



## UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA  
*Programa de Doctorado: QUÍMICA ORGANOMETÁLICA*

# **COMPORTAMIENTO QUÍMICO DE COMPLEJOS DINUCLEARES DE MOLIBDENO CON UN LIGANDO FOSFINIDENO ( $\mu$ -PR) O CALCOGENOFOSFINIDENO ( $\mu$ -EPR): ACTIVACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DEL LIGANDO PUENTE**

TESIS DOCTORAL

*Belén Álvarez Alijas*

2014





## AUTORIZACIÓN PARA LA PRESENTACIÓN DE TESIS DOCTORAL

Año Académico: 2013/2014

1.- Datos personales del autor de la Tesis	
Apellidos: <b>Álvarez Alijas</b>	Nombre: <b>Belén</b>
DNI/Pasaporte/NIE:	

2.- Datos académicos	
Programa de Doctorado cursado: <b>Química Organometálica (Mención de Calidad)</b>	
Órgano responsable: <b>Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo</b>	
Departamento/Instituto en el que presenta la Tesis Doctoral: <b>Departamento de Química Orgánica e Inorgánica</b>	
Título definitivo de la Tesis	
Español/Otro Idioma: <b>Comportamiento químico de complejos dinucleares de molibdeno con un ligando fosfinideno (<math>\mu</math>-PR) o calcogenofosfinideno (<math>\mu</math>-EPR): activación y funcionalización del ligando puente.</b>	Inglés: <b>Chemical behavior of dinuclear molybdenum compounds with a phosphinidene (<math>\mu</math>-PR) or chalcogenophosphinidene (<math>\mu</math>-EPR) ligand: activation and functionalization of the bridging ligand.</b>
Rama de conocimiento: <b>Ciencias</b>	

3.- Autorización del Director/es y Tutor de la tesis	
D/D <sup>a</sup> : <b>María Esther García Díaz</b>	
Departamento/Instituto: <b>Departamento de Química Orgánica e Inorgánica</b>	
Autorización del Tutor de la tesis	
D/D <sup>a</sup> : <b>María Esther García Díaz</b>	
Departamento/Instituto: <b>Departamento de Química Orgánica e Inorgánica</b>	

Autoriza la presentación de la tesis doctoral en cumplimiento de lo establecido en el Art.30.1 del Reglamento de los Estudios de Doctorado, aprobado por el Consejo de Gobierno, en su sesión del día 17 de junio de 2013 (BOPA del 25 de junio de 2013)

Oviedo, 25 de febrero de 2014

Director/es de la Tesis

Tutor de la Tesis

Fdo.: María Esther García Díaz

Fdo.: María Esther García Díaz





## RESOLUCIÓN DE PRESENTACIÓN DE TESIS DOCTORAL

Año Académico: 2013/2014

1.- Datos personales del autor de la Tesis	
Apellidos: <b>Álvarez Alijas</b>	Nombre: <b>Belén</b>
DNI/Pasaporte/NIE: <b>71663610A</b>	

2.- Datos académicos	
Programa de Doctorado cursado: <b>Química Organometálica (Mención de Calidad)</b>	
Órgano responsable: <b>Departamento de Química Orgánica e Inorgánica</b>	
Departamento/Instituto en el que presenta la Tesis Doctoral: <b>Departamento de Química Orgánica e Inorgánica</b>	
Título definitivo de la Tesis	
Español/Otro Idioma: <b>Comportamiento químico de complejos dinucleares de molibdeno con un ligando fosfinideno (<math>\mu</math>-PR) o calcogenofosfinideno (<math>\mu</math>-EPR): activación y funcionalización del ligando puente.</b>	Inglés: <b>Chemical behavior of dinuclear molybdenum compounds with a phosphinidene (<math>\mu</math>-PR) or chalcogenophosphinidene (<math>\mu</math>-EPR) ligand: activation and functionalization of the bridging ligand.</b>
Rama de conocimiento: <b>Ciencias</b>	
Señale si procede: <input type="checkbox"/> Mención Internacional <input type="checkbox"/> Idioma de presentación de la Tesis distinto al español <input type="checkbox"/> Presentación como compendio de publicaciones	

3.- Autorización del Presidente de la Comisión Académica / Director del Departamento	
D/D <sup>a</sup> : <b>Ricardo Llavona Guerra</b>	
Departamento/Instituto: <b>Departamento de Química Orgánica e Inorgánica</b>	

### Resolución

El Departamento de Química Orgánica e Inorgánica en su reunión de fecha 20 de febrero de 2014, acordó la presentación de la tesis doctoral a la Comisión de Doctorado, previa comprobación de que la tesis presentada y la documentación que la acompaña cumplen con la normativa vigente, según lo establecido en el Art.30.7 del Reglamento de los Estudios de Doctorado, aprobado por el Consejo de Gobierno, en su sesión del día 17 de junio de 2013 (BOPA del 25 de junio de 2013)

Además, informa:

	Favorable	Desfavorable
Mención Internacional	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Idioma	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Presentación como compendio de publicaciones	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>



Vicerrectorado de Internacionalización  
y Postgrado  
Universidad de Oviedo



## Justificación

Oviedo, 25 de febrero de 2014

Director de Departamento

Edo.: Ricardo Llavona Guerra

Contra la presente resolución podrá interponer recurso de alzada ante el Excmo. Sr. Rector Magfco. de esta Universidad en el plazo de un mes a contar desde el siguiente a la recepción de la presente resolución, de acuerdo con lo previsto en el artículo 114 de la Ley 30/92, de 26 de noviembre, del Régimen Jurídico de las Administraciones Públicas y Procedimiento Administrativo Común (B.O.E. de 27 de noviembre), modificada por la Ley 4/1999, de 13 de enero (B.OE. de 14 de enero)

SR/A. BELÉN ÁLVAREZ ALIJAS  
SR/A. DIRECTOR/A DE LA TESIS DOCTORAL  
SRA. PRESIDENTA DEL CENTRO INTERNACIONAL DE POSTGRADO



## RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: <b>Comportamiento químico de complejos dinucleares de molibdeno con un ligando fosfinideno (<math>\mu</math>-PR) o calcogenofosfinideno (<math>\mu</math>-EPR): activación y funcionalización del ligando puente.</b>	Inglés: <b>Chemical behavior of dinuclear molybdenum compounds with a phosphinidene (<math>\mu</math>-PR) or chalcogenophosphinidene (<math>\mu</math>-EPR) ligand: activation and functionalization of the bridging ligand.</b>

2.- Autor	
Nombre: <b>Belén Álvarez Alijas</b>	
Programa de Doctorado: <b>Química Organometálica (Mención de Calidad)</b>	
Órgano responsable: <b>Departamento de Química Orgánica e Inorgánica</b>	

### RESUMEN (en español)

El trabajo de investigación que se recoge en la presente Memoria constituye un amplio estudio de la reactividad de complejos dinucleares de molibdeno con un ligando fosfinideno ( $\mu$ -PR) o calcogenofosfinideno ( $\mu$ -EPR) (E=elemento del grupo 16, R=Mes\*), coordinado en modo puente asimétrico. Dichos complejos se caracterizan por la presencia, en el primer caso, de un enlace múltiple Mo-P y, en el segundo, de un enlace P-E con cierta multiplicidad y pares de electrones libres sobre el átomo de calcógeno. Ello les confiere una gran potencialidad sintética en reacciones frente a especies de diversa naturaleza, y les hace precursores idóneos de otros derivados fósforo-dadores, y de especies heteropolimetálicas no accesibles por otras rutas sintéticas. Sin embargo, a pesar del interés que pueden suscitar este tipo de moléculas, los estudios de su reactividad realizados hasta la fecha son muy escasos. Ello se debe a que no se habían encontrado vías preparativas adecuadas para los mismos.

La primera parte de la investigación contempla la síntesis de los complejos precursores con ligandos calcogenofosfinideno de tipo  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,E}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-EPMes}^*)(\text{L})(\text{CO})_2]$  (I) [E=S, Se; L=ligando dador de 2 electrones], a partir de las especies  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$  (I) y  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^4\text{-PMes}^*)(\text{L})(\text{CO})_2]$  [IIb (L=CN<sup>t</sup>Bu)].

Por otro lado, la mayor parte del trabajo que se expone en esta Memoria se centra en el estudio del comportamiento químicos de los complejos 1a (E=S, L=CO), 1b (E=S, L=CN<sup>t</sup>Bu), 1b' (E=Se, L=CN<sup>t</sup>Bu) y  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_2]$  (III), frente a electrófilos sencillos y fragmentos metálicos insaturados. Dicho estudio revela la presencia de diferentes centros activos en las especies precursoras. Así, en las reacciones de protonación se produce la adición a un carbono del anillo Mes\*, para generar los complejos  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,E}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-EPC}_6\text{H}_3\text{Bu}_3)(\text{CNR}')(\text{CO})_2]$  [BAr'<sub>4</sub>] (25) [R'=Bu, Xyl, o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe, Ph, Pr; Ar'=C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Sin embargo, las reacciones con agentes de alquilación o con fragmentos de Au(I) conducen a la funcionalización del ligando en el calcógeno. Todo ello contrasta con el resultado de las reacciones con carbonilos metálicos, en las que se produce la fácil activación de uno o varios de los enlaces del fosfocalcogenometalaciclo, para generar agregados heteropolimetálicos no accesibles por otras vías sintéticas. Además, las características de los complejos precursores, derivadas del modo de coordinación del anillo Mes\* y de la naturaleza del ligando L, determinan la selectividad de las reacciones químicas y la nuclearidad de los productos generados. Paralelamente, se estudiaron reacciones análogas entre los precursores de tipo II [IIa (L=CO), IIb (L=CN<sup>t</sup>Bu)] y diferentes fragmentos metálicos insaturados. Estos procesos son más selectivos que los anteriores y conducen, en la mayoría de los casos, a la formación de los correspondientes productos de adición al enlace múltiple Mo-P.

El último capítulo de la Memoria, recoge un estudio de reactividad de los complejos catiónicos de tipo 25, en los que está presente un ligando calcogenofosfinideno. Dichas especies se comportan como bases frente a carbonilos metálicos, de modo análogo a lo observado en los precursores neutros. Sin embargo, a



diferencia de estos últimos, reaccionan con una fuente de hidruro, como el K-selectride, y los productos formados son consecuencia del acoplamiento C-N o C-C entre un carbono  $sp^2$  del anillo de 6 eslabones y el C, o el N, de un ligando iminoacilo que se genera como intermedio en dicho proceso. Ello requiere de un conjunto de reacciones en cascada, que carece de precedentes en la literatura científica, y cuyo resultado depende de la naturaleza del grupo R' del ligando isocianuro.

En definitiva, el estudio de síntesis y de reactividad realizado supone una aportación relevante en el campo de la Química organometálica y más concretamente en la activación y funcionalización de ligandos fósforo-dadores.

### RESUMEN (en Inglés)

The research here presented involves a wide analysis of the reactivity of dimolybdenum complexes bridged by phosphinidene ( $\mu$ -PR) or chalcogenophosphinidene ligands ( $\mu$ -EPR) in an asymmetrical way (E= group16 element, R= Mes\*). These complexes are characterized by the presence of M-P multiple bonds (for the first complexes) or P-E bonds with some multiplicity as well as lone electron pairs at E (in the second type of complexes), with all of this providing these complexes with a high reactivity and considerable potential in the synthesis of novel organophosphorus ligands and heterometallic complexes that cannot be obtained through more conventional routes. Yet, the chemistry of this sort of complexes has been little explored to date due to the lack of suitable preparative routes.

The first part of the current research is devoted to the synthesis of chalcogenophosphinidene complexes of the type  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,E}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-EPMe}^*)(\text{L})(\text{CO})_2]$  (1) [E=S, Se; L=2 electron ligand] starting from  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^6\text{-PMe}^*)(\text{CO})_2]$  (I) and  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^4\text{-PMe}^*)(\text{L})(\text{CO})_2]$  [IIb (L=CN<sup>t</sup>Bu)] precursors.

The main part of the work then is devoted to the reactivity of the complexes 1a (E=S, L=CO), 1b (E=S, L=CN<sup>t</sup>Bu), 1b' (E=Se, L=CN<sup>t</sup>Bu) and  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-SPMe}^*)(\text{CO})_2]$  (III), towards simple electrophiles and unsaturated transition metal carbonyl fragments, which reveal a multisite reactivity for these substrates. Thus, protonation results in the incorporation of the added proton to the C<sub>6</sub> ring to give complexes  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,E}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-EPC}_6\text{H}_3\text{tBu}_3)(\text{CNR}')(\text{CO})_2]$  [BAr'<sub>4</sub>] (25) [R' = <sup>t</sup>Bu, Xyl, o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe, Ph, <sup>t</sup>Pr; Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. In contrast, reactions with methylating agents or Au(I) complexes lead to the attachment of the added electrophile at the chalcogen atom. In contrast, reactions of compounds 1 with transition-metal carbonyls results in the cleavage of one or several bonds in the chalcogenophosphinidene ligand to yield heteropolymetallic derivatives that cannot be prepared through alternative routes, with the results being dependent on the nature of E and L. The reactions of phosphinidene  $\eta^4$ -complexes of type II with analogous metal complexes were more selective and led to the addition of a single metal fragment to the Mo-P multiple bond.

The last part of the present work is devoted to the reactivity of cationic chalcogenophosphinidene complexes of type 25. These species are able to act as Lewis bases when faced to unsaturated metal fragments, thus resembling their neutral precursors. In addition, they also react with hydride sources such as K-selectride to give products eventually resulting from C-N or C-C coupling between an  $sp^2$  carbon of the C<sub>6</sub> ring and the C or N atoms of an iminoacyl ligand formed at intermediate stages of the reaction. Unexpectedly, the hydride attack is initiated at a Cp ring to give a cyclopentadiene intermediate that rearranges to an hydride cyclopentadienyl complex which would be the actual precursor of the mentioned iminoacyl intermediate. The subsequent prevalence of C-C vs C-N coupling was found to be dependent of the particular isocyanide present in the precursor.

In summary, the current experimental study adds significant knowledge to the chemistry of organometallic species with chalcogenophosphinidene ligands and their use in the generation of novel organophosphorus ligands.





*A mis padres*



[...] Queda prohibido no sonreír a los problemas,  
no luchar por lo que quiero,  
abandonarlo todo por tener miedo,  
no convertir en realidad mis sueños [...]

*“Queda Prohibido”*

*Alfredo Cuervo Barrero*



Después de innumerables reacciones, cromatografías, espectros de infrarrojo, idas y venidas a resonancia...por fin ha llegado el día de culminar el proyecto de mi Tesis Doctoral con la escritura de esta Memoria. Durante este largo trayecto han sido muchas las personas que, de una u otra manera, han influido día tras día en mi desarrollo personal y profesional. Por ello, y antes de nada, me gustaría expresar mi agradecimiento a todas ellas:

A mi directora de Tesis, la Dra. M<sup>a</sup> Esther García, a cual hoy en día me une una especial relación de confianza y amistad. Por haberme dado la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación. Por la supervisión diaria del trabajo experimental que he realizado en el laboratorio, por todo el conocimiento que me ha transmitido acerca de la Química Organometálica, y por los consejos que me ha dado, dentro del ámbito profesional y personal, a lo largo de todos estos años.

Al Dr. Miguel Ángel Ruiz, por su implicación en esta investigación, y porque siempre se ha mostrado accesible y dispuesto a resolverme cualquier duda o problema, por pequeño que fuese.

A la Dra. M<sup>a</sup> de los Ángeles Álvarez Fidalgo, por su gran dedicación en el proceso de resolución de las estructuras de rayos X presentes en esta Memoria.

Al Dr. Daniel García-Vivó, no sólo por la realización de todos los estudios teóricos presentes en este trabajo, sino también por la paciencia infinita que ha demostrado tener a la hora de resolverme cualquier duda, y por todas las risas y los buenos momentos vividos dentro y fuera del laboratorio.

A todos mis compañeros de laboratorio Dani, Alberto, Inma, M<sup>a</sup> Eugenia, Rocío, Fer, Raquel L., Jaime, Sonia, Adrián, Raquel T., Isabel, Estefanía y Esther, con los que siempre he trabajado en un ambiente agradable y distendido. Por su compañerismo, por todo lo que me han enseñado durante estos años, y porque gracias a ellos el trabajo de laboratorio ha sido más

ameno. En especial me gustaría agradecer a Inma el haber sacrificado parte de su tiempo de escritura de tesis para enseñarme, con infinita paciencia, el funcionamiento del laboratorio en mis inicios, y a Sonia, Jaime y Raquel Lozano, por esos momentos de confianzas y de risas, tanto dentro como fuera del laboratorio, sin los cuales el trabajo del día a día no hubiese sido lo mismo.

A todos los integrantes del departamento de Química Orgánica e Inorgánica (profesores, investigadores, secretarios...). Por su amabilidad demostrada en el día a día, y por sus ánimos a lo largo de todo este proceso. En especial a mis compañeras de café y tupper Alba, Rocío y Lucía, por todas esas conversaciones ajenas a la química, a todos mis compañeros de biblioteca, por la ayuda que siempre me han brindado, y a mis vecinos de laboratorio Alex, Carmen, Lucía y Ángela, que me han acogido en su laboratorio como una más en esas horas de irradiación, que no han sido pocas.

A Rodolfo Iglesias e Isabel Merino por resolver siempre mis dudas y problemas de R.M.N, y a Laura Roces por el cuidado que ha mostrado en el manejo de los cristales de los complejos que he sintetizado.

A Sheila, Belén y Tania, mis amigas de toda la vida, precisamente por ello, por haberme aguantado tantos años. Por los consejos que me habéis dado a lo largo de todo este proceso, por entender mis ausencias en esta última temporada, y por haber conseguido que el tiempo fuera del laboratorio no tuviese nada que ver con la química.

A mis amigos de la facultad: Marina, Carlos, Jorge, Nerea... por vuestro interés en mi investigación, por esas reuniones del “consejo de sabios” donde arreglamos el mundo, aunque sea de palabra, y por todos los buenos momentos vividos que hemos compartido juntos.

A mis tías, Mili y Choni, y a mis tías postizas Tere, Faus, Kechu... por vuestro apoyo incondicional, y porque siempre os habéis alegrado de mis logros.

A mis padres y a mi hermana por todo el apoyo que han brindado a lo largo de toda mi vida. Por sus consejos y su fe ciega en mí, y por los valores de esfuerzo y tenacidad que me habéis inculcado, gracias a los cuales hoy soy lo que soy. A vosotros va dirigida especialmente esta tesis.

A la Universidad de Oviedo, por la concesión de una beca predoctoral durante los años 2009-2013.

A todos aquellos que no he nombrado y que han contribuido en modo alguno a la elaboración de esta Memoria.

A todos vosotros, por todo ello...

***Muchísimas Gracias***



# ÍNDICE

Lista de abreviaturas empleadas.	XI
<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	1
1.1. LA QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON LIGANDOS FOSFINIDENO.	5
1.1.1. El ligando fosfinideno.	5
1.1.2. El ligando fosfinideno: características de enlace y modos de coordinación.	6
1.1.2.1. <i>Complejos con un ligando fosfinideno coordinado en modo terminal.</i>	8
1.1.2.2. <i>Complejos con un ligando fosfinideno puente entre varios metales.</i>	12
1.1.3. Síntesis y reactividad de complejos fosfinideno.	16
1.1.3.1. <i>Síntesis y reactividad de complejos dinucleares con un ligando <math>\mu</math>-PR en disposición piramidal.</i>	16
1.1.3.2. <i>Síntesis y reactividad de complejos dinucleares con un ligando <math>\mu</math>-PR en disposición plano trigonal: precedentes de la investigación.</i>	18
1.1.3.3. <i>Síntesis y reactividad de complejos con un ligando <math>\mu_3</math>-PR o <math>\mu_4</math>-PR.</i>	21
1.2. LA QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON LIGANDOS CALCOGENOFOSFINIDENO.	27
1.2.1. La molécula de calcogenuro de fosfinideno.	27
1.2.2. El ligando calcogenofosfinideno: características de enlace y modos de coordinación.	30

1.2.3.	Síntesis y reactividad de complejos calcogenofosfinideno.	32
1.2.3.1.	<i>Síntesis y reactividad de complejos con un ligando calcogenofosfinideno coordinado en modo terminal.</i>	32
1.2.3.2.	<i>Síntesis y reactividad de complejos dinucleares con un ligando <math>\mu</math>-PR en disposición plano trigonal: precedentes de la investigación.</i>	36
1.3.	OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.	46
<b>2.</b>	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</b>	47
2.1.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE TIPO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,E}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-EPMes}^*)(\text{L})(\text{CO})_2]$ [ <b>1(b-I)</b> ].	49
2.1.1.	Síntesis de complejos calcogenofosfinideno de tipo <b>1</b> .	50
2.1.2.	Discusión estructural de los complejos de tipo <i>syn/anti-1</i> .	53
2.2.	REACTIVIDAD DE COMPLEJOS FOSFINIDENO DE TIPO <b>II</b> , Y CALCOGENOFOSFINIDENO DE TIPO <b>1</b> Y <b>III</b> , FRENTE A FRAGMENTOS METÁLICOS INSATURADOS.	71
2.2.1.	Reactividad de complejos dinucleares de Mo con un ligando $\mu$ -EPR frente a $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ .	72
2.2.1.1.	<i>Síntesis y caracterización estructural de los complejos de tipo 2.</i>	73
2.2.1.2.	<i>Síntesis y caracterización estructural del complejo 3.</i>	81
2.2.1.3.	<i>Síntesis y caracterización estructural del complejo 4.</i>	87
2.2.1.4.	<i>Mecanismo de formación de los complejos 2, 3 y 4.</i>	93
2.2.2.	Reactividad de los complejos <i>syn-1(a, b, b')</i> y <b>III</b> frente a $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .	96
2.2.2.1.	<i>Reactividad de complejos de tipo syn-1 frente a <math>[\text{Co}_2(\text{CO})_8]</math>.</i>	97
2.2.2.2.	<i>Reactividad del complejo <b>III</b> frente a <math>[\text{Co}_2(\text{CO})_8]</math>.</i>	99

2.2.2.3.	<i>Caracterización estructural de los complejos de tipo 5 y 7, y del compuesto 10.</i>	102
2.2.2.4.	<i>Caracterización estructural de los complejos 6a y 6b.</i>	112
2.2.2.5.	<i>Caracterización estructural del complejo 8.</i>	118
2.2.2.6.	<i>Caracterización estructural del complejo 9.</i>	122
2.2.3.	Reactividad de los complejos <b>syn-1a</b> y <b>III</b> frente a $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ y caracterización estructural de los productos.	128
2.2.4.	Reacciones fotoquímicas del complejo <b>III</b> con $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ .	137
2.2.4.1.	<i>Síntesis de complejos heterometálicos de Mo y Mn con ligandos PR y EPR.</i>	137
2.2.4.2.	<i>Caracterización estructural de los complejos 15, 16 y 18.</i>	140
2.2.4.3.	<i>Caracterización estructural del complejo 17.</i>	145
2.2.4.4.	<i>Caracterización estructural del complejo 19.</i>	150
2.2.5.	Reactividad de complejos fosfinideno de tipo <b>II</b> frente a fragmentos metálicos insaturados.	158
2.2.5.1.	<i>Síntesis y caracterización estructural de los complejos de tipo 20.</i>	159
2.2.5.2.	<i>Reactividad de los precursores de tipo II frente a complejos de Au(I) y caracterización de los productos.</i>	166
2.3.	REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DE TIPO <b>syn-1</b> FRENTE A ELECTRÓFILOS SENCILLOS.	174
2.3.1.	Síntesis y caracterización estructural de los complejos <b>23a-A</b> y <b>23a-B</b> .	175
2.3.2.	Síntesis y caracterización estructural de los complejos <b>24b</b> y <b>24b'</b> .	180

2.3.3.	Síntesis y caracterización estructural de los complejos de tipo <b>25</b> .	184
2.3.4.	Estructura electrónica de los complejos <i>syn/anti-1b</i> , y estudio teórico de los posibles productos de ataque a especies electrófilas.	191
2.3.5.	Mecanismo de formación de los complejos catiónicos de tipo <b>23</b> , <b>24</b> y <b>25</b> .	193
2.4.	ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS CATIÓNICOS DE TIPO <b>25</b> .	198
2.4.1.	Reactividad del complejo <b>25b</b> frente a especies carbonílicas de Fe y Co.	199
2.4.1.1.	<i>Síntesis y caracterización estructural del complejo <math>[Fe_2Mo_2Cp_2\{\mu_3-\kappa^1_P:\kappa^1_P:\kappa^1_P,\eta^5-P(C_6H_3^tBu_3)\}(\mu_3-S)(CN^tBu)(CO)_7][BAr'_4]</math> (<b>26b</b>).</i>	200
2.4.1.1.1.	Mecanismo de formación del complejo <b>26b</b> .	205
2.4.1.2.	<i>Reactividad del complejo <b>25b</b> frente a <math>[Co_2(CO)_8]</math>.</i>	206
2.4.2.	Reactividad de complejos catiónicos de tipo <b>25</b> frente a nucleófilos sencillos: funcionalización del ligando puente.	216
2.4.2.1.	<i>Síntesis y caracterización estructural de los complejos de tipo <b>30</b>, <b>31</b> y <b>34</b>.</i>	217
2.4.2.2.	<i>Monitorización de la reacción de los compuestos de tipo <b>25</b> con K-selectride, y caracterización espectroscópica de los intermedios correspondientes.</i>	230
2.4.2.2.1.	Asignación de señales en los espectros R.M.N. $^1H$ y $^{13}C\{^1H\}$ [DEPT-135] de los complejos de tipo <b>32</b> .	239
2.4.2.3.	<i>Mecanismo de formación de los complejos de tipo <b>30</b>, <b>31</b> y <b>34</b>.</i>	242
2.4.2.3.1.	Estudio teórico de la reacción de los complejos de tipo <b>25</b> con K-selectride.	242

2.4.2.3.2.	Mecanismo de formación del complejo formilo <b>34</b> , y del compuesto imino <b>30g</b> .	250
<b>3.</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL.</b>	253
3.1.	TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.	255
3.1.1.	Espectroscopia de infrarrojo.	255
3.1.2.	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.	255
3.1.3.	Análisis elemental.	256
3.1.4.	Difracción de rayos X.	257
3.1.5.	Estudios teóricos.	257
3.2.	CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.	259
3.3.	MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.	261
3.3.1.	Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CN}^i\text{Bu})(\text{CO})_2]$ ( <i>syn</i> y <i>anti-1b</i> ).	261
3.3.2.	Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,Se}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SePMes}^*)(\text{CN}^i\text{Bu})(\text{CO})_2]$ ( <i>syn-1b'</i> ).	264
3.3.3.	Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)\{\text{CN}(o\text{-Xyl})\}(\text{CO})_2]$ ( <i>syn-1c</i> ).	265
3.3.4.	Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)\{\text{CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}(\text{CO})_2]$ ( <i>syn-1d</i> ).	266
3.3.5.	Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CNPh})(\text{CO})_2]$ ( <i>syn-1e</i> ).	267
3.3.6.	Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CN}^i\text{Pr})(\text{CO})_2]$ ( <i>syn-1f</i> ).	268

3.3.7.	Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{CO})_2]$ ( <b>syn-1h</b> ).	270
3.3.8.	Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{PMe}_3)(\text{CO})_2]$ ( <b>syn-1i</b> ).	271
3.3.9.	Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{PH}_2\text{Cy})(\text{CO})_2]$ ( <b>syn-1j</b> ).	272
3.3.10.	Reacción del compuesto <b>III</b> con dmpm.	273
3.3.11.	Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{NCCCH}_3)(\text{CO})_2]$ ( <b>syn-1l</b> ).	274
3.3.12.	Síntesis del compuesto $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_6]$ ( <b>2a</b> ).	275
3.3.13.	Síntesis del compuesto $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_5]$ ( <b>2b</b> ).	277
3.3.14.	Síntesis del compuesto $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2_{\text{P,Se}}:\kappa^1_{\text{Se}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SePMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_5]$ ( <b>2b'</b> ).	278
3.3.15.	Síntesis del compuesto $[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7]$ ( <b>3</b> ).	279
3.3.16.	Síntesis del compuesto $[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7]$ ( <b>4</b> ).	281
3.3.17.	Síntesis del compuesto $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7]$ ( <b>5a</b> ).	282
3.3.18.	Reacción del compuesto <b>syn-1b</b> con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .	284
3.3.19.	Reacción del compuesto <b>syn-1b'</b> con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .	290
3.3.20.	Reacción del compuesto <b>III</b> con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .	292
3.3.21.	Síntesis del compuesto $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_6]$ ( <b>10</b> ).	295
3.3.22.	Reacción del compuesto <b>III</b> con $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ .	296

- 3.3.23. Síntesis de los compuestos  $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$  (**15**),  $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P,S}:\kappa^1\text{P},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_5]$  (**16**) y  $[\text{Mn}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^6\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_8]$  (**17**). 299
- 3.3.24. Síntesis del compuesto  $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P,S}:\kappa^1\text{P},\eta^6\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_4]$  (**18**). 301
- 3.3.25. Síntesis del compuesto  $[\text{Mn}_2\text{MoCp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^5\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}(\text{CO})_8]$  (**19**). 302
- 3.3.26. Síntesis del compuesto  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^4\text{-PMes}^*)(\text{CO})_7]$  (**20a**). 303
- 3.3.27. Síntesis del compuesto  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^4\text{-PMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_6]$  (**20b**). 305
- 3.3.28. Síntesis del compuesto  $[\text{AuMo}_2\text{ClCp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^4\text{-PMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_3]$  (**21b**). 306
- 3.3.29. Síntesis del compuesto  $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^4\text{-PMes}^*)\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$  (**22a**). 307
- 3.3.30. Síntesis del compuesto  $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1\text{S}:\kappa^2\text{P,S}:\kappa^1\text{P},\eta^4\text{-SPMes}^*)\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$  (**23a-A**). 308
- 3.3.31. Síntesis del compuesto  $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1\text{S}:\kappa^2\text{P,S}:\kappa^1\text{P},\eta^4\text{-SPMes}^*)\{\text{P}(\text{Me})_3\}(\text{CO})_3][\text{BAr}'_4]$  (**23a-B**). 309
- 3.3.32. Síntesis del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{P,S}:\kappa^1\text{P},\eta^4\text{-Mes}^*\text{PS}(\text{CH}_3)\}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$  (**24b**). 310
- 3.3.33. Síntesis del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{P,Se}:\kappa^1\text{P},\eta^4\text{-Mes}^*\text{PSe}(\text{CH}_3)\}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$  (**24b'**). 311
- 3.3.34. Síntesis del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{P,S}:\kappa^1\text{P},\eta^5\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$  (**25b**). 312
- 3.3.35. Síntesis del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{P,Se}:\kappa^1\text{P},\eta^5\text{-SeP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$  (**25b'**). 313
- 3.3.36. Síntesis del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{P,S}:\kappa^1\text{P},\eta^5\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}\{\text{CN}(o\text{-Xyl})\}(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$  (**25c**). 314

- 3.3.37. Síntesis del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}\{\text{CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$  (**25d**). 315
- 3.3.38. Síntesis del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}(\text{CNPh})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$  (**25e**). 317
- 3.3.39. Síntesis del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}(\text{CN}^i\text{Pr})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$  (**25f**). 318
- 3.3.40. Síntesis del compuesto  $[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}(\mu_3\text{-S})(\text{CN}^i\text{Bu})(\text{CO})_7][\text{BAr}'_4]$  (**26b**). 319
- 3.3.41. Reacción del compuesto **25b** con  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ . 321
- 3.3.42. Síntesis del compuesto  $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-H})(\text{CO})_7][\text{BAr}'_4]$  (**29a**). 323
- 3.3.43. Síntesis de los compuestos  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,N}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{CHN}^i\text{Bu}))\}(\text{CO})_2]$  (**30b**) y  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,C}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{N}^i\text{BuCH}))\}(\text{CO})_2]$  (**31b**). 325
- 3.3.44. Monitorización de la reacción de **25b** con K-selectride por espectroscopia de R.M.N. de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  a baja temperatura. 328
- 3.3.45. Síntesis de los compuestos  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,Se}}:\kappa^2_{\text{P,N}},\eta^4\text{-SeP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{CHN}^i\text{Bu}))\}(\text{CO})_2]$  (**30b'**) y  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,Se}}:\kappa^2_{\text{P,C}},\eta^4\text{-SeP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{N}^i\text{BuCH}))\}(\text{CO})_2]$  (**31b'**). 330
- 3.3.46. Síntesis del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,N}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3\{\text{CHN}(o\text{-Xyl})\})\}(\text{CO})_2]$  (**30c**). 331
- 3.3.47. Monitorización de la reacción de **25c** con K-selectride por espectroscopia de R.M.N. de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  a baja temperatura. 333
- 3.3.48. Síntesis de los compuestos  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,N}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3\{\text{CHN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\})\}(\text{CO})_2]$  (**30d**) y  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,C}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3\{\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{CH}\})\}(\text{CO})_2]$  (**31d**). 334

