



# **UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**MÁSTER EN QUÍMICA Y DESARROLLO SOSTENIBLE**

**(2023-2024)**

**Estudio de las reacciones del complejo fosfinideno**

**[MoCoCp( $\mu$ -PMes\*)(CO)<sub>5</sub>] con alquinos**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

*Irati Ortiz Romero*

**Oviedo, julio de 2024**

**Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible**

*Trabajo Fin de Máster*

## Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

### *Trabajo Fin de Máster*

*Curso 2023-2024*

Dña. **Irati Ortiz Romero**, Graduada en Química, ha realizado el Trabajo titulado “**Estudio de las reacciones del complejo fosfinideno  $[\text{MoCoCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_5]$  con alquinos**” bajo la dirección del Prof. D. Miguel Angel Ruiz Alvarez, Catedrático de Química Inorgánica, y del Dr. D. Daniel García Vivó, Profesor Titular de Universidad, ambos del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

Los directores certifican que el citado Trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, y autorizando su presentación para que sea calificado como **Trabajo Fin de Máster** del *Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible* de la Universidad de Oviedo en el curso 2023-2024.

En Oviedo a 2 de Julio de 2024,

Fdo.: Irati Ortiz Romero

Fdo.: Miguel A. Ruiz Alvarez

Fdo.: Daniel García Vivó

## ÍNDICE

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Origen y objetivos.....	2
1.2. Modos de coordinación del ligando $\mu_2$ -PR .....	6
1.3. Reactividad general de complejos $M_2(\mu_2\text{-PR})$ .....	8
1.3.1. Reacciones con electrófilos y nucleófilos .....	8
1.3.2. Reacciones con moléculas con enlaces E-H (E = P, H).....	9
1.3.3. Reacciones con moléculas orgánicas insaturadas .....	10
1.3.4. Reacciones de adición de fragmentos metálicos.....	11
1.4. Reactividad de complejos $M_2(\mu_2\text{-PR})$ frente a alquinos .....	12
1.5. Reactividad de los complejos fosfinideno heterometálico de tipo MoRe y MoMn frente a alquinos.....	15
2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	17
2.1. Reactividad frente a alquinos.....	18
2.1.1. Reacción estequiométrica con DMAD.....	18
2.1.2. Reacción con exceso de DMAD.....	19
2.1.3. Reacción con propiolato de metilo .....	20
2.2. Caracterización estructural de los nuevos complejos.....	21
2.2.1. Caracterización estructural del complejo 2.....	21
2.2.2. Caracterización estructural del complejo 3.....	24
2.2.3. Caracterización estructural de los complejos 4a y 4b.....	26
2.2.4. Caracterización estructural del complejo 5.....	32
2.3. Mecanismos de reacción .....	35
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	38
3.1. Técnicas de caracterización de compuestos.....	39
3.1.1. Espectroscopía infrarroja .....	39
3.1.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear .....	39
3.1.3. Difracción de rayos X.....	39

3.1.4. Análisis elemental .....	39
3.1.5. Cálculos Teóricos .....	40
3.2. Condiciones generales de reacción .....	40
3.3. Métodos preparativos y datos espectroscópicos de los compuestos sintetizados.....	41
3.3.1. Reacción estequiométrica con DMAD .....	41
3.3.2. Reacción con exceso de DMAD .....	42
3.3.3. Reacción con exceso de propiolato de metilo .....	43
4. CONCLUSIONES .....	45
5. BIBLIOGRAFÍA .....	47

## LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

Bu	Butilo, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
<sup>t</sup> Bu	<i>terc</i> -butilo, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
ca.	Aproximadamente
cf.	Compárese con
<i>col.</i>	Colaboradores
Cp	Ciclopentadienilo, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
Cp*	Pentametilciclopentadienilo, C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>
Cy	Ciclohexilo, C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
d	Distancia
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
Et	Etilo
<i>et al.</i>	Y otros
IR	Infrarrojo
L	Ligando
M	Metal
Me	Metilo, CH <sub>3</sub>
Mes*	Supermesitilo, 2,4,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub>
p.e.	Por ejemplo
Ph	Fenilo, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -propilo, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
R	Sustituyente monovalente
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
T	Temperatura

t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Vis-UV	Visible-Ultravioleta

### En los espectros de infrarrojo

d	Débil
f	Fuerte
m	Media
mf	Muy fuerte
v	Frecuencia

### En los espectros de resonancia magnética nuclear

$\delta$	Desplazamiento químico
d	Doblete
dd	Doblete de dobletes
ddd	Doblete de doblete de dobletes
dt	Doblete de tripletes
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
s	Singulete
sa	Singulete ancho
t	Triplete

## **1. INTRODUCCIÓN**



## 1.1. Origen y objetivos

El presente trabajo se enmarca en el área de Química Organometálica de metales de transición y, más concretamente, en el estudio de complejos bimetálicos con un ligando fosfinideno puente ( $\mu_2$ -PR).

La química de los complejos de metales de transición mononucleares con ligandos fosfinideno ha alcanzado una gran relevancia en las últimas décadas dentro del área de la química organometálica, debido a sus analogías directas con los complejos con ligandos tipo carbeno. Esta relación se mantiene sobre todo para compuestos con ligandos fosfinideno angulares, que presentan una reactividad singular derivada de la presencia de enlaces múltiples metal-fósforo, un par de electrones libres en el fósforo, y un LUMO de baja energía centrado en este átomo. Esta reactividad ha sido estudiada en cierta profundidad en estos sistemas, lo que ha permitido el uso de estos compuestos como punto de partida para la preparación de nuevos complejos con ligandos organofosforados, o incluso en síntesis orgánica de este tipo de derivados.<sup>1</sup> Aunque han sido estudiados en menor medida, los complejos dinucleares con ligandos fosfinideno en coordinación puente también son capaces de reaccionar con una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, en general en condiciones suaves de reacción, por lo que de igual manera pueden ser especies de interés en síntesis organometálica y orgánica. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, este campo ha sido bastante menos explorado en comparación, y es por tanto un área activa de investigación. Además, hasta la fecha la mayoría de los estudios en especies dinucleares se han desarrollado esencialmente en especies homometálicas, por lo que la química de complejos fosfinideno dinucleares heterometálicos está aun virtualmente inexplorada.<sup>2</sup>

A lo largo de las últimas décadas, nuestro grupo de investigación viene desarrollando una amplia labor de investigación centrada en la síntesis y reactividad de complejos dinucleares homometálicos con ligandos fosfinideno puente en diferentes modos de coordinación. Así, el desarrollo de una metodología sintética de alto rendimiento para el complejo de Cowley

---

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> García, M. E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. Phosphinidene-bridged binuclear complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *330*, 1–36.

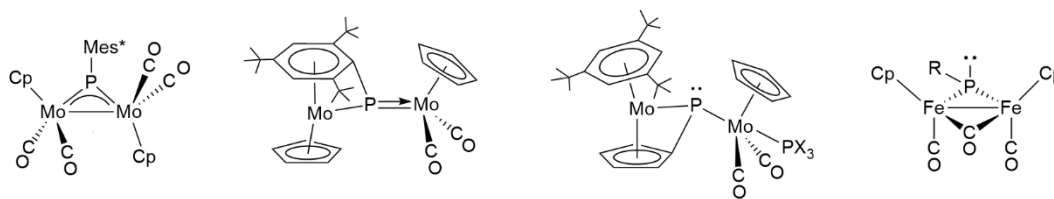
$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$ ,<sup>3</sup> fue el punto de partida que nos ha permitido preparar diferentes complejos fosfinideno dinucleares con centros metálicos  $\text{Mo}_2$  y puentes fosfinideno en entornos de coordinación trigonal plano simétrico y asimétrico y,<sup>2</sup> más recientemente, con ligandos fosfinideno de tipo piramidal,<sup>4</sup> un modo de coordinación que también presentan diferentes complejos de tipo  $\text{Fe}_2$  preparados en nuestro laboratorio (Figura 1).<sup>5</sup>

---

<sup>3</sup> Arif, M. A.; 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.

<sup>4</sup> (a) 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. (b) Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Suárez, J. Enhanced Nucleophilic Behaviour of a Dimolybdenum Phosphinidene Complex: Multicomponent Reactions with Activated Alkenes and Alkynes in the Presence of CO or CNXyl. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6383–6387. (c) Albuérne, I. G.; Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A. Electronic Structure and Multisite Basicity of the Pyramidal Phosphinidene-Bridged Dimolybdenum Complex  $[\text{Mo}_2(\kappa^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{tBu}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ . *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9810–9820. (d) Albuérne, I. G.; Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Vega, P. P–C coupling reactions of pyramidal phosphinidene-bridged dimolybdenum complexes with alkynes. *Inorg. Chim. Acta.* **2021**, *516*, 120141.

<sup>5</sup> (a) Alvarez, C. M.; Alvarez, M. A.; García, M. E.; González, R.; Ruiz, M. A.; Hamidov, H.; Jeffery, J. C. High-Yield Synthesis and Reactivity of Stable Diiron Complexes with Bent-Phosphinidene Bridges. *Organometallics* **2005**, *24*, 5503–5505. (b) Alvarez, M. A.; García, M. E.; González, R.; Ruiz, M. A. Nucleophilic and Electrophilic Behavior of the Phosphinidene-Bridged Complex  $[\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-PCy})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ . *Organometallics* **2008**, *27*, 1037–1040. (c) Álvarez, M. A.; García, M. E.; González, R.; Ruiz, M. A. Reactions of the Phosphinidene-Bridged Complexes  $[\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-PCy})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$  (R = Cy, Ph, 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3$ ) with Diazoalkanes. Formation and Rearrangements of Phosphadiazadiene-Bridged Derivatives. *Organometallics* **2010**, *29*, 5140–5153. (d) Alvarez, M. A.; García, M. E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. Heterometallic Derivatives of  $[\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-PCy})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ : Rational Synthesis of Polynuclear Complexes from Neutral Precursors Having Pyramidal-Phosphinidene Bridges. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7894–7906. (e) Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. Activation of H–H and H–O Bonds at Phosphorus with Diiron Complexes Bearing Pyramidal Phosphinidene Ligands. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3698–3706.



**Figura 1.** Ejemplos de complejos dimolibdeno y dihierro con ligandos fosfinideno.

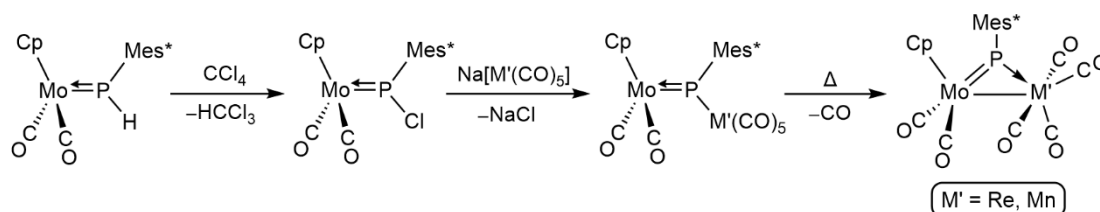
Todos estos estudios ilustran la alta reactividad de estos compuestos derivada de la presencia de enlaces múltiples M–P, o de la presencia de pares de electrones no compartidos sobre el átomo de P, de modo que estas especies son capaces de reaccionar con una gran variedad de moléculas orgánicas sencillas, en procesos que típicamente conllevan la formación de nuevos enlaces entre el átomo de fósforo y otros elementos.

Por su parte, el estudio de complejos dinucleares con dos átomos metálicos diferentes es una línea de investigación mucho más reciente en el grupo. La idea principal detrás de estos estudios es la de observar nuevos patrones de reactividad en los ligandos fosfinideno como resultado de la presencia de dos centros metálicos con diferentes características, tanto electrónicas como geométricas, que podrían dar lugar a la presencia de efectos cooperativos y sinérgicos al centro reactivo M–P–M' del complejo que resulten sustancialmente diferentes de los observados en complejos de tipo M–P–M.<sup>6</sup> Dentro de este área de trabajo, recientemente, nuestro grupo ha desarrollado metodologías sintéticas para la preparación de complejos fosfinideno con centros dimetálicos MoRe, MoMn, MoW, MoFe, MoCo y MoRu,<sup>7</sup> empleando como precursor común el complejo mononuclear [MoCp{P(H)Mes\*}(CO)<sub>2</sub>] (Esquema 1). Aunque hasta la fecha solamente se han llevado a cabo estudios de reactividad con cierto detalle para los sistemas MoRe y MoMn, estos estudios demuestran que estos complejos presentan un comportamiento químico singular en comparación con los sistemas

<sup>6</sup> (a) Cooper, B. G.; Napoline, J. W.; Thomas, C. M. Catalytic Applications of Early/Late Heterobimetallic Complexes. *Catal. Rev.* **2012**, *54*, 1–40. (b) Ritleng, V.; Chetcuti, M. J. Hydrocarbyl Ligand Transformations on Heterobimetallic Complexes. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 797–858. (c) Buchwalter, P.; Rosé, J.; Braunstein, P. Multimetallic Catalysis Based on Heterometallic Complexes and Clusters. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 28–126.

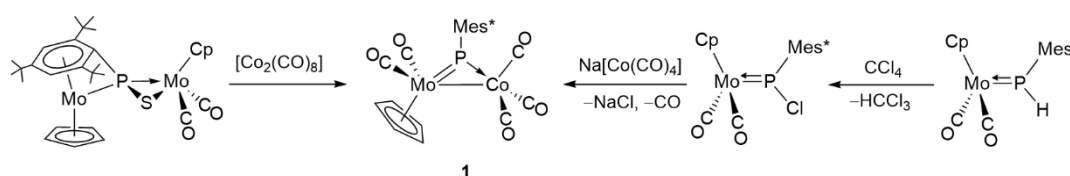
<sup>7</sup> (a) Álvarez, M. A.; Burgos, M.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, P. One-step synthesis and P–H bond cleavage reactions of the phosphanyl complex: syn-[MoCp{PH(2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)}(CO)<sub>2</sub>] to give heterometallic phosphinidene-bridged derivatives. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14585–14589. (b) Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, P. Heterometallic phosphinidene-bridged complexes derived from the phosphanyl complexes syn-[MCp(PHR\*)(CO)<sub>2</sub>] (M = Mo, W; R\* = 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>). *J. Organomet. Chem.* **2022**, *997*, 122460.

homometálicos relacionados, lo que sugiere que el estudio de estos sistemas heterometálicos puede aportar novedades significativas en el comportamiento químico de los ligandos fosfinideno.



**Esquema 1.** Síntesis de complejos heterometálicos a partir del complejo  $[\text{MoCp}\{\text{P}(\text{H})\text{Mes}^*\}(\text{CO})_2]$ .

Como parte final de su trabajo en nuestro grupo de investigación, la Dra. Patricia Vega inició estudios de reactividad del complejo heterometálico  $[\text{MoCoCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_5]$  (**1**), un complejo cuya síntesis había sido descrita con anterioridad por nuestro grupo empleando una ruta sintética mucho más laboriosa que partía del complejo tiosfosfinideno  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1,\eta^6\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_2]$  (Esquema 2),<sup>8</sup> pero que puede ser preparado de un modo mucho más conveniente a partir del fosfuro mononuclear  $[\text{MoCp}\{\text{P}(\text{H})\text{Mes}^*\}(\text{CO})_2]$ .<sup>7</sup> En particular, se llevaron a cabo reacciones del complejo **1** frente a diferentes alquinos, aunque durante estas pruebas iniciales no se pudieron optimizar las condiciones de reacción, ni los productos obtenidos fueron caracterizados completamente, ni las posibles interrelaciones entre las diferentes especies obtenidas fueron establecidas.



**Esquema 2.** Reacciones de síntesis del complejo **1**.

Teniendo en cuenta estos precedentes, el principal objetivo de este trabajo de investigación es completar el estudio de las reacciones del complejo heterometálico **1** con los alquinos activados: acetilendicarboxilato de dimetilo  $[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$ , DMAD] y propiolato de metilo ( $\text{HC}_2\text{CO}_2\text{Me}$ ). Por ello, con el fin de completar este estudio los objetivos concretos propuestos para este Trabajo son:

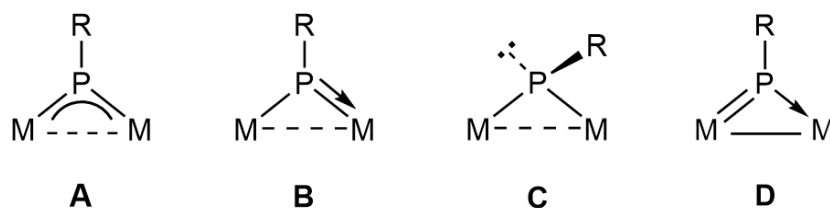
<sup>8</sup> Álvarez, B.; Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A. P-S bond cleavage in reactions of thiophosphinidene-bridged dimolybdenum complexes with  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  to give phosphinidene-bridged heterometallic derivatives. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1937-1952.

- a) Llevar a cabo una optimización de las condiciones de reacción del complejo **1** frente a los alquinos DMAD y HC<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me con el fin de mejorar la selectividad de estas reacciones.
- b) Completar la caracterización estructural de los distintos productos generados en estas reacciones.
- c) Estudiar las posibles interrelaciones entre los productos de estas reacciones, con el fin de poder establecer un mecanismo general que explique las reacciones del complejo **1** con estos alquinos activados.

De acuerdo con los objetivos planteados, parece razonable comenzar la Memoria con una Introducción en la que se plantea una visión general de los ligandos fosfinideno en disposición puente entre dos metales y las líneas generales de su reactividad, centrada, en este caso, en las reacciones con alquinos, en particular en el caso de complejos heteronucleares. La segunda sección contiene la Discusión de Resultados, donde se exponen y analizan los resultados obtenidos en el trabajo de investigación. En la tercera sección se describen detalladamente los distintos métodos preparativos utilizados para sintetizar los nuevos compuestos, así como los datos espectroscópicos y analíticos necesarios para establecer su pureza y su caracterización estructural. La cuarta sección recoge las Conclusiones principales obtenidas tras analizar los resultados obtenidos y, finalmente, en la quinta sección se recogen las referencias bibliográficas utilizadas a lo largo de toda la Memoria.

