp, C. Protonenaustausch in Re(CO)₄(μ-H)(μ-PPh₂)Mo(η⁵-C₅H₅)(CO)₂ gegen Triphenylphosphan-IB-Metallkationen. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2191–2195.
- (16) Alvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Vega, P. Crystal Structure of [WReCp{μ-P(2,4,6-C₆H₂^tBu₃)}(CO)₆]. *CSD Communication* **2019**. CCDC 1908769, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc22276m.
- (17) (a) García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J. C. High yield synthesis and reactivity of a phosphinidene bridged dimolybdenum complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304–14305. (b) Amor, I.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J. C. Formation and Cleavage of P-C, Mo-C, and C-H Bonds Involving Arylphosphinidene and Cyclopentadienyl Ligands at Dimolybdenum Centers. *Organometallics* **2006**, *25*, 4857–4869.
- (18) Thermal isomerization of **3** to **5** can be completed also upon heating in refluxing toluene (ca. 385 K) for 7 h, while the analogous reaction of the Mo₂ complex requires heating in refluxing diglyme (ca. 438 K; see ref 17b).
- (19) García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Sáez, D. Divergent Reactivity of the Phosphinidene Complex [Mo₂Cp₂{μ-P(2,4,6-C₆H₂^tBu₃)}(CO)₄] Toward 1-Alkynes: P-C, P-H, C-C, and C-H Couplings. *Organometallics* **2017**, *36*, 1756–1764.
- (20) Lang, H.; Zsolnai, L.; Huttner, G. Metalloganische π-Liganden: η¹-1-Phospha-2-ferracyclobutadien-Komplexe. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4426–4432.
- (21) Seidl, M.; Schiffer, M.; Bodensteiner, M.; Timoshkin, A. Y.; Scheer, M. Reactivity of Bridged Pentelidene Complexes with Isonitriles: A New Way to Pentel-Containing Heterocycles. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 13783–13791.
- (22) Lv, Y.; Kefalidis, C. E.; Zhou, J.; Maron, L.; Leng, X.; Chen, Y. Versatile Reactivity of a Four-Coordinate Scandium Phosphinidene

Complexes: Reduction, Addition, and CO Activation Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14784–14796.

(23) Aktas, H.; Mulder, J.; de Kanter, F. J. J.; Slootweg, J. C.; Schakel, M.; Ehlers, A. W.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Lammertsma, K. Iridium Phosphinidene Complexes: A Comparison with Iridium Imido Complexes in Their Reactions with Isocyanides. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13531–13537.