3.3.49. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,N}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{CHNPh}))\}(\text{CO})_2]$ ( <b>30e</b> ) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,C}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{NPhCH}))\}(\text{CO})_2]$ ( <b>31e</b> ).	337
3.3.50. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,N}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{CHN}^i\text{Pr}))\}(\text{CO})_2]$ ( <b>30f</b> ) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,C}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{N}^i\text{PrCH}))\}(\text{CO})_2]$ ( <b>31f</b> ).	339
3.3.51. Monitorización de la reacción de <b>25f</b> con K-selectride por espectroscopia de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^1\text{H}$ a baja temperatura.	341
3.3.52. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,O}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{CHO}))\}(\text{CO})_2]$ ( <b>34</b> ).	343
3.3.53. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,N}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{CHNBu}))\}(\text{CO})_2]$ ( <b>30g</b> ).	344
<b>4. CONCLUSIONES.</b>	347
<b>5. BIBLIOGRAFÍA.</b>	353
<b>6. ÍNDICE DE ESQUEMAS, FIGURAS Y TABLAS.</b>	369
ÍNDICE DE ESQUEMAS.	371
ÍNDICE DE FIGURAS.	373
ÍNDICE DE TABLAS.	375



**LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS**

<b>Å</b>	Ångströms	
<b>A.N.</b>	Abundancia natural	
<b>Aprox</b>	Aproximadamente	
<b>Ar'</b>	3,5-bis(trifluorometil)fenilo	$C_6H_3(CF_3)_2$
<b>atm</b>	Atmósferas de presión	
<b><sup>s</sup>Bu</b>	<i>sec</i> -Butilo	$CH_3CH_2CHCH_3$
<b><sup>t</sup>Bu</b>	<i>tert</i> -Butilo	$C(CH_3)_3$
<b>°C</b>	Grados centígrados	
<b>Cl<sub>4</sub>-cat</b>	Tetraclorocatecol	$C_6Cl_4(OH)_2$
<b>Cp</b>	Ciclopentadienilo	$C_5H_5$
<b>Cp*</b>	Pentametilciclopentadienilo	$C_5(CH_3)_5$
<b>Cpto</b>	Compuesto	
<b>Cy</b>	Ciclohexilo	$C_6H_{11}$
<b>d</b>	Distancia	
<b>Δ</b>	Calentamiento	
<b>DBU</b>	1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno	$C_9H_{16}N_2$
<b>DFT</b>	Teoría del Funcional de la Densidad	
<b>dlon</b>	Disolución	
<b>dmpm</b>	Bis(dimetilfosfino)metano	$(CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_2$
<b>dppe</b>	1,2-bis(difenilfosfino)etano	$(C_6H_5)_2PC_2H_4P(C_6H_5)_2$
<b>E</b>	Elemento del grupo 16	
<b>e<sup>-</sup></b>	Electrón/electrones	
<b>eq</b>	Equivalente	
<b>Et</b>	Etilo	$C_2H_5$
<b>E.T.</b>	Estado de transición	
<b>eV</b>	Electronvoltio	

<b>Exc</b>	Exceso	
<b>G</b>	Energía libre de Gibbs	
<b>h</b>	Hora/s	
<b>HOMO</b>	Orbital ocupado de más alta energía	
<b>I</b>	Número cuántico de spin nuclear	
<b>Ind</b>	Indenilo	$C_9H_7$
<b>I.R.</b>	Infrarrojo	
<b>K</b>	Kelvin	
<b>L</b>	Ligando dador de 2 electrones	
<b>LUMO</b>	Orbital desocupado de más baja energía	
<b>m-</b>	Meta	
<b>M</b>	Metal	
<b>Me</b>	Metilo	$CH_3$
<b>Mes</b>	Mesitilo	$2,4,6-C_6H_2(CH_3)_3$
<b>Mes*</b>	Supermesitilo	$2,4,6-C_6H_2^tBu_3$
<b>min</b>	Minuto/s	
<b>mg</b>	Miligramos	
<b>mL</b>	Mililitros	
<b><math>\mu</math>L</b>	Microlitros	
<b>N.A.E.</b>	Número atómico efectivo	
<b>N.P.A.</b>	Natural Population Analysis	
<b>o-</b>	Orto	
<b>O.M.</b>	Orbital Molecular	
<b>ORTEP</b>	Oak Ridge thermal ellipsoid plot Program	
<b>OTf</b>	Trifluorometilsulfonato	$CF_3SO_3^-$
<b>p-</b>	Para	
<b>p.</b>	Página	
<b>Ph</b>	Fenilo	$C_6H_5$
<b>Pr</b>	Propilo	$C_3H_7$
<b><i>i</i>Pr</b>	<i>iso</i> -Propilo	$CH(CH_3)_2$

<b>R</b>	Grupo Monovalente	
<b>r. inst.</b>	Reacción instantánea.	
<b>R.M.N.</b>	Resonancia Magnética Nuclear	
<b>rto</b>	Rendimiento	
<b>R.X.</b>	Rayos X	
<b>s</b>	Sec-	
<b>S<sub>0</sub></b>	Estado electrónico fundamental singlete	
<b>T</b>	Temperatura	
<b>t.a.</b>	Temperatura ambiente	
<b>Tp'</b>	Tris(3,5-dimetilpirazolil)hidroborato	
<b><sup>t</sup>Bu</b>	<i>tert</i> -Butilo	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
<b>THT</b>	Tetrahidrotiofeno	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S
<b>TMP</b>	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidilo	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N
<b>T<sub>0</sub></b>	Estado electrónico fundamental triplete	
<b>tol</b>	Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
<b><i>p</i>-tol</b>	<i>para</i> -tolilo	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>Vis-U.V.</b>	Visible-ultravioleta	
<b>Xyl</b>	Xililo	2,6-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

*En los espectros de infrarrojo.*

<b>cm</b>	Centímetros	<b>ma</b>	Media ancha
<b>d</b>	Débil	<b>md</b>	Muy débil
<b>da</b>	Débil ancha	<b>mda</b>	Muy débil ancha
<b>f</b>	Fuerte	<b>mf</b>	Muy fuerte
<b>fa</b>	Fuerte ancha	<b>mfa</b>	Muy fuerte ancha
<b>h</b>	Hombro	<b><math>\bar{\nu}</math></b>	Número de onda
<b>m</b>	Media		

*En los espectros de resonancia magnética nuclear.*

<b>a</b>	Resonancia ancha	
<b>cm</b>	Cuadruplete de multipletes	
<b>COSY</b>	Correlated Spectroscopy	
$\delta$	Desplazamiento químico	
<b>d</b>	Doblete	
<b>da</b>	Doblete ancho	
<b>dd</b>	Doblete de dobletes	
<b>dda</b>	Doblete de dobletes ancho	
<b>ddd</b>	Doble doblete de dobletes	
<b>DEPT</b>	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer	
<b>dm</b>	Doblete de multipletes	
<b>dma</b>	Doblete de multipletes ancho	
<i>d</i>	Deuterio	
<b>HMBC</b>	Heteronuclear Multiple Bond Correlation	
<b>HSQC</b>	Heteronuclear Single Quantum Coherence	
<b>Hz</b>	Hertzio	
<i>J</i>	Constante de acoplamiento	
<b>m</b>	Multiplete	
<b>ma</b>	Multiplete ancho	
<b>MHz</b>	Megahertzios	
<b>NOESY</b>	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy	
<b>ppm</b>	Partes por millón	
<b>s</b>	Singulete	
<b>sa</b>	Singulete ancho	
<b>sp</b>	Septuplete	
<b>spd</b>	Septuplete desdoblado	
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

## ***1. INTRODUCCIÓN***



El trabajo desarrollado que se recoge en la presente Memoria se encuentra enmarcado dentro de la química organometálica de los complejos carbonílicos dinucleares de molibdeno con un ligando fosfinideno o calcogenofosfinideno coordinado a los dos centros metálicos [ $\mu$ -PR o  $\mu$ -P(E)R, E= elemento del grupo 16]. La característica general de estas especies es la presencia de una significativa multiplicidad en el enlace Mo-P en el primer caso, o P-E en el segundo caso. Ello les confiere una elevada reactividad, en condiciones suaves, frente a moléculas de diversa naturaleza, lo que generalmente va unido a comportamientos selectivos. Por otro lado, pequeñas variaciones en las características estéricas, electrónicas, o coordinativas de los ligandos, pueden introducir alteraciones muy significativas en el comportamiento químico de este tipo de moléculas. De este modo, en las mismas condiciones, especies análogas pueden generar productos muy diferentes.

A lo largo de este trabajo se evidencia la reactividad multiposicional e impredecible de los precursores frente a electrófilos sencillos, nucleófilos, y fragmentos metálicos insaturados, para dar lugar a una gran variedad de moléculas y agregados heterometálicos sin precedentes en la literatura científica.

Para que el lector de esta Memoria se sitúe en el contexto de la temática del trabajo desarrollado, el primer capítulo de la misma (Introducción) recoge una revisión muy general de las características de los complejos con ligandos fosfinideno, destacando la reactividad de los mismos en especies dinucleares. También se proporciona en este capítulo una visión general de los escasos precedentes de especies con ligandos calcogenofosfinideno y de su comportamiento químico. Ello, sin duda, respalda el planteamiento de los objetivos generales de la investigación, además de sentar los precedentes bibliográficos para la posterior discusión de resultados.

En el capítulo 2 de esta Memoria (Discusión de Resultados) se exponen y analizan los resultados obtenidos en la investigación llevada a cabo, conforme a la siguiente organización temática, la cual coincide con la secuencia temporal del trabajo experimental realizado.

- i. Síntesis y caracterización de complejos calcogenofinideno neutros.
- ii. Síntesis de complejos heterometálicos a partir de compuestos neutros con un ligando calcogenofosfinideno o fosfinideno.
- iii. Reactividad de complejos neutros con un ligando calcogenofosfinideno frente a electrófilos sencillos.
- iv. Reactividad de complejos catiónicos con un ligando calcogenofosfinideno frente a carbonilos metálicos de los grupos 8 y 9.
- v. Reactividad de complejos catiónicos con un ligando calcogenofosfinideno frente a fuentes de hidruro.

En cada una de las secciones que conforman la discusión de resultados se abordan aspectos relacionados con la síntesis y reactividad de los compuestos que allí se discuten.

El capítulo 3 (Parte Experimental) recoge todos los datos experimentales relativos a la síntesis de las nuevas especies químicas, así como los datos espectroscópicos en los que se apoya su caracterización estructural.

Las principales conclusiones derivadas de la investigación desarrollada, están recogidas en el capítulo 4.

La presente Memoria finaliza con el capítulo 5, que recoge una relación de las referencias bibliográficas en las que se apoyan la introducción, la discusión de los resultados obtenidos, y la parte experimental.

## 1.1. LA QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON LIGANDOS FOSFINIDENO.

### 1.1.1. El ligando fosfinideno.

En los últimos años se ha producido un gran avance en el estudio de especies organometálicas de los metales de transición con ligandos fosfinideno (PR, R= arilo, alquilo, amino). De esta manera se han descrito múltiples ejemplos de complejos con este tipo de ligandos en combinación con una gran variedad de metales y de diversa naturaleza.<sup>1</sup>

Dadas las relaciones diagonales entre el carbono y el fósforo, la característica principal de un ligando PR es su similitud con los carbenos (:CR<sub>2</sub>), lo cual ha generado un gran interés en la comunidad científica debido a su gran potencial sintético.<sup>2</sup>

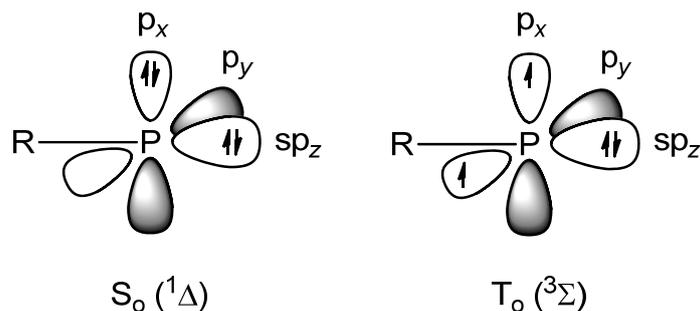
Las características electrónicas del ligando fosfinideno se pueden explicar a partir de la molécula de RPH<sub>2</sub> por sustracción de dos átomos de H, lo que provoca que los electrones que se encuentran en orbitales 3p del átomo de fósforo se puedan disponer generando dos estados electrónicos diferentes: un estado singlete o un estado triplete de menor energía (Figura 1.1).<sup>2,3</sup>

---

<sup>1</sup> a) Lammertsma, K.; Vlaar, M.J.M., *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127. b) Lammertsma, K., *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95. c) Mathey, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 1578.

<sup>2</sup> Dillon, K.B.; Mathey, F.; Nixon, J.F. *“Phosphorus: The carbon copy”* John Willey & Sons, New York, **1998**.

<sup>3</sup> Ehlers, A.W.; Lammerstma, K.; Baerends, E.J. *Organometallics* **1998**, 17, 2738.



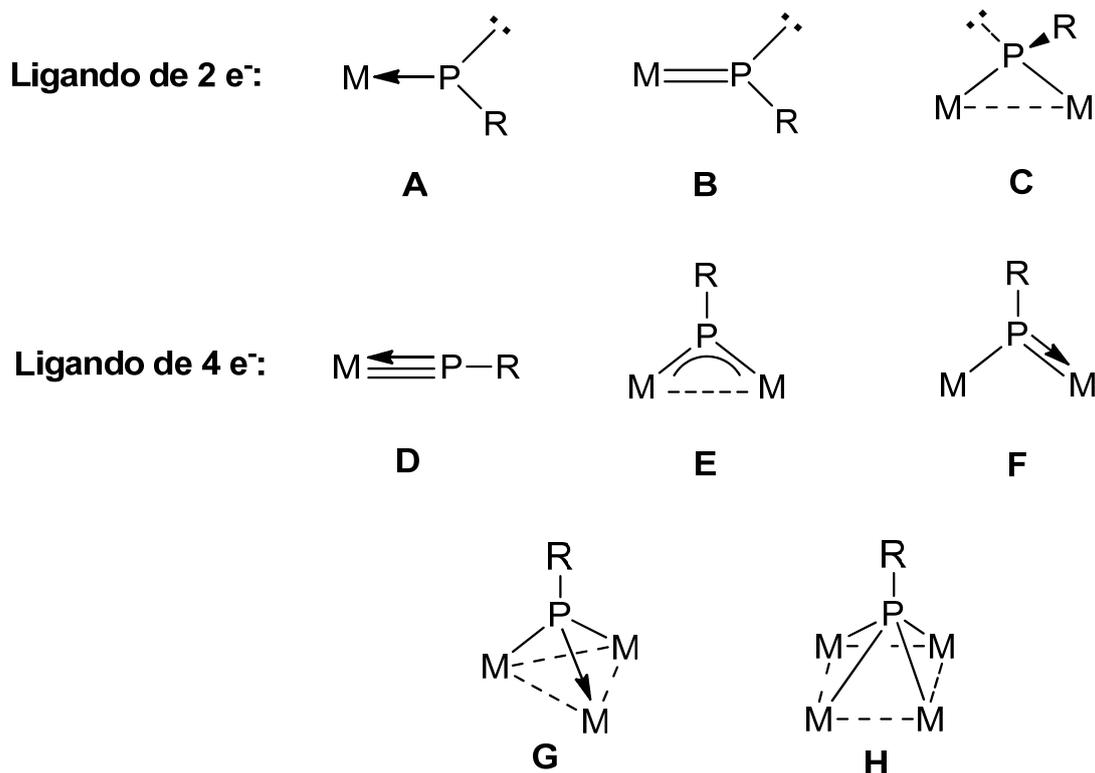
**Figura 1.1.** Estados electrónicos del ligando fosfinideno.

Estas moléculas son muy inestables debido a su alta reactividad, y solamente se encuentran descritos escasos ejemplos en los que ha sido posible detectarlas en fase gas o atrapadas en matrices criogénicas.<sup>4</sup> Así lo más habitual es encontrarlas estabilizadas por coordinación a diferentes fragmentos metálicos, ya sea como ligandos terminales o puentes entre dos o más metales. Ello se debe a que la coordinación a centros metálicos hace posible que la molécula P-R se estabilice mediante interacciones de tipo  $\sigma$  y de tipo  $\pi$  con orbitales de simetría adecuada de los metales.<sup>1b</sup>

### 1.1.2. El ligando fosfinideno: características de enlace y modos de coordinación.

Como se ilustra en la figura 1.2, el ligando fosfinideno puede poner en juego hasta cuatro electrones y adoptar, en consecuencia, diferentes disposiciones en su interacción con uno o varios centros metálicos.<sup>2</sup>

<sup>4</sup> a) Li, X.; Weissman, S.I.; Lin, T-S.; Gaspar P.P.; Cowley, A.H.; Smirnov, A.I. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7899. b) Bucher, G.; Borst, M.L.G.; Ehlers, A.W.; Lammertsma, K.; Ceola, S.; Huber, M.; Grote, D.; Sander, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3289. c) Glatthaar, J.; Maier, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1294. d) Harrison, J.J.; Williamson, B.E. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1343.



**Figura 1.2.** Modos de coordinación del ligando fosfinideno.

De los tipos de coordinación expuestos en la anterior figura cabe destacar las especies mononucleares (modos **A**, **B** y **D**),<sup>1,5,6</sup> ya que éstas presentan una elevada reactividad química que radica en la gran insaturación del enlace M-P y, en el caso de los complejos con ligando fosfinideno con disposición angular, en el par de electrones libre presente en el átomo de fósforo.

En el extremo opuesto se encuentran los ligandos fosfinideno coordinados puente entre tres o cuatro metales (modos **G** y **H**). Este tipo de

<sup>5</sup> a) Stephan, D.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 314. b) Schrock, R.R. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 9. c) Cowley, A.H. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 445.

<sup>6</sup> a) Aktas, H.; Sloopweg, J.C.; Lammertsma, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2102. b) Wolf, R.; Hey-Hawkins, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1348. c) Compain, C.; Donnadieu, B.; Mathey, F. *Organometallics* **2006**, 25, 540. d) Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2005**, 5890. e) Borst, M.L.G.; Buló, R.E.; Gibney, D.J.; Alem, Y.; de Kanter, F.J.J.; Ehlers, A.W.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16985. f) Mathey, F.; Huy, N.H.T.; Marinetti, A. *Helv. Chim. Acta.* **2001**, 84, 2938.

compuestos, con enlaces M-P esencialmente sencillos, son en general poco reactivos; sin embargo, la estabilidad que el ligando puente confiere a los agregados polimetálicos hace que este tipo de moléculas tenga potenciales aplicaciones como catalizadores.<sup>7</sup>

Una situación intermedia a las anteriormente mencionadas se presenta cuando el ligando fosfinideno se coordina en modo puente entre dos metales (modos C, E y F). Precisamente la disposición asimétrica de tipo F presenta dos enlaces M-P muy diferentes: uno con retención de una importante multiplicidad, y otro en el que la interacción es esencialmente sencilla. Por su parte, el modo coordinativo C se caracteriza por la presencia de un par de electrones no compartidos en el átomo de fósforo. Así, en los complejos dinucleares con ligandos fosfinideno, en función de la disposición coordinativa del ligando  $\mu$ -PR se establecen comportamientos muy dispares.

En las secciones siguientes se da cuenta de los aspectos relacionados con las características y comportamiento químico de las especies con este tipo de ligandos fósforo-dadores.

#### ***1.1.2.1. Complejos con un ligando fosfinideno coordinado en modo terminal.***

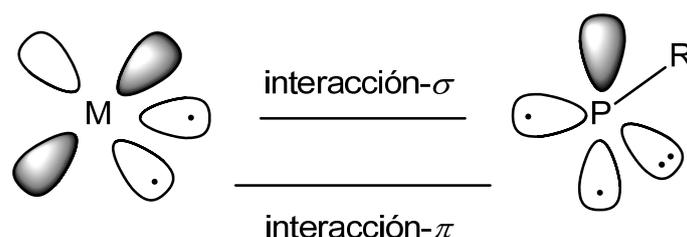
Dentro de la gran variedad existente de complejos fosfinideno, los mononucleares son, con gran diferencia, los más estudiados. Aunque no son las especies objeto de estudio de la presente investigación, la revisión de los estudios previos, y el análisis de sus características electrónicas, nos ayudará a entender el comportamiento químico de las especies dinucleares que han sido objeto de estudio en esta Tesis Doctoral.

---

<sup>7</sup> a) Castiglioni, M.; Deabate, S.; Giordano, R.; King, P.J.; Knox, S.A.R.; Sappa, E. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *571*, 251. b) Alexiev, V.D.; Binsted, N.; Cook, S.L.; Evans, J.; Price, R.J.; Clayden, N.J.; Dobson, C.M.; Smith, D.J.; Greaves, G.N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2649.

El ligando fosfinideno sujeto a este tipo de coordinación puede actuar formalmente como dador de 2 o 4 electrones. En el primer caso (figura 1.2 modos **A** y **B**) es análogo a un carbeno y, al igual que éste, puede presentar un comportamiento nucleofílico o electrofílico.<sup>6f</sup>

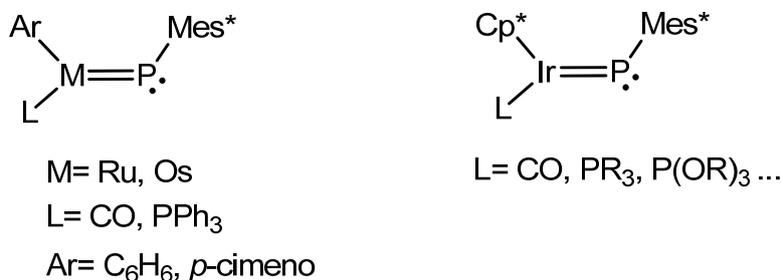
Los de carácter nucleofílico son especies análogas a los carbenos de Schrock, y se caracterizan por presentar un estado triplete.



**Figura 1.3.** Interacción M-PR en complejos con ligandos fosfinideno nucleofílicos.

La formación de este tipo de complejos está favorecida cuando el ligando se coordina a metales en alto estado de oxidación y con ligandos  $\pi$ -dadores en su esfera de coordinación. En estas especies la interacción M-P surge de la combinación del estado triplete del ligando con orbitales del metal de simetría adecuada (figura 1.3). Así, se producen dos interacciones M-P: una de tipo  $\sigma$  entre un orbital  $sp^2$  semiocupado del átomo de fósforo y un orbital semiocupado del metal de simetría adecuada, y una interacción de tipo  $\pi$  entre un orbital  $3p$  semiocupado del átomo de fósforo y un orbital de tipo  $d$  semiocupado del metal. Ello nos permite describir la unión M-P como un enlace doble con una mayor carga residual de densidad electrónica en el átomo de fósforo, y justifica que esta situación electrónica del ligando fosfinideno se estabiliza cuando se coordinan a metales con alto estado de oxidación y con ligandos  $\pi$ -dadores en su esfera de coordinación.

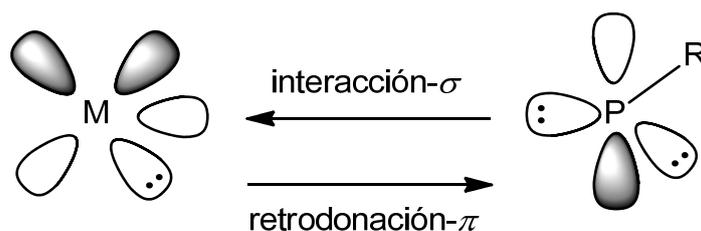
La mayor estabilidad de los complejos con ligandos fosfinideno nucleofílicos, con respecto a los electrofílicos, facilita su síntesis. Es por ello que en la literatura científica se han descrito un mayor número de ejemplos.<sup>8</sup>



**Figura 1.4.** Ejemplos de complejos con ligandos fosfinideno terminales de carácter nucleofílico.

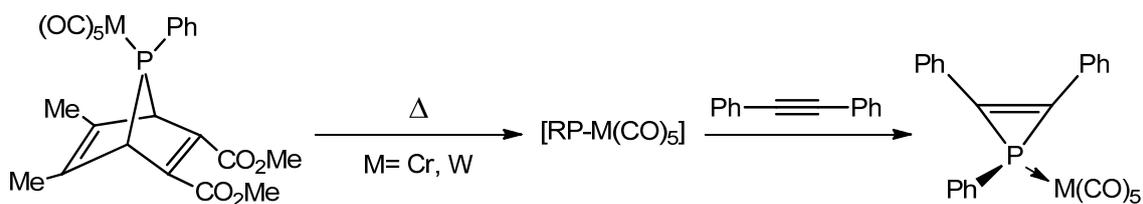
Por otro lado, las especies con ligandos fosfinideno dadores de 2 electrones y de naturaleza electrofílica son similares a los carbenos de Fischer, donde el ligando fosfinideno presenta un estado singlete. En este caso la unión M-P se puede considerar como el resultado de una interacción de tipo  $\sigma$  entre un orbital ocupado de simetría  $sp^2$  del átomo de fósforo y un orbital vacío de simetría adecuada del metal (figura 1.5). Además, existe también una componente de tipo  $\pi$  en el enlace M-P, correspondiente a la retrodonación electrónica desde orbitales ocupados del metal a un orbital  $3p$  vacío del fósforo. El dominio de la interacción  $\sigma$  implica la cesión neta de densidad electrónica desde el ligando al metal. De este modo, complejos con ligandos fosfinideno de estas características, están favorecidos cuando el metal se encuentra en bajo estado de oxidación y con ligandos  $\pi$ -aceptores en su esfera de coordinación.<sup>6f</sup> Por último, cabe comentar que la disposición angular del grupo R de este tipo de ligandos fosfinideno, con respecto al enlace M-P, viene determinada por la hibridación  $sp^2$  del átomo de fósforo.

<sup>8</sup> a) Termaten, A.T.; Nijbacker, T.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Organometallics* **2002**, *21*, 3196. b) Termaten, A.T.; Nijbacker, T.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2200.



**Figura 1.5.** Interacción M-PR en complejos con ligandos fosfinideno electrofílicos.

Aunque existen ejemplos de complejos estables con ligandos electrofílicos,<sup>9</sup> la mayoría de estas moléculas son inestables. Debido a ello, el grueso de su química se ha desarrollado sobre complejos que se generan “*in situ*” en presencia de un reactivo que lo atrapa inmediatamente como ilustra el siguiente ejemplo.<sup>10</sup>

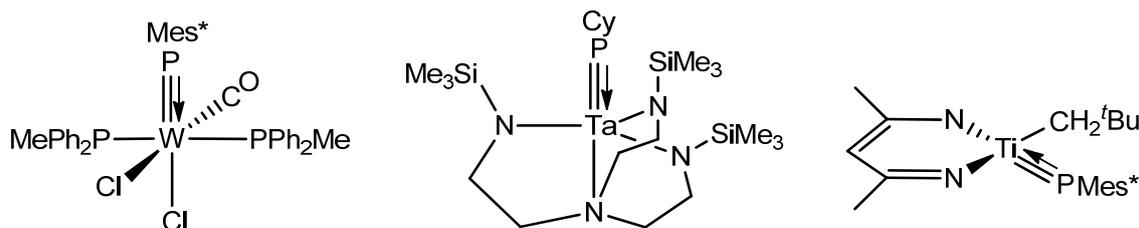


**Esquema 1.1.** Reactividad de un complejo con un ligando fosfinideno terminal electrofílico.

En lo que se refiere a los complejos con ligandos fosfinideno terminales dadores de 4 electrones, la participación adicional del otro par de electrones del ligando, conduce a una interacción M-P con un orden de enlace formal 3, adoptando así dicho ligando una disposición lineal (figura 1.6), similar a la encontrada en especies con ligandos carbino.<sup>5b</sup>

<sup>9</sup> Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Zgierski, M.Z.; Carty, A.J. *Organometallics*, **2011**, *30*, 1382.

<sup>10</sup> Marinetti, A.; Mathey, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484.



**Figura 1.6.** Ejemplos de complejos con ligandos fosfinideno terminales dadores de 4 electrones.<sup>5c,11</sup>

### 1.1.2.2. Complejos con un ligando fosfinideno puente entre varios metales.

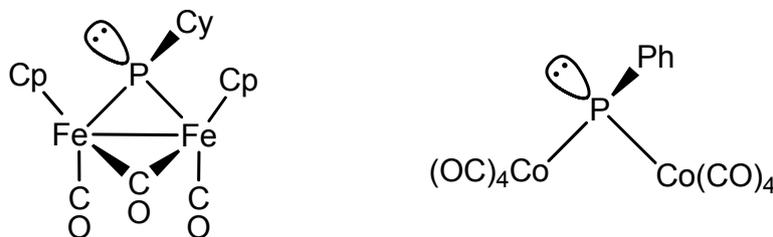
Como ya se ha comentado previamente, el ligando fosfinideno posee la capacidad para coordinarse a dos o más núcleos metálicos, comportándose el átomo de fósforo como un centro multivalente que se va saturando mediante interacciones de tipo  $\sigma$ , a medida que se coordina a más centros metálicos, llegando como máximo a unirse a cuatro.<sup>12</sup> De esta manera, las especies con mayor nuclearidad presentan consecuentemente menor grado de insaturación en los enlaces M-P y son, por lo tanto, menos reactivas. Así, la finalidad del ligando en este tipo de especies es mantener la integridad de la unidad estructural, aunque en ocasiones puede presentar reactividad asociada de cierto interés.

Centrándonos en las especies dinucleares, y análogamente a lo discutido para los ligandos fosfinideno terminales, el ligando fosfinideno unido a dos centros metálicos también puede actuar como dador de 2 (figura 1.2, modo C), o 4 electrones (Figura 1.2, modos E y F). En la primera de las dos situaciones, el átomo de fósforo presenta una hibridación  $sp^3$ , y cada

<sup>11</sup> a) Basuli, F.; Tomaszeuski, J.; Huffman, J.C.; Mindiola, D.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10170. b) Cummins, C.C.; Schrock, R.R.; Davis, W.M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756. c) Cowley, A.H.; Pellerin, B.; Atwood, J.L.; Bott, S.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734.