## 1.2. Modos de coordinación del ligando $\mu_2$ -PR

A diferencia de los carbenos, que solo actúan como dadores de 2 electrones, la presencia de un par de electrones libre en el átomo de fósforo permite que los ligandos fosfinideno puedan actuar como dadores tanto de 2 como de 4 electrones. En complejos dinucleares con ligandos fosfinideno puente, se pueden presentar diferentes modos de coordinación en función de los requerimientos electrónicos de los centros metálicos presentes (Figura 2). Así, las coordinaciones de tipo **A**, **B** y **D** presentan multiplicidad en al menos uno de los enlaces metal-fósforo, mientras que la coordinación de tipo **C** retiene un par de electrones químicamente activo sobre el fósforo. Resulta interesante, que el modo de coordinación de tipo **D** haya sido identificado hasta la fecha sólo en derivados heterometálicos como en los complejos dinucleares [MoReCp( $\mu$ -PR\*)(CO)<sub>6</sub>], [MoRuCp<sub>2</sub>( $\mu$ -PR\*)(CO)<sub>3</sub>], o [MoReCp( $\mu$ -PR\*)(CO)<sub>5</sub>( $\kappa^1$ -NCMe)] mencionados anteriormente.<sup>7</sup>



**Figura 2.** Modos de coordinación conocidos para ligandos fosfinideno puente entre dos metales.

Estos diferentes modos de coordinación del grupo fosfinideno tienen consecuencias en cuanto a la reactividad de los complejos. Así, los complejos de tipo **C** presentan un grupo fosfinideno piramidal donde el átomo de P presenta un marcado carácter nucleofílico, manteniendo una hibridación tipo  $sp^3$  y, por tanto, actuando como un grupo dador de 2 electrones con enlaces M–P esencialmente sencillos. Sin embargo, los complejos de tipo **A**, **B** y **D** presentan una estructura trigonal plana entorno al P, con una distribución electrónica simétrica (**A**) o asimétrica (**B** y **D**). En estos complejos el par de electrones del P participa en interacciones de tipo  $\pi$  con los orbitales de simetría adecuada de los centros metálicos, por lo que el ligando actúa como un grupo dador de 4 electrones. Los complejos en los que el ligando fosfinideno presenta el modo de coordinación **A** son aquellos con fragmentos metálicos con el mismo número de electrones, y donde el enlace M–P–M se puede entender como la suma de dos enlaces tipo  $\sigma$  con una interacción  $\pi$  de dos electrones deslocalizada entre 3 centros. Los complejos con modo de coordinación trigonal plano asimétrico de tipo **B** son menos comunes, y habitualmente se dan en fosfinidenos que unen fragmentos de 15 y 17 electrones, donde la interacción  $\pi$  se localiza en el enlace M–P con el fragmento de 15 electrones, por lo que este enlace es análogo a la interacción esperada de un metal con un ligando fosfanilo terminal ( $\kappa$ -PR<sub>2</sub>). Por su parte, los ejemplos de coordinación de tipo **D** son todavía más escasos y, sorprendentemente, se han identificado en complejos heterometálicos en los que los correspondientes fragmentos metálicos presentan el mismo número de electrones (pe. 15e–15e o 16e–16e), dado que formalmente esta coordinación aporta dos electrones a cada fragmento metálico a pesar de la diferente naturaleza de las interacciones electrónicas. En cualquier caso, la presencia de interacciones de tipo  $\pi$  en los modos de coordinación trigonales (**A**, **B** y **D**) implica, en general, una disminución de la separación entre los niveles HOMO y LUMO de la molécula, lo que a su vez se suele traducir en una alta reactividad, y en una alta contribución paramagnética, lo que suele tener como resultado un aumento de los desplazamientos químicos de fósforo, por lo que no es

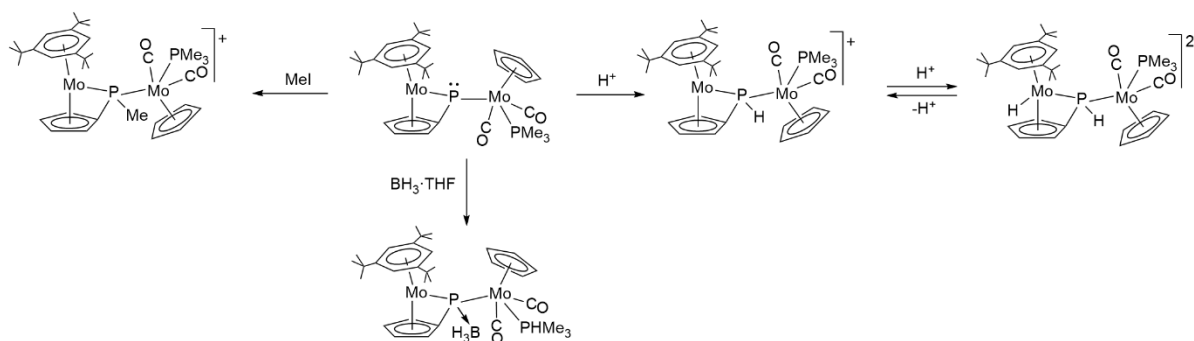
sorprendente que estas especies presenten señales de  $^{31}\text{P}$  RMN fuertemente desapantalladas.<sup>9</sup>

### 1.3. Reactividad general de complejos $\text{M}_2(\mu\text{-PR})$

La reactividad de los complejos bimetalicos con fosfinidenos piramidales (**C**) está claramente dominada por el carácter nucleofílico del átomo de fósforo, mientras que la reactividad de los complejos trigonales planos (**A**, **B** y **D**) es más dependiente de la reacción particular, aunque generalmente implica la participación del enlace múltiple M–P presente.<sup>2</sup> A continuación se mostrarán brevemente algunas de las reacciones más características de los complejos fosfinideno dinucleares.

#### 1.3.1. Reacciones con electrófilos y nucleófilos

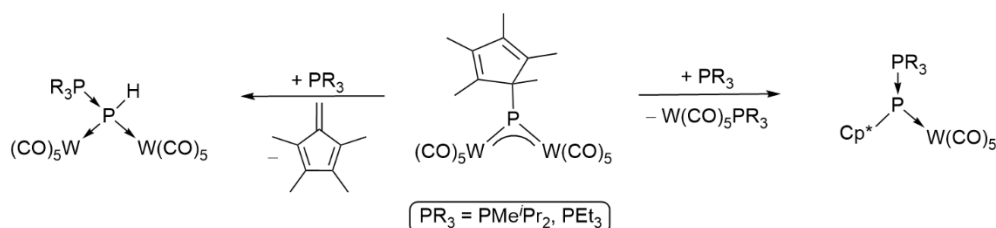
Como se ha comentado anteriormente, los complejos fosfinideno piramidales de tipo **C** presentan un marcado carácter nucleofílico pudiendo reaccionar fácilmente con diferentes electrófilos. Un ejemplo reciente de nuestro grupo de investigación que ilustra este comportamiento son las reacciones del complejo  $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$  frente a electrófilos como el  $\text{Me}^+$ ,  $\text{H}^+$  o  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$  (Esquema 3). Sin embargo, en este caso, el complejo presenta dos posiciones nucleofílicas: el átomo Mo del metaloceno y el átomo de P del ligando fosfinideno, por lo que, aunque el resultado final de estas reacciones siempre implica la incorporación del electrófilo sobre el fósforo, en el caso de electrófilos de bajo tamaño como el  $\text{H}^+$  la incorporación inicial se produce sobre el átomo metálico, seguido de una segunda etapa de migración del protón al átomo de fósforo para generar un ligando puente fosfanilo  $\text{PH}(\text{C}_5\text{H}_4)$ . De hecho, una vez que la posición del fósforo se encuentra bloqueada por el protón, una segunda protonación ocurre sobre el átomo metálico para generar un hidruro dicatiónico.<sup>4</sup>



**Esquema 3.** Reactividad de un complejo fosfinideno piramidal con diferentes electrófilos.

<sup>9</sup> Huttner, G.; Evertz, K. Phosphinidene Complexes and Their Higher Homologues. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406-413.

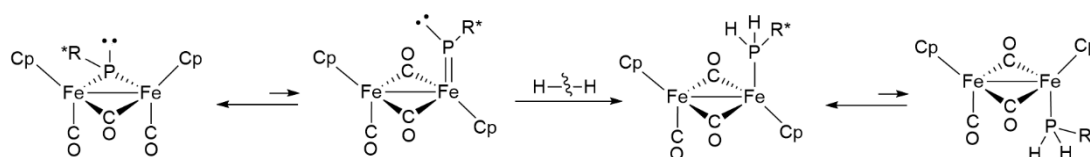
A diferencia de lo comentado para complejos fosfinideno de tipo piramidal, los complejos con ligandos trigonales planos de tipo **A** pueden actuar como ácidos de Lewis reaccionando con nucleófilos. Así, el complejo  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) reacciona con fosfinas terciarias formando dos posibles aductos fosfina–fosfinideno (Esquema 4). Ambas reacciones comienzan con la formación del aducto ácido–base de Lewis entre la fosfina y el átomo de fósforo del fosfinideno, que posteriormente evoluciona por eliminación de un fragmento  $\text{W}(\text{CO})_5\text{PR}_3$  o tetrametilfulveno para generar los dos productos finales.<sup>10</sup>



**Esquema 4.** Reactividad de un complejo trigonal plano simétrico con fosfinas terciarias.

### 1.3.2. Reacciones con moléculas con enlaces E–H (E = P, H)

La activación de enlaces E–H por complejos fosfinideno piramidales cuenta con escasos ejemplos, siendo quizás el más relevante la activación directa de la molécula de dihidrógeno por el complejo  $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$  (Esquema 5), que conduce a la formación de un complejo con la fosfina  $\text{PH}_2\text{Mes}^*$  coordinada. En este caso, el mecanismo propuesto para esta reacción implicaría la presencia en disolución de pequeñas cantidades de un isómero en el que el ligando fosfinideno se encuentra coordinado de modo terminal, y que sería el responsable de llevar a cabo la adición oxidante del enlace H–H.<sup>5</sup>



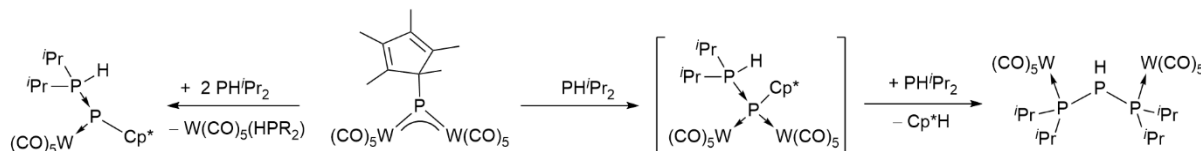
**Esquema 5.** Reacción del complejo  $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$  con  $\text{H}_2$ .

Este tipo de activaciones también han sido observadas con complejos de tipo **A**. Así, el grupo del Prof. Scheer demostró la capacidad del complejo  $[\text{Cp}^*\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$  para llevar a cabo activaciones de enlaces P–H en diferentes fosfinas (Esquema 6). De forma similar a lo

<sup>10</sup> Stubenhofer, M.; Kuntz, C.; Bodensteiner, M.; Timoshkin, A. Y.; Scheer, M. Versatile Reactivity of Bridged Pentelidene Complexes towards Secondary and Tertiary Phosphines. *Organometallics* **2013**, 32, 3521–3528.



observado en las reacciones con fosfinas terciarias, inicialmente se produce la formación del aducto ácido-base, especie que evoluciona posteriormente de modos muy diversos en función de la naturaleza de la fosfina empleada, en procesos que, en la mayoría de los casos, involucran la escisión de enlaces P–H.<sup>10</sup>

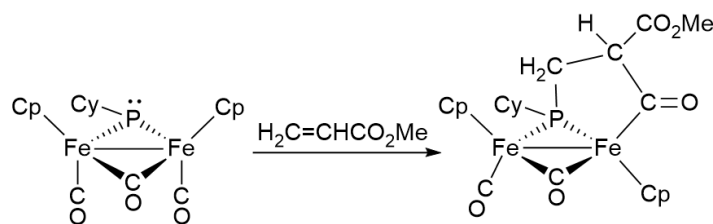


**Esquema 6.** Reacción del complejo  $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$  con una fosfina secundaria.

### 1.3.3. Reacciones con moléculas orgánicas insaturadas

Tanto los complejos fosfinideno de tipo piramidal (**C**) como los de geometría trigonal (**A**, **B** y **D**) pueden reaccionar con diferentes moléculas orgánicas insaturadas con enlaces múltiples C–C, C–N, N–N, C–O, etc., con resultados que dependen del complejo metálico, así como de la naturaleza del sustrato orgánico.<sup>2</sup> En este apartado se incluirían las reacciones con alquinos que, dada la relevancia para el presente Trabajo, serán tratadas de modo independiente en el apartado 1.5.

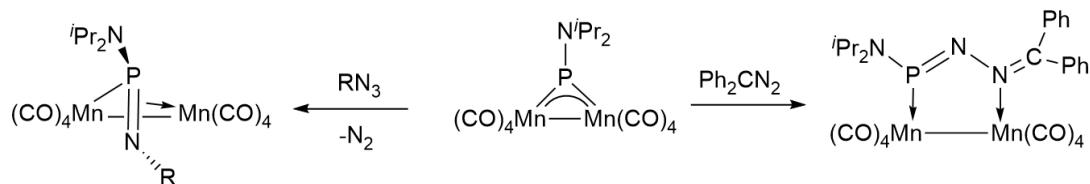
Un ejemplo de este tipo de procesos son las reacciones del complejo  $[Fe_2Cp_2(\mu-PCy)(\mu-CO)(CO)_2]$ , con acrilato de metilo, donde la adición nucleofílica del fosfinideno al carbono no sustituido del alqueno viene acompañada por la creación de un enlace C–C generado por el acoplamiento entre el alqueno y uno de los ligandos carbonilo, resultando en la formación de un ligando fosfuro-acilo (Esquema 7).<sup>5</sup>



**Esquema 7.** Reacción del complejo  $[Fe_2Cp_2(\mu-PCy)(\mu-CO)(CO)_2]$  con acrilato de metilo.

Otro ejemplo de activación de enlaces múltiples son las reacciones del fosfinideno simétrico  $[Mn_2(CO)_8(\mu-PN^iPr_2)]$  con azidas ( $RN_3$ ) o difenildiazometano ( $N_2CPh_2$ ) (Esquema 8). En el primer caso se produce la eliminación de  $N_2$ , de modo que el fragmento nitreno resultante se acopla al átomo de fósforo generándose un ligando de tipo aminofosfaimina. Sin embargo,

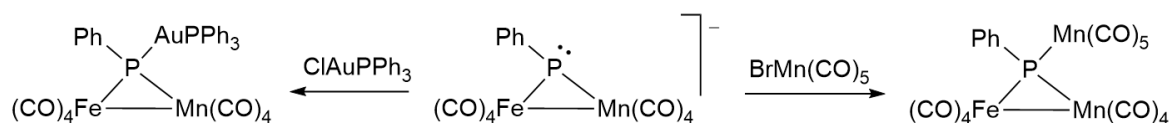
en la reacción con  $N_2CPh_2$  el diazoalcano se inserta en el enlace Mn–P sin producirse la eliminación de  $N_2$ , por lo que se forma un anillo de 5 miembros.<sup>11</sup>



**Esquema 8.** Reacciones del complejo  $[Mn_2(CO)_8(\mu-PN^iPr_2)]$  con azidas y diazoalcanos.

### 1.3.4. Reacciones de adición de fragmentos metálicos

La presencia de un par de electrones no compartido en los fosfinidenos piramidales se puede emplear para la síntesis racional de nuevos complejos fosfinideno mediante la formación de nuevos enlaces M–P por reacción con complejos metálicos insaturados o electrofílicos. Este es el caso de las reacciones del complejo fosfinideno aniónico  $[FeMn(CO)_8(\mu-PPh)]^-$  generado *in situ* frente a complejos haluro de manganeso y oro. En estas reacciones, los productos finalmente obtenidos son complejos heterometálicos con un átomo de fósforo que actúa de puente entre tres metales (Esquema 9).<sup>12</sup>



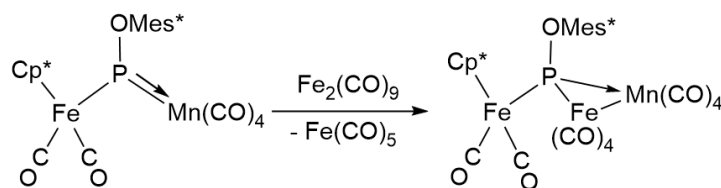
**Esquema 9.** Reacciones del complejo  $[FeMn(CO)_8(\mu-PPh)]^-$  con haluros metálicos.

En el caso de complejos fosfinideno trigonales planos asimétricos, las reacciones con fragmentos metálicos insaturados conducen en general a productos de adición formal al enlace múltiple M–P, que por tanto demuestra un carácter nucleófilo. Así, Lang *et al.* estudiaron la reacción del complejo heterometálico  $[FeMnCp\{P(OMe^*)\}(CO)_6]$  con

<sup>11</sup> Graham, T. W.; Udachin, K. A.; Carty, A. J. Reactivity of electrophilic  $\mu$ -phosphinidene complexes with heterocumulenes: formation of the first  $\sigma$ - $\pi$ -aminophosphaimine complexes  $[Mn_2(CO)_8\{\mu-\eta^1, \eta^2-P(N^iPr_2)LNR\}]$  and diazoalkane insertions into metal–phosphorus bonds. *Chem. Commun.* **2005**, 35, 4441-4443.

<sup>12</sup> Colson, A. C.; Whitmire, K. H. Synthesis, Characterization, and Reactivity of the Heterometallic Dinuclear  $\mu$ -PH<sub>2</sub> and  $\mu$ -PPhH Complexes  $FeMn(CO)_8(\mu-PH_2)$  and  $FeMn(CO)_8(\mu-PPhH)$ . *Organometallics* **2010**, 29, 4611-4618.

[Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>], que conduce a la formación de un derivado trinuclear con un ligando fosfinideno puente uniendo a los tres centros metálicos (Esquema 10).<sup>13</sup>



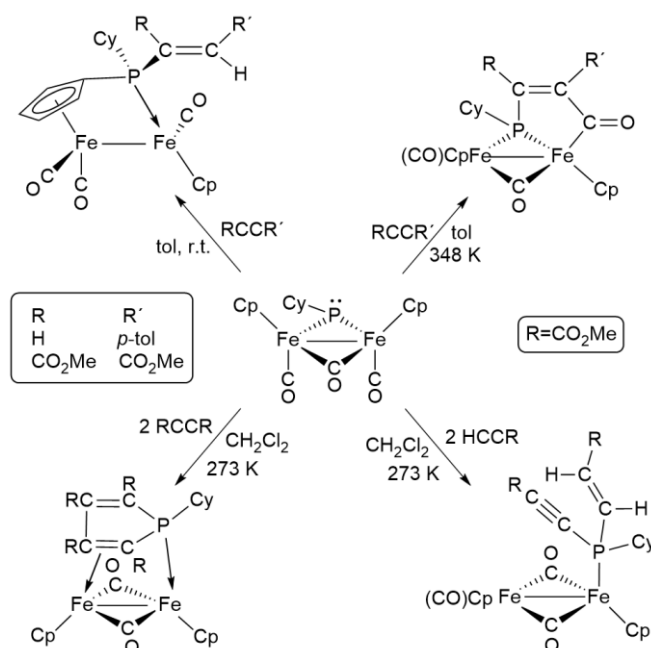
**Esquema 10.** Reacción del complejo [FeMnCp{P(OMes\*)}(CO)<sub>6</sub>] con [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>].