<sup>12</sup> Huttner, G.; Knoll, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 743.

enlace M-P se puede describir como una interacción de tipo  $\sigma$  entre un orbital  $sp^3$  semiocupado del fósforo y un orbital semiocupado de simetría adecuada del metal. De este modo, al átomo de fósforo le queda libre un par de electrones, lo que justifica su disposición piramidal.<sup>13</sup>

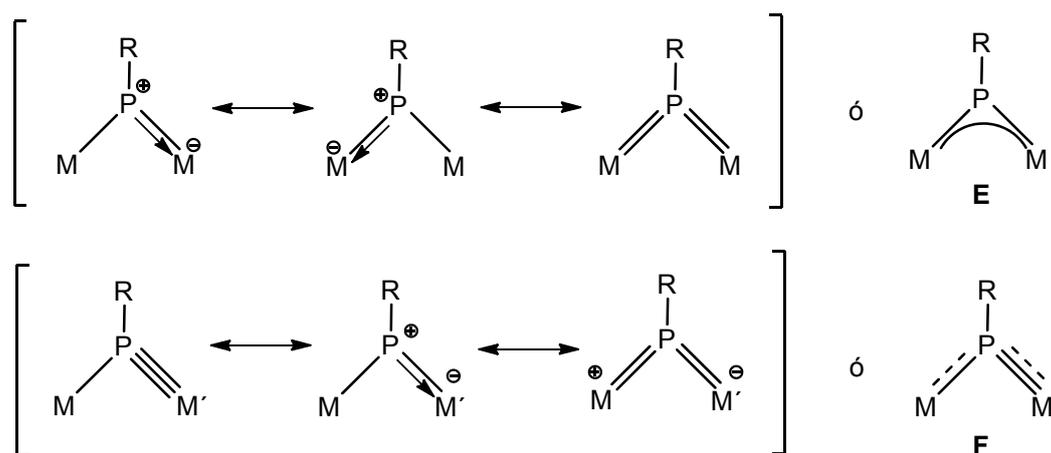


**Figura 1.7.** Ejemplos de compuestos dinucleares con un ligando fosfinideno puente dador de 2 electrones.

Sin embargo, cuando el ligando fosfinideno actúa como dador de 4 electrones, el enlace M-P se puede visualizar como la suma de dos tipos de interacciones: dos de tipo  $\sigma$  entre el fósforo y cada uno de los dos metales, y una o dos de tipo  $\pi$  (dependiendo si el fósforo pone en juego un orbital  $3d$  o no) cuya descripción, tanto en complejos simétricos como asimétricos, resulta compleja. De este modo, y como se ilustra en la figura 1.8, se pueden proponer diferentes formas canónicas para describir la coordinación del ligando fósforo-dador en este tipo de complejos, presentando el átomo de fósforo en todas ellas un entorno trigonal plano, aunque diferente disposición (simétrica o asimétrica).<sup>14</sup>

<sup>13</sup> a) Hirth U-A.; Malish, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C16. b) Burt, J.C.; Schmid, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1385.

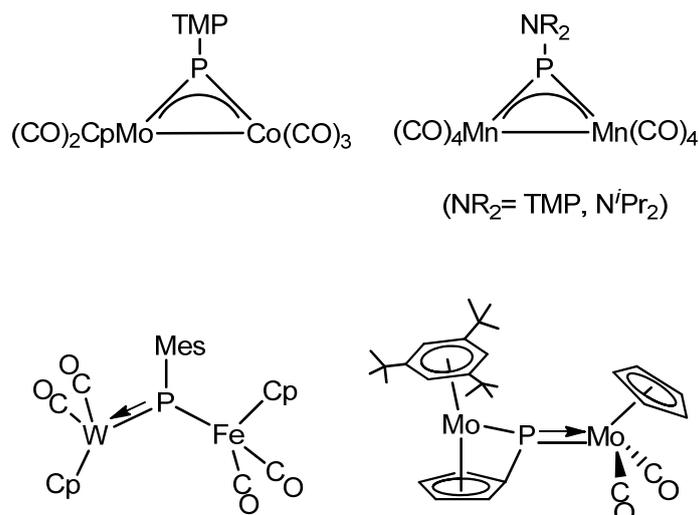
<sup>14</sup> a) Amor, I.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2007**, 26, 466. b) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6230. c) Huttner, G.; Evertz, K. *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 406. d) Huttner, G.; Lang, H. "Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry" Regitz, M.; Scherer, O.J.; Eds.; Georg. Thieme Verlag: Stuttgart, **1990**, p.48.



**Figura 1.8.** Formas canónicas de los complejos con ligandos fosfinideno ( $\mu$ -PR) dadores de 4  $e^-$  con disposición simétrica (**E**) y asimétrica (**F**).

Cuando el ligando fosfinideno presenta una disposición simétrica, actúa formalmente como dador de 2 electrones a cada uno de los dos fragmentos metálicos de 16 electrones a los que se coordina, por lo que formalmente ambas interacciones M-P presentan un orden de enlace igual a dos. Sin embargo, en la disposición asimétrica, el ligando actúa simultáneamente como dador de 1 y 3 electrones, coordinándose a fragmentos de 17 y 15 electrones respectivamente. Así, en esta última disposición uno de los enlaces M-P tiene una importante multiplicidad, lo que le confiere una potencial reactividad química frente a otras especies de naturaleza electrofílica.

En la literatura científica podemos encontrar ejemplos de complejos dimetálicos con ligandos fosfinideno puentes, tanto simétricos como asimétricos (figura 1.9).



**Figura 1.9.** Ejemplos de complejos con un ligando fosfinideno puente de 4 electrones coordinado de forma simétrica (arriba),<sup>15</sup> o asimétrica (abajo).<sup>13a,16</sup>

En lo relativo a los complejos dimetálicos con un ligando fosfinideno en disposición asimétrica, a pesar del potencial interés que presentan, debido a la estabilidad de los mismos y al alto grado de insaturación de uno de los enlaces M-P, no se han encontrado buenas rutas para su síntesis y, consecuentemente, se conocen pocos ejemplos de su reactividad. Es por ello que una parte del trabajo de investigación desarrollado que se presenta en esta Memoria, se centra en el la potencialidad de los complejos dinucleares con ligandos fosfinideno asimétricos, como precursores de agregados heterometálicos.

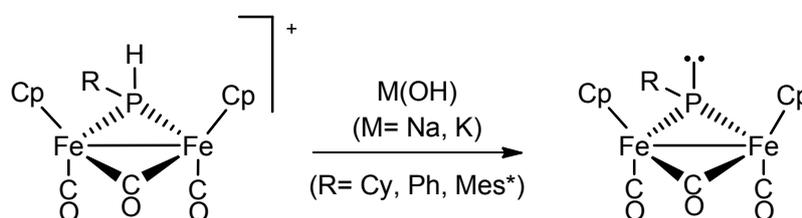
<sup>15</sup> a) Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2005**, 4441. b) Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 350, 486.

<sup>16</sup> Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2006**, 25, 4857.

### 1.1.3. Síntesis y reactividad de complejos fosfinideno.

#### 1.1.3.1. Síntesis y reactividad de complejos dinucleares con un ligando $\mu$ -PR en disposición piramidal.

La característica principal de este tipo de complejos es la presencia de un par de electrones libres sobre el átomo de fósforo, lo que les confiere un comportamiento esencialmente básico, que se puede asemejar en cierto modo al de las fosfinas. A pesar del interés que ello puede suponer, se conocen escasos ejemplos de moléculas de este tipo. La metodología más general para la síntesis de estas especies se basa en la desprotonación de complejos fosfuro de tipo ( $\mu$ -PRH).<sup>17</sup> En este sentido, y como se muestra en el esquema 1.2, nuestro grupo de investigación ha utilizado esta vía para llevar a cabo la síntesis de complejos fosfinideno piramidales de hierro a partir de complejos catiónicos.



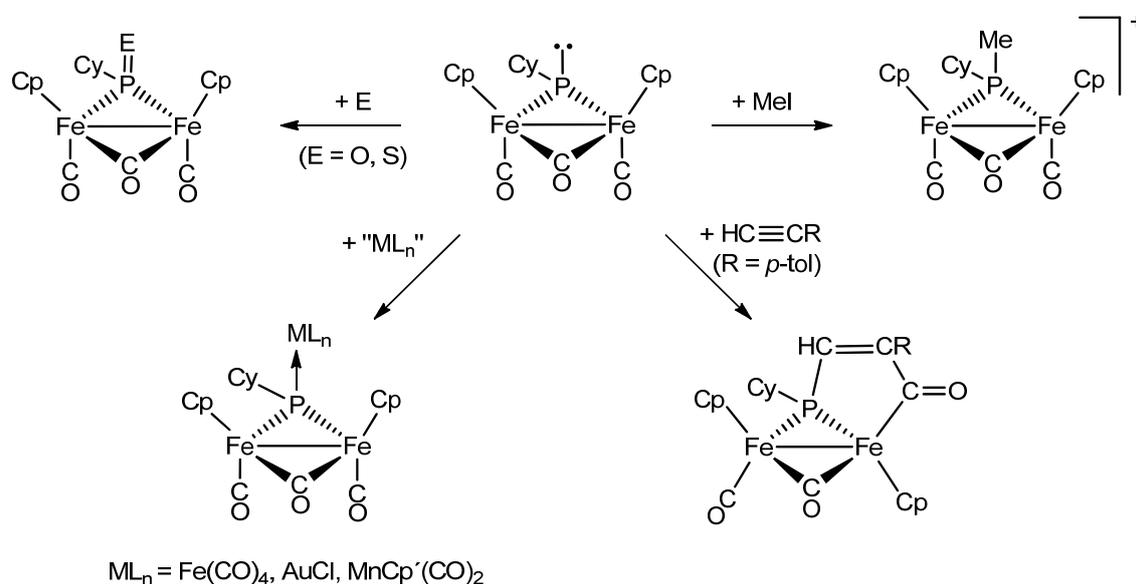
Esquema 1.2.<sup>18</sup>

<sup>17</sup> a) Das, P.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Muir, K.W. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8203. b) Kourkine, I.V.; Glueck, D.S. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5160. c) Maslennikov, S.V.; Glueck, D.S.; Yap, G.P.A.; Rheingold A.L. *Organometallics* **1996**, *15*, 2483. d) Lorenz, I.-P.; Pohl, W.; Nöth, H.; Schmidt, M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 211. e) Ho, J.; Drake, R.J.; Stephan, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3792. f) Ho, J.; Hou, Z.; Drake, R.J.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1993**, *12*, 3145.

<sup>18</sup> a) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5503. b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 1875.

En todos los casos la clave para generar este tipo de complejos, en detrimento de sus análogos de 4 electrones, es reducir la posibilidad de retrodonación de tipo  $\pi$  por parte del fragmento metálico, forzando una conformación tal que impida dicha interacción M-P mediante sustituyentes con unas características estéricas y/o electrónicas adecuadas.<sup>19</sup>

En lo relativo a la reactividad de los complejos con ligandos fosfinideno dadores de  $2e^-$ , permanece aún poco explorada y está marcada por la basicidad que le confiere la presencia de un par de electrones libres sobre el átomo de fósforo. Así, como recoge el siguiente esquema, este tipo de complejos reaccionan con especies de naturaleza electrofílica.<sup>18,20</sup>



**Esquema 1.3.** Ejemplo de reactividad de un complejo fosfinideno piramidal.

<sup>19</sup> Cowley, A.H.; Giolando, D.M.; Nunn, C.M.; Pakulski, M.; Westmoreland, D.; Norman, N.C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2127.

<sup>20</sup> a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2013**, *32*, 4601. b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14498. c) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 5140. d) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2008**, *27*, 1037.

### 1.1.3.2. Síntesis y reactividad de complejos dinucleares con un ligando $\mu$ -PR en disposición plano trigonal: Precedentes de la investigación.

Como se ha discutido en la sección 1.1.2.2, cuando el ligando fosfinideno puente entre dos metales actúa como dador de 4 electrones puede adoptar dos tipos de disposiciones: simétrica o asimétrica.

Con respecto a la disposición simétrica, se han descrito diferentes métodos para la síntesis de los complejos, entre los que destacamos la simetrización de complejos fosfinideno plano trigonales por pérdida de ligandos de la esfera de coordinación del metal,<sup>21</sup> la síntesis a partir de organofosfuros de litio con halogenocomplejos metálicos,<sup>22</sup> o la reacción entre sales alcalinas de diversos fragmentos metálicos con clorofosfinas.<sup>23</sup>

En este contexto, el origen de los precursores que se utilizan para el estudio que se discute en el capítulo 2 de la presente Memoria, lo constituye el complejo  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$  sintetizado inicialmente por Cowley y *col.* en bajo rendimiento (17%).<sup>24</sup> En nuestro grupo de investigación hemos encontrado un procedimiento alternativo y sencillo (esquema 1.4), mediante el cual el mismo compuesto se obtiene en un rendimiento del 90%.<sup>25</sup>

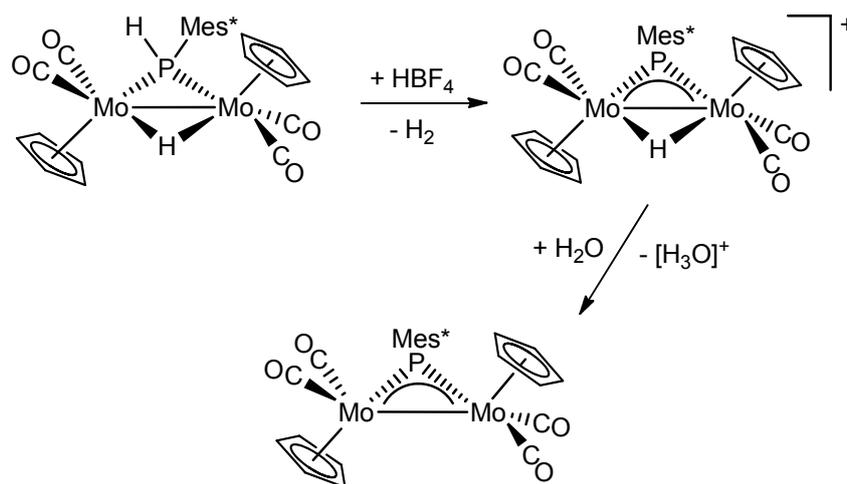
<sup>21</sup> Malisch, W.; Hirth, U.-A.; Bright, T.A.; Käb, H.; Ertel, T.S.; Hückmann, S.; Bertagnolli, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1525.

<sup>22</sup> Blaurock, S.; Hey-Hawkins, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2975.

<sup>23</sup> a) Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1267. b) Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Pakulski, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1707. c) Flynn, K.M.; Murray, B.D.; Olmstead, M.M.; Power, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7460. d) Silaghi-Dumitrescu, I.; Bitterwolf, T.E.; King, R.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 901.

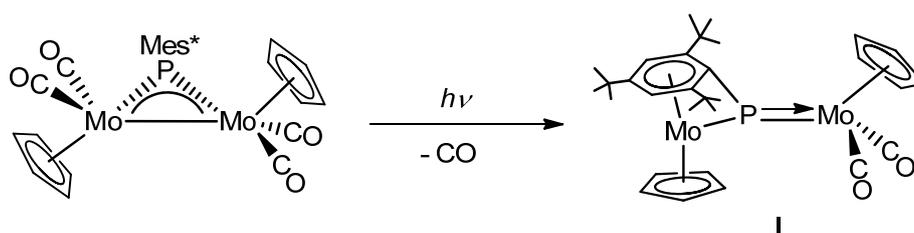
<sup>24</sup> Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *Organometallics* **1988**, *7*, 309.

<sup>25</sup> a) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Falvello, L.R.; Soler, T.; Herson, P. *Dalton Trans.* **2004**, 4168. b) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C.; Riis-Johannessen, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13044. c) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304.



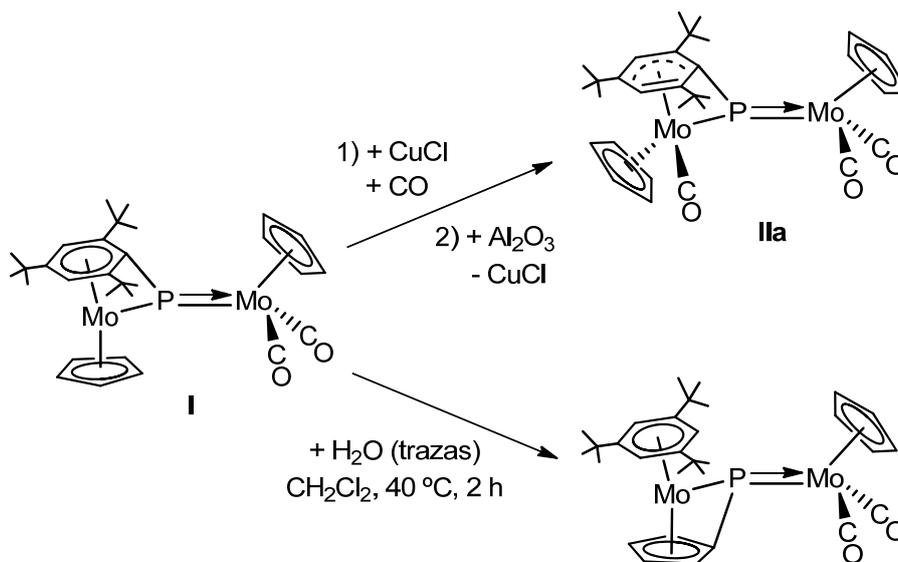
Esquema 1.4.

Por otra parte, en lo relativo a los complejos dinucleares con ligandos fosfinideno asimétricos, la vía de acceso más habitual es la eliminación de ligandos de la esfera de coordinación de los metales, tanto en complejos dinucleares con ligandos fosfinideno piramidales,<sup>13a</sup> como en los compuestos plano trigonales simétricos. Utilizando esta última ruta, en nuestro grupo de investigación se ha sintetizado la especie  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{P:}\kappa^1\text{P}, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$  (**I**) por descarbonilación, en condiciones fotoquímicas, del complejo simétrico  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$ . Como se observa en el esquema 1.5, la pérdida de dos ligandos carbonilo de la esfera de coordinación de uno de los centros metálicos de este último complejo, facilita la coordinación del anillo supermesitilo del ligando PMes\* a dicho centro, con simultánea pérdida del enlace intermetálico. De este modo el ligando puente del complejo **I** actúa globalmente como dador de 10 electrones: 3 a un centro metálico y 7 al otro, dando lugar a una disposición coordinativa del ligando puente que no tiene precedentes.<sup>16</sup>



Esquema 1.5.

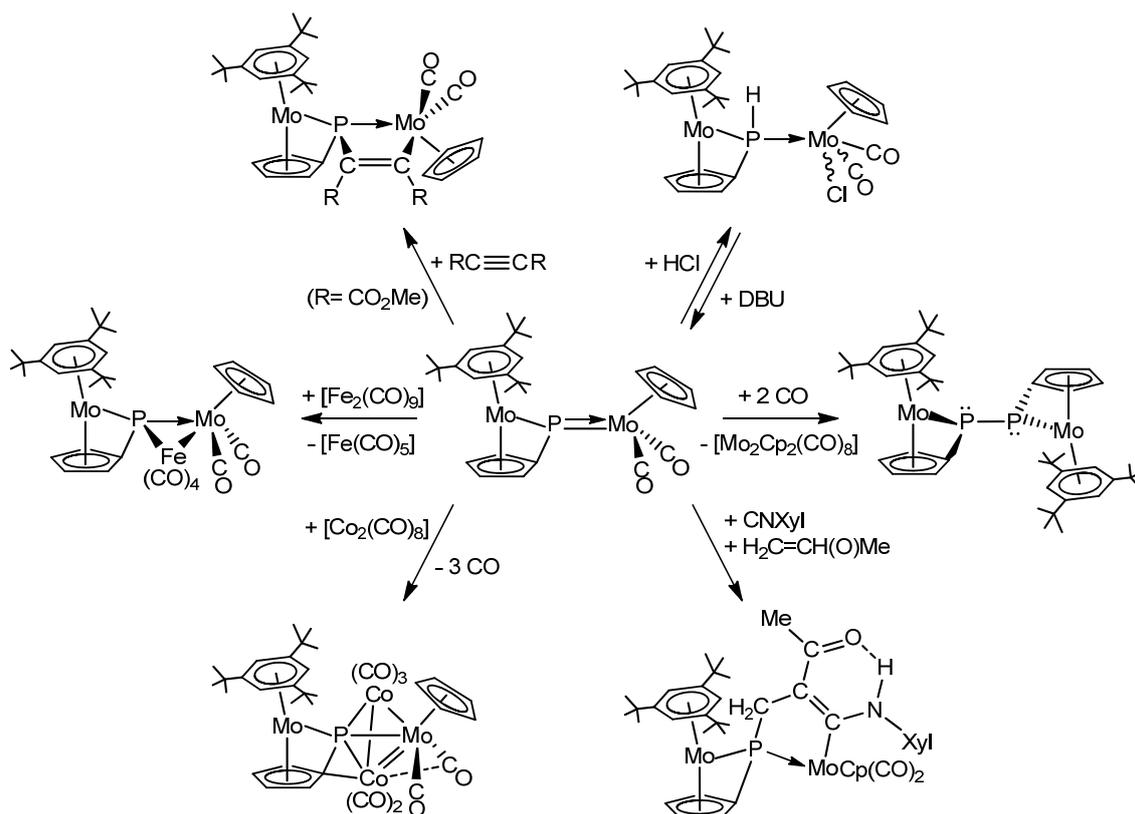
Posteriores ensayos llevados a cabo en nuestro grupo han revelado que el complejo **I** es susceptible de experimentar diferentes transformaciones para generar nuevos complejos en los que el ligando conserva su disposición asimétrica. Dichas transformaciones suponen un cambio en la hapticidad del anillo Mes\*, o un proceso de isomerización que modifica la naturaleza del anillo unido al átomo de fósforo.<sup>16,25b</sup>



Esquema 1.6.

Los estudios de reactividad de los compuestos asimétricos, realizados previamente en nuestro grupo de investigación, revelan que dichas especies presentan un comportamiento impredecible cuando se enfrentan a diferentes especies reactivas tales como electrófilos sencillos, fragmentos metálicos insaturados o ligandos de diferentes características (esquema 1.7); unas veces se asemeja a los carbenos terminales de naturaleza nucleofílica, y en otras reacciones a los carbinos metálicos.<sup>14b,26</sup>

<sup>26</sup> a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 34. b) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2012**, *31*, 2749. c) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 6383. d) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 4384.



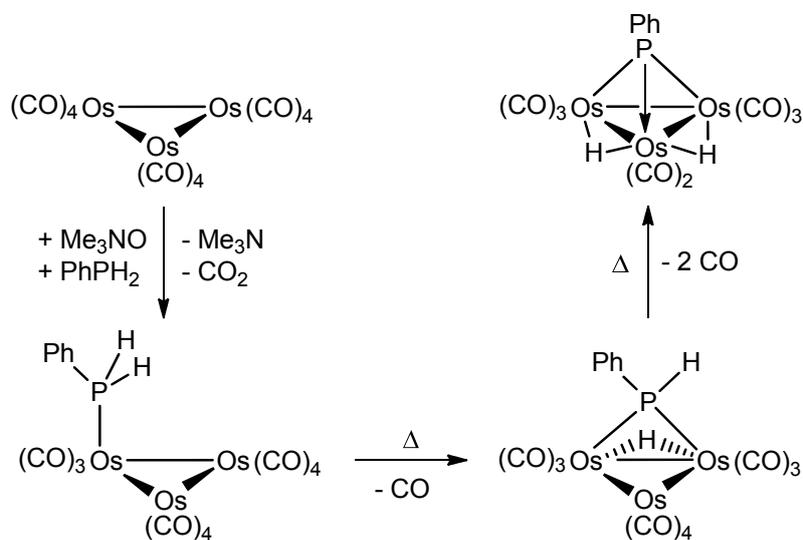
Esquema 1.7.

### 1.1.3.3. Síntesis y reactividad de complejos con un ligando $\mu_3$ -PR o $\mu_4$ -PR.

Hasta el momento la química de *clusters* metálicos con ligandos fosfinideno puente ha sido poco explorada. Su origen se encuentra en la síntesis del compuesto  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-PC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_9]$ , con un ligando fosfinideno unido a tres átomos de hierro, llevada a cabo en 1971 en el grupo del profesor West.<sup>27</sup> A partir de ahí, y durante estos años, se han ido desarrollando otras rutas sintéticas de complejos con un ligando fosfinideno puente entre tres ( $\mu_3$ -PR) o cuatro ( $\mu_4$ -PR) centros metálicos, utilizando habitualmente precursores polimetálicos con ligandos  $\text{PRH}_2$ . Así, mediante el uso de condiciones térmicas o fotoquímicas, que facilitan el proceso de descarbonilación, se ha

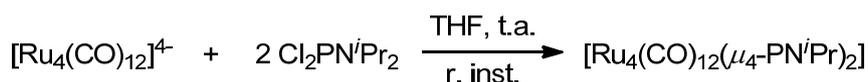
<sup>27</sup> Elmes, P.S.; Leverett, P.; West, B.O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 747.

conseguido generar agregados metálicos con un ligando fosfinideno puente entre tres o cuatro centros metálicos (Esquema 1.8).<sup>12,28</sup>



**Esquema 1.8.**

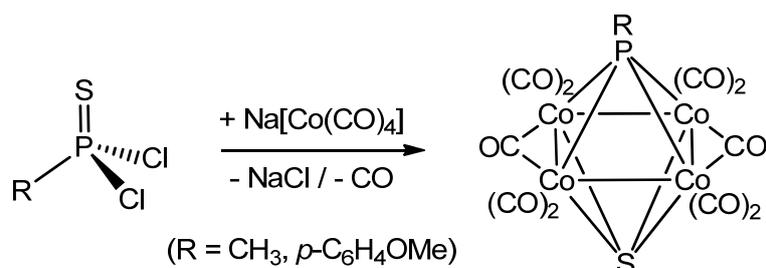
Una alternativa a la anterior ruta es la adición de fragmentos metálicos, o de sus sales, a ligandos clorofosfuro, fosfina o diclorofosfina (Esquema 1.9), o a complejos de menor nuclearidad que contengan dichos ligandos.<sup>29</sup>



**Esquema 1.9.**

<sup>28</sup> a) Kakizawa, T.; Hashimoto, H.; Tobita, H. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 726. b) Arif, A.M.; Bright, T.A.; Heaton, D.E.; Jones, R.A.; Nunn, C.M. *Polyhedron* **1990**, 9, 1573. c) Brown, S.C.; Evans, J.; Smart, L.E. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1021. <sup>29</sup> a) Bouherour, S.; Braunstein, P.; Rosé, J.; Toupet, L. *Organometallics* **1999**, 18, 4908. b) Wang, W.; Corrigan, J.F.; Enright, G.D.; Taylor, N.J.; Carty, A.J. *Organometallics* **1998**, 17, 427. c) Lang, H.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 23. d) Schneider, J.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1982**, 115, 989. e) Müller, M.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2322.

En el año 1986 Lindner y *col.* diseñaron una ruta sintética análoga utilizando diclorotiofosfinas con sales de carbonilos metálicos. Mediante esta ruta se consiguieron generar diferentes especies tetrametálicas planocuadradas con los respectivos ligandos fosfinideno y  $\mu_3$ -S coordinados a ambos lados del plano (esquema 1.10).<sup>30</sup>



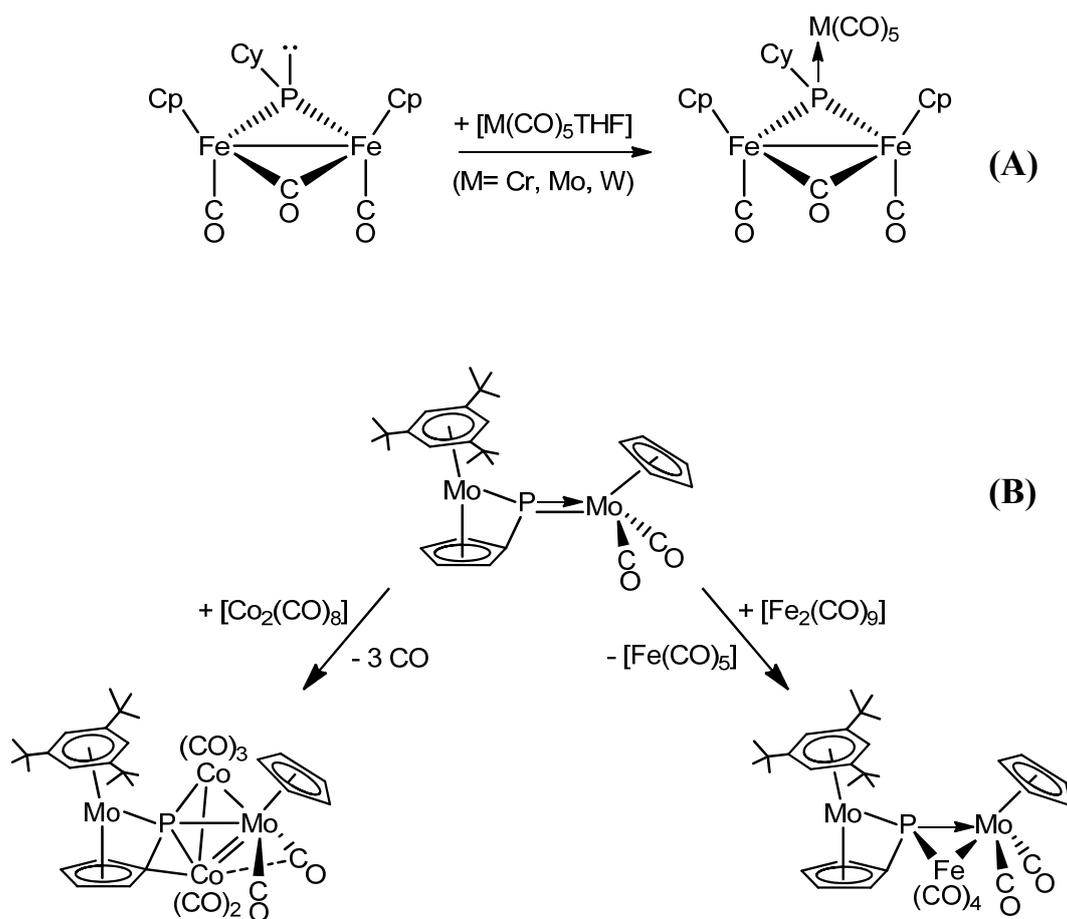
**Esquema 1.10.**

Por otra parte, la síntesis de complejos polimetálicos con ligandos  $\mu_3$ -PR o  $\mu_4$ -PR a partir de los compuestos dinucleares con ligandos  $\mu_2$ -PR ha sido poco explorada.<sup>31</sup> En este sentido, en nuestro grupo de investigación se han sintetizado diferentes especies polinucleares a partir de precursores con ligandos  $\mu_2$ -PR de naturaleza nucleofílica,<sup>32</sup> o electrofílica,<sup>26c,14b</sup> por reacción directa con carbonilos metálicos (esquema 1.11).

<sup>30</sup> Lindner, E.; Weiss, G.A.; Hiller, W.; Fawzi, R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, 365.

<sup>31</sup> a) Scheer, M.; Himmel, D.; Kuntz, C.; Zhan, S.; Leiner, E. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9020. b) Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *J. Clust. Sci.* **2004**, 15, 151.

<sup>32</sup> Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7894.

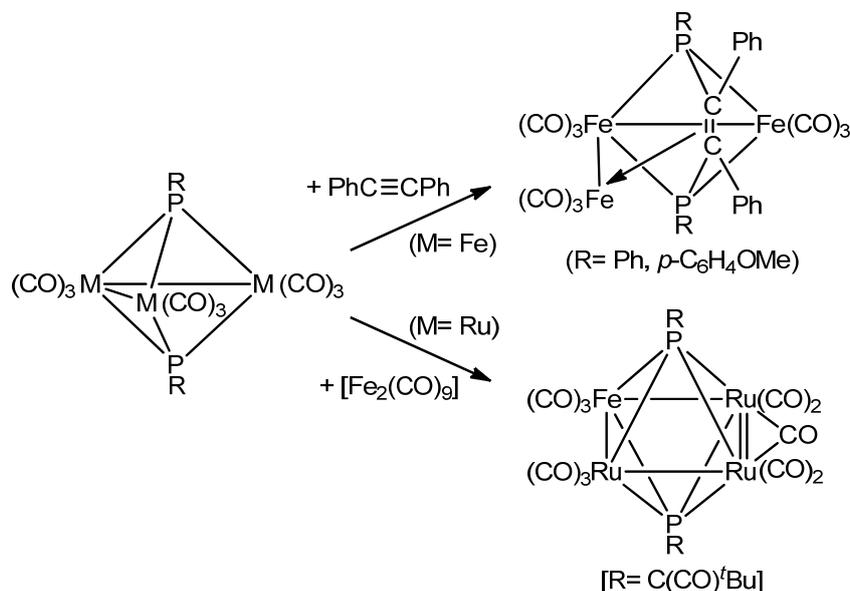


**Esquema 1.11.** Ejemplos de reactividad de fosfinideno dinuclear  $\mu_2$ -PR simétrico (A), o asimétrico (B), frente a carbonilos metálicos.

Los estudios de la reactividad asociada a los complejos polimetálicos con un ligando fosfinideno puente entre más de dos metales, revelan que la función principal de dicho ligando en la molécula es mantener su integridad. Sin embargo también se pueden encontrar en la bibliografía ejemplos en los que el ligando  $\mu_3$ -PR o  $\mu_4$ -PR posee cierta reactividad. De esta manera se ha observado su participación en reacciones de inserción de alquinos,<sup>33</sup> de un

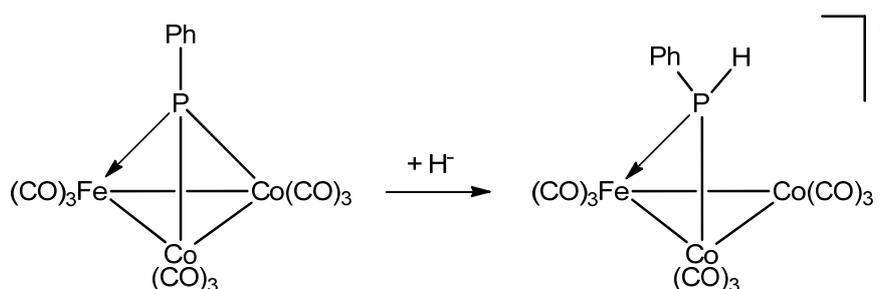
<sup>33</sup> a) Corrigan, J.F.; Taylor, N.J.; Carty, A.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1769. b) Jaeger, J.T.; Powell, A.K.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1729. c) Knoll, K.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Orama, O. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 379. d) Knoll, K.; Huttner, G.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 307, 237. e) Knoll, K.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Orama, O. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1119. f) Knoll, K.; Orama, O.; Huttner, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 976.

ligando presente en el complejo,<sup>34</sup> o de fragmentos metálicos para aumentar la nuclearidad del sistema (esquema 1.12).<sup>35</sup>



**Esquema 1.12.** Ejemplos de reactividad de complejos fosfinideno  $\mu_3$ -PR.

Por otra parte, como se puede observar en el esquema 1.13, el ligando fosfinideno ( $\mu_3$ -PR) también puede actuar como precursor de complejos con ligandos fosfuro, por ataque al átomo de fósforo de una especie nucleófila.<sup>36</sup>



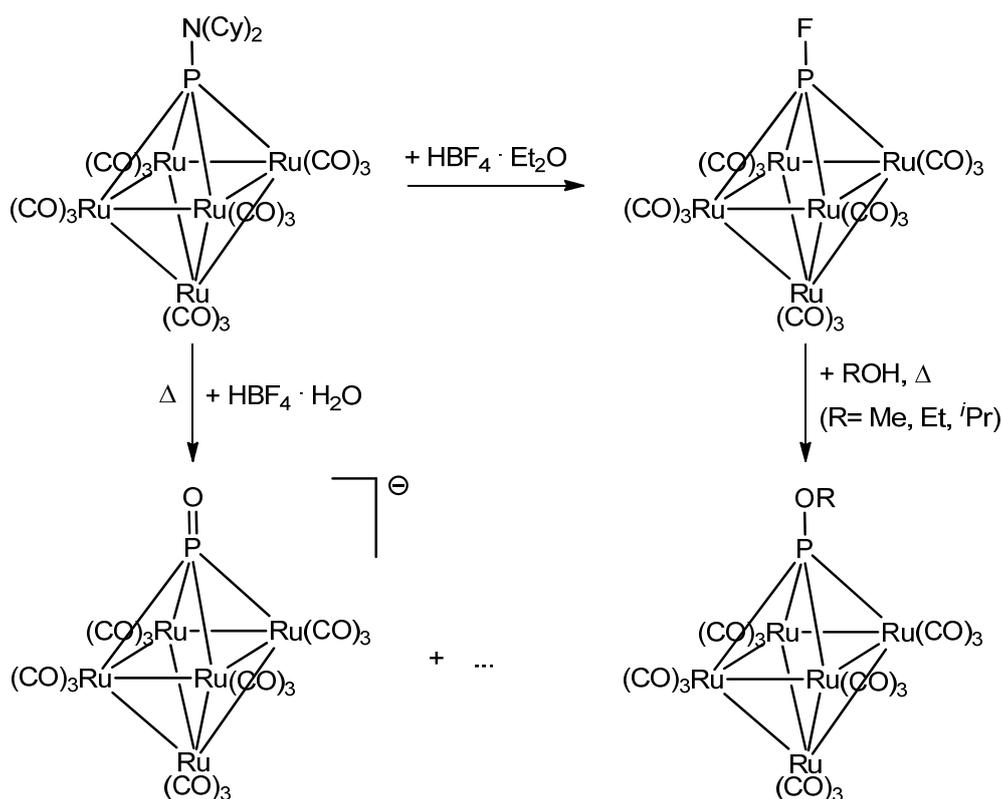
**Esquema 1.13.** Ataque nucleofílico al ligando  $\mu_3$ -PR.

<sup>34</sup> Williams, G.D.; Geoffroy, G.L.; Whittle, R.R.; Rheingold, A.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 729.

<sup>35</sup> a) Yamamoto, J.H.; Scoles, L.; Udachin, K.A.; Enright, G.D.; Carty, A.J. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 84. b) Ang, H.G.; Ang, S.G.; Du, S.; Sow, B.H.; Wu, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2799. c) Gaede, P.E.; Johnson, B.F.G.; Nixon, J.F.; Nowotny, M.; Parsons, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1455. d) Müller, M.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2765.

<sup>36</sup> a) Don, M.-J.; Richmond, M.G. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1703. b) Bruce, M.I.; Liddell, M.J.; Tiekink, E.R.T. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 81.

Además, en los últimos años se han diseñado procesos que implican una funcionalización neta de dicho ligando fosfinideno, sin alteración de la integridad del agregado metálico. Como se observa en el siguiente esquema, las especies que experimentan este tipo de reacciones poseen inicialmente un ligando fosfinideno (PR) con un grupo R muy voluminoso, circunstancia que favorece la labilidad del enlace P-R.<sup>35a,37</sup>



**Esquema 1.14.** Funcionalización de un ligando  $\mu_4$ -PR.

<sup>37</sup> a) Borg-Breen, C.C.; Bautista, M.T.; Schauer, C.K.; White, P.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3952. b) Bautista, M.T.; Jordan, M.R.; White, P.S.; Schauer, C.K. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5429. c) Sunick, D.L.; White, P.S.; Schauer, C.K. *Organometallics* **1993**, *12*, 245. d) Scoles, L.; Yamamoto, J.H.; Brissieux, L.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6731. e) Scoles, L.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2766.

## 1.2. LA QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON LIGANDOS CALCOGENOFOSFINIDENO.

### 1.2.1. La molécula de calcogenuro de fosfinideno.

A diferencia de sus análogas, las especies de nitrógeno RNO, que son aislables, y muchas de ellas comerciales, las moléculas de calcogenuro de fosfinideno (R–P=E) (E= elementos del grupo 16) son inestables en condiciones ordinarias, y solamente están documentados escasos precedentes en los que se ha conseguido detectarlas en estado libre mediante técnicas espectroscópicas o espectrométricas.<sup>38</sup> De este modo, lo más habitual es identificarlas a partir de los derivados organofosforados estables que surgen tras la capturar “*in situ*” de estas especies con diferentes tipos de moléculas como alcoholes, disulfuros,  $\alpha$ -dicetonas y dialquenos conjugados.<sup>39</sup>

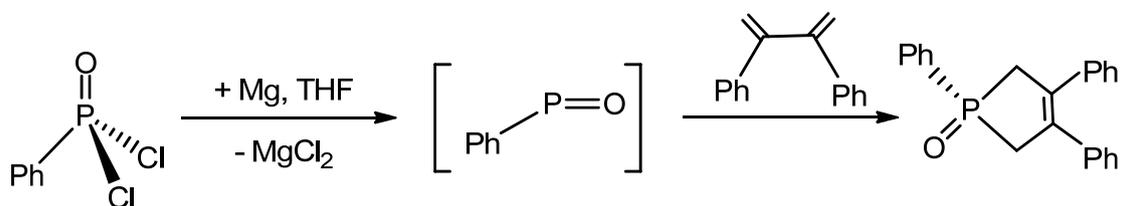
En lo relativo a la preparación de las moléculas RPE, los ejemplos más abundantes son aquellos para los que (E= O). En muchos casos estas especies se sintetizan por descomposición térmica y fotoquímica de diferentes precursores, tales como óxidos de fosfaleno, fosfirano o fosfanorbornadieno entre otros,<sup>39a</sup> algunos de los cuales detallaremos a continuación:

---

<sup>38</sup> a) Keck, H.; Kuchen, W.; Renneberg, H.; Terlouw, J.K.; Visser, H.C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 318. b) Schnöckel, H.; Schunck, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 163. c) Schnöckel, H.; Schunck, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 155. d) Binnewies, M.; Borrmann, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 147. e) Binnewies, M.; Solouki, B.; Bock, H.; Becherer, R.; Ahlrichs, R. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 704. f) Binnewies, M.; Lakenbrink, M.; Schnöckel, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *497*, 7. g) Binnewies, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 66. h) Schnöckel, H.; Lakenbrink, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 70.

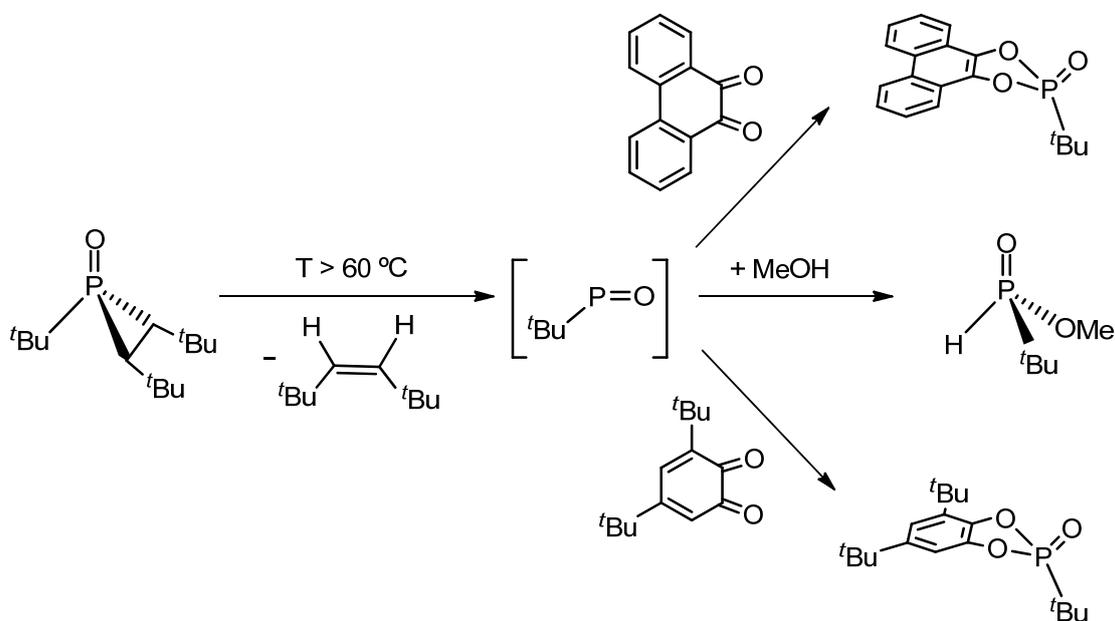
<sup>39</sup> a) Gaspar, P.P.; Qian, H.; Beatty, A.M.; d'Avignon, D.A.; Kao, J.L.-F.; Watt, J.C.; Rath, N.P. *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 105. b) Cowley, A.H., Gabbai, F.P.; Corbelin, S.; Decken, A. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5931. c) Wang, K.; Emge, T.J.; Goldman, A.S. *Organometallics*, **1994**, *13*, 2135.

Inamoto *y col.* generaron el intermedio inestable Ph-P=O, por reducción del óxido de diclorofenilfosfina, y posteriormente lo capturaron “*in situ*”, mediante una reacción de cicloadición [1+4] con el dialqueno conjugado 2,3-difenilbutadieno, como se ilustra en el siguiente esquema.<sup>40</sup>



**Esquema 1.15.** Formación y captura “*in situ*” de un intermedio R-P=O.

Quast *y col.* también han propuesto otro método de síntesis y captura de un óxido de fosfinideno. En este caso, como se muestra en el esquema 1.16, por tratamiento térmico de un óxido de fosfirano.<sup>41</sup> La presunta especie intermedia (óxido de tertbutilfosfinideno) es capturada “*in situ*”, bien por inserción de la misma en el enlace O-H del MeOH, o mediante una reacción de cicloadición [1+4] a *o*-quinonas presentes en el medio de reacción.

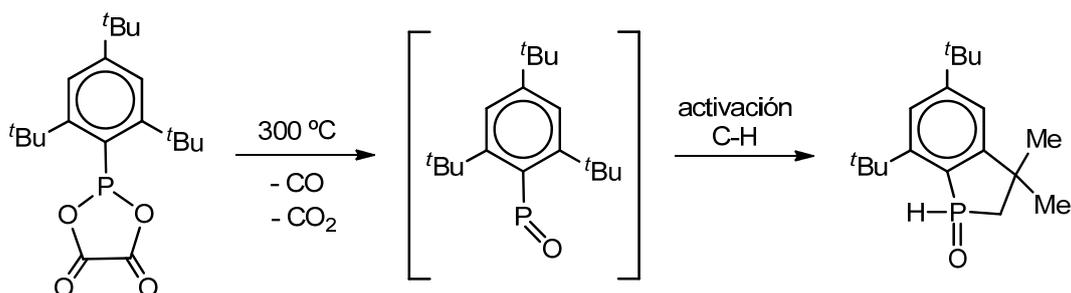


**Esquema 1.16.**

<sup>40</sup> Nakayama, S.; Yoshifuji, M.; Okazaki, R.; Inamoto, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1975**, *48*, 546.

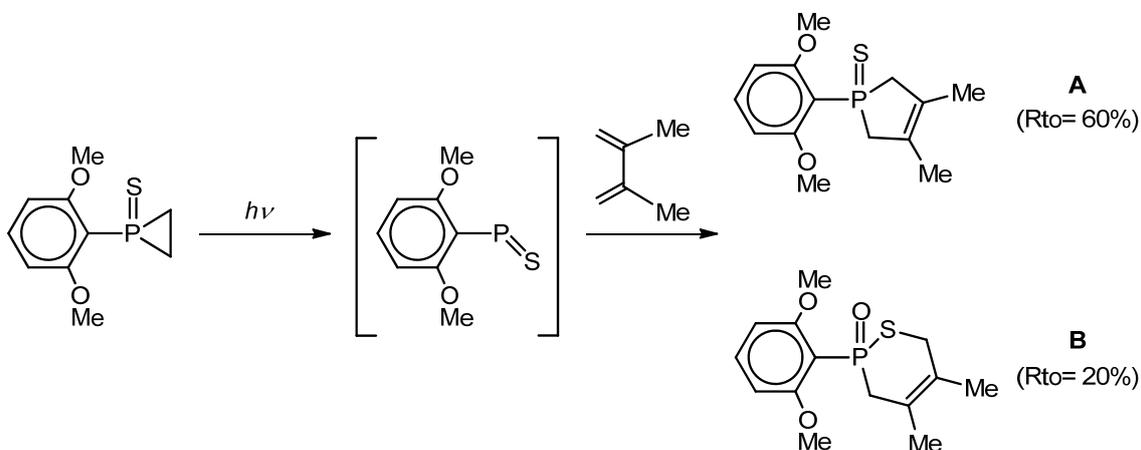
<sup>41</sup> Quast, H.; Heuschmann, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 867.

Más recientemente Cowley *y col.* describieron la síntesis de un óxido de fosfinideno mediante la termólisis del primer oxalato de fósforo (III).<sup>39b</sup> En este caso la presencia de sustituyentes *t*Bu en posición *orto* permite la activación de un enlace C-H de uno de ellos, y la formación de un ciclo de cinco miembros no tensionado. A diferencia de los procesos anteriores, en este caso las propias condiciones térmicas de la reacción y la ausencia de otros agentes de captura de la especie intermedia, facilitan la génesis del producto.



**Esquema 1.17.**

En el caso de los sulfuros de fosfinideno, Gaspar *y col.* idearon una ruta para la síntesis y atrapamiento *“in situ”*. Así, la descomposición fotoquímica de un sulfuro de fosfirano en presencia de un dialqueno conjugado (esquema 1.18), da lugar a una mezcla de dos productos, que son el resultado de reacciones de cicloadición: [1+4] para el derivado **A**, y [2+4] con posterior oxidación con aire para la especie **B**. Ello sugiere una mayor potencialidad sintética de los sulfuros en comparación con los óxidos de fosfinideno.<sup>39a</sup>

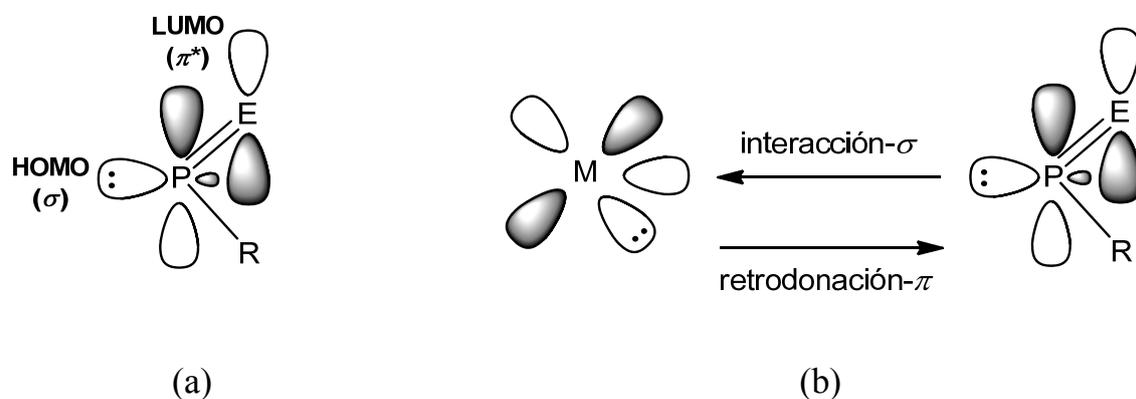


**Esquema 1.18.**

### 1.2.2. El ligando calcogenofosfinideno: características de enlace y modos de coordinación.

La existencia de una relación isolobular entre un carbeno electrofílico y una molécula de calcogenuro de fosfinideno confiere, a estas últimas, una gran relevancia dentro de la química organometálica actual. A pesar de ello son escasos los ejemplos que nos podemos encontrar de especies organometálicas que contengan este tipo de ligandos.

Como recoge la siguiente figura, la hipotética molécula R-P=E presenta un estado fundamental singlete, siendo el HOMO un orbital de tipo  $\sigma$  no enlazante del átomo de fósforo, y el LUMO la componente  $\pi$  antienlazante de la interacción P-E.<sup>42</sup> Así, como se observa en la figura 1.10-b, la molécula calcogenuro de fosfinideno es potencialmente un ligando  $\sigma$ -dador  $\pi$ -aceptor que se estabiliza cuando se coordina a metales en bajo estado de oxidación con ligandos  $\pi$ -aceptores en su esfera de coordinación.

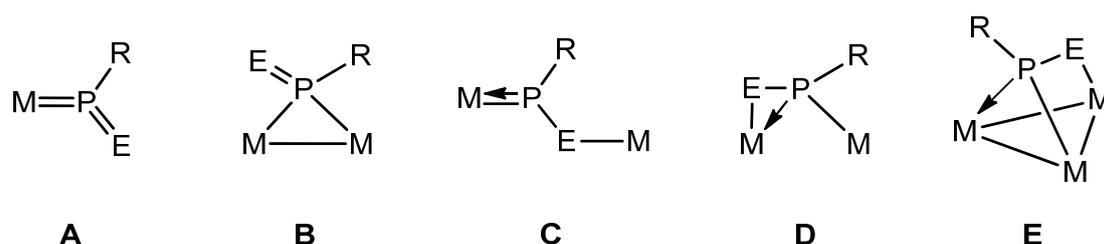


**Figura 1.10.** Orbitales frontera del ligando calcogenofosfinideno (a) e interacción M-P(E)R (E= Elemento del grupo 16) (b).

En contraste con sus análogos, los complejos con ligandos carbeno electrofílicos, el número de complejos organometálicos con ligandos P(E)R es

<sup>42</sup> Schoeller, W.W.; Niecke, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 569.

muy limitado, pero a pesar de ello, y como muestra la siguiente figura, los ejemplos que nos podemos encontrar en la literatura científica son suficientes para ilustrar la variedad coordinativa que puede presentar este ligando.<sup>17b,18,43,44,45,46,47</sup> Esta versatilidad no reside únicamente en el entorno del átomo de fósforo, sino que el calcógeno también contribuye, como sucede en los modos  $\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{E}}$  (C),  $\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,E}}:\kappa^1_{\text{P}}$  (D) o  $\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{E}}$  (E).



**Figura 1.11.** Modos de coordinación del ligando P(E)R.

Al igual que hemos comentado para los complejos con ligandos fosfinideno, las especies mononucleares son las más reactivas debido a que contienen enlaces múltiples M-P y P-E, y pares de electrones libres sobre el átomo de calcógeno.

Por su parte, la situación de menor reactividad se presenta en los complejos con el ligandos fosfinideno coordinado a tres centros metálicos

<sup>43</sup> a) Alonso, M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15012. b) Hitchcock, P.B.; Johnson, J.A.; Lemos, M.A. N.D.A.; Meidine, M.F.; Nixon, J.F.; Pombeiro, A.J.L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 345. c) Niecke, E.; Engelmann, M.; Zorn, H.; Krebs, B.; Henkel, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 710.

<sup>44</sup> a) Schmitt, G.; Ullrich, D.; Wolmershäuser, G.; Regitz, M.; Scherer, O.J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 702.

<sup>45</sup> a) Alonso, M.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13610. b) Johnson, M.J.A.; Odom, A.L.; Cummins, C.C. *Chem. Commun.* **1997**, 1523.

<sup>46</sup> a) Amor, I. *Tesis Doctoral*, Universidad de Oviedo, **2009**. b) Weng Z.; Leong, W.K.; Vittal, J.J.; Goh, L.Y. *Organometallics* **2003**, *22*, 1645. c) Weng Z.; Leong, W.K.; Vittal, J.J.; Goh, L.Y. *Organometallics* **2003**, *22*, 1657. d) Hirth, U.-A.; Malisch, W.; Käß, H. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, C20.

<sup>47</sup> Buchholz, D.; Huttner, G.; Imhof, W. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 307.

(figura 1.11, modo **E**), siendo su función principal la de proporcionar estabilidad al *cluster*.

Un estadio intermedio entre los dos anteriores lo constituyen los complejos dinucleares (figura 1.11, modos **B**, **C** y **D**), con enlaces M-P o P-E con mayor o menor grado de multiplicidad.

Tras analizar las características electrónicas y las posibilidades coordinativas de este tipo de ligandos, detallaremos a continuación los aspectos relacionados con las vías de síntesis de estos complejos.

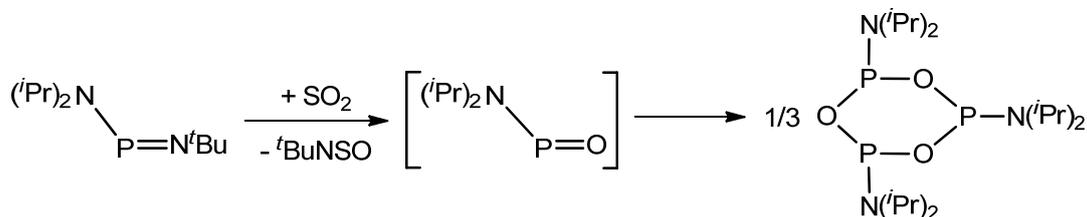
### **1.2.3. Síntesis y reactividad de complejos calcogenofosfinideno.**

La mayor parte del trabajo de investigación llevado a cabo, y que se recoge en esta Memoria, versa sobre la reactividad de especies dinucleares de molibdeno con ligandos calcogenofosfinideno. Por ello a continuación se realiza una revisión de los métodos de síntesis y comportamiento químico de diferentes complejos calcogenofosfinideno.

#### ***1.2.3.1. Síntesis y reactividad de complejos con un ligando calcogenofosfinideno coordinado en modo terminal.***

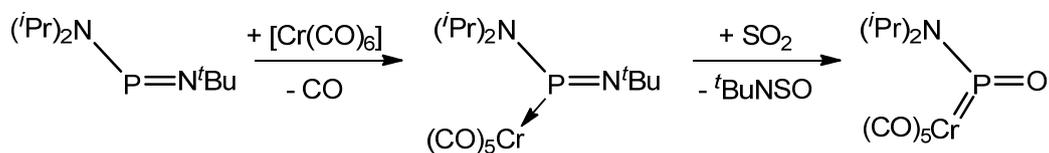
Como se ha comentado previamente, las especies mononucleares con ligandos calcogenofosfinideno son las más reactivas. Un ejemplo sencillo, que recoge el efecto de la coordinación de estos ligandos a un centro metálico, lo constituye el estudio llevado a cabo por Niecke *y col.* Como se ilustra en el esquema 1.19, en ausencia de  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  la especie  $[(^i\text{Pr})_2\text{NP}=\text{N}^t\text{Bu}]$  reacciona con  $\text{SO}_2$  generando el trímero  $[(^i\text{Pr})_2\text{NP}=\text{O}]_3$ , que se forma presumiblemente tras un proceso de cicloadición entre tres moléculas del intermedio óxido de

fosfinideno no detectado.<sup>48</sup> Ello puede ser consecuencia de la presencia simultánea de insaturación coordinativa en el átomo de fósforo y en el enlace P=O.



**Esquema 1.19.**

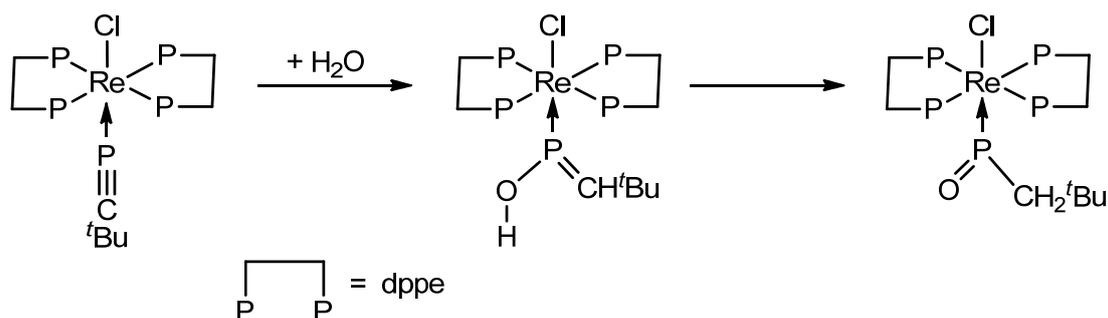
Sin embargo, como ilustra el esquema 1.20, este proceso de trimerización se puede evitar si la misma reacción se lleva a cabo en presencia de hexacarbonilo de cromo, que experimenta la sustitución de un ligando CO por el ligando  $[(i\text{Pr})_2\text{NP}=\text{N}^t\text{Bu}]$ . El ligando en esta especie reacciona con  $\text{SO}_2$  de modo análogo a la molécula libre, pero al estar coordinado al centro metálico se inhibe su trimetización.<sup>43c</sup>



**Esquema 1.20.**

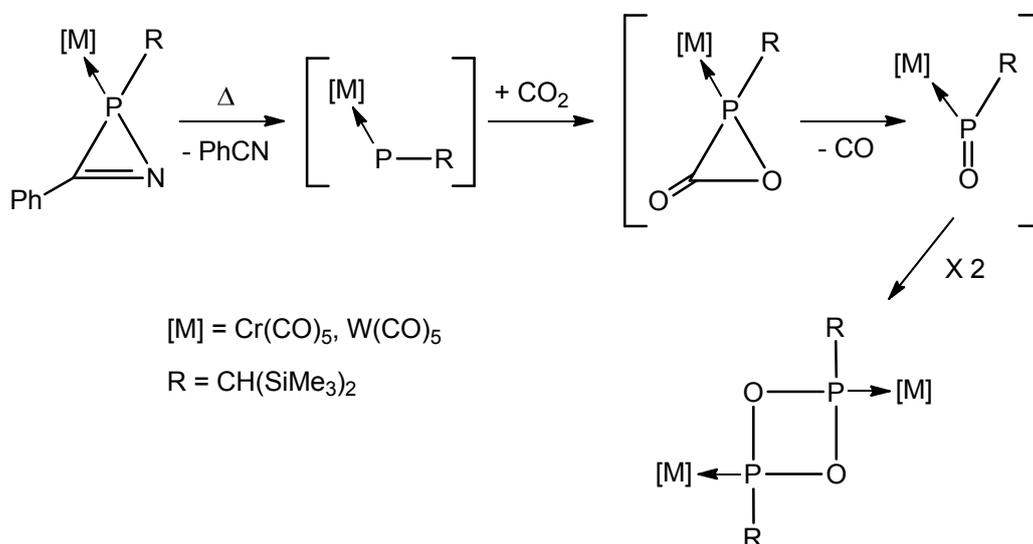
El grupo del profesor Hitchcock diseñó una ruta alternativa para la síntesis de complejos oxofosfinideno mononucleares por hidratación de complejos fosfa-alquino (esquema 1.21). Así, en un primer paso, el enlace  $\text{P}\equiv\text{C}$  experimenta la adición de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , seguida de una posterior transposición de un átomo de hidrógeno desde el oxígeno al carbono.

<sup>48</sup> Niecke, E.; Zorn, H.; Krebs, B; Henkel, G. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 709.



Esquema 1.21.

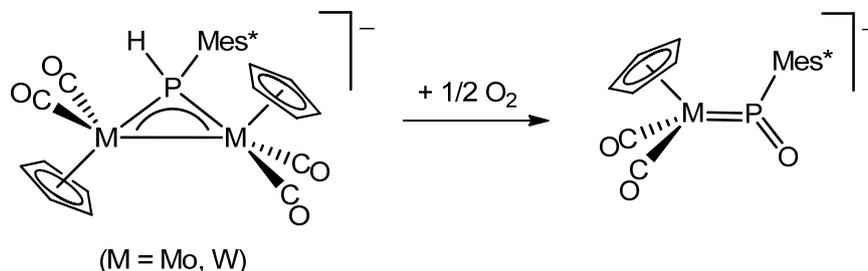
Por otra parte los complejos con ligandos fosfinideno también pueden ser precursores en la síntesis de derivados calcogenofosfinideno.<sup>49,50</sup> En este sentido una reacción muy interesante, que previsiblemente transcurre a través de un complejo oxofosfinideno, es la que describen Streubel *y col.*, y que recoge el esquema 1.22. En este caso el derivado oxofosfinideno se formaría en una reacción entre un complejo fosfinideno (generado “*in situ*”) y una molécula de CO<sub>2</sub>, aunque la especie monómera no tiene suficiente estabilidad y dimeriza espontáneamente.

Esquema 1.22.<sup>49</sup>

<sup>49</sup> a) Schulten, C.; von Frantzius, G.; Schnakenburg, G.; Espinosa, A.; Streubel, R. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3526. b) Schulten, C.; von Frantzius, G.; Schnakenburg, G.; Streubel, R. *Heteroatom Chem.* **2011**, *22*, 275.