#### 1.4. Reactividad de complejos M<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-PR) frente a alquinos

Como se podría esperar, la reactividad de los complejos fosfinideno frente a alquinos depende por un lado del modo de coordinación del fosfinideno, pero también de la naturaleza del alquino empleado y de las condiciones de reacción. Además, en muchos casos estos procesos involucran otros ligandos presentes dando lugar a procesos de activación de enlaces C–H, C–C, etc. Un ejemplo de la complejidad de este tipo de reacciones se encuentra en los estudios de reactividad del complejo [Fe<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ-PCy)(μ-CO)(CO)<sub>2</sub>], que presenta un fosfinideno piramidal, y que fueron llevados a cabo por nuestro grupo de investigación. Los resultados de estas reacciones (Esquema 11) ilustran la gran diversidad de productos que pueden obtenerse en estas reacciones en función de la naturaleza del alquino empleado y de las condiciones de reacción. De estos procesos, destacaríamos el hecho de que todos los productos partirían del ataque nucleofílico inicial del fosfinideno al alquino, lo que generaría una especie zwitteriónica, que evolucionaría posteriormente a través de diferentes caminos de reacción en función de las condiciones de reacción o del alquino empleado, en procesos que involucran la creación y/o ruptura de enlaces C–C, C–P, C–H, etc.<sup>14</sup>

<sup>13</sup> Lang, H.; Winter, M.; Leise, M.; Walter, O.; Zsolnai, L. Stepwise Formation of Chiral Clusters via σ<sup>3</sup>, λ<sup>4</sup>-Phosphanediyl Compounds of Type (R) (η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)P=ML<sub>n</sub>. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 5, 595-596.

<sup>14</sup> Álvarez, M. A.; García, M. E.; González, R.; Ruiz, M. A. P–C and C–C Coupling Processes in the Reactions of the Phosphinidene-Bridged Complex [Fe<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-PCy)(μ-CO)(CO)<sub>2</sub>] with Alkynes. *Organometallics* **2013**, 32, 4601–4611.

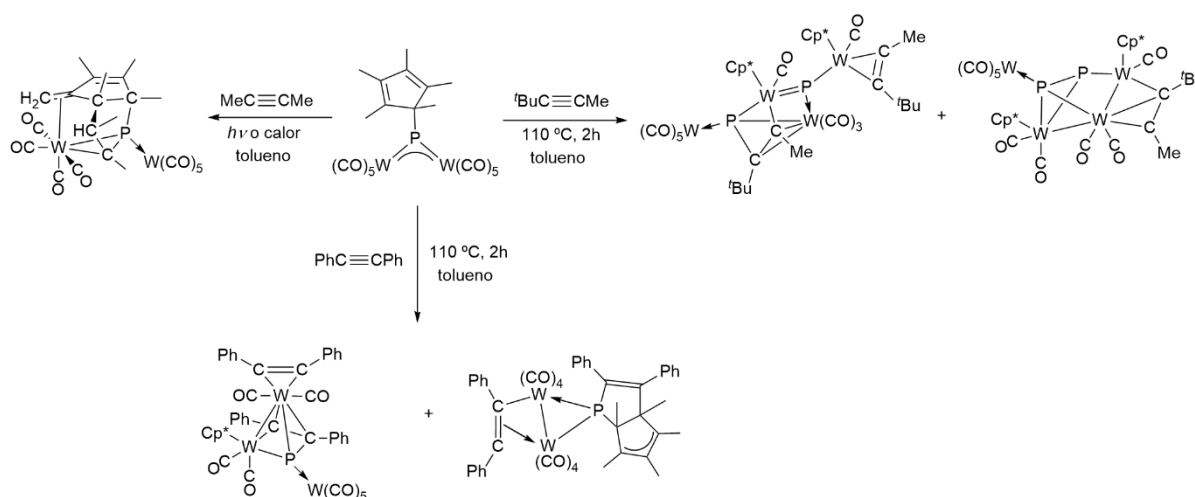


**Esquema 11.** Reacciones del complejo  $[Fe_2Cp_2(\mu-PCy)(\mu-CO)(CO)_2]$  con alquinos.

Esta gran complejidad no es exclusiva de los fosfinidenos de tipo piramidal. Así, el grupo del Prof. Scheer estudió la reactividad del complejo fosfinideno  $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$ , de tipo **A**, frente a diferentes alquinos (Esquema 12). En la reacción con  $tBuC\equiv CMe$  se forman dos complejos con ligandos alquino coordinados a los centros metálicos pero, curiosamente, en estos procesos no se ha producido la creación de ningún enlace C–P.<sup>15</sup> Por otro lado, la reacción de este complejo con  $MeC\equiv CMe$  es más selectiva, y da lugar a un solo producto en el que se han creado nuevos enlaces C–P, C–C y C–H, como consecuencia de la participación del anillo  $Cp^*$  unido al fósforo, y la pérdida de un grupo carbonilo.<sup>16</sup> Por último, en la reacción con  $PhC\equiv CPh$  se forman dos productos, en ambos casos involucrando al sustituyente  $Cp^*$  del ligando fosfinideno de partida. El primero de ellos contiene un grupo fosfaalilo generado por cicloadición [2+2] del alquino sobre el intermedio  $[Cp^*(CO)_2W\equiv P \rightarrow W(CO)_5]$ , generado a su vez por migración del grupo  $Cp^*$  del fósforo a uno de los centros metálicos, mientras que el segundo es el resultado de una cicloadición dipolar [1,3] del alquino con el fragmento  $Cp^*P$ .<sup>15</sup>

<sup>15</sup> Schiffer, M.; Scheer, M. Trapping Reactions of an Intermediate Containing a Tungsten-Phosphorus Triple Bond with Alkynes. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1855-1861.

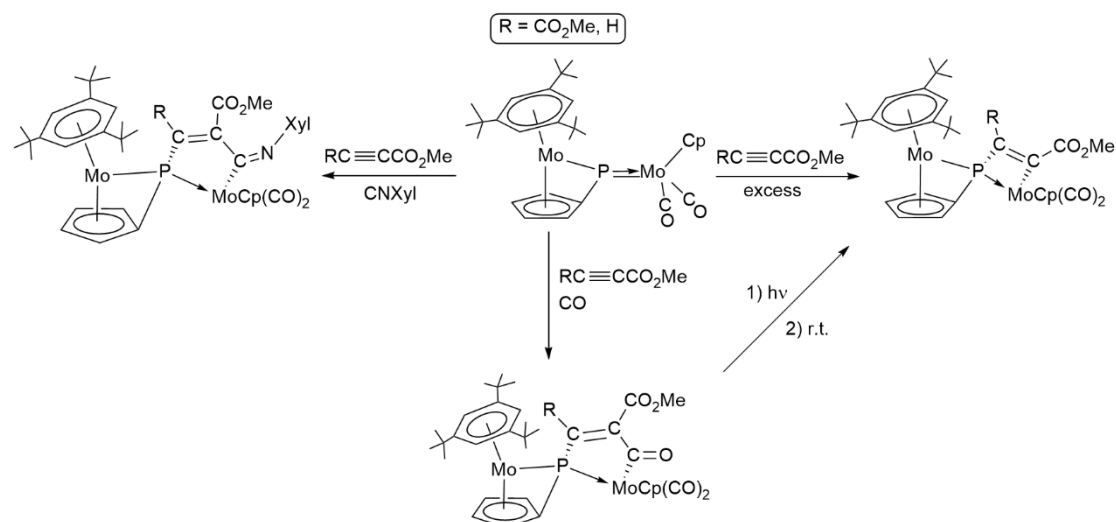
<sup>16</sup> Schiffer, M.; Scheer, M. On the pathway of the  $\eta^1$ – $\eta^5$  migration of a  $Cp^*$  ligand. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, *15*, 2493-2494.



**Esquema 12.** Reacciones del complejo  $[Cp^*P\{W(CO)_5\}_2]$  frente a alquinos.

En el caso de complejos con fosfinidenos trigonales planos asimétricos, nuestro grupo ha estudiado la reactividad del complejo  $[Mo_2Cp(\mu-\kappa^1:\kappa^1,\eta^5-PC_5H_4)(\eta^6-Mes^*)(CO)_2]$  con alquinos activados en distintas condiciones de reacción (Esquema 13). En presencia de exceso de alquino se produce, formalmente, una reacción de cicloadición [2+2] del alquino sobre el enlace múltiple Mo–P. Sin embargo, cuando estas reacciones se llevan a cabo en presencia de otros ligandos (CO, CNR o  $PR_3$ ) se observó que transcurren de un modo más rápido generando nuevos complejos fosfometalacíclicos de 5 miembros por creación de nuevos enlaces P–C y C–C (CO, CNR). De hecho, estos experimentos, y el estudio de la evolución posterior de alguno de los productos formados, permiten establecer un mecanismo común para todas estas reacciones, que involucraría como primer paso la generación de un complejo fosfinideno de tipo piramidal por coordinación de un grupo dador al átomo metálico del fragmento carbonílico (este dador puede ser uno de los ligandos adicionados al medio como CO o CNR, o en su ausencia el propio alquino empleado en exceso). Este fosfinideno piramidal sería, por tanto, el responsable último del ataque al alquino, por lo que ninguna de estas reacciones transcurre mediante etapas de cicloadición [2+2] como podría haberse planteado a priori teniendo en cuenta la reactividad de fosfinidenos mononucleares nucleofílicos.<sup>17</sup>

<sup>17</sup> Álvarez, M. A.; Amor, I.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Suárez, J. Reactivity of the Phosphinidene-Bridged Complexes  $[Mo_2Cp(\mu-\kappa^1:\kappa^1,\eta^5-PC_5H_4)(\eta^6-1,3,5-C_6H_3^tBu_3)(CO)_2]$  and  $[Mo_2Cp_2(\mu-PH)(\eta^6-1,3,5-C_6H_3^tBu_3)(CO)_2]$  toward Alkynes: Multicomponent Reactions in the Presence of Ligands. *Organometallics* **2012**, *31*, 2749–2763.

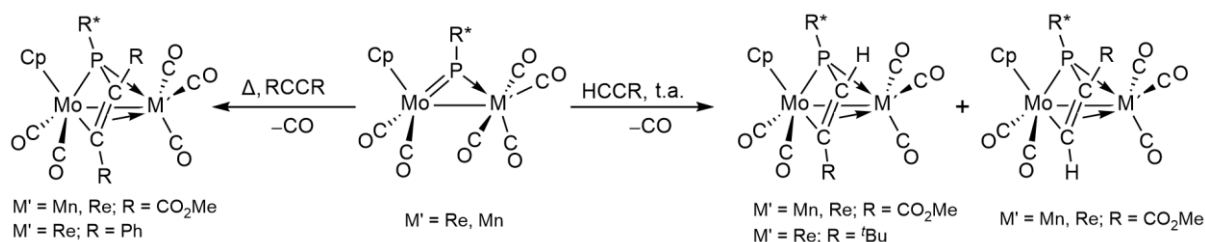


**Esquema 13.** Reacciones del complejo  $[Mo_2Cp(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5-PC_5H_4)(\eta^6-Mes^*)(CO)_2]$  frente a alquinos.

### 1.5. Reactividad de los complejos fosfinideno heterometálico de tipo MoRe y MoMn frente a alquinos

Como hemos comentado anteriormente, los estudios de reactividad de complejos fosfinideno heterometálicos son mucho más escasos. Nuestro grupo ha estudiado recientemente las reacciones de los complejos  $[MoM'Cp(\mu-PMes^*)(CO)_6]$  ( $M' = Mn, Re$ ), que presentan ligandos fosfinideno trigonales planos de tipo **D** frente a diferentes alquinos internos y terminales. Los productos obtenidos en estas reacciones (Esquema 14) presentan grupos fosfapropenilideno generados tras la cicloadición  $[2+2]$  del alquino al enlace múltiple Mo–P, y posterior descarbonilación del fragmento carbonílico, lo que permite la coordinación del enlace C=C al metal insaturado (Re o Mn). En el caso de alquinos terminales, se observa la formación de los dos posibles isómeros derivados de la creación del enlace P–C con el carbono terminal o el interno del alquino entrante, aunque es el isómero menos impedido estéricamente (con enlace P–CH) el que predomina.<sup>18</sup>

<sup>18</sup> Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, P. Cycloaddition and C–S Bond Cleavage Processes in Reactions of Heterometallic Phosphinidene-Bridged MoRe and MoMn Complexes with Alkynes and Phenyl Isothiocyanate. *Organometallics* **2023**, *42*, 2052–2064.



**Esquema 14.** Reacciones de los complejos  $[\text{MoM}'\text{Cp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_6]$  ( $M' = \text{Re, Mn}$ ) con alquinos.

Teniendo en cuenta estos precedentes, y en particular el escaso número de estudios de reactividad de complejos fosfinideno heterometálicos con alquinos, para este Trabajo Fin de Máster se planteó el estudio de las reacciones del complejo  $[\text{MoCoCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_5]$  (**1**) frente a alquinos activados como son el DMAD y propiolato de metilo. Un tipo de estudios que había iniciado la Dra. Patricia Vega durante su trabajo en nuestro grupo de investigación, pero que había quedado pendiente de finalizar en aspectos tales como la caracterización completa de los productos obtenidos, el estudio de las interconexiones entre dichos productos, la mejora de las condiciones de reacción para aumentar la selectividad de los procesos, etc.

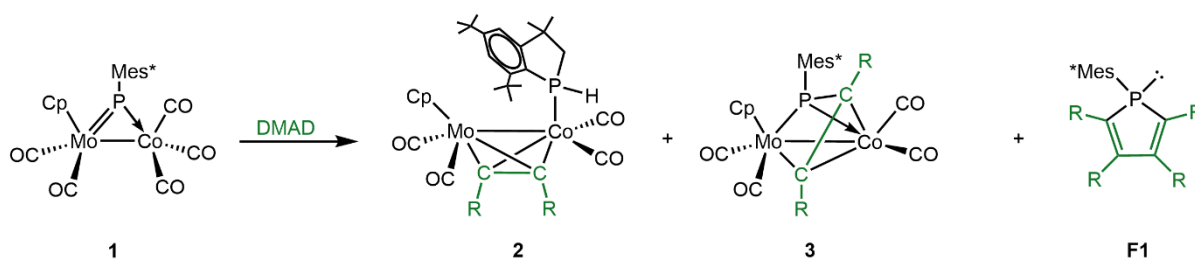
## **2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**



## 2.1. Reactividad frente a alquinos

### 2.1.1. Reacción estequiométrica con DMAD

Las reacciones del complejo  $[\text{MoCoCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_5]$  (**1**) con el alquino DMAD dependen en gran medida de las condiciones experimentales en las que se realizan, siendo la proporción de alquino una de las que más afectan al resultado. Así, cuando se añade un equivalente de DMAD a disoluciones de **1** en tolueno, y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 45 minutos, se obtiene una disolución de color marrón que contiene como productos mayoritarios los complejos  $[\text{MoCoCp}\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}\{2\kappa\text{-P}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_2\}(\text{1}\kappa\text{-CO})_2(\text{2}\kappa\text{-CO})_2]$  (**2**) y  $[\text{MoCoCp}\{\mu\text{-}1\kappa^2\text{P,C:}2\eta^3\text{-P}(\text{Mes}^*)\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}(\text{1}\kappa\text{-CO})_2(\text{2}\kappa\text{-CO})_2]$  (**3**) junto con el fosfol (**F1**) (Esquema 15) en proporciones relativas aproximadas 7:1:2 (**2:3:F1**) de acuerdo con el espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN de las mezclas de reacción. Afortunadamente, los dos complejos metálicos pueden separarse fácilmente mediante cromatografía, lo que ha permitido su caracterización completa.



**Esquema 15.** Reacción del fosfinideno **1** con un equivalente de DMAD ( $R = \text{CO}_2\text{Me}$ ).

La proporción relativa de estos productos depende también de otras condiciones como la temperatura o el disolvente utilizado, aunque, como se detallará a continuación, la especie mayoritaria es siempre el complejo **2** que presenta un ligando fosfina coordinada al átomo de cobalto, y cuya formación requiere la activación de un enlace C–H de uno de los grupos *tert*-butilo del anillo aromático Mes\*. Aunque en nuestro grupo de investigación ya se ha observado este tipo de activaciones del grupo Mes\* en sistemas relacionados, estos procesos suceden típicamente durante el transcurso de reacciones fotoquímicas, o tras calentamiento prolongado a altas temperaturas, siendo muy poco habitual que suceda en reacciones que transcurren a temperatura ambiente.

Con el fin de aumentar la selectividad de la reacción hacia la formación del complejo **3**, se probaron diferentes condiciones de reacción. En primer lugar, se intentó disminuir la temperatura de reacción con el fin de dificultar la etapa de activación C–H necesaria para la formación de la especie **2**. Así, cuando la reacción en tolueno se llevó a cabo a 0 °C se

observó una modesta mejora en la selectividad de la reacción hacia la formación del complejo **3** (ratio **2:3** ca. 4:1). Sin embargo, cuando la reacción se llevó a cabo a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , independientemente del disolvente empleado (THF o tolueno), la reacción se ralentiza significativamente, lo que hace que la conversión del compuesto de partida **1** sea muy baja incluso tras tiempos de reacción relativamente largos (4-5h). Por otro lado, la reacción a temperatura ambiente en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o THF también mejora modestamente la proporción del complejo **3** en las mezclas de reacción resultantes, aunque en ningún caso se llega ni siquiera a obtener mezclas equimolares de ambos productos.