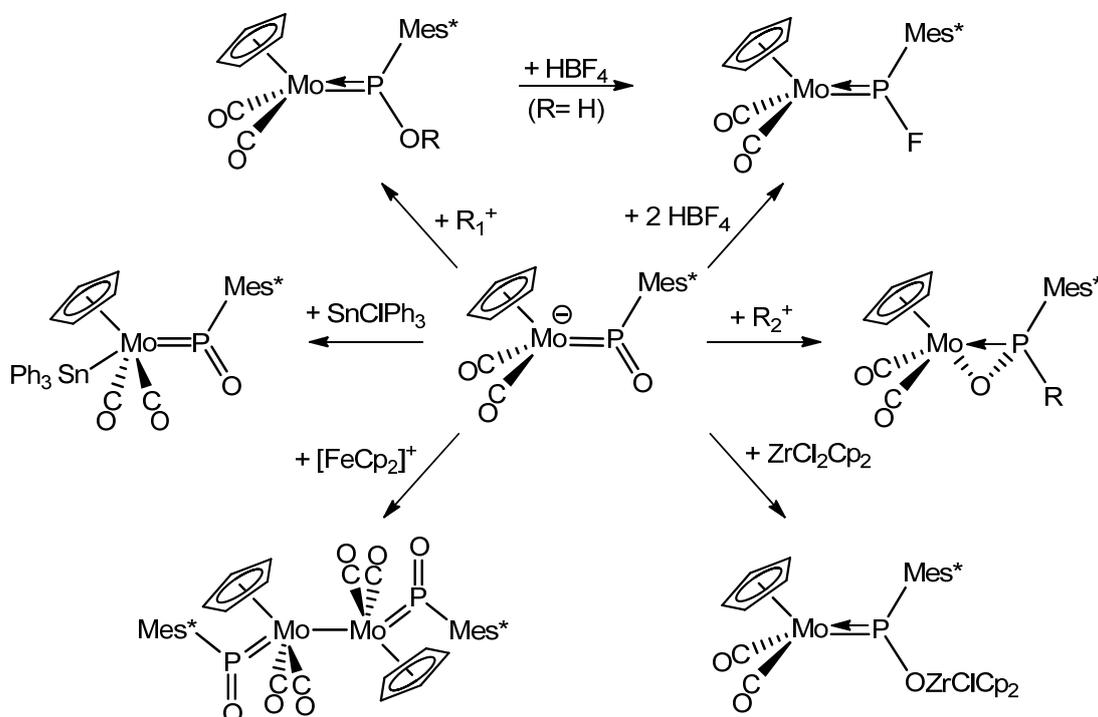
<sup>50</sup> Marinetti, A.; Mathey, F. *Organometallics* **1987**, *6*, 2189.

Por otro lado, en nuestro grupo de investigación se han sintetizado los primeros complejos aniónicos con este tipo de ligandos por reacción de fosfuros aniónicos con cantidades controladas de  $O_2$ .<sup>45a</sup>



**Esquema 1.23.**

La reactividad del complejo de molibdeno (esquema 1.24), pone de manifiesto la versatilidad y potencialidad de estas especies para generar nuevos ligandos organofosforados.<sup>43a,45a,51</sup>

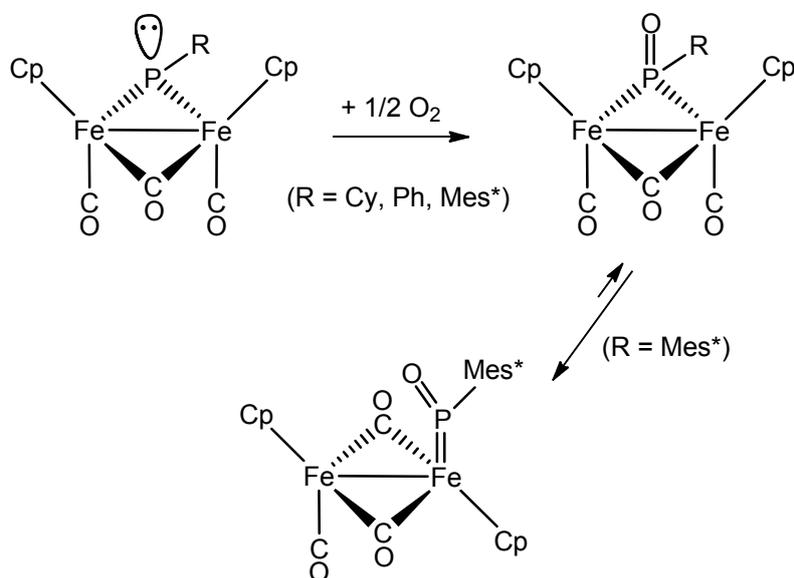


**Esquema 1.24.**

<sup>51</sup> Alonso, M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11595.

### 1.2.3.2. Síntesis y reactividad de complejos con un ligando calcogenofosfinideno puente entre varios metales: precedentes de la investigación.

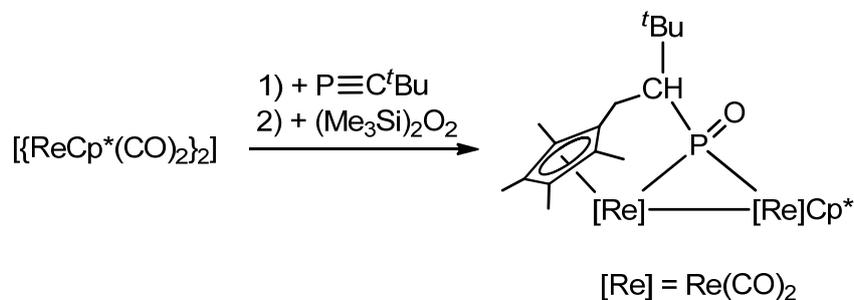
En lo relativo a los complejos con un ligando calcogenofosfinideno puente de tipo  $\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}(\text{E})\text{R}$  (figura 1.11, modo **B**), una posible vía de síntesis consiste en la adición de elementos del grupo 16 a un ligando fosfinideno en disposición piramidal.<sup>17b,18a</sup> Así, la presencia de un par de electrones libres en el dicho ligando, facilita su comportamiento como buen nucleófilo. De este modo, como muestra el siguiente esquema, en nuestro grupo de investigación se ha sintetizado recientemente varios complejos de este tipo con ligandos oxofosfinideno. Cabe comentar que, en este ejemplo, el modo de coordinación de dicho ligando es sensible al tamaño del grupo R unido al átomo de fósforo. Así, con grupos voluminosos como el Mes\*, se observa un equilibrio entre la disposición puente y terminal.<sup>18b</sup>



**Esquema 1.25.**

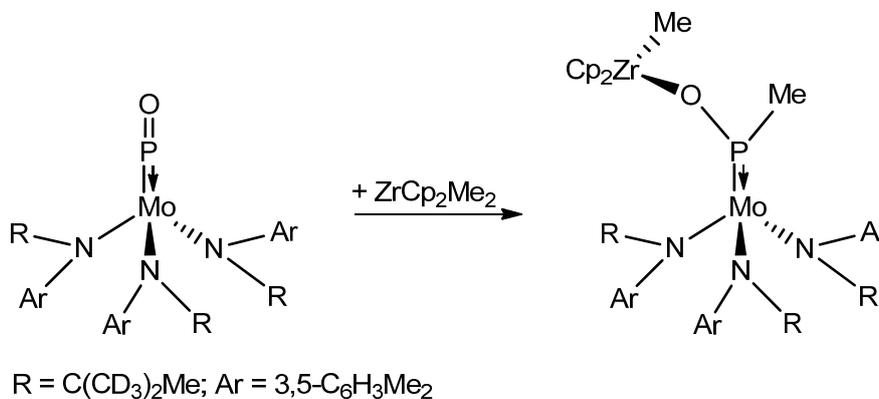
Por su parte Scherer *y col.* han descrito la síntesis de una especie de estas mismas características por reacción entre un fragmento carbonílico insaturado de renio con una molécula de fosfaalquino, y posterior oxidación

(esquema 1.26). Esta reacción, además de la adición de oxígeno, supone la activación de un enlace C-H de uno de los metilos del ligando Cp\*, y la formación de un enlace C-C, generándose con ello un complejo oxofosfinideno quirral.<sup>44b</sup>



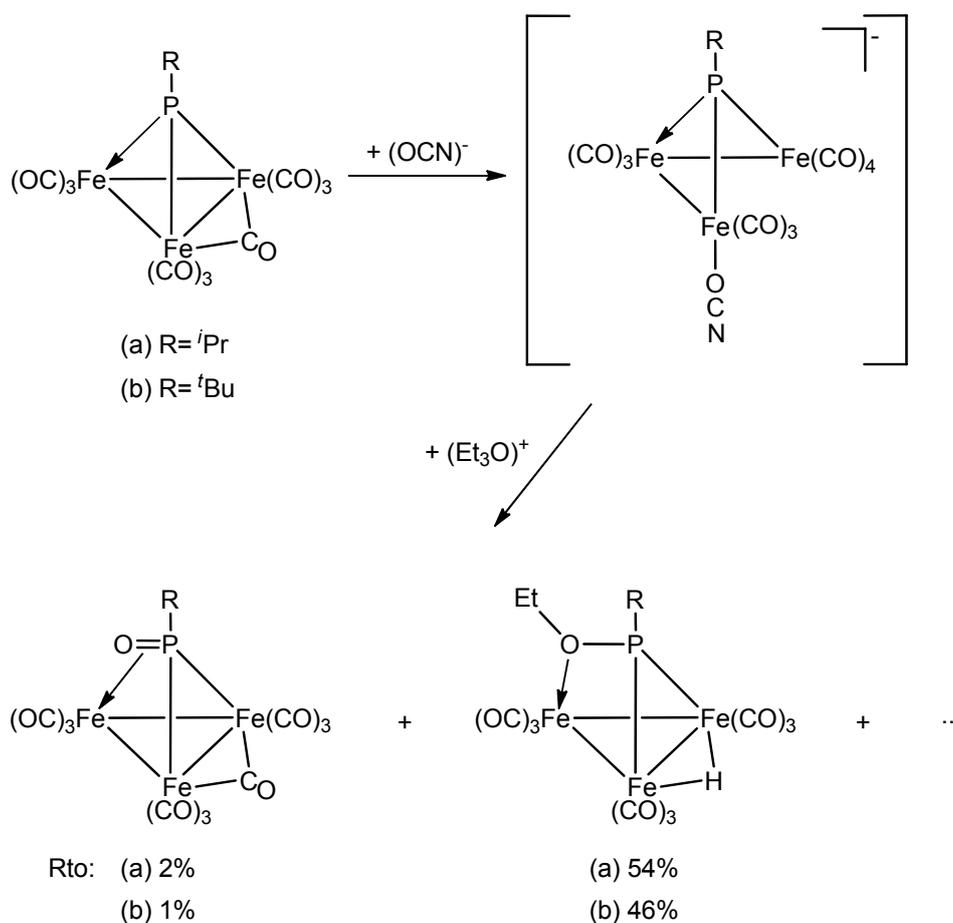
**Esquema 1.26.**

La situación coordinativa de tipo C (figura 1.11), en la que el ligando presenta un modo de coordinación tipo  $\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{E-EPR}$ , es muy inusual, y se encuentra solamente en dos complejos, casualmente ambos heterometálicos de Mo y Zr. Uno de ellos fue preparado en nuestro grupo de investigación y se muestra en el esquema 1.24.<sup>51</sup> El otro ejemplo conocido es el complejo  $[\text{Mo}\{\text{NR}(\text{Ar})\}_3\{\text{P}(\text{OM})\text{Me}\}]$  (M= ZrCp<sub>2</sub>Me), sintetizado por Cummins y *col.* por reacción de la especie  $[\text{Mo}\{\text{NR}(\text{Ar})\}_3(\text{PO})]$  con dimetilzirconoceno. Esta especie dimetálica es fruto de la adición de un enlace Zr-Me al doble enlace P=O del complejo precursor.<sup>45b</sup>



**Esquema 1.27.**

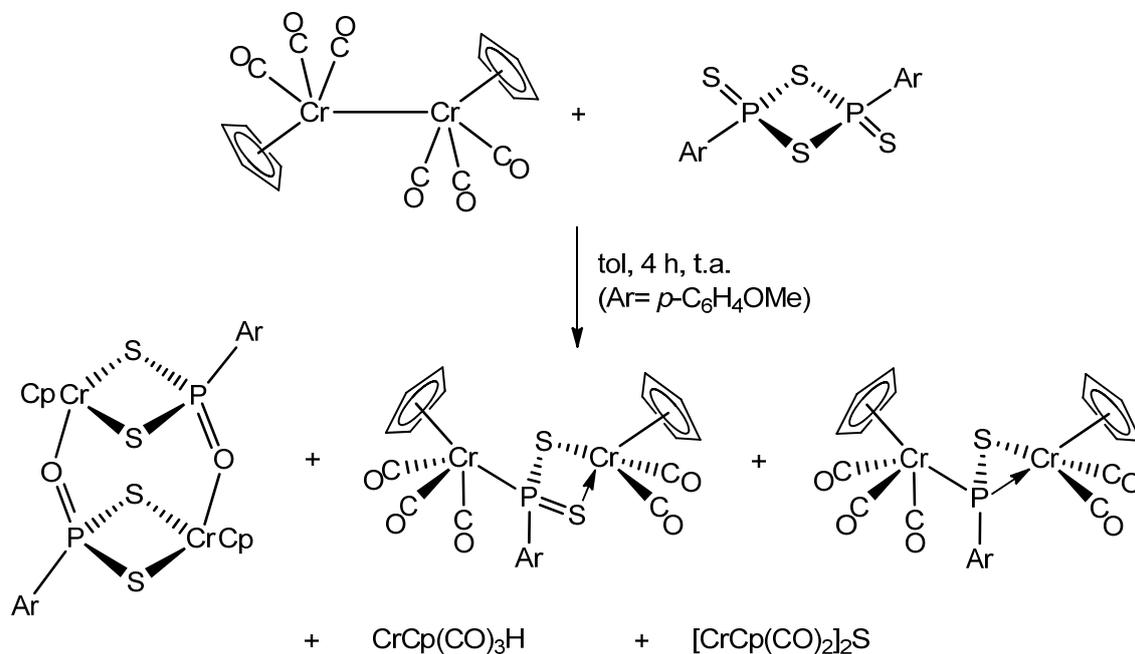
Por otro lado, la coordinación tipo  $\mu_3\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{E}$  (figura 1.11, modo **E**), está presente en el complejo  $[\text{Fe}_3\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{O}_\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P-P(O)R}\}(\text{CO})_{10}]$ , cuya formación tiene lugar en la reacción del *cluster*  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-PR})(\text{CO})_{10}]$  con  $[\text{K}(\text{OCN})]$  y posterior tratamiento con  $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ .<sup>47</sup> Aunque esta síntesis no es selectiva, es preciso destacar que el ligando  $\text{OCN}^-$  actúa como agente de transferencia de oxígeno, tanto en la formación del complejo oxofosfinideno, como en la del producto mayoritario.



**Esquema 1.28.**

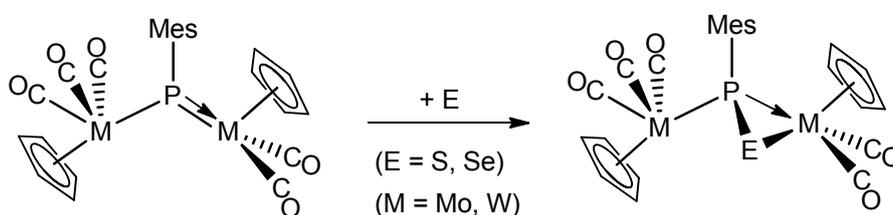
Considerando el tipo de derivados que se describen en esta Memoria, los complejos con ligandos calcogenofosfinideno con un modo de coordinación de tipo  $\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_\text{E}:\kappa^1\text{P-EPR}$  (figura 1.11, modo **D**) son los más interesantes, y es preciso señalar que son muy inusuales. Una síntesis poco racional para los mismos es la que describen Goh y *col.*,<sup>46b,c</sup> y que recoge el

esquema 1.29. En dicha reacción se genera una mezcla compleja de diferentes derivados, cuya formación requiere de especies intermedias de naturaleza paramagnética.



**Esquema 1.29.**

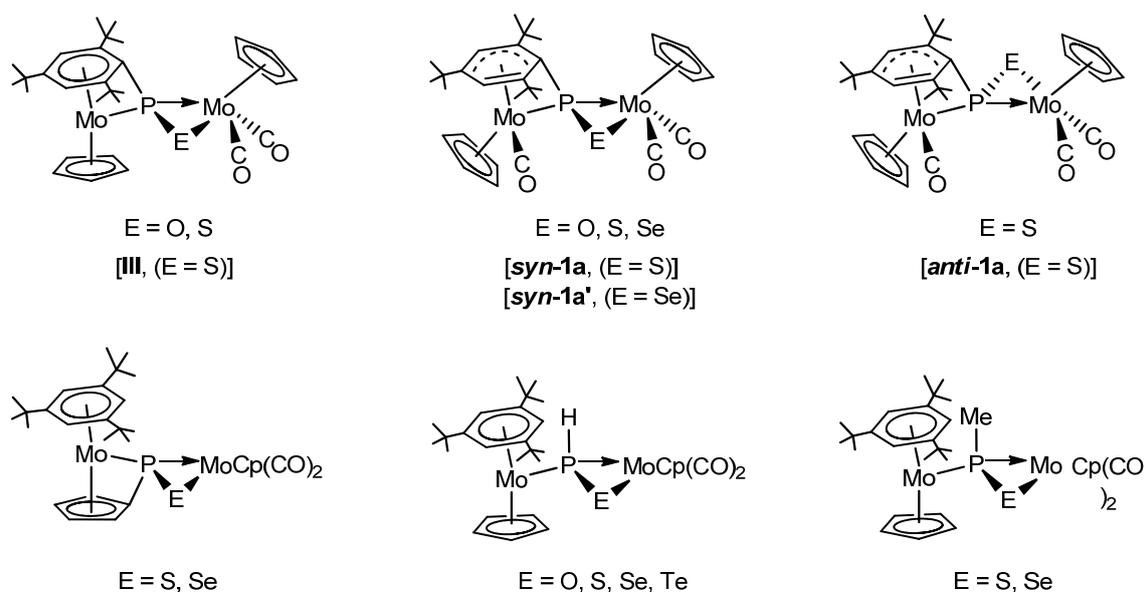
Por su parte el grupo del profesor Malisch ha diseñado una ruta más racional. Así, como se puede observar en el esquema 1.30, los precursores dinucleares de Mo o W con ligandos  $\mu$ -PR asimétricos, experimentan rápidamente la adición de azufre o selenio elemental al enlace múltiple M-P.<sup>46d</sup>



**Esquema 1.30.**

Siguiendo un procedimiento análogo, nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo la síntesis de numerosas especies de tipo [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>( $\mu$ - $\kappa^2_{P,E}$ : $\kappa^1_{P-$

$\eta^n\text{EPR}(\text{CO})_x]$  (figura 1.12). Como se puede observar, aunque el modo de coordinación del ligando calcogenofosfinideno es el mismo en todas las moléculas, estas especies presentan diferencias que marcan comportamientos químicos distintos, y que derivan de la naturaleza y modo de coordinación del grupo R unido al fósforo.<sup>46a,52</sup>

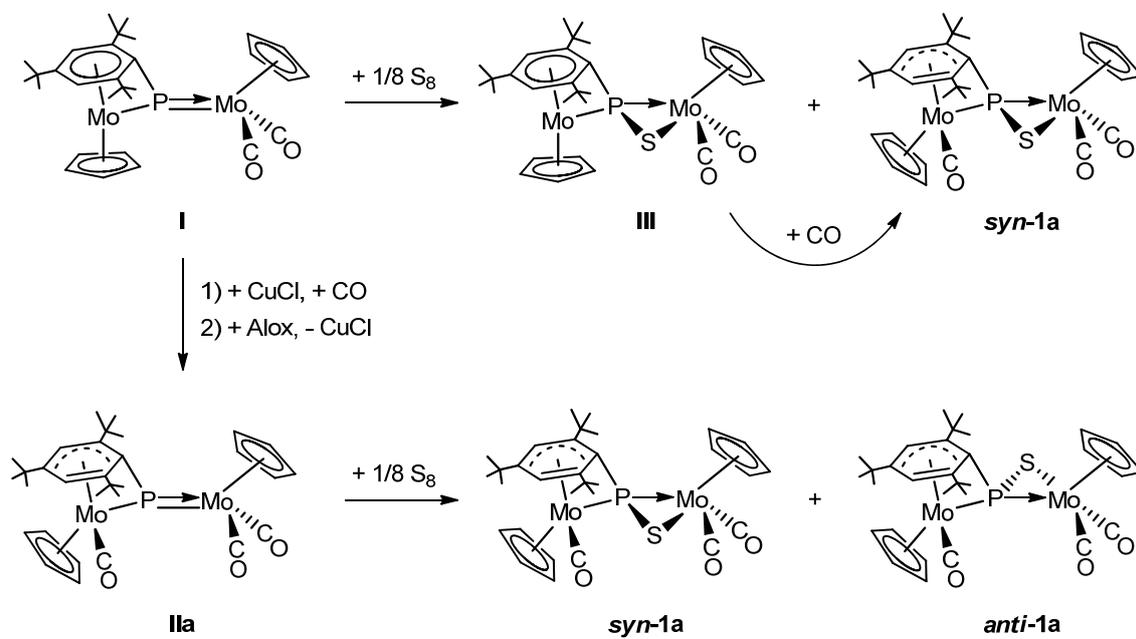


**Figura 1.12.**

En lo relativo a la síntesis de los complejos  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_2]$  (**III**) y  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_3]$  (**syn/anti-1a**), especies precursoras de la investigación que se discute en esta Memoria, el precursor de ambas es el complejo fosfinideno **I**. Como ilustra el esquema 1.31, éste puede reaccionar con electrófilos, como el  $\text{S}_8$ , transformándose el ligando puente en el tiofosfinideno presente en el complejo **III**. A su vez, dicha especie es susceptible de experimentar la adición de CO por la cara menos impedida de la molécula, obteniéndose selectivamente y en alto rendimiento el compuesto **syn-1a**. Sin embargo, la alteración en el orden de

<sup>52</sup> a) Suárez, J. *Tesis Doctoral*, Universidad de Oviedo, **2012**. b) Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Suárez, J.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7810.

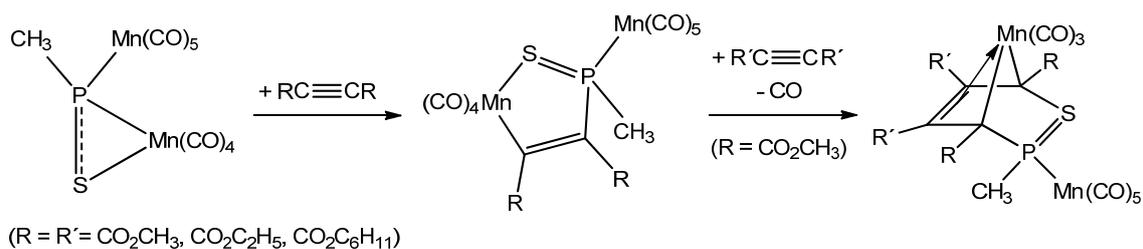
adición de los reactivos conduce a la formación adicional del isómero **anti-1a**. En este último caso, el complejo **IIa**, generado en la primera etapa de carbonilación, no presenta grandes diferencias estéricas entre ambas caras de la molécula.



**Esquema 1.31.** Síntesis de las especies precursoras de la investigación desarrollada.

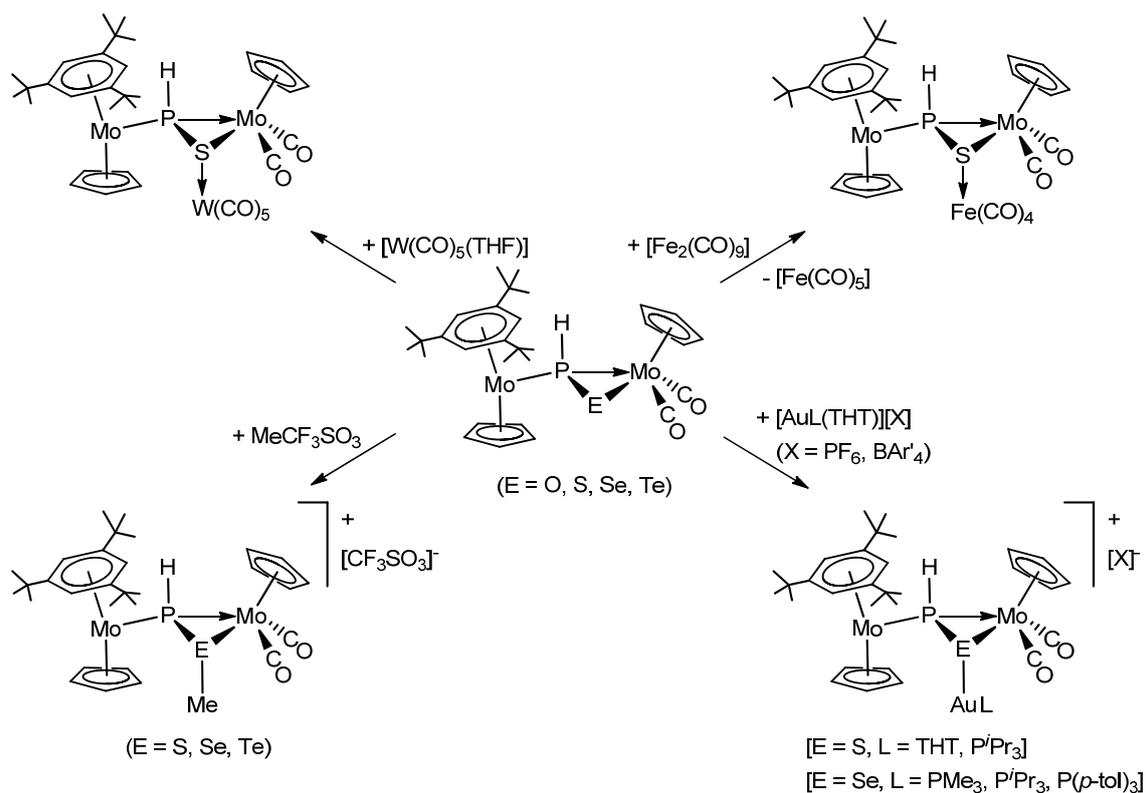
Al igual que ocurre con los complejos calcogenofosfinideno mononucleares, el estudio de la reactividad de los complejos calcogenofosfinideno dinucleares permanece casi inexplorado. De este modo, nos encontramos con escasos estudios previos a la realización de esta Tesis Doctoral. Uno de ellos es la reacción de la especie  $[Mn_2(\mu-\kappa^2_{P,S}; \kappa^1_{P-SPMe})(CO)_9]$  frente a diversos alquinos (esquema 1.32), en la que tiene lugar la inserción de hasta dos moléculas de alquino en uno de los enlaces P-Mn de la molécula.<sup>53</sup>

<sup>53</sup> Lindner, E.; Auch, K.; Hiller, W.; Fawzi, R. *Organometallics* **1988**, 7, 402.

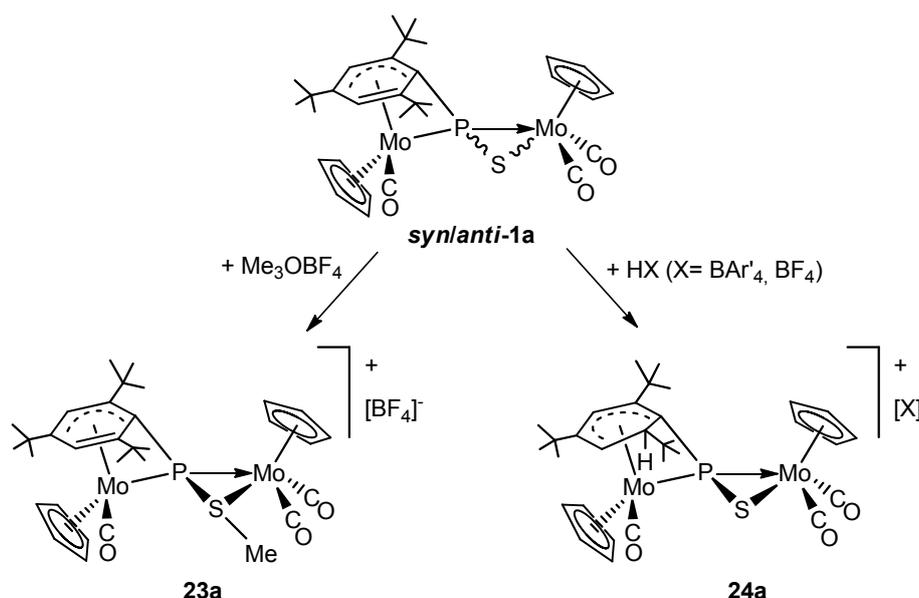


Esquema 1.32.

En lo relativo a los estudios previos llevados a cabo en nuestro grupo, la investigación desarrollada está recogida en los esquemas 1.33 y 1.34, y se reduce a las reacciones frente a electrófilos sencillos y algunos fragmentos metálicos insaturados. Como se puede observar, a diferencia de las reacciones que se ilustran en el esquema 1.32, en nuestros sistemas, el fosfacalcogenometalaciclo se mantiene intacto en todos los procesos.



**Esquema 1.33.** Estudios previos, llevados a cabo en nuestro grupo de investigación, de la reactividad de especies dinucleares de molibdeno con ligandos EPH.



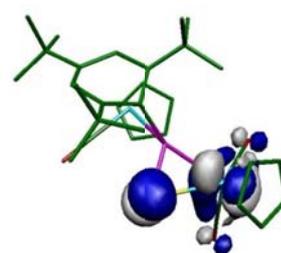
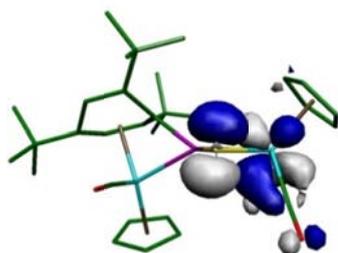
**Esquema 1.34.** Estudios previos, llevados a cabo en nuestro grupo de investigación, de la reactividad de especies dinucleares de molibdeno con el ligando SPMes\*.

Estos resultados son el punto de arranque del trabajo que se recoge en esta Memoria, y se ajustan a la estructura electrónica determinada para el complejo *syn-1a*.<sup>52b</sup> En efecto, los cálculos teóricos (figura 1.13) revelan que el HOMO de la molécula es fundamentalmente un orbital *p* no enlazante del azufre y un orbital *d* del átomo Mo(1). Por otro lado, los orbitales HOMO-5 y HOMO-6 dan cuenta de la interacción  $\sigma$  Mo(1)-S, mientras que la interacción  $\sigma$  P-S está claramente identificada en la representación del orbital 142. Además, como parecen indicar los orbitales HOMO-4 para el enlace Mo(1)-S, y 141 para el enlace P-S, en ambos casos la componente  $\pi$  es significativa. Por último, destaca la pequeña contribución de la interacción Mo(1)-P que está presente en el orbital HOMO-4, coherente con la distancia larga encontrada entre dichos átomos en la estructura en estado sólido, e indicativa de una interacción entre dichos elementos relativamente debilitada.

**HOMO**

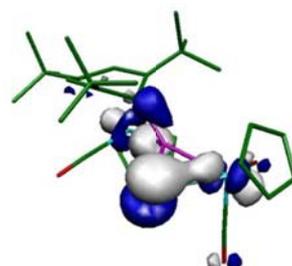
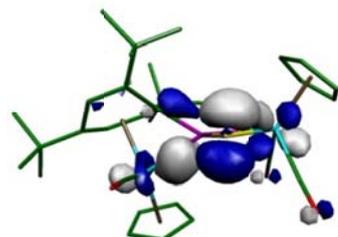
(154)

-4.91

**HOMO-4**

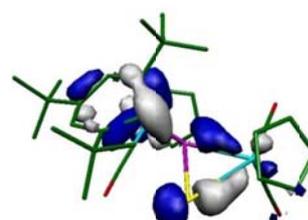
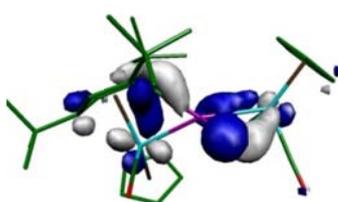
(150)

-6.01

**HOMO-5**

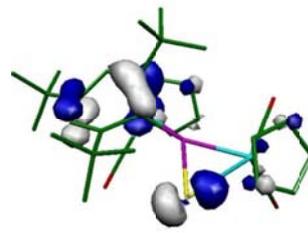
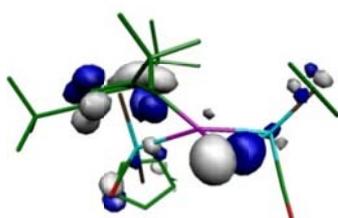
(149)

-6.30

**HOMO-6**

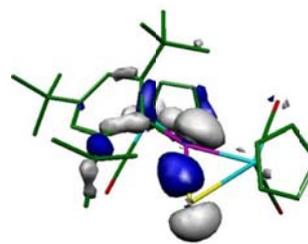
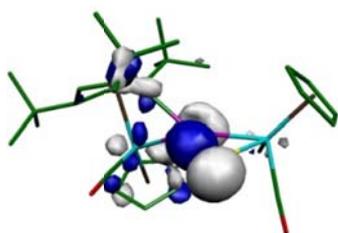
(148)

-6.78



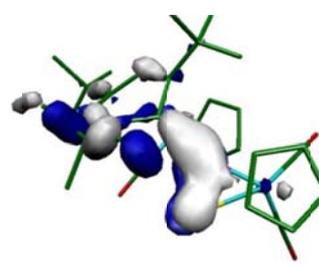
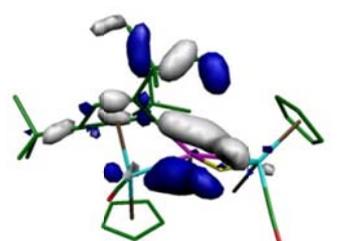
(142)

-8.09



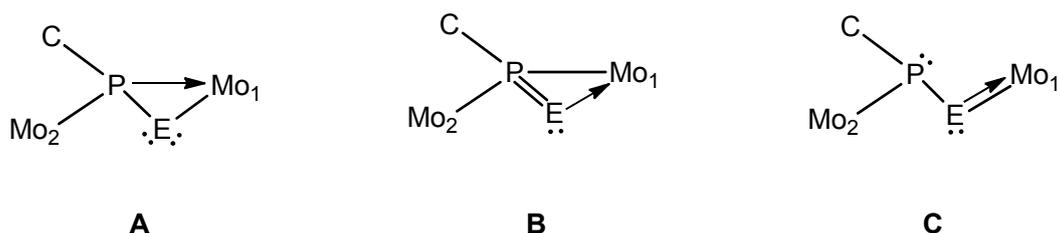
(141)

-8.23



**Figura 1.13.** Dos vistas diferentes de los orbitales ocupados más significativos del compuesto *syn-1a* y su energía en eV. Mo(1) situado a la derecha.

Considerando estos resultados, y con el fin de utilizar una representación molecular coherente con los mismos, para los complejos isoestructurales con el complejo **syn-1a** se pueden proponer las formas canónicas que muestra la figura 1.14. Sin embargo, tanto en este capítulo como en el de la discusión de resultados, donde aparecen especies análogas, se utiliza la forma **A**, que es la más sencilla y resulta muy útil cuando se discuten posibles mecanismos de reacción.



**Figura 1.14.** Formas canónicas para describir las interacciones entre los átomos P-E-Mo(1) en los complejos isoestructurales con la especie **syn-1a**.

La potencialidad de las especies con el ligando en este modo coordinativo, radica en el carácter esencialmente básico que el átomo de calcógeno confiere a la molécula, en la deslocalización electrónica que existe en el anillo de tres miembros P-Mo-E, y en las características estructurales y tipo de coordinación del grupo R del ligando E=P-R. Todos estos aspectos convierten a estas moléculas en sistemas muy singulares susceptibles de presentar una amplia reactividad que en parte se aborda y se discute en esta Memoria.

### 1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.

En las secciones precedentes se pone de manifiesto la singularidad y potencialidad sintética que ofrecen las especies con un ligando fosfinideno o calcogenofosfinideno coordinado de modo asimétrico entre dos centros metálicos. A diferencia de las especies mononucleares, ampliamente estudiadas, o de los agregados polimetálicos, de baja reactividad, los complejos dimetálicos con tales ligandos conducen a activaciones de enlace y a disposiciones coordinativas no predecibles. Con el fin de establecer pautas de comportamiento y profundizar en el conocimiento de este tipo de moléculas se establecieron los objetivos siguientes:

- ✓ Sintetizar y estudiar el comportamiento químico de diferentes complejos dinucleares con ligandos calcogenofosfinideno isoestructurales con la especie ***syn-1a***.
- ✓ Realizar un estudio comparativo del comportamiento de las nuevas especies y de los derivados con ligandos fosfinideno asimétricos, como precursores de especies polinucleares.

## ***2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS***



## 2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE TIPO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2_{\text{P,E}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-EPMe}^*)(\text{L})(\text{CO})_2]$ [1(b-l)].

Atendiendo al primer objetivo de la Tesis Doctoral se sintetizaron diferentes especies análogas al compuesto **syn-1a** (tabla 2.1), que responden a la fórmula general  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2_{\text{P,E}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-EPMe}^*)(\text{L})(\text{CO})_2]$  (E= Elemento del grupo 16; L= Ligando que actúa como dador de  $2e^-$ ). Como se discute a lo largo de este capítulo, las diferencias electrónicas y estéricas inducidas por los ligandos (L y PEMes\*) inciden en la estabilidad y reactividad de estos complejos, lo que nos permitirá establecer correlaciones entre dichas características y su comportamiento, y nos aportará un conocimiento relevante de la estructura y reactividad de un tipo de especies prácticamente desconocidas.

**Tabla 2.1.**

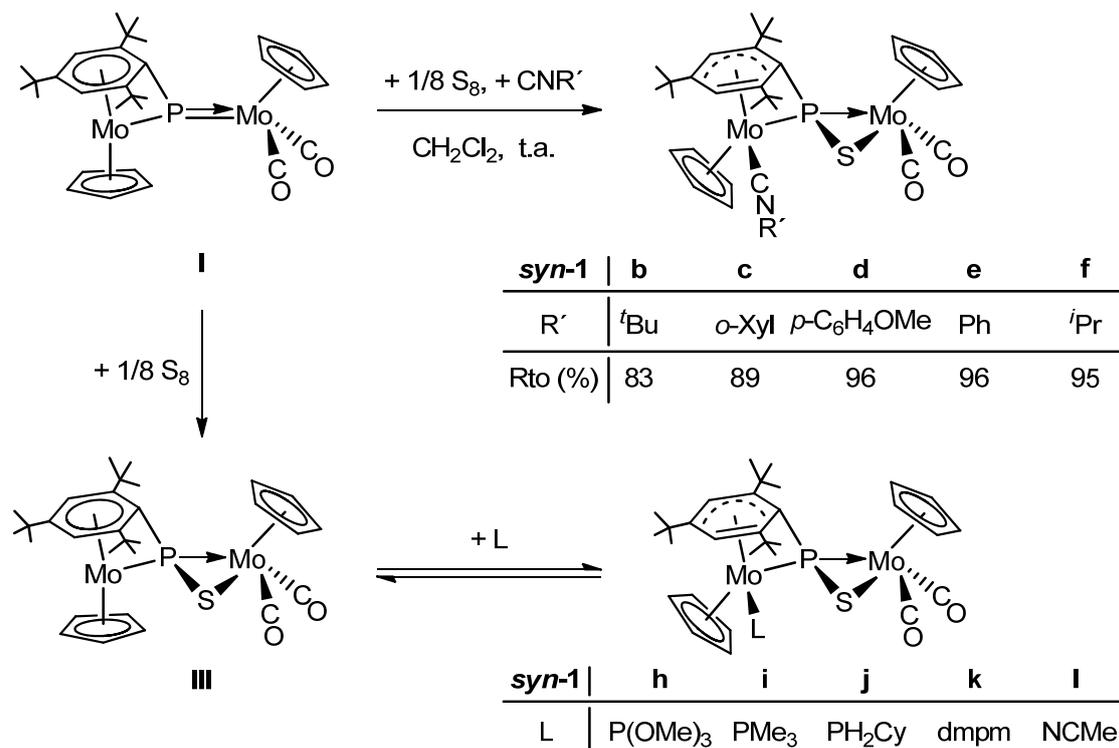
L	E	Compuesto	L	E	Compuesto
CN <sup>t</sup> Bu	S	<b>syn/anti-1b</b>	P(OMe) <sub>3</sub>	S	<b>syn-1h</b>
CN <sup>t</sup> Bu	Se	<b>syn-1b'</b>	PMe <sub>3</sub>	S	<b>syn-1i</b>
CN( <i>o</i> -Xyl)	S	<b>syn-1c</b>	PH <sub>2</sub> Cy	S	<b>syn-1j</b>
CN( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe)	S	<b>syn-1d</b>	dmpm	S	<b>syn-1k</b>
CNPh	S	<b>syn-1e</b>	NCMe	S	<b>syn-1l</b>
CN <sup>i</sup> Pr	S	<b>syn-1f</b>			

### 2.1.1. Síntesis de complejos calcogenofosfinideno de tipo 1.

Como se representa en el esquema 2.1, la especie  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$  (**I**), disuelta en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , reacciona en condiciones muy suaves con un ligero exceso de azufre y cantidades estequiométricas de diferentes isocianuros ( $\text{CNR}'$ ;  $\text{R}' = \text{}^t\text{Bu}$ , *o*-Xyl, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ , Ph o *i*Pr), generando los correspondientes compuestos  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CNR}')(\text{CO})_2]$  [ $\text{R}' = \text{}^t\text{Bu}$  (**syn-1b**), *o*-Xyl (**syn-1c**), *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  (**syn-1d**), Ph (**syn-1e**), *i*Pr (**syn-1f**)]. Sin embargo, la síntesis de los complejos con diferentes fosfinas,  $\text{P}(\text{OMe})_3$  o con NCMe, bien porque la fosfina reacciona con el azufre o por la baja solubilidad del precursor **I** en NCMe, se tiene que realizar en dos pasos. Así, como se representa en el siguiente esquema, el precursor **III**, previamente purificado, reacciona instantáneamente con  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PH}_2\text{Cy}$ , dmpm y NCMe, generando los productos correspondientes  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{L})(\text{CO})_2]$  [ $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$  (**syn-1h**),  $\text{PMe}_3$  (**syn-1i**),  $\text{PH}_2\text{Cy}$  (**syn-1j**), dmpm (**syn-1k**), NCMe (**syn-1l**)]. Estos complejos están sujetas, en mayor o menor grado, a un equilibrio disociativo con el ligando L, que requiere la presencia de un exceso de dicho ligando en el medio de reacción, e imposibilita que se puedan aislar de forma pura. Además, en el caso de la especie **syn-1k**, el equilibrio se complica con la presencia de tres conformeros, que se diferencian en la disposición espacial del ligando dmpm como se discutirá más adelante.

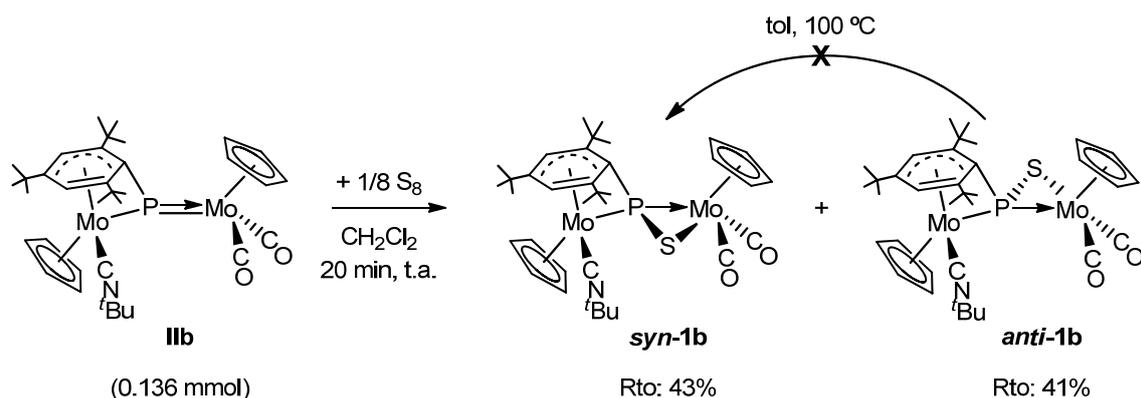
Todo ello, nos permite considerar que la reacción comienza por el ataque del átomo de azufre al enlace múltiple Mo-P, lo cual provoca una desviación posicional en el anillo Mes\* que libera la presión estérica de uno de los grupos *t*Bu del lado del azufre, y facilita la coordinación de la molécula del ligando entrante por la misma cara del complejo, con simultáneo cambio en la hapticidad del anillo de seis miembros, que pasa de coordinarse en modo  $\eta^6$  a hacerlo en modo  $\eta^4$ . Curiosamente, los intentos encaminados a provocar

un paso más en la descoordinación del grupo Mes\* (mediante la adición de exceso de L, o de una difosfina) fueron infructuosos, incluso en condiciones de reacción más drásticas. Así, se propone que la congestión estérica presente en el entorno del metal no permite la coordinación quelato del fragmento difosfina o la adición de más ligandos L al mismo.

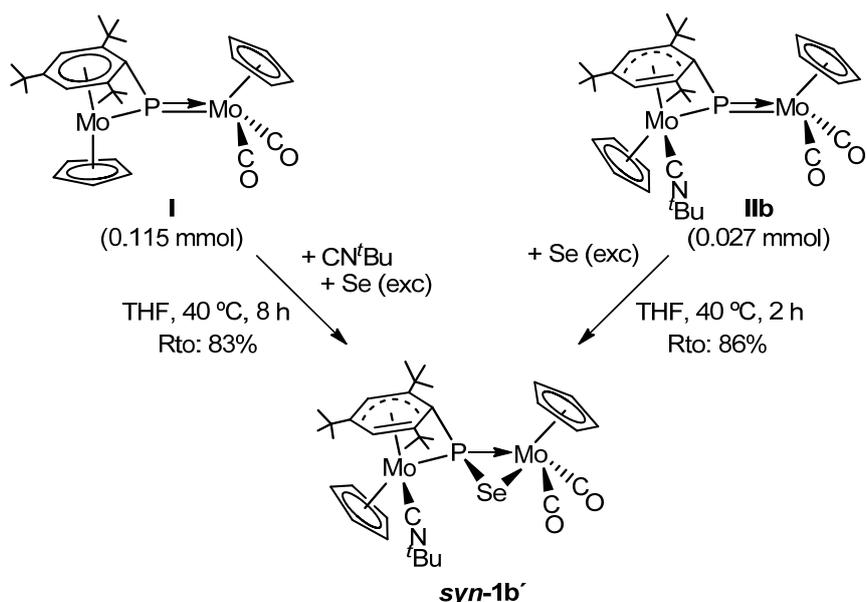


**Esquema 2.1.** Síntesis de los complejos de tipo *syn-1*.

Por otra parte, la especie **1b** también se puede sintetizar por reacción del complejo fosfinideno [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ-κ<sup>1</sup>:κ<sup>1</sup>, η<sup>4</sup>-PMes\*)(CN<sup>*t*</sup>Bu)(CO)<sub>2</sub>] (**IIb**), con un ligero exceso de azufre. El proceso transcurre en 20 minutos, y el resultado es una mezcla de los isómeros *syn-1b* y *anti-1b* en una proporción próxima a 1:1 (esquema 2.2), pero ligeramente superior para el primero. Estas especies no son interconvertibles, ni siquiera cuando se calientan sus disoluciones en tolueno a temperatura de reflujo, y la proporción entre ambos permite considerar que el ligando CN<sup>*t*</sup>Bu introduce menos impedimentos estéricos que el grupo <sup>*t*</sup>Bu del anillo Mes\* que se encuentra enlazado al carbono en posición *orto* (el que está coordinado al molibdeno).

**Esquema 2.2.**

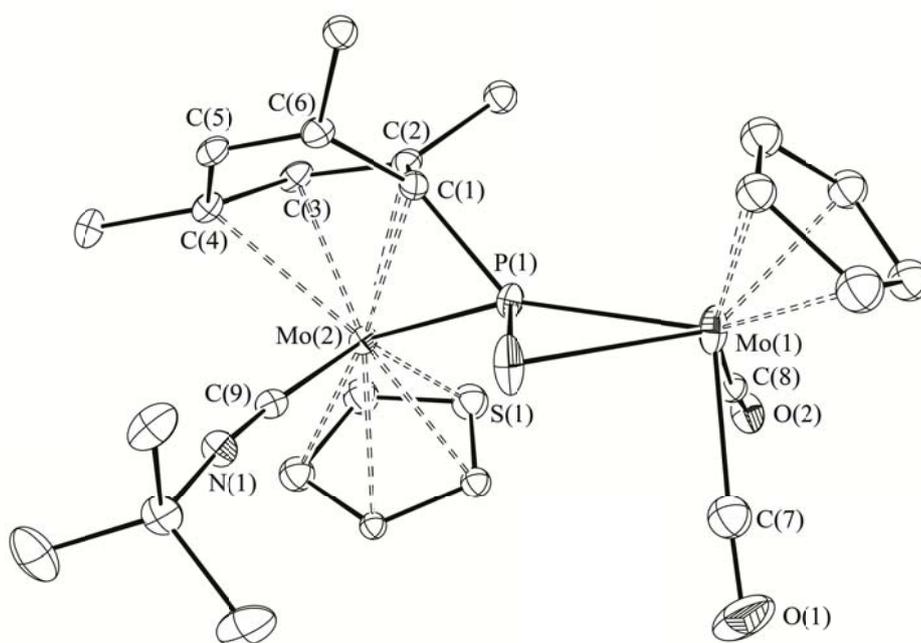
Respecto a las variaciones en la naturaleza del calcógeno, se estudiaron diferentes rutas para la síntesis de la especie  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2_{\text{P,Se}}\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SePMes}^*)(\text{CN}^i\text{Bu})(\text{CO})_2]$  (**syn-1b'**), utilizando como precursores los compuestos **I** y **IIb** (esquema 2.3). En ambos casos se requieren tiempos de reacción más largos y condiciones más energéticas, que las utilizadas para los complejos con azufre. Además, los procesos son selectivos, y en ningún caso se detecta la formación del isómero tipo *anti*, lo cual podría estar ligado al mayor tamaño del Se en comparación con el S, lo que determina su coordinación por el lado con menor impedimento estérico.

**Esquema 2.3.** Rutas para la síntesis del complejo **syn-1b'**.

Por su parte, en lo que se refiere a la síntesis de complejos con ligandos oxofosfinideno, no hemos encontrado condiciones preparativas selectivas, y tanto la reacción de la especie **I** con exceso de  $\text{Me}_2\text{CO}_2$  y cantidades estequiométricas de  $\text{CN}^t\text{Bu}$ , como la reacción del precursor **IIb** con exceso de dimetildioxirano, conducen a mezclas de diferentes compuestos muy sensibles a la manipulación.

### 2.1.2. Discusión estructural de los complejos de tipo *syn/anti-1*.

La estructura molecular en estado sólido de la especie *syn-1b* ( $\text{L} = \text{CN}^t\text{Bu}$ ) ha sido determinada mediante un estudio de difracción de R.X. de monocristal (figura 2.1), y es análoga a la del complejo tricarbónico *syn-1a* ( $\text{L} = \text{CO}$ ), determinada previamente en nuestro grupo de investigación.<sup>52b</sup> En la tabla 2.2 se recogen las distancias y ángulos más significativos de ambas especies. Las pequeñas diferencias que se observan en estos datos se pueden atribuir a los diferentes efectos estéricos y electrónicos del ligando terminal coordinado al fragmento metaloceno.



**Figura 2.1.** Estructura molecular en estado sólido del complejo *syn-1b*.

**Tabla 2.2.** Distancias y ángulos más significativos en los complejos ***syn-1a*** (L= CO) y ***syn-1b*** (L= CN<sup>t</sup>Bu).

Distancias (Å)/Ángulos (°)	<i>syn-1b</i>	<i>syn-1a</i> <sup>52b</sup>
Mo(1)-P(1)	2.440(2)	2.4337(8)
Mo(2)-P(1)	2.390(2)	2.4152(8)
Mo(1)-S(1)	2.546(2)	2.5646(8)
P(1)-S(1)	2.0343(13)	2.0365(9)
P(1)-C(1)	1.776(3)	1.784(2)
Mo(2)-C(1)	2.274(3)	2.290(2)
Mo(2)-C(2)	2.207(3)	2.228(2)
Mo(2)-C(3)	2.255(3)	2.275(2)
Mo(2)-C(4)	2.438(3)	2.499(2)
Mo(2)-C(5)	3.191(3)	3.237(2)
Mo(2)-C(6)	3.208(3)	3.221(2)
C(1)-C(2)	1.483(1)	1.477(3)
C(2)-C(3)	1.427(1)	1.429(3)
C(3)-C(4)	1.424(5)	1.420(3)
C(4)-C(5)	1.492(5)	1.490(3)
C(5)-C(6)	1.322(5)	1.336(3)
C(6)-C(1)	1.495(5)	1.497(3)
Mo(1)-P(1)-Mo(2)	151.55(5)	148.05(3)
C(1)-P(1)-Mo(1)	138.6(1)	140.5(1)
C(1)-P(1)-Mo(2)	64.2(1)	64.0(1)
S(1)-P(1)-Mo(1)	68.67(4)	69.37(3)
S(1)-P(1)-Mo(2)	122.56(5)	124.33(3)
S(1)-P(1)-C(1)	115.8(1)	116.71(8)
C(7)-Mo(1)-C(8)	72.9(4)	77.7(1)
P(1)-Mo(1)-S(1)	48.10(4)	48.00(2)

Como se puede observar en la figura 2.1, la molécula consta de dos centros metálicos unidos por un ligando  $\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}}:\eta^4\text{-SPMes}^*$ , que actúa globalmente como un dador formal de 8 electrones, y se coordina de modo asimétrico a los dos centros metálicos. Respecto a la especie precursora **III**, la presencia de un ligando  $\text{CN}^t\text{Bu}$ , dador de 2 electrones, en la esfera de coordinación del átomo de Mo(2), provoca un cambio en la hapticidad del grupo  $\text{Mes}^*$  del ligando tiosfosfinideno, que pasa de  $\eta^6$  a  $\eta^4$ . Ello se puede constatar por el valor de las distancias Mo(2)-C(7) y Mo(2)-C(8), que son apreciablemente más largas que las presentes entre el átomo de Mo(2) y el resto de los carbonos del anillo. Además, las distancias C-C del grupo  $\text{Mes}^*$  revelan una deslocalización electrónica entre los carbonos C(1) a C(4), debido a un pequeño alargamiento de las mismas, y están de acuerdo con un orden de enlace intermedio entre uno y dos, mientras que la distancia C(5)-C(6), con un valor de 1.322(5) Å, concuerda con lo esperado para un doble enlace C-C no coordinado.<sup>54</sup> Ello provoca una desviación de la planaridad del anillo, con un ángulo diedro de 41.77° entre el plano formado por los carbonos C(1)-C(2)-C(3), y el que determinan los átomos C(5)-C(6)-C(1). Dicho valor es ligeramente superior al encontrado en la especie isoestructural **syn-1a**, cuyo anillo  $\text{Mes}^*$  presenta una desviación de la planaridad de 40.40°. Así, con respecto al ligando CO, el efecto estérico del  $\text{CN}^t\text{Bu}$ , fuerza una mayor torsión del anillo.

Por otro lado, y al igual que lo observado en la especie análoga, el tricarbonilo **syn-1a**, el entorno del átomo de fósforo del complejo **syn-1b** presenta una geometría de pirámide trigonal ligeramente distorsionada, donde el azufre ocupa la posición apical y el fósforo sólo dista 0.26 Å del plano basal formado por los átomos de Mo(1), C(1) y Mo(2), siendo la suma de los ángulos Mo(1)-P(1)-Mo(2), Mo(1)-P(1)-C(1) y Mo(2)-P(1)-C(1) de 354.3°,

---

<sup>54</sup> Burrows, A.; Holman, J.; Parsons, A.; Pilling, G.; Price, G. “*Chemistry<sup>3</sup>: Introducing inorganic, organic and physical chemistry*” 1ª Ed., Oxford University Press Inc. 2009, 1366.

muy próxima a 360°. Además, el átomo de Mo(1) en este complejo presenta un entorno de coordinación de banqueta de piano de cuatro patas, con un ángulo C(7)-Mo(1)-C(8) de 72.9(4)°, y un ángulo P(1)-Mo(1)-S(1) muy agudo, de 48.10(4)°, consecuencia del ciclo de tres eslabones que forman estos tres átomos.

En lo que respecta a las distancias de enlace dentro de dicho ciclo de tres eslabones, indican la presencia de órdenes de enlace intermedios entre 1 y 2 en las tres interacciones. Así, la P-S es algo más larga que la observada para enlaces P=S típicos, que se encuentran dentro del intervalo 1.85-1.95 Å para sulfuros de alquil o aril fosfinas,<sup>55</sup> y la S(1)-Mo(1) es análoga a la encontrada en el complejo tiofosfinideno dinuclear [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ-κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>-SPPh)(CO)<sub>5</sub>] (d<sub>Mo-S</sub> = 2.5443 Å).<sup>56</sup> Por su parte, las distancias Mo-P de este complejo, son del orden de las determinadas en el complejo **syn-1a** y, al igual que ocurre en éste, la Mo(1)-P(1), que pertenece al fosfatiametalaciclo de esta especie, es ligeramente más larga que la Mo(2)-P(1), siendo ambas más cortas que en otros compuestos que contienen un enlace sencillo M-P (M= Mo, W), como por ejemplo en la especie [W<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ-PR')(CO)<sub>4</sub>(PH<sub>2</sub>Mes)] [d<sub>W-P</sub> = 2.550(3) Å], en la cual está presente un ligando fosfinideno puente asimétrico,<sup>21</sup> y más largas que las determinadas en compuestos donde se postula la existencia de enlaces dobles Mo-P, como por ejemplo en el complejo oxofosfinideno neutro [MoCp{P(O)Mes\*}(CO)<sub>2</sub>(PbPh<sub>3</sub>)] [d<sub>Mo-P</sub> = 2.3193(12) Å].<sup>51</sup>

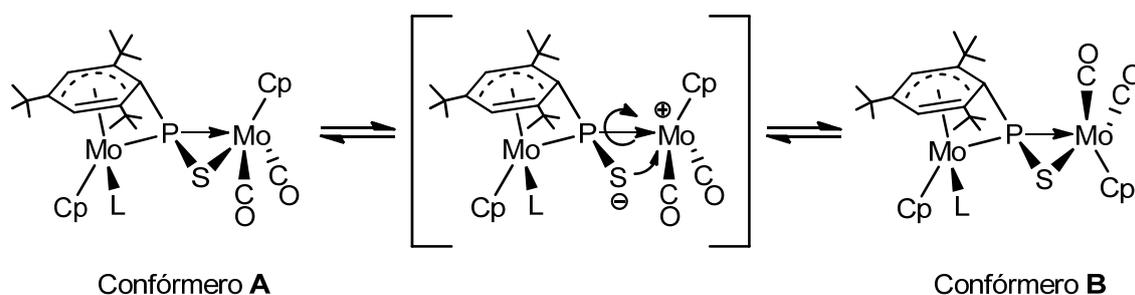
Finalmente, cabe comentar que la estructura de la especie **syn-1b** en estado sólido presenta un desorden que afecta a la orientación del Cp del fragmento “MoCp(CO)<sub>2</sub>” en dicha molécula. Éste tiene una orientación *cis* o *trans* respecto al Cp del fragmento metaloceno, con una ocupación relativa del 50% en ambas posiciones. Como ilustra el esquema 2.4, la existencia en el

---

<sup>55</sup> Ver por ejemplo: (a) Hoskins, B.F.; Tiekink, E.R.T. *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 405. (b) Piccinni-Leopardi, C.; Risse, J.; Germain, G.; Declercq, J.P.; Van Meerssche, M.; Jurkschat, K.; Mugge, C.; Zschunke, A.; Dutasta, J.-P.; Robert, J.-B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1986**, *2*, 85.

<sup>56</sup> Hussong, R.; Heydt, H.; Maas, G.; Regitz, M. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1263.

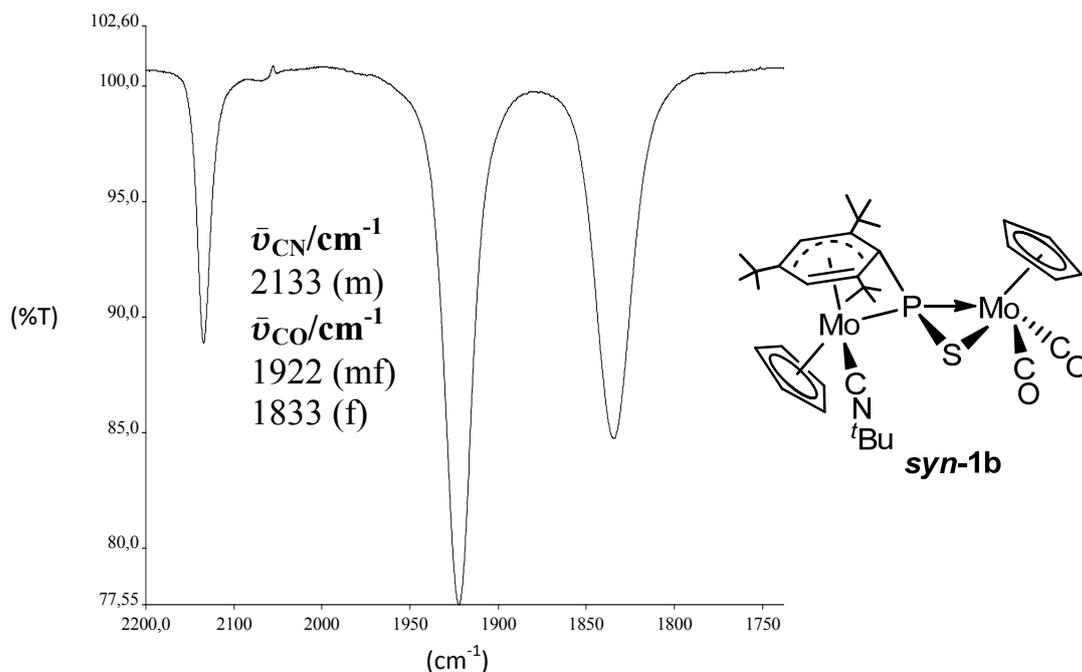
crystal de estos dos isómeros sugiere la presencia en disolución de un equilibrio entre ambos conformeros, que transcurriría previsiblemente a través de una especie intermedia de naturaleza zwitteriónica con libre giro en el enlace P-Mo(1). Ello contrasta con lo encontrado en el cristal del complejo análogo **syn-1a**, en el que los ligandos Cp de ambos fragmentos mantienen una disposición relativa tipo *trans*. Además, en el caso de la especie **syn-1b**, todo parece indicar que el proceso es muy rápido, ya que sólo se detecta un conformero en los espectros de R.M.N. registrados a baja temperatura. Así, por analogía con el isómero encontrado para la especie **syn-1a** en estado sólido, se considera la disposición *trans* (conformero A) en todos los esquemas que aparecen en las secciones siguientes de esta Memoria.



**Esquema 2.4.**

Los datos espectroscópicos de las especies de tipo **syn-1** en disolución son coherentes con la estructura molecular de la especie **syn-1b** en estado sólido.

Como se aprecia en la figura 2.2, y en la tabla 2.3, en la zona del espectro de I.R. comprendida entre  $2200-1700\text{ cm}^{-1}$ , aparecen en todos ellos dos bandas de intensidad adecuada para un fragmento *cis*-dicarbonilo. Además, para los complejos que contienen un ligando isocianuro unido al átomo de Mo(2), se observa una banda adicional, correspondiente a la tensión  $\text{C}\equiv\text{N}$  del mismo, cuya posición es coherente con la disposición terminal del ligando  $\text{CNR}'$ .