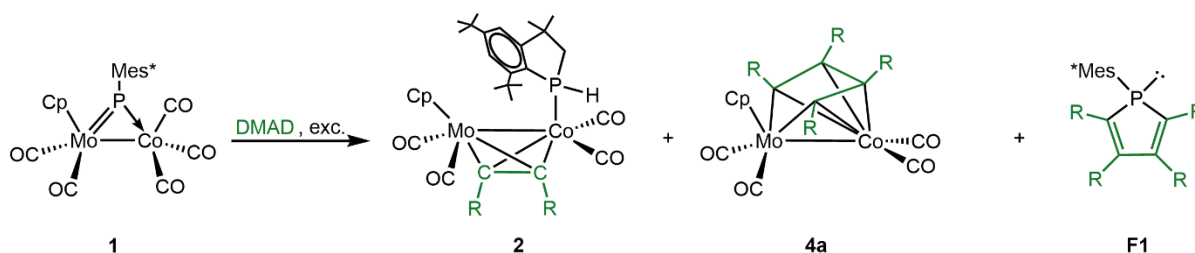
Por último, teniendo en cuenta los estudios previos del grupo de investigación en este tipo de sistemas, que sugieren que las reacciones de activación de los enlaces C–H de los grupos  $t\text{Bu}$  transcurren a través de intermedios en los que el ligando fosfinideno adopta una coordinación de tipo terminal  $\text{M}=\text{P}-\text{Mes}^*$ , donde el átomo de fósforo retiene un par de electrones no compartidos, y que este tipo de especies son también las involucradas en las inusuales reacciones de activación de la molécula de dihidrógeno en las reacciones del complejo  $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu-\text{PMes}^*)(\mu-\text{CO})(\text{CO})_2]$ ,<sup>5</sup> se decidió llevar a cabo la reacción de **1** con el alquino en presencia de dihidrógeno, con el fin de comprobar si se podría inducir una reacción de activación de la molécula  $\text{H}_2$ . Sin embargo, aunque en ningún caso se ha observado la formación de productos que contengan la fosfina  $\text{PH}_2\text{Mes}^*$ , que sería el tipo de producto esperado tras una activación de la molécula de dihidrógeno, sí que se observó que la presencia de  $\text{H}_2$  mejoraba ligeramente la proporción del complejo fosfapropenilideno **3**. Así, cuando la reacción de **1** con un equivalente de DMAD se lleva a cabo a temperatura ambiente en diclorometano, mientras se borbotea  $\text{H}_2$  a través de la disolución, se obtuvo una mezcla de los complejos **2:3** en proporción aproximada 1.5:1, con muy poca cantidad del fosfol **F1**. Aumentar la cantidad disponible de  $\text{H}_2$  en el medio de reacción mediante el empleo de autoclaves y presiones elevadas del gas (15 o 100 atm) no mejora sustancialmente la proporción del complejo **3**, apareciendo además otras especies no caracterizadas.

Teniendo en cuenta todos los experimentos, las condiciones óptimas para la obtención de mayores proporciones del complejo **3** son llevando a cabo la reacción a temperatura ambiente, con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente, y borboteando  $\text{H}_2$  a través de la disolución.

### 2.1.2. Reacción con exceso de DMAD

La reacción del complejo **1** con DMAD en tolueno en presencia de exceso del alquino (6 equivalentes) modifica el resultado de la reacción. Así, en las mezclas resultantes no se identifica la presencia del complejo fosfapropenilideno **3**, de modo que los productos mayoritarios son el complejo con la fosfina activada **2**, y un nuevo complejo de fórmula  $[\text{MoCoCp}\{\mu-1\kappa^2\text{C,C}:2\eta^4-\text{C}_4(\text{CO}_2\text{Me})_4(1\kappa-\text{CO})_2(2\kappa-\text{CO})_2\}]$  (**4a**) que presenta un grupo

metalaciclopentadieno generado por acoplamiento C–C de dos moléculas de alquino, y que ha sufrido la pérdida completa del grupo fosfinideno, presumiblemente en forma de fosfol **F1**, especie que también se identifica en las mezclas de reacción (Esquema 16). Al igual que ocurría en las reacciones con cantidades estequiométricas del alquino, la especie organometálica mayoritaria es el complejo **2** con una proporción relativa **2:4a** aproximadamente 3.5:1.

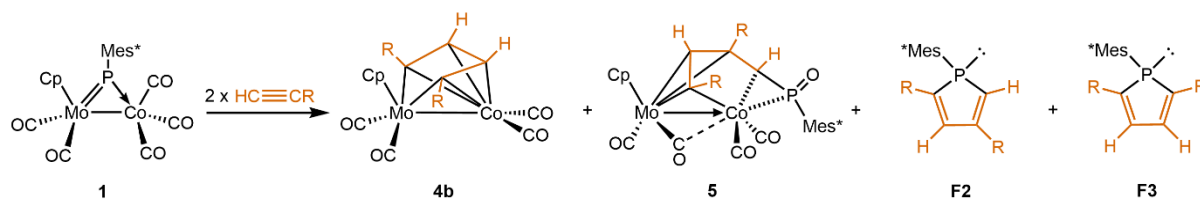


**Esquema 16.** Reacción del complejo **1** con exceso de DMAD ( $R = \text{CO}_2\text{Me}$ ).

### 2.1.3. Reacción con propiolato de metilo

A diferencia de lo observado en las reacciones con DMAD, la reacción del complejo **1** con el alquino terminal propiolato de metilo no es tan dependiente de la estequiometría empleada, dado que incluso usando cantidades inferiores a las estequiométricas de alquino todos los productos obtenidos derivan de reacciones de adición múltiple del alquino. Por ello estas reacciones siempre se han llevado a cabo empleando dos equivalentes del alquino, condiciones que aseguran la transformación total del compuesto de partida. Sin embargo, factores como la temperatura o el disolvente utilizado, sí que condicionan la proporción de los productos obtenidos. En estas reacciones los productos mayoritarios identificados en las mezclas de reacción son el complejo metalacaclopentadienílico  $[\text{MoCoCp}\{\mu\text{-}1\kappa^2_{\text{C,C}}::2\eta^4\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\}\{1\kappa\text{-CO}\}_2\{2\kappa\text{-CO}\}_2]$  (**4b**), análogo al complejo con DMAD **4a**, y pequeñas cantidades del oxo derivado  $[\text{MoCoCp}\{\mu\text{-}1\eta^3_{\text{C,C,C}}::2\kappa_{\text{C}},\eta^2_{\text{C,P}}\text{-P}(\text{O})(\text{Mes}^*)\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\}\{1\kappa\text{-CO}\}_2\{2\kappa\text{-CO}\}_2]$  (**5**), donde el grupo fosfinideno inicial se encuentra unido a una molécula de alquino, que a su vez se encuentra acoplada a una segunda molécula de alquino, produciéndose además la oxidación adicional del átomo de fósforo, presumiblemente como consecuencia de la entrada indeseada de aire al medio de reacción. En las mezclas de reacción también se identifica la presencia de señales que podrían corresponder a dos tipos de fosfoles de tipo asimétrico y simétrico (**F2** y **F3**) (Esquema 17). Como se discutirá en la Sección 2.2.3, el complejo **4b** había sido descrito con

anterioridad por Mathieu y *col.*,<sup>19</sup> aunque existen ciertas discrepancias entre nuestros datos espectroscópicos, y los que habían sido publicados para esta especie en su momento; sin embargo, nuestra propuesta estructural viene plenamente avalada por datos cristalográficos.



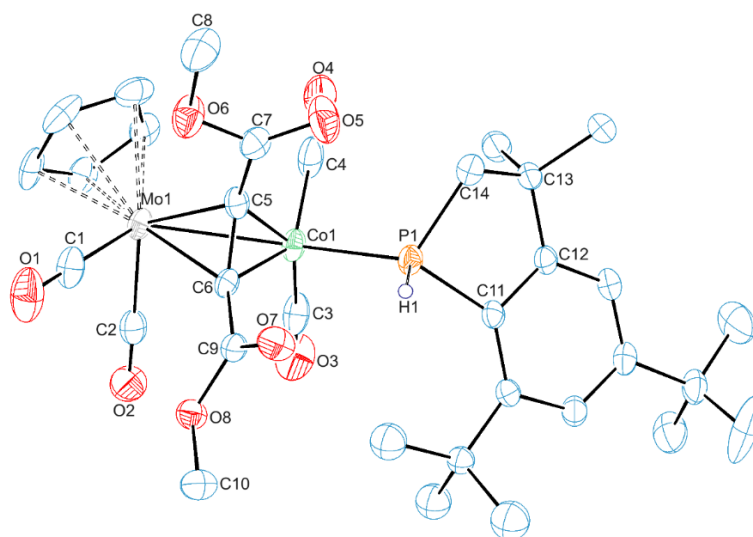
**Esquema 17.** Reacción del complejo **1** con dos equivalentes de propiolato de metilo ( $R = \text{CO}_2\text{Me}$ ).

Tanto el disolvente utilizado, como la temperatura de reacción modifican ligeramente las proporciones relativas de los diferentes productos identificados en estas reacciones, aunque en ningún caso se ha conseguido suprimir la formación de mezclas de todas las especies comentadas.

## 2.2. Caracterización estructural de los nuevos complejos

### 2.2.1. Caracterización estructural del complejo 2

La estructura del compuesto **2** ha sido determinada mediante difracción de rayos X monocristal. La Figura 3 muestra el diagrama ORTEP del complejo, y en la Tabla 1 se encuentra una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.



**Figura 3.** Diagrama ORTEP del complejo **2**. Los átomos de H, excepto H1, han sido omitidos para mayor claridad y los elipsoides se representan a un 30% de probabilidad.

<sup>19</sup> Yanez, R.; Lugan, N.; Mathieu, R. Study of the Reactivity of  $\text{CpMCo}(\text{CO})_7$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) Complexes toward Various Alkynes. *Organometallics* **1990**, *9*, 2998–3001.

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

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Co(1)	2.708(1)	Mo(1)–C(5)–Co(1)	83.2(2)
Co(1)–P(1)	2.244(2)	Mo(1)–C(6)–Co(1)	81.5(2)
Mo(1)–C(1)	1.988(7)	C(14)–P(1)–C(11)	91.3(3)
Mo(1)–C(2)	1.997(8)	Co(1)–P(1)–C(14)	115.8(2)
Mo(1)–C(5)	2.133(6)	Co(1)–P(1)–C(11)	127.6(2)
Mo(1)–C(6)	2.182(6)	Co(1)–P(1)–H(1)	109.1(3)
Co(1)–C(3)	1.78(1)	C(11)–P(1)–H(1)	106(4)
Co(1)–C(4)	1.77(1)	C(14)–P(1)–H(1)	104(4)
Co(1)–C(5)	1.938(7)	C(1)–Mo(1)–C(2)	86.0(3)
Co(1)–C(6)	1.960(6)	C(3)–Co(1)–C(4)	107.7(4)
P(1)–C(11)	1.866(6)	C(3)–Co(1)–P(1)	102.5(3)
P(1)–C(14)	1.847(7)	C(4)–Co(1)–P(1)	97.9(3)
P(1)–H(1)	1.3(1)	C(5)–Co(1)–P(1)	97.5(2)
C(5)–C(6)	1.361(9)	C(6)–Co(1)–P(1)	98.0(2)
		C(1)–Mo(1)–C(5)	92.4(3)
		C(1)–Mo(1)–C(6)	78.0(3)
		C(2)–Mo(1)–C(5)	116.8(3)
		C(2)–Mo(1)–C(6)	82.1(3)

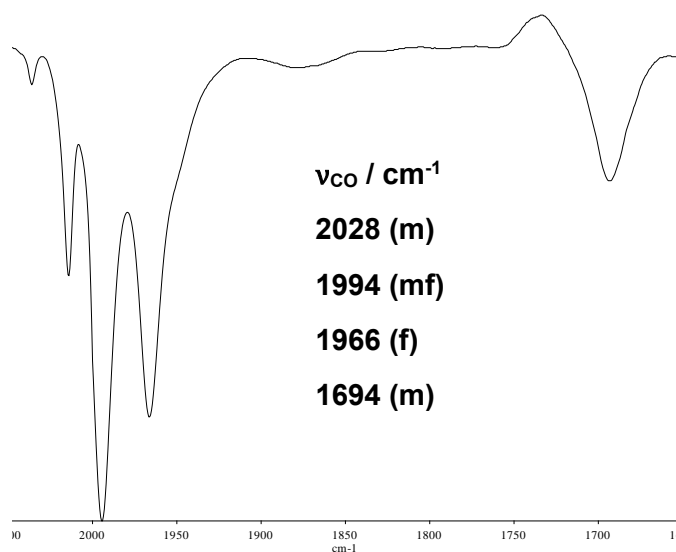
La estructura en estado sólido de **2** está formada por un fragmento MoCp(CO)<sub>2</sub>, unido mediante un alquino puente a un fragmento CoL(CO)<sub>2</sub>, donde L es la fosfina PH(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>. El ligando alquino se coordina de forma casi perfectamente perpendicular al eje intermetálico MoCo, con unas distancias M–C prácticamente idénticas a las encontradas en otros complejos relacionados con ligandos puente DMAD como [MoCoCp\*{μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>}{2κ-P(SPh)Ph<sub>2</sub>}(CO)<sub>4</sub>] (Mo–C = 2.164 y 2.138 Å; Co–C = 1.944 y 1.970 Å)<sup>20</sup> o [MoCoCp{μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>}{2κ-P(FeCp(CO)<sub>2</sub>)Ph<sub>2</sub>}(CO)<sub>4</sub>] (Mo–C = 2.169 y 2.187 Å; Co–C = 1.929 y 1.968 Å).<sup>21</sup> La distancia C–C del alquino en **2**, 1.361(9) Å, también resulta análoga a la encontrada en estos últimos complejos (ca. 1.36 Å), siendo un valor relativamente corto, que resulta indicativo de la retención de multiplicidad en dicho enlace, lo que a su vez supone que el grupo alquino actúa como un dador de algo menos de cuatro electrones al sistema, resultando por ello en un balance electrónico inferior a 34 electrones. De acuerdo con esta interpretación, la separación intermetálica de 2.708(1) Å resulta claramente más corta que la esperada para un enlace Mo–Co sencillo, como las encontradas para el complejo de partida **1** (2.972 Å)<sup>8</sup> o en el complejo [MoCoCp<sup>R</sup>(CO)<sub>7</sub>] (Cp<sup>R</sup>

<sup>20</sup> King, J. D.; Mays, M. J.; Pateman, G. E.; Raithby, P. R.; Rennie, M. A.; Solan, G. A.; Choi, N.; Conole, G.; McPartlin, M. The formation and transformation of metallacycles containing phosphorus or sulfur on molybdenum– or tungsten–cobalt mixed-metal backbones. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 24, 4447–4456.

<sup>21</sup> Ahrens, B.; Cole, J. M.; Hickey, J. P.; Martin, J. N.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Teat, S. J.; Woods, A. D. Reaction of metallophosphanide anions with ML<sub>n</sub>X (X = halide) species as a simple route to heterometallic transition metal complexes. *Dalton Trans.* **2003**, 7, 1389–1395.

= C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(O)Me; Mo–Co = 2.938 Å),<sup>22</sup> siendo ésta análoga a la encontrada en los complejos alquino citados anteriormente (ca. 2.70 Å). Respecto al ligando fosfina, los parámetros de enlace dentro de este grupo son convencionales, y resultan similares a los encontrados en el único complejo con este grupo publicado hasta la fecha para el cual existen datos cristalográficos, que es el complejo mononuclear [Rh(H)(dippe)(L)] [dippe = <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>; L = <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PH)],<sup>23</sup> siendo además la distancia Co–P (2.244(2) Å) consistente con un enlace sencillo de tipo dativo (cf. 2.186 Å) en el complejo [Co<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>].<sup>24</sup>

Los datos espectroscópicos en disolución para este complejo son coherentes con su estructura en estado sólido. Como se puede apreciar en la Figura 4, su espectro de IR muestra cuatro bandas de tensión C–O presentando estas el mismo patrón de intensidades que el complejo [MoCoCp\*{μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>}{2κ-P(SPh)Ph<sub>2</sub>}(CO)<sub>4</sub>] [2030 (f), 1999 (mf), 1708 (m) cm<sup>-1</sup>],<sup>20</sup> siendo en ambos casos las bandas más bajas las correspondientes a las tensiones C–O de los grupos carboxilato del alquino puente.



**Figura 4.** Espectro IR en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> del complejo 2.

<sup>22</sup> Song, L. C.; Shen, J. Y.; Wang, J. Q.; Hu, Q. M.; Wang, R. J.; Wang, H. G. Synthesis of group 6 metal triply bonded dimers [η<sup>5</sup>-RC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>M<sub>2</sub>] and their reactions with Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>. X-ray molecular structure of η<sup>5</sup>-MeCOC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>3</sub>MoCo(CO)<sub>4</sub>. *Polyhedron* **1994**, *13*, 3235–3242.

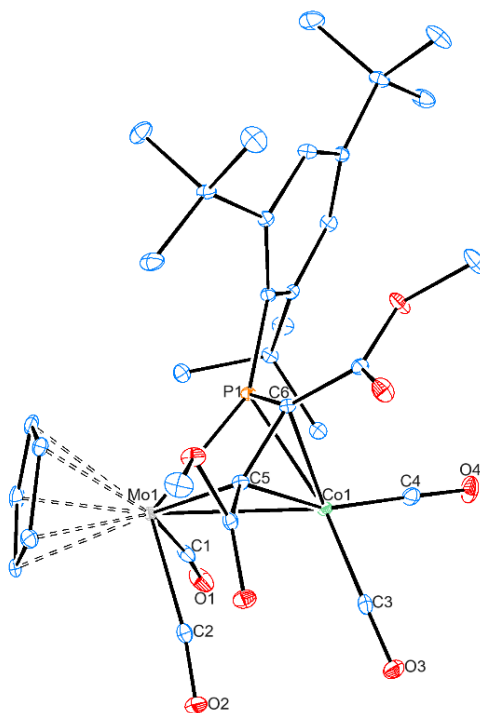
<sup>23</sup> Stradiotto, M.; Furdala, K., L.; Tilley, T. D. Generation and Reactivity of {(Ethane-1,2-diyl)-bis[diisopropylphosphine-κP]}-[[2,4,6-tri(*tert*-butyl)phenyl]phosphino-κP}rhodium ([Rh{PH(<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)]): Catalytic C–P Bond Formation via Intramolecular C–H/P–H Dehydrogenative Cross-Coupling. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2958–2970.

<sup>24</sup> Geoffroy, G. L.; Mercer, W. C.; Whittle, R. R.; Marko, L.; Vastag, S. Further Examples of (Diphenylphosphido)-Bridged Dicobalt Complexes: Co<sub>2</sub>(M–PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> and Co<sub>2</sub>(μ–PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3771–3774.

La transformación del grupo fosfinideno resulta también evidente en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, donde la señal fuertemente desapantallada del complejo **1** (ca. 650 ppm) se ha sustituido por una señal mucho más apantallada en el complejo **2** que aparece a  $-4.8$  ppm, y que se desdobra con una  $^1J_{\text{PH}} = 336$  Hz en el correspondiente espectro de  $^{31}\text{P}$  acoplado a protón. La aparición de señales apantalladas para este tipo de ligandos es convencional, como demuestran los valores de desplazamiento encontrados para el complejo de rodio comentado anteriormente ( $\delta_{\text{P}} = -25$  ppm) o el encontrado para el complejo dihierro  $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})\{\text{PH}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}]$  ( $\delta_{\text{P}} = 36.8$  ppm).<sup>5</sup> El resto de datos espectroscópicos no muestran sorpresas, y son coherentes con la alta asimetría presente en la molécula, como refleja la aparición de dos señales separadas para los grupos  $^t\text{Bu}$  presentes en el anillo aromático, o la aparición de señales no equivalentes tanto para los hidrógenos del grupo  $\text{PCH}_2$  como para los Me del grupo  $\text{CMe}_2$ .