**Figura 2.2.** Espectro de I.R. de la especie **syn-1b** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

En lo relativo a la posición de las bandas de tensión CO, en comparación con lo observado para los complejos precursores  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$  (**I**) [ $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1891$  (f),  $1816$  (f)  $\text{cm}^{-1}$ ], y  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^4\text{-PMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]$  (**IIb**) [ $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1881$  (f),  $1804$  (f)  $\text{cm}^{-1}$ ],<sup>16</sup> se observa que la adición de un átomo de calcógeno al enlace múltiple Mo(1)-P reduce la densidad electrónica en el átomo metálico, lo que se traduce en un desplazamiento de dichas bandas a  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  más altos. Además, la comparación de los espectros recogidos en la tabla 2.3, revela la existencia de una relación directa entre las posiciones de las bandas y las características electrónicas del ligando L coordinado al otro átomo metálico. Un ejemplo de ello lo constituye el espectro de I.R. del compuesto con dmpm (**syn-1k**), cuyas bandas aparecen a frecuencias análogas a las del complejo con  $\text{PMe}_3$  (**syn-1i**), como corresponde, dado que dicho ligando presenta capacidad dadora similar al dmpm, y sustancialmente menores que en el complejo con  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (**syn-1k**), como corresponde, dada la menor basicidad de este último ligando, que retira menos densidad electrónica del metal.

**Tabla 2.3.** Espectro de I.R. (registrado en el intervalo 2200-1600  $\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos de tipo **syn-1** disueltos en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Compuesto	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Compuesto	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
<b>syn-1a</b> <sup>52b</sup> E= S L= CO	CO: 1959 (f) 1933 (mf) 1847 (f)	<b>syn-1f</b> E= S L= $\text{CN}^i\text{Pr}$	CN: 2142 (m) CO: 1923 (mf) 1835 (f)
<b>syn-1b</b> E= S L= $\text{CN}^t\text{Bu}$	CN: 2133 (m) CO: 1922 (mf) 1833 (f)	<b>syn-1h</b> E= S L= $\text{P}(\text{OMe})_3$	CO: 1933 (mf) 1849 (f)
<b>syn-1b'</b> E= Se L= $\text{CN}^t\text{Bu}$	CN: 2134 (m) CO: 1921 (mf) 1836 (f)	<b>syn-1i</b> E= S L= $\text{PMe}_3$	CO: 1921 (mf) 1836 (f)
<b>syn-1c</b> E= S L= $\text{CN}(o\text{-Xyl})$	CN: 2074 (f) CO: 1925 (mf) 1838 (f)	<b>syn-1j</b> E= S L= $\text{PH}_2\text{Cy}$	CO: 1923 (mf) 1837 (f)
<b>syn-1d</b> E= S L= $\text{CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})$	CN: 2103 (f) CO: 1925 (mf) 1838 (f)	<b>syn-1k</b> E= S L= dmpm	CO: 1923 (mf) 1838 (f)
<b>syn-1e</b> E= S L= $\text{CNPh}$	CN: 2096 (f) CO: 1926 (mf) 1838 (f)	<b>syn-1l</b> E= S L= $\text{NCMe}$	CO: 1930 (mf, h) 1923 (mf) 1844 (f, h) 1836 (f) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Registrado en  $\text{NCMe}$ .

Por su parte, las especies **syn-1b** (E= S) y **syn-1b'** (E= Se), que se diferencian en la naturaleza del calcógeno, presentan un espectro similar en la zona de tensión C-O, el cual es análogo al de los demás complejos tiofosfinideno isoestructurales. Ello podría tener su origen en que el efecto de la menor electronegatividad del selenio con respecto al azufre ( $\chi_{\text{Se}} \approx \chi_{\text{S}}$ ), se ve compensado por la presencia de una débil interacción  $\pi$  (E $\rightarrow$ Mo), mayor

en el complejo tiofosfinideno. De este modo, en el compuesto **syn-1b**, la contribución de la forma canónica **C** (figura 1.14) parece ser superior.

En lo que se refiere a los espectros de R.M.N.  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , los datos más significativos se encuentran recogidos en la tabla 2.4, y confirman inequívocamente la coordinación  $\eta^4$  del grupo Mes\* y su analogía estructural con **syn-1a**. Los primeros muestran dos resonancias independientes, a desplazamientos químicos muy diferentes, para los dos hidrógenos unidos a los carbonos  $\text{C}^3$  y  $\text{C}^5$ , correspondiendo, en todos los casos, la señal más desapantallada al hidrógeno unido al  $\text{C}^5$  del anillo [posición no coordinada al átomo de Mo(2)]. Por su parte, en los espectros de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se observan 6 señales independientes para los carbonos del anillo Mes\*, correspondiendo las dos más desapantalladas a los dos carbonos no enlazados al átomo metálico.

Por otro lado, y en concordancia con la asimetría que impone el ligando puente a dicha molécula, en los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se observan también dos resonancias para los dos ligandos CO. En relación a las mismas, y de acuerdo con lo establecido para especies dicarbonílicas con geometrías de banqueta de piano de cuatro patas y un ligando fósforo-dador,<sup>57</sup> se puede asignar la resonancia más desapantallada, que se muestra como un doblete con  $J_{\text{CP}} \approx 27$  Hz, al carbonilo en posición *cis* al átomo de fósforo de la molécula, mientras que la señal que se observa a campos más altos, y que se muestra como un singlete, se puede asignar al carbonilo situado en *trans*.

En los espectros de las especies **syn-1(b-e)**, la resonancia correspondiente al carbono del grupo  $\text{C}\equiv\text{N}$  del ligando isocianuro también presenta acoplamiento con el átomo de fósforo, y los valores de  $J_{\text{CP}}$  son análogos entre sí y similares al encontrado para el ligando CO del fragmento metalloceno en la especie tricarbonílica **syn-1a** ( $J_{\text{CP}} = 11$  Hz),<sup>52b</sup> lo que pone de manifiesto la disposición análoga de dichos ligandos en estas moléculas.

---

<sup>57</sup> Todd, L.J.; Wilkinson, J.R.; Hickey, J.P.; Beach, D.L.; Barnett, K.W. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 151.

**Tabla 2.4.** Selección de datos espectroscópicos de R.M.N.  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos *syn-1* disueltos en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a t.a.

	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$	$\delta_{\text{C}}/\text{ppm}; [J_{\text{CP}}]/\text{Hz}^{\text{d}}$
<b>1a</b> <sup>52b</sup>	6.02, 5.69[5] ( $C_6H_2$ ) 5.45, 5.25[1] (Cp) 1.44, 1.06, 1.01 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>	255.7[26], 241.6, 234.8[11] (CO) 155.4, 131.6 [ $C^6, C^5$ (Mes*)] 105.6, 105.3, 84.4, 64.8 [ $C^4-C^1$ (Mes*)]
<b>1b</b>	5.96, 5.52[6] ( $C_6H_2$ ) 5.41, 5.00[1] (Cp) 1.39, 1.03, 0.99 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>	257.3 [27], 244.1 (CO), 171.7[12] (CN) 151.5, 133.2 [ $C^6, C^5$ (Mes*)] 99.4, 95.6, 84.5, 61.6 [ $C^4-C^1$ (Mes*)]
<b>1b'</b>	5.99, 5.56[4] ( $C_6H_2$ ) 5.38, 5.01 (Cp) 1.40, 1.03, 1.03 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>	255.9 [26], 243.2 (CO), 171.9[11] (CN) 151.7, 133.5 [ $C^6, C^5$ (Mes*)] 100.3, 96.0, 84.6, 64.9 [ $C^4-C^1$ (Mes*)]
<b>1c</b>	6.04, 5.62[5] ( $C_6H_2$ ) 5.40, 5.21[1] (Cp) 1.43, 1.06, 0.98 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>	257.5 [26], 242.8 (CO), 192.4[12] (CN) 150.9, 133.5 [ $C^6, C^5$ (Mes*)] 101.1, 99.2, 85.3, 63.9 [ $C^4-C^1$ (Mes*)]
<b>1d</b>	5.97, 5.61[5] ( $C_6H_2$ ) 5.42, 5.13[2] (Cp) 1.43, 1.07, 0.92 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>	257.1[27], 243.6 (CO), 187.6[10] (CN) 152.9, 132.7 [ $C^6, C^5$ (Mes*)] 100.6, 98.7, 84.5, 62.3 [ $C^4-C^1$ (Mes*)]
<b>1e</b>	5.99, 5.63[5] ( $C_6H_2$ ) 5.42, 5.15[2] (Cp) 1.44, 1.07, 0.94 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>	257.1[27], 243.5 (CO), 190.9[12] (CN) 153.0, 132.7 [ $C^6, C^5$ (Mes*)] 101.1, 99.4, 84.6, 62.7 [ $C^4-C^1$ (Mes*)]
<b>1f</b>	5.95, 5.52[5] ( $C_6H_2$ ) 5.40, 5.02[2] (Cp) 1.39, 1.02, 0.99 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>	257.2[27], 244.2(CO), CN sin identificar 151.9, 133.1 [ $C^6, C^5$ (Mes*)] 99.4, 96.3, 84.3, 61.6 [ $C^4-C^1$ (Mes*)]
<b>1h</b>	5.82[2], ~5.3 ( $C_6H_2$ ) 5.37, 5.02[1,1] (Cp) 1.43, 1.00, 0.98 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>	257.7[27], 243.1 (CO) 147.7, 134.3 [ $C^6, C^5$ (Mes*)] 98.5, 96.5, 85.3, 64.3 [ $C^4-C^1$ (Mes*)]
<b>1i</b>	5.87, 5.39 ( $C_6H_2$ ) 5.39, 4.96[1,1] (Cp) 1.41, 1.03, 0.98 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>	257.6[28], 242.5 (CO) 146.7, 134.8 [ $C^6, C^5$ (Mes*)] 96.1, 91.5, 86.5, 65.3 [ $C^4-C^1$ (Mes*)]
<b>1j</b>	5.86, 5.47[6] ( $C_6H_2$ ) 5.38, 4.99[1,1] (Cp) 1.46, 0.97, 0.95 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>	257.7[27], 243.1 (CO) 151.0, 132.6 [ $C^6, C^5$ (Mes*)] 95.9, 91.1, 85.5, 61.9 [ $C^4-C^1$ (Mes*)]
<b>1k</b> <sup>a</sup>	5.87, 5.41 ( $C_6H_2$ ) 5.41, 4.98 (Cp)	
<b>1l</b> <sup>bc</sup>	6.03, 5.51[5] ( $C_6H_2$ ) 5.32, 4.91[1] (Cp)	

<sup>a</sup>Confórmero A a 213 K. <sup>b</sup>tol-*d*<sub>8</sub>. <sup>c</sup> $^t\text{Bu}(\text{Mes}^*)$ . <sup>d</sup>Para mayor simplicidad de la tabla se omitieron los valores de  $J_{\text{CP}}$  de las resonancias del anillo Mes\*.

Por su parte, la coordinación del átomo de calcógeno al enlace múltiple Mo(1)-P, produce un cambio muy brusco en la posición de la resonancia del átomo de fósforo del ligando puente. Así, en los espectros de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ , las señales de los nuevos complejos de tipo **syn-1** (tabla 2.5), en comparación con las de las especies precursoras [**I**:  $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)= 509.9$  ppm; **IIb**:  $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)= 524.5$  ppm],<sup>16</sup> muestran un fuerte apantallamiento, y aparecen a valores análogos a los descritos para otros complejos dinucleares con un ligando  $\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}}\text{-SPR}$ , como por ejemplo la especie de cromo  $[\text{Cr}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}}\text{-SPAr})(\text{CO})_5]$  (Ar= *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>) [ $\delta_{\text{P}}(\text{C}_6\text{D}_6)= 74.7$  ppm],<sup>46b</sup> o el complejo  $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}}\text{-SPPH})(\text{CO})_3]$  [ $\delta_{\text{P}}(\text{CDCl}_3)= 86.8$  ppm],<sup>58</sup> y ligeramente menos apantallados que el encontrado en el complejo de dimolibdeno  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}}\text{-SP}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\}(\text{CO})_5]$  [ $\delta_{\text{P}}(\text{CDCl}_3)= 5$  ppm].<sup>56</sup>

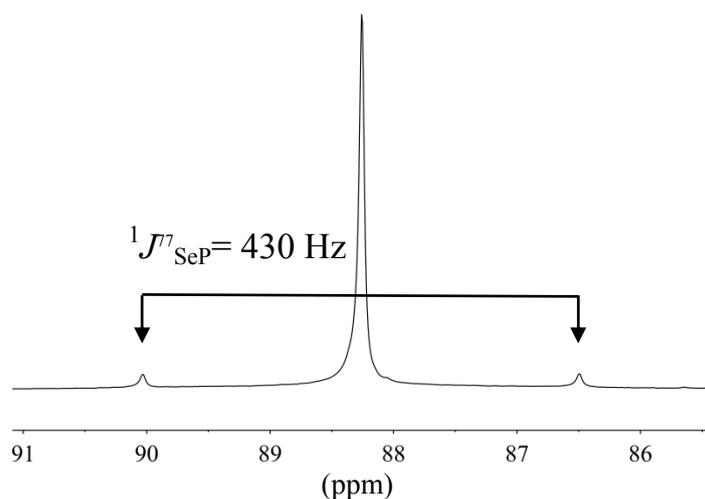
**Tabla 2.5.** Datos espectroscópicos de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a t.a.) correspondientes al ligando calcogenofosfinideno (PER) en las especies de tipo **syn-1**.

Compuesto	$\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	Compuesto	$\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$
<b>syn-1a</b> <sup>52b</sup>	73.5 <sup>a</sup>	<b>syn-1f</b>	74.9
<b>syn-1b</b>	73.6	<b>syn-1h</b>	70.0
<b>syn-1b'</b>	88.3	<b>syn-1i</b>	70.0
<b>syn-1c</b>	75.5	<b>syn-1j</b>	64.2
<b>syn-1d</b>	75.0	<b>syn-1k</b> <sup>b</sup>	<b>A:</b> 71.6, <b>B:</b> 72.3, <b>C:</b> 69.9
<b>syn-1e</b>	75.0	<b>syn-1l</b>	73.6

<sup>a</sup>C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, <sup>b</sup>193 K.

<sup>58</sup> Lorenz, I.-P.; Mürschel, P.; Pohl, W.; Polborn, K. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 413.

Al comparar los datos recogidos en la tabla anterior, la diferencia más significativa se observa con el cambio de calcógeno. Así, la resonancia del complejo **syn-1b'** [ $\delta_P = 88.3$  ppm] se muestra menos apantallada que la del compuesto análogo **syn-1b** [ $\delta_P = 73.6$  ppm], lo cual podría tener su origen en una ligera diferencia en la conformación de la molécula. Además, como se observa en la figura 2.3, dicha resonancia presenta el subespectro correspondiente al acoplamiento del átomo de fósforo con el isótopo  $^{77}\text{Se}$ , siendo el valor de la constante de acoplamiento análogo al encontrado en el compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^1\text{P}:\kappa^2\text{P}_{\text{Se}}-\text{SePMes})(\text{CO})_5]$  [ $^1J_{\text{SeP}}^{77} = 413$  Hz].<sup>46d</sup>

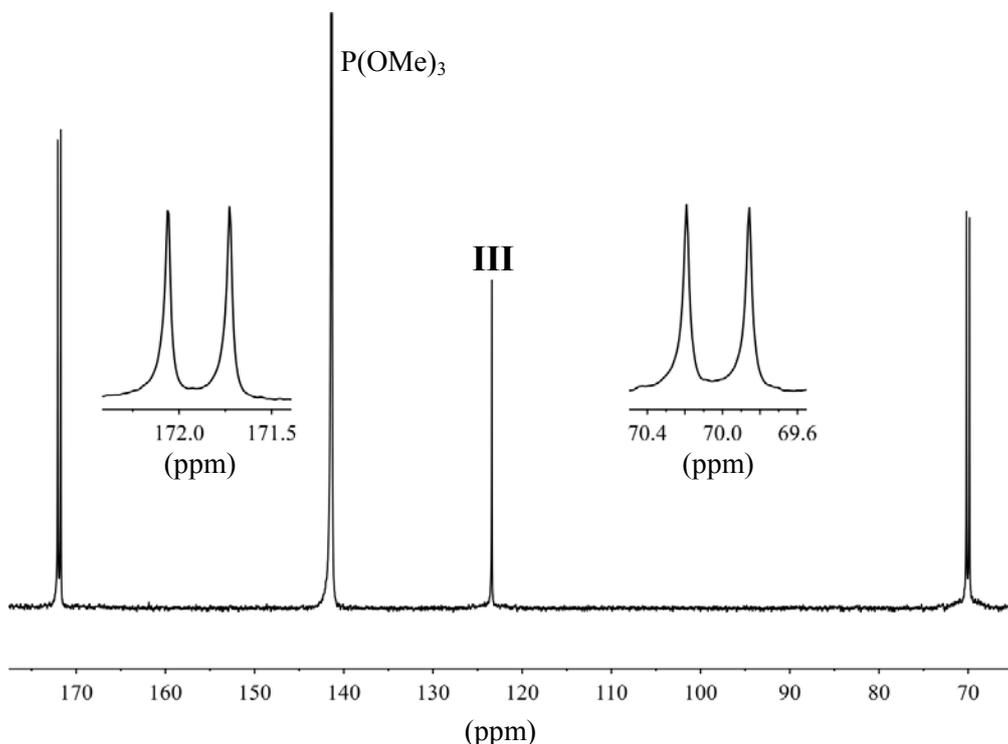


**Figura 2.3.** Espectro R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo **syn-1b'** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Por otro lado, los espectros de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de las especies **syn-1(h-I)**, revelan la existencia de un equilibrio disociativo con el precursor **III**. Así, como se puede observar en la figura 2.4, en el registro correspondiente para la especie **syn-1h**, que tomaremos como ejemplo, además de las resonancias propias de dicho complejo {171.9 ppm [d,  $J_{\text{PP}} = 40$  Hz,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ]; 70.0 [d,  $J_{\text{PP}} = 40$  Hz,  $\mu\text{-SPMes}^*$ ]}, se encuentran también presentes las correspondientes al ligando libre y al precursor **III**.

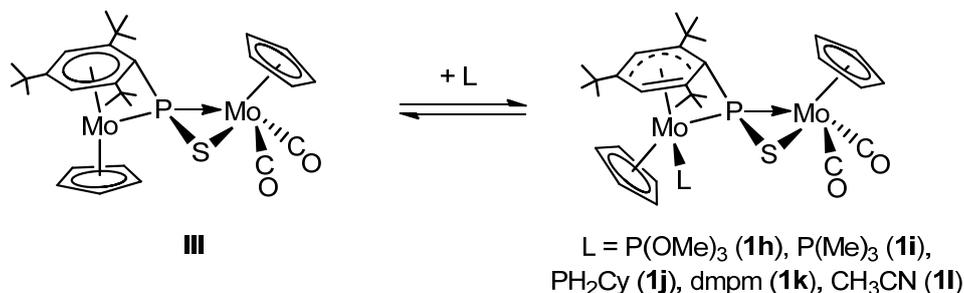
En todos los casos, la proporción relativa de las diferentes especies en equilibrio se modifica ligeramente con la naturaleza del disolvente y con la

temperatura, y se observa que, para todos ellos, la cantidad de producto final aumenta al disminuir la temperatura.



**Figura 2.4.** Espectro de R.M.N de  $^{31}\text{P}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  del complejo *syn-1h*.

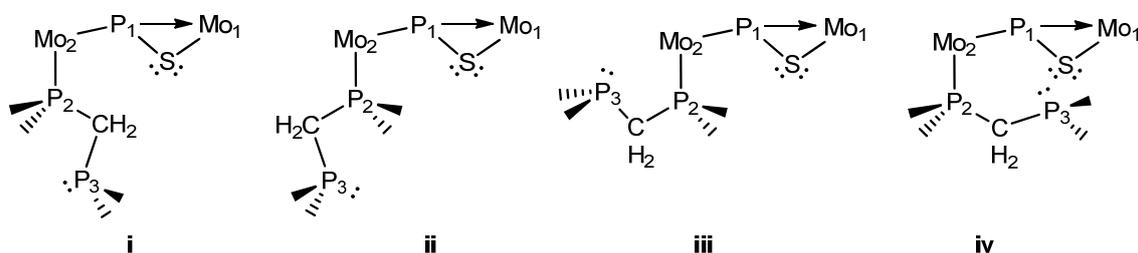
En definitiva, todo parece sugerir que la formación de las especies de tipo *syn-1* está sujeta a un equilibrio disociativo (esquema 2.5), cuya constante, considerando las proporciones de los diferentes productos en disolución, aumentaría en el sentido  $\text{CH}_3\text{CN} < \text{P}(\text{OMe})_3 < \text{dmpm} < \text{PMe}_3 \ll \text{PH}_2\text{Cy} \ll \text{CNR}' \approx \text{CO}$ . Así, se puede proponer que, para la formación de los derivados de tipo *syn-1*, resultan mejores ligandos aquellos con mayor capacidad aceptora y menor ángulo cónico o requerimientos estéricos.



**Esquema 2.5.** Equilibrio disociativo presente en las disoluciones de las especies de tipo *syn-1(h-l)*.

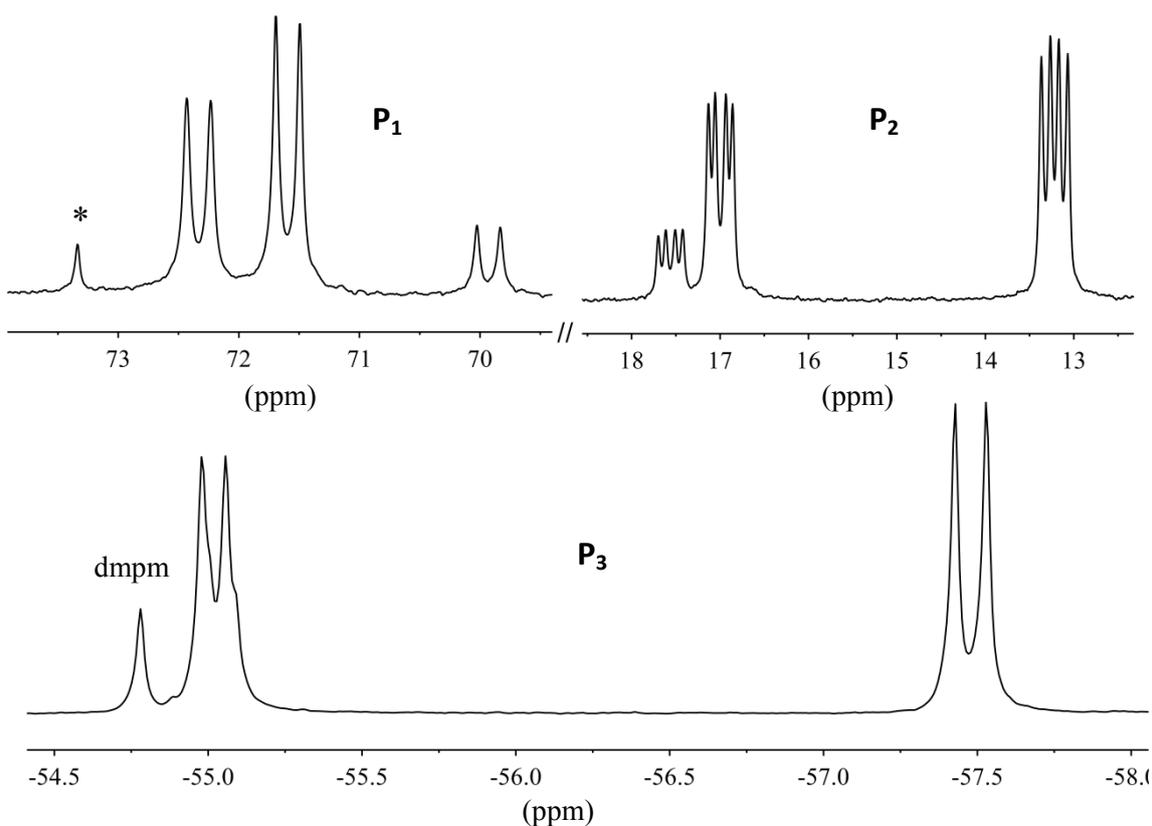
La presencia de tres conformémeros en las disoluciones de la especie **syn-1k**, merece una discusión estructural independiente. Por un lado, y al igual que el resto de los derivados con fosfinas, dicha especie está en equilibrio con su precursor **III** y la difosfina libre, pero además en disolución se identifican tres isómeros, con el ligando monodentado, que se intercambian como consecuencia del equilibrio anterior, y cuya proporción no varía con la temperatura.

Dado que el espectro de I.R., en la zona de tensión C-O, muestra únicamente dos bandas finas a 1933 y 1849  $\text{cm}^{-1}$ , con respectivas intensidades relativas f y mf, se puede deducir que la disposición relativa del fragmento dicarbonílico es análoga en los tres isómeros. Además, teniendo en cuenta la restricción espacial que supone la presencia de dos anillos coordinados al centro metálico Mo(2) y, sobre todo, de los grupos  $t\text{Bu}$  del anillo Mes\*, el ligando dmpm tendría limitado el libre giro en toda la cadena Mo<sub>2</sub>-P-C-P. Así, los cuatro átomos de dicha cadena compartirían el mismo plano, de modo análogo al plano Mo(2)-C(9)-N(1)-C en el complejo **syn-1b** (figura 2.1). Ello define cuatro conformaciones diferentes (figura 2.5), de las que una de ellas se descarta, la identificada como **iv**, por una cuestión de clara restricción espacial. De este modo, las conformaciones **i**, **ii** y **iii**, corresponderían a los tres conformémeros que están presentes en las disoluciones de la especie **syn-1k**.



**Figura 2.5.** Posibles conformaciones del ligando dmpm en la especie **syn-1k**. (Para mayor claridad se omiten el resto de los ligandos de la molécula).

El proceso disociativo al que están sujetos estos isómeros facilita el intercambio entre ellos. Así, al aumentar la temperatura, en el espectro R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , se observa un ensanchamiento de las resonancias, y los diferentes grupos de señales se aproximan, de modo que a temperatura ambiente no se distinguen las correspondientes al isómero minoritario. Sin embargo, a baja temperatura (figura 2.6), se distinguen tres zonas bien diferenciadas, que se identifican claramente con los tres tipos de átomos de fósforo presentes en la molécula ( $\text{P}_1$ ,  $\text{P}_2$  y  $\text{P}_3$ ).



**Figura 2.6.** Espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (193 K) del complejo *syn-1k* en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . \* Resonancia del precursor **III**.

Además, en cada una de las zonas, las resonancias aparecen a frecuencias análogas y muestran la misma multiplicidad, lo que indica que las diferencias estructurales entre los tres isómeros son mínimas. La asignación de las resonancias correspondientes para cada isómero (tabla 2.6) se ha

realizado teniendo en cuenta la posición, multiplicidad, e intensidad relativa de las señales, y los valores de las constantes de acoplamiento. Así, aquellas que se muestran más apantalladas se asignan indiscutiblemente al átomo de fósforo no coordinado de la difosfina, siendo el valor del desplazamiento químico de estas últimas análogo al del ligando libre ( $\delta_P = -54.8$  ppm).

Los tres conformeros, que identificamos como **A**, **B** y **C**, se encuentran en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 213 K en una proporción relativa 4:3:1 respectivamente. La correspondencia individual de cada uno de estos isómeros con las conformaciones **i**, **ii**, y **iii** del ligando dmpm (figura 2.6), resulta imposible debido al solapamiento de señales en el espectro de <sup>1</sup>H, que dificulta el análisis y la interpretación de cualquier experimento bidimensional de R.M.N.

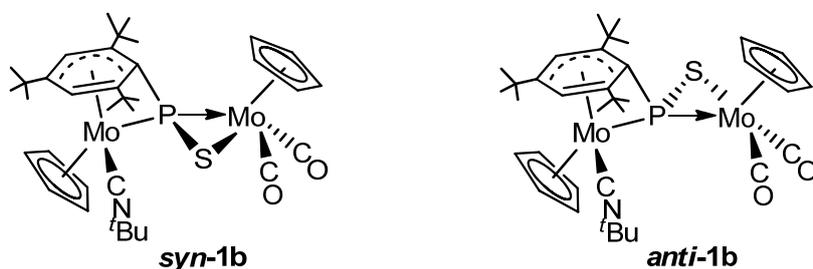
**Tabla 2.6.** Datos de R.M.N. <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 193 K ( $\delta_P$ /ppm; [ $J_{PP}$ ]/Hz) correspondientes a los isómeros **A**, **B** y **C** del complejo **syn-1k**.

	<b>P<sub>1</sub></b>	<b>P<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>3</sub></b>
Conformero <b>A</b>	71.6 (d) [32]	13.2 (dd) [32, 16]	-57.5 (d) [16]
Conformero <b>B</b>	72.3 (d) [32]	17.0 (dd) [32, 13]	-55.0 (d) [13]
Conformero <b>C</b>	69.9 (d) [31]	17.6 (dd) [31, 14]	-55.1 (d) [14]

La analogía entre los conformeros de la especie **syn-1k** y el resto de complejos de tipo **syn-1** es evidente. Así, tomando como referencia las resonancias correspondientes al isómero mayoritario (**A**), el desplazamiento químico de la señal más desapantallada (**P<sub>1</sub>**) es análogo al determinado en el resto de las especies de tipo **syn-1**, que se han discutido anteriormente (tabla 2.5). Por su parte, la resonancia del átomo de fósforo del ligando dmpm unido al átomo de Mo(2), etiquetado como **P<sub>2</sub>**, presenta un valor de  $J_{PP} = 32$  Hz,

semejante a lo observado para el ligando fosfina en los espectros de los complejos **syn-1i** ( $J_{PP}= 31$  Hz) y **syn-1j** ( $J_{PP}= 29$  Hz).

Por último, cabe recordar que la especie **syn-1b** se puede generar también por reacción del precursor **IIb** con azufre (esquema 2.2). Esta reacción conduce a una mezcla de los isómeros **syn/anti-1b**, con una ligera presencia mayoritaria para el isómero *syn*. La diferencia entre ambos es la orientación relativa, *syn* o *anti*, entre el átomo de azufre y el ligando isocianuro (figura 2.7). Estos isómeros se pueden separar por cromatografía en alúmina IV, lo que permite la completa caracterización de la especie **anti-1b**.



**Figura 2.7.**

La estructura del isómero *anti* se propone por comparación con los datos espectroscópicos de la especie análoga **anti-1a**, cuya estructura en estado sólido ha sido determinada previamente en nuestro grupo de investigación.<sup>46a,52b</sup> La tabla 2.7 recoge una selección de los datos espectroscópicos de estas especies, lo que permite analizar las consecuencias derivadas de la disposición relativa del átomo de azufre en la molécula.

En el espectro de I.R., la diferencia más significativa entre los isómeros *syn* y *anti* se observa en la posición de la banda de tensión  $C\equiv N$ , que en el segundo aparece a menor número de onda. Además, la disposición relativa del calcógeno también modifica la posición de la resonancia correspondiente en el espectro de R.M.N.  $^{31}P\{^1H\}$ . Así, la resonancia del isómero **anti-1b** aparece en una posición análoga a la correspondiente en la especie isoestructural **anti-1a**, y 25 ppm más desapantallada que la señal correspondiente al isómero *syn*.