### 2.2.2. Caracterización estructural del complejo **3**

Se ha determinado la estructura en estado sólido del complejo **3** mediante difracción de rayos X de monocristal. El diagrama ORTEP del compuesto se muestra en la Figura 5, y la Tabla 2 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más relevantes.



**Figura 5.** Diagrama de ORTEP del compuesto **3**. Los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad, y los elipsoides se representan a un 30% de probabilidad.

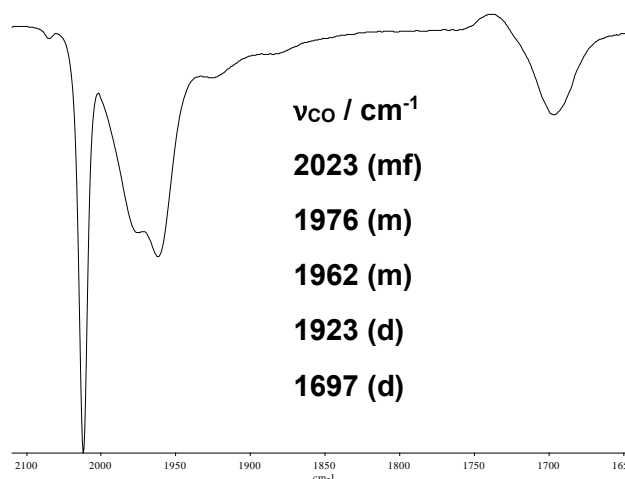
**Tabla 2.** Selección de distancias y ángulos de enlace para el complejo **3**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Co(1)	2.7654(5)	Mo(1)–P(1)–Co(1)	71.39(2)
Co(1)–P(1)	2.2449(6)	Mo(1)–C(5)–Co(1)	81.88(7)
Mo(1)–P(1)	2.4830(7)	P(1)–Mo(1)–C(1)	88.38(7)
Mo(1)–C(1)	2.008(2)	P(1)–Mo(1)–C(2)	125.00(7)
Mo(1)–C(2)	1.997(2)	C(1)–Mo(1)–C(2)	79.2(1)
Mo(1)–C(5)	2.201(2)	P(1)–Co(1)–C(3)	163.50(8)
Co(1)–C(3)	1.761(2)	P(1)–Co(1)–C(4)	102.88(7)
Co(1)–C(4)	1.755(2)	C(3)–Co(1)–C(4)	93.3(1)
Co(1)–C(5)	2.013(2)	P(1)–Co(1)–C(5)	68.44(6)
Co(1)–C(6)	2.067(2)	P(1)–Co(1)–C(6)	48.25(6)
P(1)–C(6)	1.770(2)	C(6)–C(5)–P(1)	97.3(1)
C(5)–C(6)	1.416(3)		

La estructura en estado sólido del complejo **3** está constituida por un fragmento MoCp(CO)<sub>2</sub> y otro Co(CO)<sub>2</sub>, unidos mediante un ligando fosfapropenilideno. Este tipo de coordinación se encuentra en los complejos de MoRe y MoMn sintetizados por nuestro grupo de investigación: [MoReCp{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,C</sub>:η<sup>3</sup>-PMes\*C(H)C(CO<sub>2</sub>Me)}(CO)<sub>5</sub>] y [MoMnCp{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,C</sub>:η<sup>3</sup>-PMes\*C(H)C(CO<sub>2</sub>Me)}(CO)<sub>5</sub>].<sup>18</sup> En este tipo de compuestos, el alquino se une a los átomos de Mo y P formando un fosfometalaciclobuteno, de forma que el enlace doble C(5)–C(6) se coordina de forma η<sup>2</sup> al otro metal, en este caso Co, con una distancia C–C de 1.416(3) Å, que resulta prácticamente idéntica a la encontrada en los complejos MoMn y MoRe (ca. 1.40 Å).<sup>18</sup> En cuanto a la distancia Mo–Co de 2.765 Å, resulta ligeramente superior a la encontrada para el complejo **2** (2.701 Å), lo que estaría de acuerdo con la presencia de un enlace sencillo MoCo en un complejo con un ligando puente con dos átomos cabecera (P y C) frente al alquino en **2**. De hecho, el complejo de 34 electrones [MoCoCp(μ-PPh<sub>2</sub>){μ-1η<sup>2</sup><sub>C,C</sub>:2κ<sup>2</sup><sub>P,C</sub>-PPh<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>Me)C(CO<sub>2</sub>Me)}(CO)<sub>3</sub>] que también presenta dos ligandos puente con átomos P y C como cabeza de puente presenta una distancia intermetálica similar a la del complejo **3** (2.735 Å).<sup>25</sup> En el complejo **3**, el átomo de fósforo debe contribuir formalmente con un electrón al molibdeno y con dos al cobalto de acuerdo a la regla de los 18 electrones, situación que se ve reflejada en las correspondientes distancias M–P, siendo en el caso del Mo la distancia de 2.4830(7) Å, ligeramente inferior a la encontrada en los complejos de Mn y Re comentados anteriormente (ca. 2.55 Å), mientras que la distancia Co–P es menor (2.2449(6) Å) aproximándose mucho al valor encontrado para el complejo **2**.

<sup>25</sup> Martín, A.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Solan, G. A. Reactions of the heteronuclear alkyne-bridged cobalt–molybdenum complex [(OC)<sub>3</sub>Co{μ-C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>}Mo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] with PPh<sub>2</sub>H, P<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub> and PPh<sub>2</sub>(SPh). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 9, 1431–1439.



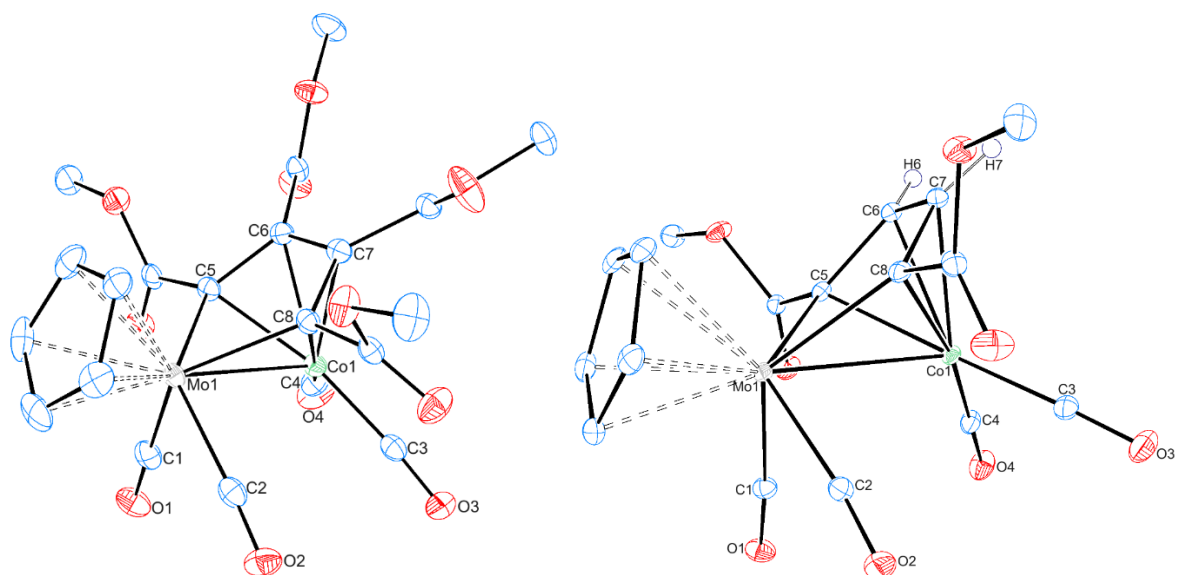


**Figura 6.** Espectro IR en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  del complejo **3**.

Los datos espectroscópicos en disolución para este complejo son coherentes con su estructura en estado sólido. En la Figura 6 se muestra su espectro de IR, que muestra cuatro bandas de tensión C–O a 2023, 1976, 1962 y 1923  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los ligandos carbonilo, mientras que la banda a menor energía (1697  $\text{cm}^{-1}$ ) corresponde a la tensión C–O de los grupos carboxilato. La señal de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR del complejo **3** aparece a 38.2 ppm, un desplazamiento químico coherente con la presencia de un ligando fosfapropenilideno, siendo el desplazamiento encontrado para el complejo MoMn muy similar ( $\delta_{\text{P}} = 14.7$  ppm).<sup>18</sup> El resto de los datos espectroscópicos son congruentes con la presencia del ligando Cp, de los dos grupos carboxilato no equivalentes y del anillo Mes\*.

### 2.2.3. Caracterización estructural de los complejos **4a** y **4b**

Las estructuras de los compuestos **4a** y **4b** han sido determinadas mediante difracción de rayos X monocristal y se recogen como diagramas ORTEP en la Figura 7. En la Tabla 3 y Tabla 4 se encuentra una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos para cada complejo.



**Figura 7.** Diagrama ORTEP de los complejos **4a** (izquierda) y **4b** (derecha). La mayoría de átomos de H han sido omitidos para mayor claridad, y los elipsoides se representan a un 30% de probabilidad.

**Tabla 3.** Selección de distancias y ángulos de enlace para el complejo **4a**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Co(1)	2.6663(6)	C(3)–Co(1)–C(4)	91.5(2)
Mo(1)–C(1)	2.014(3)	C(3)–Co(1)–C(5)	166.4(1)
Mo(1)–C(2)	2.017(3)	C(3)–Co(1)–C(6)	148.6(1)
Mo(1)–C(5)	2.158(3)	C(3)–Co(1)–C(7)	112.9(1)
Mo(1)–C(8)	2.162(3)	C(3)–Co(1)–C(8)	97.1(1)
Co(1)–C(3)	1.767(3)	Mo(1)–C(5)–C(6)	119.4(2)
Co(1)–C(4)	1.764(4)	C(5)–C(6)–C(7)	113.4(3)
Co(1)–C(5)	2.031(3)	C(6)–C(7)–C(8)	113.2(3)
Co(1)–C(6)	2.109(3)	Mo(1)–C(8)–C(7)	120.10
Co(1)–C(7)	2.108(3)	C(5)–Mo(1)–C(8)	72.1(1)
Co(1)–C(8)	2.064(3)	C(1)–Mo(1)–C(5)	82.0(1)
C(5)–C(6)	1.426(4)	C(1)–Mo(1)–C(8)	123.8(1)
C(6)–C(7)	1.417(4)	C(1)–Mo(1)–C(2)	80.6(1)
C(7)–C(8)	1.414(4)		

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

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Co(1)	2.6432(4)	C(3)–Co(1)–C(4)	92.12(7)
Mo(1)–C(1)	2.022(1)	C(3)–Co(1)–C(5)	172.00(6)
Mo(1)–C(2)	2.029(2)	C(3)–Co(1)–C(6)	138.60(6)
Mo(1)–C(5)	2.169(1)	C(3)–Co(1)–C(7)	106.01(6)
Mo(1)–C(8)	2.181(1)	C(3)–Co(1)–C(8)	95.39(6)
Co(1)–C(3)	1.764(2)	Mo(1)–C(5)–C(6)	120.7(1)
Co(1)–C(4)	1.769(1)	C(5)–C(6)–C(7)	112.9(1)
Co(1)–C(5)	2.035(2)	C(6)–C(7)–C(8)	113.8(1)
Co(1)–C(6)	2.136(1)	Mo(1)–C(8)–C(7)	119.8(1)
Co(1)–C(7)	2.131(1)	C(5)–Mo(1)–C(8)	71.16(5)
Co(1)–C(8)	2.043(1)	C(1)–Mo(1)–C(5)	81.91(6)
C(5)–C(6)	1.422(2)	C(1)–Mo(1)–C(8)	127.89(6)
C(6)–C(7)	1.404(2)	C(1)–Mo(1)–C(2)	80.84(6)
C(7)–C(8)	1.422(2)	H(6)–C(6)–C(7)	123(1)
C(6)–H(6)	0.94(2)	H(6)–C(6)–C(5)	124(1)
C(7)–H(7)	0.93(2)	H(7)–C(7)–C(6)	123(1)
		H(7)–C(7)–C(8)	123(1)

Las estructuras en estado sólido de los complejos de tipo **4** son muy similares, y están constituidas por un fragmento MoCp(CO)<sub>2</sub> unido a otro Co(CO)<sub>2</sub> mediante un enlace metal-metal y un anillo molibdenociclopentadienilo derivado del acoplamiento C–C de dos moléculas de alquino. Además, estas estructuras están estrechamente relacionadas con las de los complejos [MoCoCp{μ-1κ<sup>2</sup><sub>C,C</sub>:2η<sup>4</sup>-C(Ph)C(Ph)C(Ph)C(Ph)}(CO)<sub>4</sub>],<sup>19</sup> [MoCoCp{μ-1κ<sup>2</sup><sub>C,C</sub>:2η<sup>4</sup>-C(Ph)C(H)C(H)C(Ph)}(CO)<sub>4</sub>]<sup>26</sup> y [MoCoCp{μ-1κ<sup>2</sup><sub>C,C</sub>:2η<sup>4</sup>-C(Me)C(Ph)C(Ph)C(Me)}(CO)<sub>4</sub>].<sup>27</sup> Esta similitud es aparente en aspectos tales como la distancia Mo–Co, que es de 2.6663(6) (**4a**) y 2.6432(4) (**4b**) Å frente a ca. 2.69 Å en los complejos mencionados. Las distancias de enlace C–C dentro de las cadenas carbonadas son muy similares entre sí, lo que indicaría la existencia de un alto grado de deslocalización de los electrones π en estas cadenas.

<sup>26</sup> Hong, F. E.; Lue, I. R.; Lo, S. C.; Lin, C. C. Reactions of molybdenum-cobalt complex with phenylacetylene: X-ray crystal structure of [MoCo(CO)<sub>4</sub>{CPhCHCHCPh}(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *495*, 97–101.

<sup>27</sup> Hirpo, W.; Curtis, M. D.; Kampf, J. W. Carbon–Carbon Bond Rearrangements on Heterobimetallic Centers: Synthesis, Isomerization, and Molecular Structures of Flyover Complexes CpMo(CO)<sub>2</sub>(μ:η<sup>2</sup>,η<sup>4</sup>-C<sub>4</sub>R<sub>2</sub>R'<sub>2</sub>)Co(CO)<sub>4</sub> and CpMo(CO)<sub>2</sub>(μ:η<sup>2</sup>,η<sup>4</sup>-C<sub>4</sub>R<sub>2</sub>R'<sub>2</sub>)(μ-CO)Fe(CO)<sub>2</sub> (R = Me, R' = Ph; R = R' = Ph). *Organometallics* **1994**, *13*, 3360–3363.

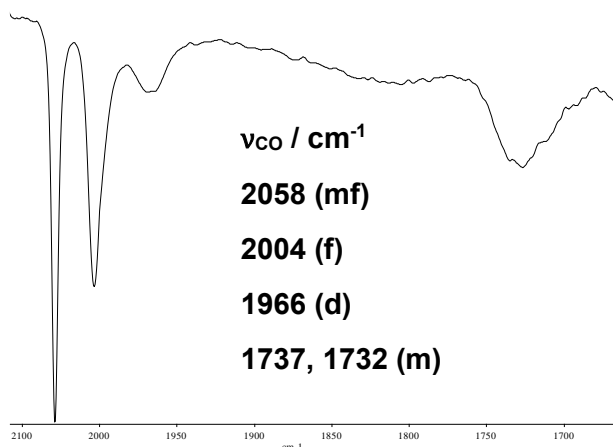


Figura 8. Espectro IR en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  del complejo **4a**.

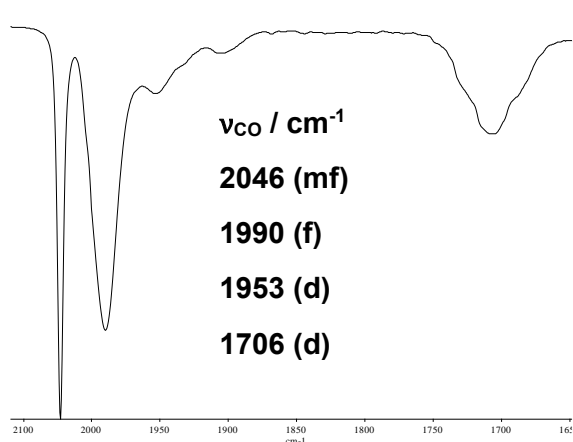


Figura 9. Espectro IR en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  del complejo **4b**.

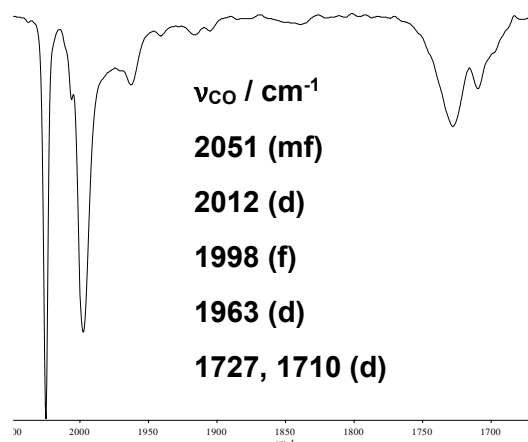


Figura 10. Espectro IR en hexano del complejo **4b**.

Los datos espectroscópicos en disolución para los complejos **4a,b** son coherentes con sus estructuras en estado sólido. Como se puede apreciar en las Figura 8-10, sus espectros de IR muestran tres bandas de tensión C–O correspondientes a los ligandos carbonilo, y presentando un patrón similar al de los complejos metalaciclopentadienílicos mencionados anteriormente. Además, la posición de todas estas bandas para el complejo **4a** es superior a las observadas para **4b**, lo que resulta coherente con la sustitución dos grupos carboxilato (grupos electrón atractores) por átomos de hidrógeno en este último complejo. Adicionalmente, ambos compuestos presentan también bandas menos energéticas en torno a  $1720 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos carboxilato. Como habíamos mencionado anteriormente, el complejo **4b** había sido descrito previamente en la literatura científica, asignándole la misma estructura que se ha propuesto en este Trabajo en base exclusivamente a datos espectroscópicos ( $^1\text{H}$  RMN principalmente). Sin embargo, estos datos espectroscópicos publicados para el complejo no coinciden con los que hemos registrado durante este Trabajo. Así, por ejemplo, las bandas de IR en hexano publicadas son: 2040 (f),

1985 (m), 1950 (d)  $\text{cm}^{-1}$ , frente a los valores en hexano medidos para nuestro compuesto que son: 2051 (mf), 1998 (f), 1963 (d)  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 10). Del mismo modo, los datos de  $^1\text{H}$  RMN publicados por Mathieu y *col.* no coinciden con nuestros datos, de modo que empleando el mismo disolvente ( $\text{CDCl}_3$ ) nuestro compuesto muestra tres señales a 6.87 (s, 2H, CH), 5.09 (s, 5H, Cp) y 3.72 (s, 6H, OMe) ppm, frente a los valores de 6.28, 5.08 y 3.70 ppm, respectivamente, publicados por Mathieu y *col.*. Esta diferencia en el desplazamiento químico de los CH resulta demasiado alta para considerarse dentro del error instrumental de medida, por lo que debe concluirse que el complejo preparado por Mathieu, siguiendo una ruta sintética completamente diferente, corresponde a otra geometría distinta a la propuesta en este Trabajo para el complejo **4b**.

Teniendo en cuenta estas diferencias, y la posible existencia de diferentes isómeros en este complejo, hemos llevado a cabo un estudio teórico de los cuatro posibles isómeros (excluyendo isómeros con cadena hidrocarbonada asimétrica que darían lugar a espectros de  $^1\text{H}$  con más señales) que podría presentar el compuesto **4b** (Figura 11). De este modo, se optimizaron las estructuras de dos isómeros con disposición *syn* entre el Cp y el grupo hidrocarbonado (con los sustituyentes carboxilato en posición 2 (**4b**) o 3 (**syn-4b'**)), y dos isómeros con disposición *anti* entre estos grupos (sustituyentes carboxilato en posición 2 (**anti-4b**) o 3 (**anti-4b'**)). Los cálculos DFT indican que el isómero más estable termodinámicamente es el que se corresponde con la estructura encontrada en estado sólido **4b**, seguido del correspondiente isómero *anti* (**anti-4b**, *ca.* +4  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), estando los isómeros con sustituyentes carboxilato en posición 3 del anillo más desfavorecidos [+7  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (**syn-4b'**) y +11  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (**anti-4b'**)]. Los estudios teóricos también permiten obtener un espectro de IR calculado para estos isómeros (Figura 12), de modo que puede observarse que los compuestos con disposición *anti* presentarían una relación de intensidades entre bandas completamente diferente a la encontrada experimentalmente para el complejo **4b**, y la publicada por Mathieu y *col.*, lo que permite (junto con la mayor energía de estos isómeros) descartar la formación de un isómero de tipo *anti* en las reacciones de Mathieu. Ello nos deja como única posibilidad que el isómero obtenido por estos autores corresponda a una geometría análoga a la del isómero **syn-4b'**. Sin embargo, resulta quizás sorprendente que el isómero obtenido por Mathieu y *col.* sea este isómero **syn-4b'**, que es unas 7  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  menos estable que el isómero **4b**, teniendo en cuenta que su preparación se llevó a cabo en condiciones de reflujo de hexano, que se esperaría que quizás condujese a la formación del isómero termodinámicamente más estable.

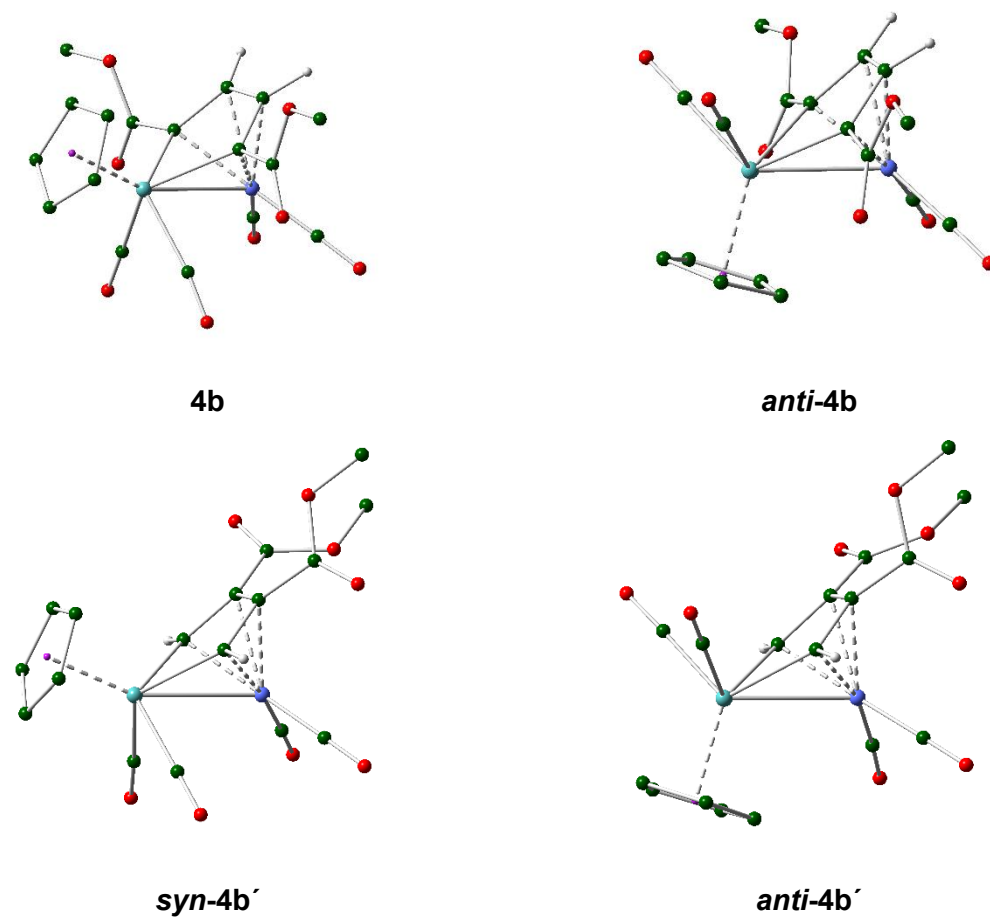
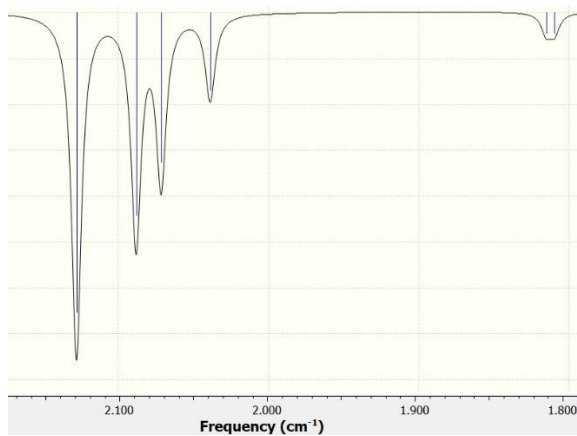
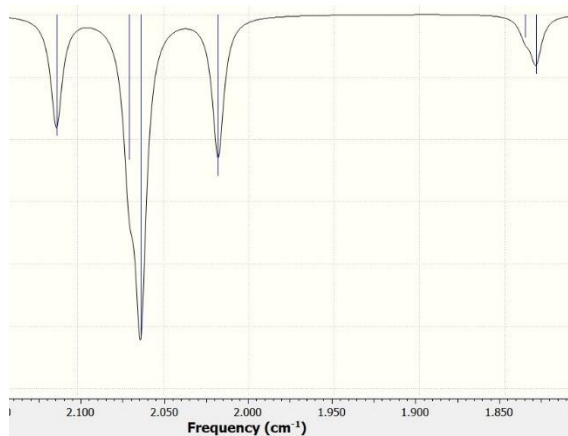


Figura 11. Estructuras optimizadas para los isómeros de 4b.



**4b**



**anti-4b**

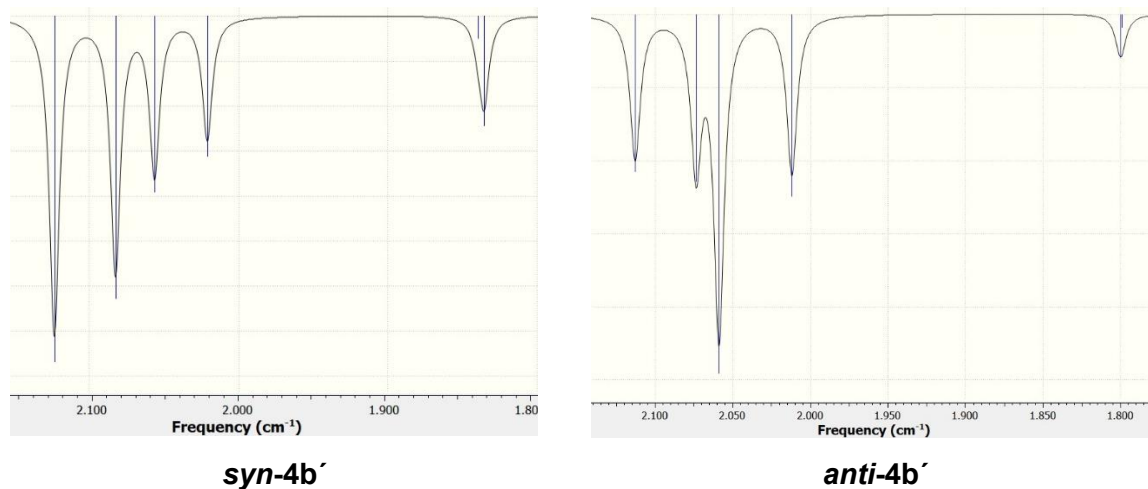


Figura 12. Espectros de IR calculados para los diferentes isómeros del compuesto **4b**.

#### 2.2.4. Caracterización estructural del complejo **5**

La estructura del compuesto **5** ha sido determinada mediante difracción de rayos X en monocristal. La Figura 13 muestra el diagrama ORTEP del complejo, y en la Tabla 5 se encuentra una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

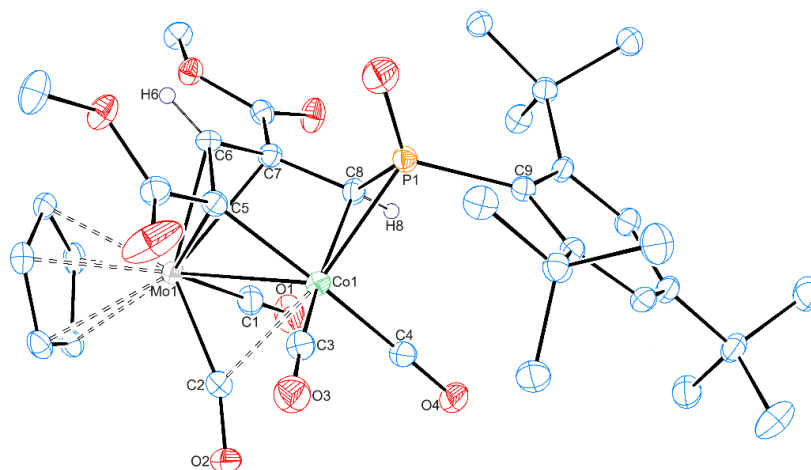


Figura 13. Diagrama de ORTEP del complejo **5**. Los átomos de H, excepto H6 y H8, han sido omitidos para mayor claridad y los elipsoides se representan a un 30% de probabilidad.

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

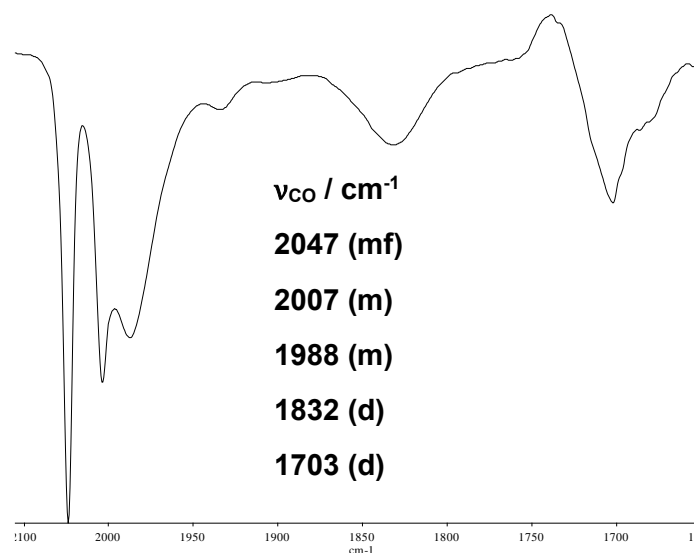
Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Mo(1)–Co(1)	2.7724(8)	C(3)–Co(1)–C(4)	96.9(2)
Mo(1)–C(1)	1.999(5)	Mo(1)–C(2)–Co(1)	79.6(2)
Mo(1)–C(2)	2.005(5)	Mo(1)–C(5)–Co(1)	81.9(1)
Mo(1)–C(5)	2.265(4)	C(3)–Co(1)–C(5)	93.4(2)
Mo(1)–C(6)	2.262(4)	C(3)–Co(1)–C(8)	162.4(2)
Mo(1)–C(7)	2.379(4)	Co(1)–C(8)–P(1)	71.7(1)
Co(1)–C(3)	1.787(6)	Co(1)–P(1)–C(8)	60.2(1)
Co(1)–C(4)	1.796(5)	P(1)–Co(1)–C(8)	48.2(1)
Co(1)–C(2)	2.310(4)	C(5)–Mo(1)–C(6)	36.3(1)
Co(1)–C(5)	1.950(4)	C(7)–Mo(1)–C(6)	35.3(2)
Co(1)–C(8)	2.058(4)	C(1)–Mo(1)–C(2)	86.9(2)
Co(1)–P(1)	2.251(1)	Mo(1)–Co(1)–P(1)	117.46(4)
O(5)–P(1)	1.446(4)	C(5)–C(6)–C(7)	113.2(4)
C(5)–C(6)	1.410(6)	C(6)–C(7)–C(8)	114.2(3)
C(6)–C(7)	1.411(5)	C(7)–C(8)–P(1)	120.7(3)
C(7)–C(8)	1.483(5)	O(5)–P(1)–C(8)	122.5(2)
C(8)–P(1)	1.767(4)	O(5)–P(1)–C(9)	119.5(2)
C(6)–H(6)	0.930	O(5)–P(1)–Co(1)	123.4(2)
C(8)–H(8)	0.980	C(9)–P(1)–Co(1)	110.8(1)
		C(8)–P(1)–C(9)	105.8(2)

El complejo está constituido por una unidad MoCp(CO)<sub>2</sub> unida a otra unidad Co(CO)<sub>2</sub> mediante un ligando puente hidrocarbonado de cadena C(CO<sub>2</sub>Me)C(H)C(CO<sub>2</sub>Me)C(H)P(O)Mes\*, formada por acoplamiento de dos moléculas de alquino y del grupo fosfinideno del compuesto de partida, habiéndose, además, producido la oxidación del átomo de fósforo. Este grupo se encuentra unido al átomo de molibdeno vía  $\pi$  a través de tres átomos de carbono contiguos ( $d_{\text{MoC}} = 2.26\text{--}2.37$  Å), siendo sus distancias convencionales en complejos con ligandos tipo  $\eta^3$ -alilo (2.21–2.41 Å),<sup>28</sup> mientras que se une al átomo de cobalto de modo  $\sigma$  a través de los dos átomos de carbono terminales de la cadena, y del átomo de fósforo. De acuerdo con esta visión, este grupo se comportaría como un ligando dador de 6 electrones, lo que convierte al complejo en una especie saturada de 34 electrones, para la que se debe de formular un enlace sencillo Mo–Co, lo que resulta coherente con la distancia encontrada en el cristal de 2.7724(8) Å, similar a la del complejo **3**, aunque dada la asimetría electrónica de los dos fragmentos metálicos el enlace es de tipo dativo. En la misma línea de reducir la instauración electrónica del fragmento de Co, este átomo también participa en interacciones

<sup>28</sup> (a) Stepan, J.; Vinklerek, J.; Cisarova, I.; Dostal, L.; Honzicek, J. Benz[e]indenyl and benz[f]indenyl molybdenum compounds: evidence of the  $\eta^3$ -coordination mode. *New J. Chem.* **2023**, *47*, 21396–21403. (b) Park, D. A.; Son, J. Y.; Seo, J. M.; Park, B. K. Synthesis and Volatility Characterization of Mo(II) and W(II) Compounds for Thin Films. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 16874–16881. (c) Tran, T.; Chow, C.; Zimmerman, A. C.; Thibault, M. E.; McNeil, W. S.; Legzdins, P. Differing Reactions of Functionalized Hydrocarbons with Cp\*M(NO)(alkyl)( $\eta^3$ -allyl) Complexes of Molybdenum and Tungsten. *Organometallics* **2011**, *30*, 738–751.



débiles con uno de los ligandos CO unidos al Mo ( $d_{\text{CoC}} = 2.310(4) \text{ \AA}$ ; cf.  $1.905 \text{ \AA}$  para el puente carbonilo en  $[\text{MoCoCp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_3]$ ),<sup>29</sup> lo que junto con el ángulo de enlace Mo-C-O de cerca de  $158^\circ$  permite clasificar esta interacción como de tipo semi-puente angular de acuerdo con la clasificación de Crabtree y Lavin.<sup>30</sup> En lo referente a la cadena hidrocarbonada, las distancias C(5)–C(6) y C(6)–C(7) son prácticamente idénticas (ca.  $1.41 \text{ \AA}$ ), mientras que la distancia C(7)–C(8) es significativamente más larga ( $1.483(5) \text{ \AA}$ ), lo que sugiere que la deslocalización electrónica del ligando se concentra en los tres primeros átomos C(5), C(6) y C(7). Por último, la distancia P–O de  $1.446(4) \text{ \AA}$ , se corresponde bien con la distancia media para enlaces dobles en fosfatos (ca.  $1.51 \text{ \AA}$ ),<sup>31</sup> mientras que la distancia Co–P de  $2.251(1) \text{ \AA}$ , también es coherente con la presencia de una interacción sencilla, siendo su valor similar a la del complejo **3**.



**Figura 14.** Espectro IR en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  del complejo **5**.

Los datos espectroscópicos en disolución para este complejo son coherentes con su estructura en estado sólido. En la Figura 14 se muestra su espectro de IR en diclorometano, que muestra cinco bandas de tensión C–O. Las tres primeras bandas ( $2047$ ,  $2007$  y  $1988 \text{ cm}^{-1}$ ) corresponderían esencialmente a los ligandos carbonilo en disposición terminal, mientras que la aparición de una banda mucho más baja ( $1832 \text{ cm}^{-1}$ ) indica que la interacción de tipo semipuente observada en la estructura en estado sólido se mantiene en disolución. Por

<sup>29</sup> Tsai, J. C.; Khan, M. A.; Nicholas, K. M. Reduction of coordinated carbon dioxide by transition–metal hydrides. *Organometallics* **1991**, *10*, 29–30.

<sup>30</sup> Crabtree, R. H.; Lavin, M. Structural analysis of the semibridging carbonyl. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 805–812

<sup>31</sup> Gamoke, B.; Neff, D.; Simons, J. Nature of PO Bonds in Phosphates. *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 5677–5684.

último, el espectro muestra una banda menos energética ( $1703\text{ cm}^{-1}$ ), correspondiente a los grupos carbonilo de los ésteres. Por otro lado, la señal de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR del complejo **5** se encuentra a  $-1.5\text{ ppm}$ , pudiendo considerarse que desplazamiento químicos tan bajos son adecuados para el grupo  $\text{C-P(O)Mes}^*$ , teniendo en cuenta que el complejo  $[\text{WCp}\{\eta^3\text{-P(O)(Mes}^*\text{)C(H)CH}_2\}\text{(CO)}_2]$  presenta una señal de  $^{31}\text{P}$  a  $34\text{ ppm}$ . Por su parte, el espectro de  $^1\text{H}$  RMN es muy informativo acerca de la disposición alternada de grupos  $\text{C(H)-C(R)}$  en la cadena hidrocarbonada, mostrando que el CH unido al átomo de fósforo presenta una señal doblete ( $\delta_{\text{H}} = 4.71\text{ ppm}$ ,  $J_{\text{HP}} = 10\text{ Hz}$ ), mientras que el segundo grupo CH aparece como un singulete más desapantallado ( $\delta_{\text{H}} = 5.47\text{ ppm}$ ).

### 2.3. Mecanismos de reacción

Los productos obtenidos en las reacciones del complejo **1** con DMAD y propiolato de metilo pueden explicarse mediante un mecanismo común, aunque con algunas particularidades para cada alquino empleado.

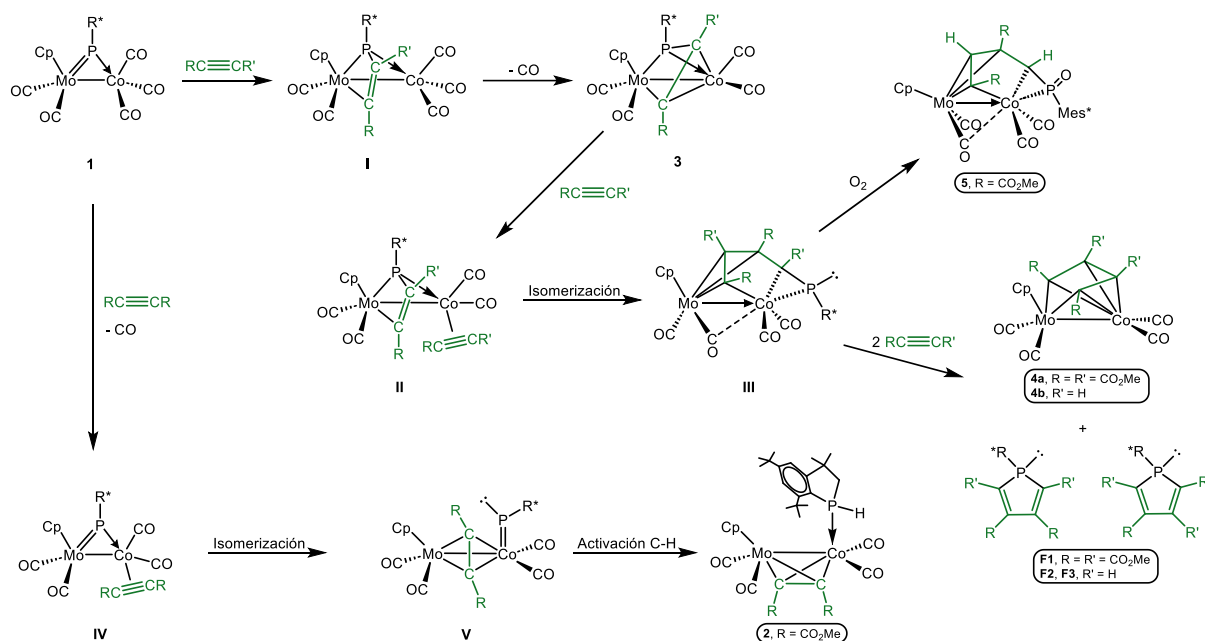
Así, globalmente la primera etapa de las reacciones involucraría la sustitución de un ligando carbonilo de **1** por una molécula de alquino, una etapa que, en el caso del DMAD podría ocurrir de dos modos alternativos. Por un lado, mediante la cicloadición inicial del alquino al doble enlace  $\text{Mo}=\text{P}$  presente en **1**, lo que conduciría a la formación de un intermedio **I** (Esquema 18), que posteriormente evolucionaría por eliminación de CO para generar el complejo **3** aislado en bajas cantidades en las reacciones con cantidades estequiométricas del alquino. Alternativamente podría producirse en primer lugar la sustitución de un carbonilo por el alquino en el átomo de Co de **1**, generándose un intermedio (**IV**, en Esquema 18) que podría experimentar una isomerización migrando el alquino a disposición puente mientras que el fosfinideno pasaría a una disposición terminal sobre el Co. Este último proceso abriría la puerta, a través de ese fosfinideno terminal, a la activación de un grupo  $^t\text{Bu}$  del anillo  $\text{Mes}^*$ , lo que conduciría a la formación del producto final mayoritario en las reacciones con DMAD **2**. Debemos señalar que este camino de reacción no se produciría en ninguna extensión en el caso del propiolato de metilo, dado que nunca se ha observado en sus reacciones la formación de productos derivados de la activación del grupo  $\text{Mes}^*$ , situación que puede ser debida a la mayor facilidad del propiolato de metilo para experimentar la cicloadición inicial al enlace  $\text{Mo}=\text{P}$  frente a la coordinación, lo que conduciría la reacción íntegramente por el camino que pasaremos a detallar a continuación.

De este modo, la formación del complejo **3**, o de las especies análogas a esta con propiolato de metilo (que no han sido observadas en el transcurso de las reacciones con este alquino terminal) permitiría explicar el resto de los productos observados en estas reacciones. En primer lugar, en el caso del propiolato de metilo, esta especie de tipo **3** podría presentar dos

estructuras, dependiendo de si la cicloadición ocurre con formación de un enlace P–C(H) o P–C(CO<sub>2</sub>Me), lo que permite justificar posteriormente la formación de dos tipos de fosfoles (simétrico y asimétrico) en estas reacciones, y que en base a impedimentos estéricos es esperable que ocurra en mayor extensión con formación de enlaces P–C(H). En cualquier caso, estas especies en presencia de más equivalentes de alquino (reacciones con exceso de DMAD o en todas las estequiometrías para el propiolato), evolucionarían por adición de una segunda molécula de alquino (intermedio II en Esquema 18) que, tras posterior acoplamiento con el grupo fosfapropenilideno, conducirían a la formación de los intermedios de tipo III, especies con una estructura esencialmente análoga a la del complejo 5 aislado en pequeñas cantidades en las reacciones con propiolato de metilo, pero sin que se haya producido la oxidación del átomo de fósforo, por lo que dicho átomo presentaría un par de electrones libre (de hecho su oxidación por la presencia de pequeñas cantidades de aire en el matraz de reacción justificaría la formación del propio complejo 5). Este tipo de intermedio III evolucionaría rápidamente (no se ha observado experimentalmente bajo ninguna condición de reacción) en presencia de más alquino mediante la eliminación reductora de la cadena hidrocarbonada con formación de un enlace P–C, lo que conduciría naturalmente a la liberación del correspondiente de fosfol, siendo este de un único tipo en la reacción de DMAD, pero mostrando dos posibles regioisómeros (simétrico o asimétrico) en la reacción con propiolato, dependiendo de la configuración inicial del grupo fosfapropenilideno, lo que presupone que el proceso del segundo acoplamiento sucede siempre siguiendo una aproximación de tipo cabeza-cabeza del alquino y el fosfapropenilideno, un proceso de nuevo que se espera que esté más favorecido desde el punto de vista estérico.

Esta etapa de eliminación del fosfol, vendría acompañada por la coordinación y acoplamiento de alquinos en la esfera de coordinación de los metales, y por tanto justificaría también la formación de los complejos de tipo 4 aislados en ambas reacciones. Sin embargo, aunque inicialmente se pensó que la formación de los fosfoles implicaba necesariamente la formación de cantidades idénticas de los complejos de tipo 4, es decir que la extrusión del fosfol venía impulsada por la coordinación y acoplamiento de alquinos para generar las especies 4, el hecho de que en algunas de las reacciones con DMAD en presencia de H<sub>2</sub> se haya observado la formación de fosfol en gran cantidad sin que se haya formado cantidades similares del complejo 4a, podría sugerir que al menos bajo algunas condiciones (pe. presencia de H<sub>2</sub>) dichos procesos no están completamente acoplados, es decir que se podría producir la eliminación reductora de la cadena hidrocarbonada de III y eliminación del fosfol sin participación de más moléculas de alquino que condujesen a la formación simultánea de 4a. Sin duda, aunque la formación y liberación de los correspondientes fosfoles no era el motivo principal del estudio de estas reacciones, dado nuestro interés en la preparación y estudio de

nuevos ligandos organofosforados coordinados a la unidad dimetálica, la racionalización de los factores que afectan a la liberación de estas moléculas posiblemente requiere de nuevos experimentos, quizás llevando a cabo estas reacciones en presencia de moléculas con capacidad dadora (pe. CO, PR<sub>3</sub>, etc.) o empleando otros alquinos menos activos que permitan identificar alguna de las especies intermedias con mayor facilidad.



**Esquema 18.** Mecanismo propuesto para las reacciones del complejo 1 con alquinos.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

### 3.1. Técnicas de caracterización de compuestos

#### 3.1.1. Espectroscopía infrarroja

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en el espectrofotómetro de marca PERKIN-ELMER SPECTRUM 100T del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo. Los espectros se realizaron en disolución, y se registraron en la zona comprendida entre los 2200 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ , donde aparecen las señales debidas a las tensiones C-O de los ligandos carbonilo. Los datos espectroscópicos de IR de los nuevos compuestos sintetizados se refieren a las absorciones de estas tensiones. Para llevar a cabo los análisis, se utilizaron ventanas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm.

#### 3.1.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN se han realizado en el espectrómetro BRUKER AV-300 de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. Se han empleado tubos de 5 mm de diámetro y se ha utilizado la señal del deuterio del disolvente para mantener la homogeneidad del campo magnético. Los valores del desplazamiento químico ( $\delta$ ) en los espectros de  $^1\text{H}$  se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal de tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los valores positivos indican desplazamientos a frecuencias más altas (o campos más bajos). Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se expresan en hercios (Hz). Para los registros de  $^{31}\text{P}$  se ha tomado como referencia externa la señal del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  acuoso al 85% contenido en un capilar inmerso a su vez en el disolvente pertinente. El criterio de signos es el mismo que el empleado para el  $^1\text{H}$ . Todos los espectros  $^{31}\text{P}$  se efectuaron con desacoplamiento total de protón y a temperatura ambiente salvo que se especifique lo contrario, y se expresan como  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

#### 3.1.3. Difracción de rayos X

La toma de datos, reducción y corrección de absorción para los cristales de los compuestos **2**, **3**, **4a**, **4b** y **5** se realizó en la Unidad de Rayos X de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, empleando el difractor Oxford Diffraction Xcalibur Nova y radiación  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). La determinación estructural en estado sólido fue realizada por la Dra. M<sup>a</sup> de los Ángeles Álvarez Fidalgo, del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

#### 3.1.4. Análisis elemental

El análisis elemental de C, N, H y S se realizó con un analizador elemental Carlo Erba 1108 del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico de la Universidad de Vigo. En los casos en los que no se aportan datos de análisis elemental, éste no se ha podido realizar por la imposibilidad de purificación de los compuestos.

### 3.1.5. Cálculos Teóricos

Los cálculos DFT discutidos en esta Memoria han sido realizados por el Dr. Daniel García Vivó en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo, empleando el paquete de programas Gaussian16,<sup>32</sup> usando el funcional M06L,<sup>32</sup> junto con la corrección de dispersión de Grimme GD3.<sup>33</sup> Los átomos metálicos se describen mediante el potencial efectivo de “core” de Hay y Wadt en combinación con la base doble  $\zeta$  LAN2DZ.<sup>34</sup> Para el resto de los elementos se empleó la base 6-31G\*.<sup>35</sup> 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 complejos o de compuestos similares. En todos los casos se comprobó mediante cálculos de frecuencias que, efectivamente, se alcanzaron mínimos en las superficies de energía potencial.

### 3.2. Condiciones generales de reacción

Todas las reacciones se han llevado a cabo en atmósfera inerte, utilizando matraces de tipo Schlenk bajo atmósfera de Ar (99.995%) y evitando en todo momento el contacto con el aire y la humedad atmosférica. Los disolventes han sido purificados previamente siguiendo los métodos establecidos en la literatura,<sup>36</sup> y han sido destilados bajo atmósfera de argón inmediatamente antes de ser utilizados. El término hexano hace referencia a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en un intervalo de temperatura entre 60 y 65°C. Las reacciones que requieren enfriamiento han sido realizadas en baños de hielo en el caso de ser a 0°C, o en baños de acetona enfriada con nitrógeno líquido para temperaturas inferiores.

Las operaciones de purificación habituales (cromatografía, cristalización...) han sido realizadas bajo atmósfera inerte. Las cromatografías se han llevado a cabo utilizando

---

<sup>32</sup> Zhao Y.; Truhlar, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101: 1-18.

<sup>33</sup> Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

<sup>34</sup> Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for potassium to gold including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.

<sup>35</sup> (a) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. Influence of polarization functions on MO hydrogenation energies. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222. (b) Petersson, G. A.; Al-Laham, M. A. A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081-6090. (c) Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193-2218.

<sup>36</sup> Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*; Elsevier Inc., **2003**.

columnas provistas de camisa externa con un circuito cerrado de isopropanol que mantiene a la temperatura deseada mediante un criostato. Como relleno se ha empleado alúmina de actividad IV empaquetada con hexano. La desactivación de la alúmina se consigue mediante la adición de la cantidad necesaria de agua destilada y desoxigenada sobre alúmina comercial (Scharlau, actividad I, 70-290 mesh) previamente desoxigenada.

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

El compuesto  $[\text{MoCoCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_5]$  (**1**) se sintetizó de acuerdo con los procedimientos previamente descritos.<sup>7</sup> El resto de los reactivos fueron adquiridos de fuentes comerciales convencionales y utilizados sin purificación adicional.

### 3.3. Métodos preparativos y datos espectroscópicos de los compuestos sintetizados

#### 3.3.1. Reacción estequiométrica con DMAD

En un matraz Schlenk se disuelven 20 mg (0.032 mmol) del compuesto **1** en 8 mL de disolvente empleado (tolueno,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o THF), y sobre esa disolución se añaden 4.6  $\mu\text{L}$  (0.037 mmol) de DMAD. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante una hora, observándose un cambio de color del verde inicial a marrón. La mezcla resultante contiene mayoritariamente los compuestos **2** y **3**, en proporciones relativas que dependen en gran medida del disolvente empleado (ver apartado 2.1.1 de la Discusión de Resultados). Tras eliminar el disolvente a vacío, el sólido resultante se extrae con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /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 verde que contiene pequeñas cantidades del compuesto de partida. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano 1:2 se eluye una fracción rosa que contiene pequeñas cantidades de compuestos que no han sido caracterizados. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano 1:1 se eluye una tercera fracción de color naranja oscuro de la que, tras eliminar el disolvente a vacío se obtiene el compuesto  $[\text{MoCoCp}\{\mu\text{-}\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}\{2\kappa\text{-PH}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}(1\kappa\text{-CO})_2(2\kappa\text{-CO})_2]$  (**2**) como un sólido naranja (9 mg, 37%). Finalmente, con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano 3:1 se eluye una cuarta fracción de color naranja de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto  $[\text{MoCoCp}\{\mu\text{-}1\kappa^2\text{P}_2\text{C:}2\eta^3\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}(1\kappa\text{-CO})_2(2\kappa\text{-CO})_2]$  (**3**) como un sólido naranja (10 mg, 42%).



Las reacciones llevadas a cabo a baja temperatura siguen el mismo procedimiento descrito antes, pero introduciendo el matraz Schlenk en un baño de acetona a  $-20^{\circ}\text{C}$  antes de la adición del alquino, dejando agitar la mezcla resultante a dicha temperatura durante dos horas.

### Datos espectroscópicos del compuesto 2

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2028 (m), 1994 (mf), 1966 (f), 1694 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  -4.8 (sa).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  7.43 (dd,  $J_{\text{HP}} = 4$ ,  $J_{\text{HH}} = 2$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.14 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.73 (dt,  $J_{\text{HP}} = 336$ ,  $J_{\text{HH}} = 6$ , 1H, PH), 5.41 (s, 5H, Cp), 3.73, 3.41 (2s, 2 x 3H, OMe), 2.44 (ddd,  $J_{\text{HH}} = 14$ ,  $J_{\text{HH}} = 7$ ,  $J_{\text{HH}} = 3$ , 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 2.08 (ddd,  $J_{\text{HH}} = 14$ ,  $J_{\text{HH}} = 6$ ,  $J_{\text{HH}} = 2$ , 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.49, 1.33 (2s, 2 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ), 1.41, 1.33 (2s, 2 x 3H,  $\text{CMe}_2$ ).

### Análisis elemental del compuesto 2

Calculado para $\text{MoCoC}_{33}\text{PO}_8\text{H}_{40}$	%C 52.80, %H 5.38
Calculado para $\text{MoCoC}_{33}\text{PO}_8\text{H}_{40} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	%C 57.01, %H 5.74
Obtenido	%C 57.43, %H 5.76

### Datos espectroscópicos del compuesto 3

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2023 (mf), 1976 (m), 1962 (m), 1697 (d)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  38.2 (s).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  7.33 (d,  $J_{\text{HP}} = 4$ , 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.46 (s, 5H, Cp), 3.66, 3.17 (2s, 2 x 3H, OMe), 1.54 (sa, 18H,  $o$ - $^t\text{Bu}$ ), 1.32 (s, 9H,  $p$ - $^t\text{Bu}$ ).

### 3.3.2. Reacción con exceso de DMAD

En un Schlenk se disuelven 40 mg (0.063 mmol) del compuesto **1** en 8 mL de tolueno, y sobre esa disolución se añaden 46  $\mu\text{L}$  (0.375 mmol) de DMAD. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 50 minutos, observándose un cambio de color progresivo al marrón. Tras eliminar el disolvente a vacío, se extrae el sólido resultante con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano 1:2, y se cromatografía en una columna rellena de alúmina IV refrigerada a  $-15^{\circ}\text{C}$ . Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano 3:1 se eluye una fracción de color naranja oscuro de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto **2** como un sólido naranja (20 mg, 42%). Con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puro se eluye una segunda fracción de color amarillo anaranjado de la que, tras evaporar el disolvente a vacío, se obtiene el compuesto  $[\text{MoCoCp}\{\mu\text{-}1\kappa^2\text{C,C}::2\eta^4\text{-C}_4(\text{CO}_2\text{Me})_4(1\kappa\text{-CO})_2(2\kappa\text{-CO})_2\}]$  (**4a**) como un sólido de color amarillo (15 mg, 37%).

**Datos espectroscópicos del compuesto 4a**

**IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2058 (mf), 2004 (f), 1966 (d), 1737 (m), 1732 (m) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H RMN** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ 5.21 (s, 5H, Cp), 3.79, 3.68 (2s, 2 x 6H, OMe).

**3.3.3. Reacción con exceso de propiolato de metilo**

En un matraz Schlenk se disuelven 20 mg (0.032 mmol) del compuesto **1** en 6 mL del disolvente empleado (tolueno, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o THF), y sobre esa disolución se añaden 6 μL (0.068 mmol) de propiolato de metilo. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante tres horas, observándose un cambio progresivo del color a marrón. Tras eliminar el disolvente a vacío, el sólido resultante se extrae con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 1:3, 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 que contiene pequeñas cantidades del compuesto de partida. A continuación, con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 1:2 se eluyen dos fracciones amarillas, la primera contiene compuestos que no han podido ser caracterizados, mientras que la segunda contiene el compuesto [MoCoCp{μ-1κ<sup>2</sup>C,C':2η<sup>4</sup>-C(CO<sub>2</sub>Me)C(H)C(H)C(CO<sub>2</sub>Me)}(1κ-CO)<sub>2</sub>(2κ-CO)<sub>2</sub>] (**4b**) impurificado con cantidades variables de los fosfoles 3,4-(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PMes\* (F2) y 2,4-(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PMes\* (F3) Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 1:1 se eluye una cuarta fracción de color rosa de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtiene el compuesto [MoCoCp{μ-1η<sup>3</sup>C,C':2κC,η<sup>2</sup>C,P-P(O)(Mes\*)C(CO<sub>2</sub>Me)C(H)C(CO<sub>2</sub>Me)C(H)}(1κ-CO)<sub>2</sub>(2κ-CO)<sub>2</sub>] (**5**) como un sólido rojo (8 mg, 32%). Los cristales del compuesto **5** empleados en el estudio de difracción de rayos X se obtuvieron al enfriar una disolución concentrada del compuesto en hexano a -20 °C.

**Datos espectroscópicos del compuesto 4b**

**IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2046 (mf), 1990 (f), 1953 (d), 1706 (d) cm<sup>-1</sup>.

**IR** (hexano): 2051 (mf), 2012 (d), 1998 (f), 1963 (d), 1727 (d), 1710 (d) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H RMN** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ 6.86 (s, 2H, CH), 5.10 (s, 5H, Cp), 3.69 (s, 6H, OMe).

**<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 6.87 (s, 21H, CH), 5.09 (s, 5H, Cp), 3.72 (s, 6H, OMe).

**Datos espectroscópicos del compuesto 5**

**IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2047 (mf), 2007 (m), 1988 (m), 1832 (d), 1703 (d) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ -1.5 (s).

**<sup>1</sup>H RMN** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz):  $\delta$  7.13, 7.01 (2s, 2 x 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.47 (s, 1H, CH), 5.07 (s, 5H, Cp), 4.71 (d,  $J_{HP} = 10$ , 1H, CH), 3.81, 3.77 (2s, 2 x 3H, OMe), 1.57, 1.49, 1.16 (3s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

## **4. CONCLUSIONES**

En la presente investigación se ha realizado un estudio experimental de la reactividad del complejo  $[\text{MoCoCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_5]$  (**1**) frente a los alquinos DMAD y  $\text{HC}_2\text{CO}_2\text{Me}$ . El análisis de los resultados obtenidos permite extraer las siguientes conclusiones:

- 1) El resultado de ambas reacciones depende en gran medida de las condiciones experimentales empleadas, y en particular de la estequiometría y el tipo de alquino empleados. Sin embargo, en la reacción con DMAD el producto mayoritario siempre es  $[\text{MoCoCp}\{\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}\{2\kappa\text{-P(H)}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_2\}\{1\kappa\text{-CO}\}_2\{2\kappa\text{-CO}\}_2]$  (**2**), que proviene de la activación de un enlace C–H en uno de los tBu del anillo Mes\*, y que presumiblemente se forma a través de intermedios con el ligando fosfinideno en disposición terminal, un tipo de proceso que no ocurre en las reacciones con propiolato de metilo.
- 2) En reacciones de **1** con cantidades estequiométricas de DMAD, además del compuesto **2**, también se puede aislar el complejo fosfapropenilideno  $[\text{MoCoCp}\{\mu\text{-}1\kappa^2_{\text{P,C}}:2\eta^3\text{-P(Mes}^*)\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}\{1\kappa\text{-CO}\}_2\{2\kappa\text{-CO}\}_2]$  (**3**), cuya formación proviene de la cicloadición [2+2] seguida de descarbonilación. Aunque este tipo de especies también se formarían en el caso de la reacción con propiolato de metilo, nunca se han podido detectar dada su rápida reacción con más moléculas del alquino.
- 3) En ambas reacciones la multi adición de alquino es un proceso favorable que conduce a la eliminación del grupo PMes\* en forma de fosfol, proceso que en general va acompañado de la formación de complejos dinucleares que presentan un grupo metalaciclopentadieno generado por acoplamiento C–C de dos moléculas de alquino, aunque se ha demostrado experimentalmente que la formación de estos últimos compuestos no es un requisito imprescindible para la liberación del grupo PMes\* en forma de fosfol.
- 4) Comparando las reacciones de **1** frente a alquinos con las de los complejos heterometálicos MoRe y MoMn, se pone de manifiesto que **1** presenta una mayor tendencia hacia la multi adición de alquino con gran facilidad para eliminar el grupo fosfinideno en forma de fosfol, apareciendo además productos que derivan de la activación del sustituyente Mes\*, un tipo de proceso que no se identificó en las reacciones de los complejos Mo-Re/Mn, y que podría sugerir que la isomerización del fosfinideno a posición terminal puede ser un proceso más favorable en el sistema MoCo.

## **5. BIBLIOGRAFÍA**

1. 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.
2. García, M. E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. Phosphinidene-bridged binuclear complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *330*, 1–36.
3. Arif, M. A.; 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.
4. (a) 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. (b) Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Suárez, J. Enhanced Nucleophilic Behaviour of a Dimolybdenum Phosphinidene Complex: Multicomponent Reactions with Activated Alkenes and Alkynes in the Presence of CO or CNXyl. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6383–6387. (c) Albuérne, I. G.; Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A. Electronic Structure and Multisite Basicity of the Pyramidal Phosphinidene-Bridged Dimolybdenum Complex  $[\text{Mo}_2(\kappa^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{tBu}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ . *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9810–9820. (d) Albuérne, I. G.; Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Vega, P. P–C coupling reactions of pyramidal phosphinidene-bridged dimolybdenum complexes with alkynes. *Inorg. Chim. Acta.* **2021**, *516*, 120141.
5. (a) Alvarez, C. M.; Alvarez, M. A.; García, M. E.; González, R.; Ruiz, M. A.; Hamidov, H.; Jeffery, J. C. High-Yield Synthesis and Reactivity of Stable Diiron Complexes with Bent-Phosphinidene Bridges. *Organometallics* **2005**, *24*, 5503–5505. (b) Alvarez, M. A.; García, M. E.; González, R.; Ruiz, M. A. Nucleophilic and Electrophilic Behavior of the Phosphinidene-Bridged Complex  $[\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-PCy})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ . *Organometallics* **2008**, *27*, 1037–1040. (c) Álvarez, M. A.; García, M. E.; González, R.; Ruiz, M. A. Reactions of the Phosphinidene-Bridged Complexes  $[\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-PCy})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$  (R = Cy, Ph, 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3$ ) with Diazoalkanes. Formation and Rearrangements of Phosphadiazadiene-Bridged Derivatives. *Organometallics* **2010**, *29*, 5140–5153. (d) Alvarez, M. A.; García, M. E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. Heterometallic Derivatives of  $[\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-PCy})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]$ : Rational Synthesis of Polynuclear Complexes from Neutral Precursors Having Pyramidal-Phosphinidene Bridges. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7894–7906. (e) Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. Activation of H–H and H–O Bonds at Phosphorus with Diiron Complexes Bearing Pyramidal Phosphinidene Ligands. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3698–3706.
6. (a) Cooper, B. G.; Napoline, J. W.; Thomas, C. M. Catalytic Applications of Early/Late Heterobimetallic Complexes. *Catal. Rev.* **2012**, *54*, 1–40. (b) Ritleng, V.; Chetcuti, M. J. Hydrocarbyl Ligand Transformations on Heterobimetallic Complexes. *Chem. Rev.*

- 2007**, 107, 797–858. (c) Buchwalter, P.; Rosé, J.; Braunstein, P. Multimetallic Catalysis Based on Heterometallic Complexes and Clusters. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 28–126.
- (a) Álvarez, 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-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)}(CO)<sub>2</sub>] to give heterometallic phosphinidene-bridged derivatives. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 14585–14589. (b) Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, P. Heterometallic phosphinidene-bridged complexes derived from the phosphanyl complexes syn-[MCp(PHR\*)(CO)<sub>2</sub>] (M = Mo, W; R\* = 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>). *J. Organomet. Chem.* **2022**, 997, 122460.
  - Álvarez, B.; Álvarez, M. A.; García, M. E.; Ruiz, M. A. P-S bond cleavage in reactions of thiophosphinidene-bridged dimolybdenum complexes with [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] to give phosphinidene-bridged heterometallic derivatives. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1937-1952.
  - Huttner, G.; Evertz, K. Phosphinidene Complexes and Their Higher Homologues. *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 406-413.
  - Stubenhofer, M.; Kuntz, C.; Bodensteiner, M.; Timoshkin, A. Y.; Scheer, M. Versatile Reactivity of Bridged Pentelidene Complexes towards Secondary and Tertiary Phosphines. *Organometallics* **2013**, 32, 3521–3528.
  - Graham, T. W.; Udachin, K. A.; Carty, A. J. Reactivity of electrophilic  $\mu$ -phosphinidene complexes with heterocumulenes: formation of the first  $\sigma$ - $\pi$ -aminophosphimine complexes [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>{ $\mu$ - $\eta^1, \eta^2$ -P(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)LNR}] and diazoalkane insertions into metal-phosphorus bonds. *Chem. Commun.* **2005**, 35, 4441-4443.
  - Colson, A. C.; Whitmire, K. H. Synthesis, Characterization, and Reactivity of the Heterometallic Dinuclear  $\mu$ -PH<sub>2</sub> and  $\mu$ -PPhH Complexes FeMn(CO)<sub>8</sub>( $\mu$ -PH<sub>2</sub>) and FeMn(CO)<sub>8</sub>( $\mu$ -PPhH). *Organometallics* **2010**, 29, 4611-4618.
  - Lang, H.; Winter, M.; Leise, M.; Walter, O.; Zsolnai, L. Stepwise Formation of Chiral Clusters via  $\sigma^3, \lambda^4$ -Phosphanediyl Compounds of Type (R) ( $\eta^1$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)P=ML<sub>n</sub>. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 5, 595-596.
  - Álvarez, M. A.; García, M. E.; González, R.; Ruiz, M. A. P-C and C-C Coupling Processes in the Reactions of the Phosphinidene-Bridged Complex [Fe<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -PCy)( $\mu$ -CO)(CO)<sub>2</sub>] with Alkynes. *Organometallics* **2013**, 32, 4601–4611.
  - Schiffer, M.; Scheer, M. Trapping Reactions of an Intermediate Containing a Tungsten-Phosphorus Triple Bond with Alkynes. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1855-1861.
  - Schiffer, M.; Scheer, M. On the pathway of the  $\eta^1$ - $\eta^5$  migration of a Cp\* ligand. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 15, 2493-2494.
  - Álvarez, M. A.; Amor, I.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Suárez, J. Reactivity of the Phosphinidene-Bridged Complexes [Mo<sub>2</sub>Cp( $\mu$ - $\kappa^1: \kappa^1, \eta^5$ -PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)( $\eta^6$ -1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>] and [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>( $\mu$ -PH)( $\eta^6$ -1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>] toward Alkynes: Multicomponent Reactions in the Presence of Ligands. *Organometallics* **2012**, 31, 2749–2763.
  - Álvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, P. Cycloaddition and C-S Bond Cleavage Processes in Reactions of Heterometallic Phosphinidene-Bridged MoRe and MoMn Complexes with Alkynes and Phenyl Isothiocyanate. *Organometallics* **2023**, 42, 2052–2064.
  - Yanez, R.; Lugan, N.; Mathieu, R. Study of the Reactivity of CpMCo(CO)<sub>7</sub> (M = Mo, W) Complexes toward Various Alkynes. *Organometallics* **1990**, 9, 2998–3001.



20. King, J. D.; Mays, M. J.; Pateman, G. E.; Raithby, P. R.; Rennie, M. A.; Solan, G. A.; Choi, N.; Conole, G.; McPartlin, M. The formation and transformation of metallacycles containing phosphorus or sulfur on molybdenum- or tungsten-cobalt mixed-metal backbones. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 24, 4447–4456.
21. Ahrens, B.; Cole, J. M.; Hickey, J. P.; Martin, J. N.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Teat, S. J.; Woods, A. D. Reaction of metallophosphanide anions with  $ML_nX$  ( $X = \text{halide}$ ) species as a simple route to heterometallic transition metal complexes. *Dalton Trans.* **2003**, 7, 1389–1395.
22. Song, L. C.; Shen, J. Y.; Wang, J. Q.; Hu, Q. M.; Wang, R. J.; Wang, H. G. Synthesis of group 6 metal triply bonded dimers  $[\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{M}_2]$  and their reactions with  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . X-ray molecular structure of  $\eta^5\text{-MeCOC}_5\text{H}_4(\text{CO})_3\text{MoCo}(\text{CO})_4$ . *Polyhedron* **1994**, 13, 3235–3242.
23. Stradiotto, M.; Furdala, K., L.; Tilley, T. D. Generation and Reactivity of  $\{(\text{Ethane-1,2-diy})\text{-bis}[\text{diisopropylphosphine-}k\text{P}]\text{-}\{[2,4,6\text{-tri}(\text{tert-butyl})\text{phenyl}]\text{phosphino-}k\text{P}\}\text{rhodium } ([\text{Rh}\{\text{PH}(\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}(\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)])$ : Catalytic C–P Bond Formation via Intramolecular C–H/P–H Dehydrogenative Cross-Coupling. *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2958–2970.
24. Geoffroy, G. L.; Mercer, W. C.; Whittle, R. R.; Marko, L.; Vastag, S. Further Examples of (Diphenylphosphido)-Bridged Dicobalt Complexes:  $\text{Co}_2(\text{M-PPh}_2)_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{H})_2$  and  $\text{Co}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ . *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3771–3774.
25. Martín, A.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Solan, G. A. Reactions of the heteronuclear alkyne-bridged cobalt-molybdenum complex  $[(\text{OC})_3\text{Co}\{\mu\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  with  $\text{PPh}_2\text{H}$ ,  $\text{P}_2\text{Ph}_4$  and  $\text{PPh}_2(\text{SPh})$ . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 9, 1431–1439.
26. Hong, F. E.; Lue, I. R.; Lo, S. C.; Lin, C. C. Reactions of molybdenum-cobalt complex with phenylacetylene: X-ray crystal structure of  $[\text{MoCo}(\text{CO})_4\{\text{CPhCHCHCPh}\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ . *J. Organomet. Chem.* **1995**, 495, 97–101.
27. Hirpo, W.; Curtis, M. D.; Kampf, J. W. Carbon–Carbon Bond Rearrangements on Heterobimetallic Centers: Synthesis, Isomerization, and Molecular Structures of Flyover Complexes  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-Jl}^* 2, i74\text{-C}_4\text{R}_2\text{R}', 2(\mu\text{-}\eta^2, \eta^4\text{-C}_4\text{R}_2\text{R}'_2)\text{Co}(\text{CO})_4$  and  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^2, \eta^4\text{-C}_4\text{R}_2\text{R}'_2)(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$ ;  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ ). *Organometallics* **1994**, 13, 3360–3363.
28. (a) Stepan, J.; Vinklerek, J.; Cisarova, I.; Dostal, L.; Honzicek, J. Benz[e]indenyl and benz[f]indenyl molybdenum compounds: evidence of the  $\eta^3$ -coordination mode. *New J. Chem.* **2023**, 47, 21396–21403. (b) Park, D. A.; Son, J. Y.; Seo, J. M.; Park, B. K. Synthesis and Volatility Characterization of Mo(II) and W(II) Compounds for Thin Films. *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 16874–16881. (c) Tran, T.; Chow, C.; Zimmerman, A. C.; Thibault, M. E.; McNeil, W. S.; Legzdins, P. Differing Reactions of Functionalized Hydrocarbons with  $\text{Cp}^*\text{M}(\text{NO})(\text{alkyl})(\eta^3\text{-allyl})$  Complexes of Molybdenum and Tungsten. *Organometallics* **2011**, 30, 738–751.
29. Tsai, J. C.; Khan, M. A.; Nicholas, K. M. Reduction of coordinated carbon dioxide by transition-metal hydrides. *Organometallics* **1991**, 10, 29–30.
30. Crabtree, R. H.; Lavin, M. Structural analysis of the semibridging carbonyl. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 805–812.
31. Gamoke, B.; Neff, D.; Simons, J. Nature of PO Bonds in Phosphates. *J. Phys. Chem.* **2009**, 113, 5677–5684.
32. Zhao Y.; Truhlar, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 194101: 1–18.
33. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.

34. Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for potassium to gold including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
35. (a) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. Influence of polarization functions on MO hydrogenation energies. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222. (b) Petersson, G. A.; Al-Laham, M. A. A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081-6090. (c) Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193-2218.
36. Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*; Elsevier Inc., **2003**.