**Tabla 2.7.** Datos espectroscópicos más significativos de los isómeros ***syn-1b***, ***anti-1b*** y ***anti-1a***.

	<sup>a</sup> $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	<sup>b</sup> $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	<sup>b</sup> $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$	<sup>b</sup> $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}; [J_{\text{CP}}]/\text{Hz}$
<b><i>syn-1b</i></b>	CN:2134 (m)	73.6	5.96 ( $C_6H_2$ )	Mes*: 151.5 ( $C^6$ )
	CO:1922 (mf)		5.51[5] ( $C_6H_2$ )	133.2 ( $C^5$ )
	1833 (f)		5.40, 5.00[1] (Cp)	99.4[14] ( $C^2$ )
				95.6 [1] ( $C^4$ )
				84.5[6] ( $C^3$ )
			61.6[35] ( $C^1$ )	
<b><i>anti-1b</i></b>	CN:2120 (m)	98.4	5.86[2] ( $C_6H_2$ )	Mes*: 152.4[4] ( $C^6$ )
	CO:1927 (mf)		5.77[5] ( $C_6H_2$ )	130.0[6] ( $C^5$ )
	1839 (f)		5.26, 4.79[2] (Cp)	102.2[2] ( $C^2$ )
				95.3[2] ( $C^4$ )
				90.3[4] ( $C^3$ )
			57.9[43] ( $C^1$ )	
<b><i>anti-1a</i></b> <sup>52b</sup>	CO:1962 (mf)	103.2 <sup>c</sup>	5.99[1] ( $C_6H_2$ )	Mes*: 156.1[5] ( $C^6$ )
	1932 (m)		5.85[5] ( $C_6H_2$ )	128.5[5] ( $C^5$ )
	1854 (m)		5.46, 5.04[2] (Cp)	110.5[3] ( $C^2$ )
				106.2 ( $C^4$ )
				89.9[4] ( $C^3$ )
			59.8[45] ( $C^1$ )	

<sup>a</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup>CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>c</sup>C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

En los espectros de R.M.N. <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, como consecuencia de que la disposición *syn* o *anti* del azufre modifica la orientación relativa del anillo y su ángulo diedro, se observan diferencias en las resonancias correspondientes al anillo Mes\*. Así, los registros de los complejos de tipo *anti*, muestran las señales de los protones unidos a los átomos C<sup>3</sup> y C<sup>5</sup> a valores de  $\delta$  análogos, mientras que en los espectros de los isómeros de tipo

*syn* (tablas 2.5 y 2.8), aparecen a desplazamientos químicos apreciablemente diferentes. En cualquier caso, e independientemente de la isomería, la resonancia más apantallada, que es la que presenta mayor acoplamiento con el núcleo de fósforo, corresponde al protón unido al átomo C<sup>3</sup> de dicho anillo, el cual se encuentra coordinado átomo de molibdeno. Por último, en lo que respecta a los espectros de R.M.N. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, mientras que en los registros de los isómeros de tipo *anti* las resonancias correspondientes a los carbonos C<sup>5</sup> y C<sup>6</sup> se muestran como dobletes, en el espectro de la especie ***syn-1a*** dichas señales no muestran acoplamiento con el núcleo de fósforo. Además, en el espectro de los complejos ***anti-1a*** y ***anti-1b*** el acoplamiento que presenta en núcleo de carbono de la posición 2 del anillo con el fósforo es sustancialmente menor que en el registro del isómero ***syn-1a***. Todo ello es consecuencia de que la disposición del azufre, *syn* o *anti*, modifica la orientación del anillo Mes\* y su disposición con respecto al plano PSMo(1).

-----

Como hemos visto en esta sección las especies de tipo ***syn/anti-1*** presentan diferente estabilidad en función de las características electrónicas y estructurales del ligando L. En las secciones siguientes se presentan los estudios realizados de la reactividad de los complejos más estables, aquellos con un ligando CO o CNR' coordinado al metal del fragmento metaloceno, con fragmentos metálicos y frente a electrófilos sencillos.

## 2.2. REACTIVIDAD DE COMPLEJOS FOSFINIDENO DE TIPO II, Y CALCOGENOFOSFINIDENO DE TIPO I Y III, FRENTE A FRAGMENTOS METÁLICOS INSATURADOS.

La síntesis de especies polinucleares está restringida, en muchos casos, al uso de condiciones drásticas de reacción, lo cual lleva asociado baja selectividad en las reacciones y bajo rendimiento de los productos que se generan. Dichas condiciones se suavizan cuando se utilizan precursores de menor nuclearidad con enlaces múltiples M-M y/o M-L, que facilitan la adición de fragmentos metálicos insaturados. En este sentido, los complejos dinucleares con ligandos fosfinideno  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)(\text{L})(\text{CO})_2]$  [**IIa** (L= CO), **IIb** (L= CN<sup>t</sup>Bu)], y calcogenofosfinideno  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2_{\text{P,E}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-EPMes}^*)(\text{L})(\text{CO})_2]$  [**syn-1a** (E= S, L= CO), **syn-1b** (E= S, L= CN<sup>t</sup>Bu), **syn-1b'** (E= Se, L= CN<sup>t</sup>Bu)] y  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_2]$  (**III**), reúnen los requisitos para comportarse como precursores idóneos para la síntesis de agregados polimetálicos. Así, por analogía con las especies **I**,<sup>25b</sup> y **syn-1a**,<sup>52b</sup> de las cuales se disponen datos de su estructura electrónica (para la especie **syn-1a** detallada en la sección 1.2.3.2), se propone que dichas moléculas poseen un marcado carácter básico debido a la presencia de pares de electrones libres y/o enlaces múltiples Mo-P o P-E, lo que facilita la adición de fragmentos metálicos insaturados, y favorece la síntesis racional de especies de elevada nuclearidad.

En esta sección se recoge un estudio de la reactividad de los compuestos **syn-1a**, **syn-1b**, **syn-1b'** y **III** frente a carbonilos metálicos representativos de los grupos 8 y 9. Además, en el caso del complejo **III**, por ser la especie más activa de entre ellas, previsiblemente debido a la menor

congestión estérica del átomo de calcógeno en comparación con los complejos de tipo **1**, se continuó explorando su reactividad frente a fragmentos metálicos insaturados de los grupos 6 y 7.

En lo que respecta al estudio de la reactividad de los precursores **IIa** y **IIb**, con el fin de completar el estudio previo realizado en nuestro grupo de investigación,<sup>59</sup> se abordaron las reacciones frente a diferentes fragmentos metálicos insaturados.

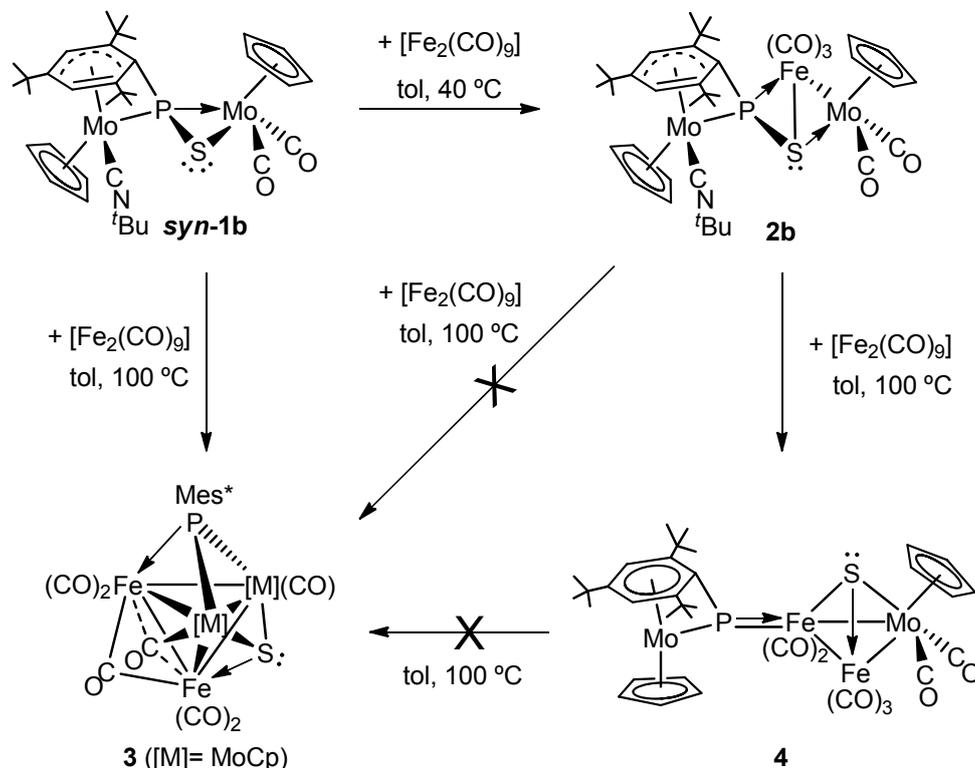
En todas estas reacciones se generan especies di- o polinucleares, muchas de ellas sin precedentes estructurales, que son el resultado de inserciones y de activaciones de diferentes enlaces en los complejos precursores.

### 2.2.1. Reactividad de complejos dinucleares de Mo con un ligando $\mu$ -EPR frente a $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ .

Los complejos calcogenofosfinideno de tipo **1** y **III**, reaccionan con  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  para generar derivados heterometálicos de diferente nuclearidad. Así, tomando como referencia la reacción a partir de la especie **syn-1b** (esquema 2.6), en condiciones térmicas suaves se genera selectivamente el compuesto trimetálico  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3-\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_5]$  (**2b**), como consecuencia de la inserción formal de un fragmento “ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ” en el enlace P-Mo(1) de la especie precursora. Sin embargo, en condiciones térmicas más fuertes, la nuclearidad del producto mayoritario aumenta, y la naturaleza del ligando calcogenofosfinideno se destruye, formándose la especie  $[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3-\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7]$  (**3**). Curiosamente, un experimento cruzado confirma que el complejo **2b** no es intermedio en dicho proceso. Así, en las mismas condiciones de disolvente y temperatura, y tras tiempos de reacción similares, la especie trinuclear, en presencia de exceso de

<sup>59</sup> Sáez, D. *Tesis Doctoral*, Universidad de Oviedo, **2005**.

$[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ , se transforma selectivamente en el complejo tetrametálico  $[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^6\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7]$  (**4**).



**Esquema 2.6.** Reactividad de los complejos **syn-1b** y **2b** con  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ .

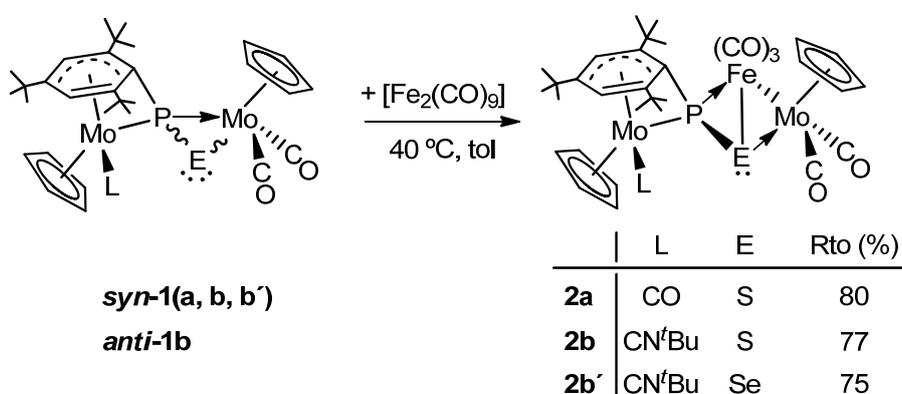
En los apartados siguientes se aborda un estudio detallado de los aspectos relacionados con la síntesis y la estructura de las nuevas especies sintetizadas.

### 2.2.1.1. Síntesis y caracterización estructural de los complejos de tipo

#### 2.

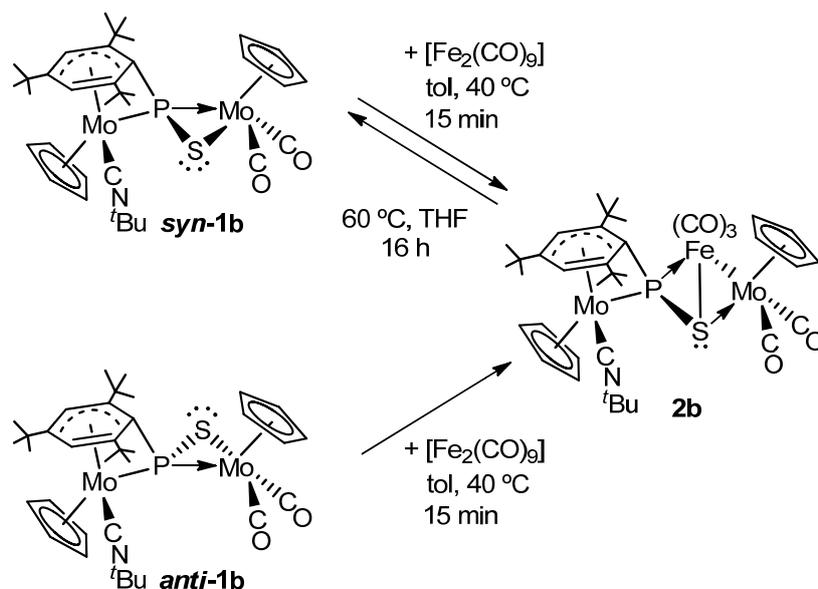
Como recoge el esquema 2.7, los complejos **syn-1(a, b y b')** y **anti-1b**, disueltos en tolueno, reaccionan a 40 °C con un exceso de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ , para generar, selectivamente y en tiempos de reacción moderados, los correspondientes derivados  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{P}_E:\kappa^1\text{E}:\kappa^1\text{P},\eta^4\text{-EPMe}^*)(\text{L})(\text{CO})_5]$  [**2a** (E= S, L= CO), **2b** (E= S, L=  $\text{CN}^t\text{Bu}$ ), **2b'** (E= Se, L=  $\text{CN}^t\text{Bu}$ )] (esquema 2.7). Además, se ha comprobado que el complejo **2a**, que en estas condiciones

se genera de forma selectiva, rápida (en 20 minutos a partir de 0.112 mmol de **syn-1a**), y en alto rendimiento (80%), también se puede sintetizar a temperatura ambiente, a partir del mismo precursor (o de la especie dicarbonílica **III**) con exceso de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  (4 eq) y utilizando THF como disolvente. Sin embargo, estas últimas reacciones son más lentas (completándose en 20 minutos las transformaciones de 0.014 mmol de **syn-1a** o de 0.052 mmol de **III**), y menos selectivas, dado que en el bruto de ambas reacciones se identifica, además, la presencia de trazas del complejo  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PMes}^*)(\text{CO})_7]$ ,<sup>59</sup> y de otro subproducto no identificado.



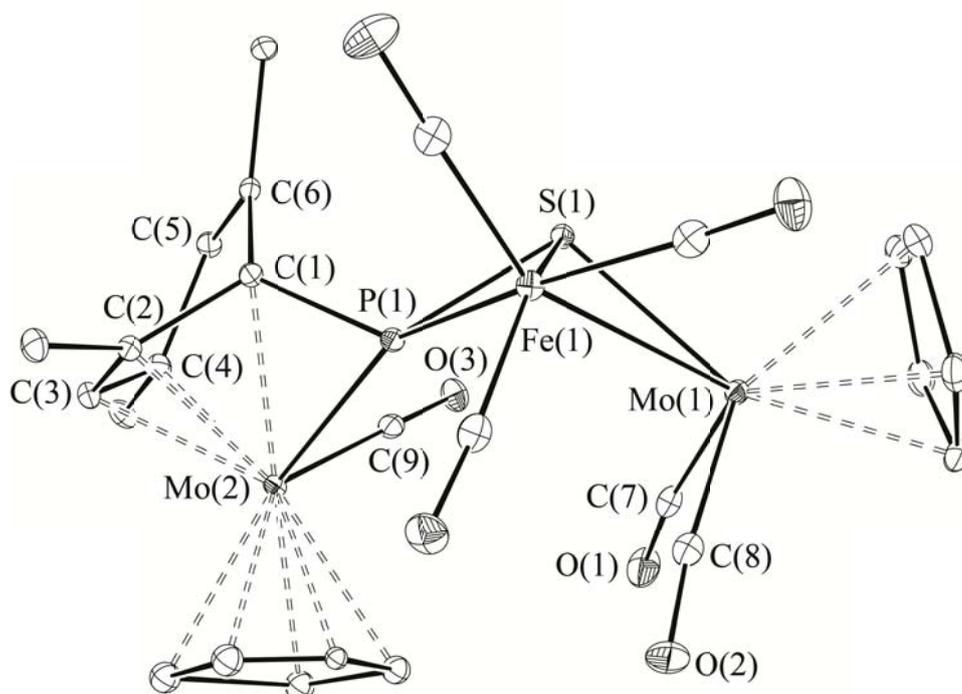
**Esquema 2.7.** Síntesis de los complejos **2(a, b y b')** a partir de los correspondientes complejos de tipo **1**.

Como se puede observar en el esquema 2.8, estas reacciones son reversibles, de modo que las especies **2a** y **2b** disueltas en THF, cuando se calientan a 40 °C durante 16 horas y en ausencia de nonacarbonilo de dihierro, revierten a los precursores **syn-1a** y **syn-1b**. Este tiempo de reacción no disminuye cuando se añade al medio de reacción extractores del fragmento “ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ”, como 1,3-ciclooctadieno o estireno, debido, probablemente, a la protección estérica que ejercen otros grupos de la molécula. Así, el proceso de adición-eliminación del fragmento de hierro hace viable la transformación de los isómeros de tipo **anti** en los de tipo **syn**.



**Esquema 2.8.** Isomerización de *anti-1b* a *syn-1b*.

La estructura en estado sólido del complejo **2a** ha sido determinada mediante difracción de rayos X en monocristal. En la figura 2.8 se muestra el diagrama ORTEP de dicho compuesto, recogiendo una selección de las distancias y los ángulos de enlace más significativos en la tabla 2.8.



**Figura 2.8.** Estructura molecular en estado sólido del complejo **2a**.

Como se observa en la figura anterior, el compuesto **2a** es una especie trimetálica, con un ligando tiofosfinideno coordinado puente entre los tres metales, y con la presencia de un sólo enlace intemetálico en su esqueleto. El aspecto más destacable de dicha estructura, en relación con la del complejo precursor **syn-1a**, es la ausencia de enlace Mo(1)-P(1), lo que lleva al ligando puente a coordinarse en modo ( $\mu_3\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*$ ). Esta situación coordinativa no tiene precedentes en la literatura científica, y en ella el ligando tiofosfinideno está actuando formalmente como un dador de 10 e<sup>-</sup>.

**Tabla 2.8.** Distancias (Å) y ángulos más significativos en el complejo **2a**.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Mo(1)-Fe(1)	2.9204(3)	Mo(2)-C(4)	2.468(2)
Mo(1)-S(1)	2.4358(5)	Mo(2)-C(5)	3.231(3)
Mo(1)-P(1)	3.542	Mo(2)-C(6)	3.257(3)
Mo(2)-P(1)	2.387(6)	P(1)-C(1)	1.7838(19)
P(1)-S(1)	2.1112(7)	C(1)-C(2)	1.479(3)
P(1)-Fe(1)	2.2150(5)	C(2)-C(3)	1.435(3)
S(1)-Fe(1)	2.2923(5)	C(3)-C(4)	1.432(3)
Mo(2)-C(1)	2.316(2)	C(4)-C(5)	1.481(3)
Mo(2)-C(2)	2.229(2)	C(5)-C(6)	1.333(3)
Mo(2)-C(3)	2.263(2)	C(6)-C(1)	1.498(3)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Mo(2)-P(1)-S(1)	129.79(2)	C(1)-P(1)-Mo(2)	65.62(6)
Mo(2)-P(1)-Fe(1)	152.24(2)	Fe(1)-Mo(1)-S(1)	49.67(1)
S(1)-P(1)-Fe(1)	63.94(2)	C(7)-Mo(1)-C(8)	78.26(9)
C(1)-P(1)-Fe(1)	136.58(6)	Fe(1)-Mo(1)-C(8)	76.34(6)
C(1)-P(1)-S(1)	113.33(7)	S(1)-Mo(1)-C(7)	92.27(6)

En lo que respecta a las distancias P(1)-Mo(2)/Fe(1) y S(1)-Mo(1)/Fe(1), todas ellas son adecuadas para la formulación de enlaces sencillos.<sup>52b, 60</sup> Así, la inserción del fragmento de hierro en el enlace Mo(1)-P, rompe la interacción entre ambos átomos, y rebaja la deslocalización electrónica presente en el ciclo  $\overline{\text{Mo(1)-P-S}}$  del precursor **syn-1a**.

La geometría alrededor de los átomos de fósforo y de azufre es tetraédrica y piramidal respectivamente y, como se desprende de los valores de los ángulos de enlace (tabla 2.8), en ambos casos está muy distorsionada. Ello es consecuencia de que el átomo de hierro comparte los ciclos  $\overline{\text{P-S-Fe}}$  y  $\overline{\text{Fe-S-Mo(1)}}$ .

Por otra parte, el entorno de coordinación del átomo de Mo es de banqueta de piano de cuatro patas, con un ángulo C(7)-Mo(1)-C(8) de 78.26(9)° análogo al presente en el compuesto precursor **syn-1a** [77.72(11)°],<sup>52b</sup> y la geometría de coordinación alrededor del átomo de Fe es pseudooctaédrica, donde además de los tres carbonilos completan la esfera de coordinación los átomos P(1), S(1) y Mo(1), situados estos últimos en una disposición facial. Además, si comparamos las distancias Mo(1)-Fe(1) [2.9204(3) Å] y P(1)-Fe(1) [2.2150(5) Å] con las análogas en el complejo dicitclohexilfosfuro [FeMoCp( $\mu$ -PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub>] [ $d_{\text{Mo-Fe}} = 2.929(1)$  Å,  $d_{\text{P-Fe}} = 2.283(1)$  Å],<sup>61</sup> podemos concluir que éstas son del mismo orden y adecuadas para la formulación de enlaces sencillos.

Por último, la coordinación  $\eta^4$  del anillo Mes\* en esta especie se refleja en las distancias Mo(2)-C(5) [3.231(3) Å] y Mo(2)-C(6) [3.257(3) Å], mucho más largas que las presentes entre el átomo de Mo(2) y el resto de los carbonos del anillo, así como en el valor de la distancia C(5)-C(6) [1.329(3) Å], concordante con lo esperado para un doble enlace C-C.

<sup>60</sup> Adams, R.D.; Miao, S. *Organometallics* **2003**, *22*, 2492.

<sup>61</sup> Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Graiff, C.; Tiripiccio, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 321.

Los datos espectroscópicos de las especies **2(a, b, b')** en disolución son coherentes con la estructura molecular de la especie **2a** en estado sólido. En lo referente al espectro de I.R. (tabla 2.9), la presencia de 5 o 6 bandas en la zona comprendida entre 2200-1700  $\text{cm}^{-1}$  revela la ausencia de simetría en la molécula. La diferencia más evidente entre los espectros de las tres especies la establece el ligando coordinado al átomo de Mo(2): CO en la especie **2a**, con una absorción a 1993  $\text{cm}^{-1}$ , o CN<sup>t</sup>Bu en los complejos **2b** y **2b'**, con una banda de tensión C≡N en cada uno de los espectros, y en posiciones análogas. Las cuatro o cinco bandas restantes corresponden a los fragmentos “Fe(CO)<sub>3</sub>” y “Mo(CO)<sub>2</sub>” presentes en las moléculas: las más altas a los carbonilos coordinados al hierro y las dos más bajas a aquellos unidos al molibdeno.

**Tabla 2.9.** Absorciones en el espectro de I.R. en la zona comprendida entre 2200-1700  $\text{cm}^{-1}$  de los complejos **2a**, **2b** y **2b'** disueltos en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2b'</b>
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	CO: 2015 (mf)	CN: 2140 (d)	CN: 2142 (d)
	1993 (f)	CO: 2014 (mf)	CO: 2003 (mf)
	1956 (mf)	1954 (f)	1940 (fa)
	1948 (m)	1942 (m)	1878 (m)
	1899 (m)	1893 (m)	1802 (da)
	1827 (m)	1812 (m)	

En lo relativo a los datos de los espectros de R.M.N de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , recogidos en la tabla 2.10, en todos ellos aparece una única resonancia, que se encuentra del orden de 90-100 ppm más desapantallada que la análoga en los complejos precursores de tipo **1**. Ello pone de manifiesto, por un lado, que el ligando calcogenofosfinideno mantiene su naturaleza, y por otro, que se ha producido un cambio significativo en el entorno del átomo de fósforo. Además, las resonancias de los compuestos **2a** y **2b** aparecen prácticamente a

la misma frecuencia, mientras que, en relación con las anteriores, la del complejo **2b'** se encuentra 27 ppm más desapantallada. Estas diferencias son análogas a las encontradas entre las señales de los precursores (**syn-1b** y **syn-1b'**), lo que estaría relacionado con variaciones en el entorno de la geometría del fósforo, impuestas por el mayor tamaño del átomo de selenio con respecto al de azufre.

**Tabla 2.10.** Datos de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **2a**, **2b** y **2b'**, y de sus precursores **syn-1(a, b y b')**, disueltos en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y a t.a.

	<b><sup>a</sup>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2b'</b>
$\delta_{\text{p}}/\text{ppm}$	165.5	166.5	192.3
	<b><sup>a</sup>syn-1a</b>	<b>syn-1b</b>	<b>syn-1b'</b>
$\delta_{\text{p}}/\text{ppm}$	73.5	73.6	88.3

<sup>a</sup> $\text{C}_6\text{D}_6$

La información que se extrae del espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  (tabla 2.11), confirma la hapticidad del anillo  $\text{Mes}^*$ , al observarse en los espectros de los complejos de tipo **2**, al igual que en sus precursores de tipo **1**, una diferencia significativa en las posiciones de las resonancias de los hidrógenos del anillo. En todos los casos, la señal más desapantallada corresponde al hidrógeno unido al  $\text{C}^5$  del anillo (posición no coordinada al átomo de Mo). Además, estos valores no difieren demasiado de los encontrados para los correspondientes precursores [**syn-1a** (6.02, 5.69 ppm), **syn-1b** (5.96, 5.52 ppm), **syn-1b'** (5.99, 5.56 ppm)], lo que parece indicar que los cambios en el modo de coordinación del ligando puente, no afectan a la disposición del anillo  $\text{Mes}^*$ .

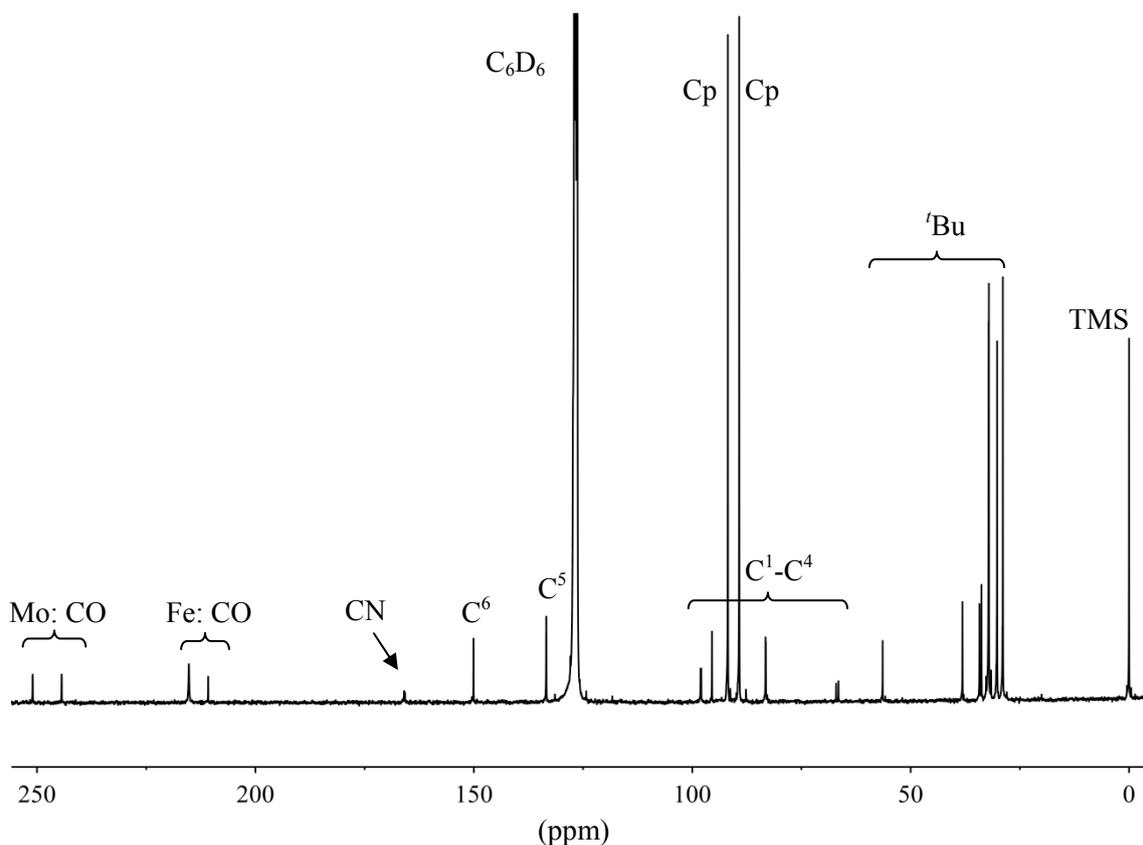
**Tabla 2.11.** Datos más significativos de R.M.N de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **2a** (E= S, L= CO), **2b** (E= S, L=  $\text{CN}^t\text{Bu}$ ) y **2b'** (E= Se, L=  $\text{CN}^t\text{Bu}$ ) disueltos en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y a t.a.

	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$	$\delta_{\text{C}}/\text{ppm}; [J_{\text{CP}}]/\text{Hz}$
<b><sup>a</sup>2a</b>	6.00, 5.10[4] ( $C_6H_2$ )	251.0, 246.8[2] ( $\text{CO}_{\text{Mo1}}$ )
	5.03[1], 4.87 (Cp)	230.2[13] ( $\text{CO}_{\text{Mo2}}$ )
	1.35 [ $^t\text{Bu}$ (Mes*)]	216.2 ( $\text{CO}_{\text{Fe}}$ )
	1.23 [ $^t\text{Bu}$ (Mes*)]	155.0, 133.4 [ $C^6$ , $C^5$ (Mes*)]
	0.73 [ $^t\text{Bu}$ (Mes*)]	106.3, 106.0[11] [ $C^4$ , $C^2$ (Mes*)] 84.1[5], 70.9[46] [ $C^3$ , $C^1$ (Mes*)]
<b>2b</b>	6.02, 5.46[5] ( $C_6H_2$ )	251.4, 246.8 ( $\text{CO}_{\text{Mo1}}$ )
	5.23, 5.07[1] (Cp)	216.6 ( $\text{CO}_{\text{Fe}}$ )
	1.60 [ $^t\text{Bu}$ ( $\text{CN}^t\text{Bu}$ )]	166.1[14] (CN)
	1.36 [ $^t\text{Bu}$ (Mes*)]	151.1, 135.2 [ $C^6$ , $C^5$ (Mes*)]
	1.14 [ $^t\text{Bu}$ (Mes*)]	99.3[12], 98.2 [ $C^4$ , $C^2$ (Mes*)]
	1.02 [ $^t\text{Bu}$ (Mes*)]	84.9[4], 67.8[39] [ $C^3$ , $C^1$ (Mes*)]
<b>2b'</b>	6.04, 5.50[4] ( $C_6H_2$ )	252.0, 247.0 ( $\text{CO}_{\text{Mo1}}$ )
	5.21, 5.11 (Cp)	216.8, 214.6 ( $\text{CO}_{\text{Fe}}$ )
	1.59 [ $^t\text{Bu}$ ( $\text{CN}^t\text{Bu}$ )]	Sin identificar (CN)
	1.35 [ $^t\text{Bu}$ (Mes*)]	151.0, 135.7 [ $C^6$ , $C^5$ (Mes*)]
	1.13 [ $^t\text{Bu}$ (Mes*)]	100.8[11], 98.2 [ $C^4$ , $C^2$ (Mes*)]
	1.02 [ $^t\text{Bu}$ (Mes*)]	85.3[4], 70.8[40] [ $C^3$ , $C^1$ (Mes*)]

<sup>a</sup> $\text{C}_6\text{D}_6$

La coordinación del grupo Mes\* también se refleja en las resonancias de sus carbonos (tabla 2.11 y figura 2.9). Así, en los espectros de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos de tipo **2**, los carbonos  $C^5$  y  $C^6$ , de naturaleza olefínica y no enlazados al centro metálico, aparecen a desplazamientos químicos más altos que los correspondientes al resto del anillo. Por otra parte, las 4 o 5 resonancias más desapantalladas de dicho espectro corresponden a

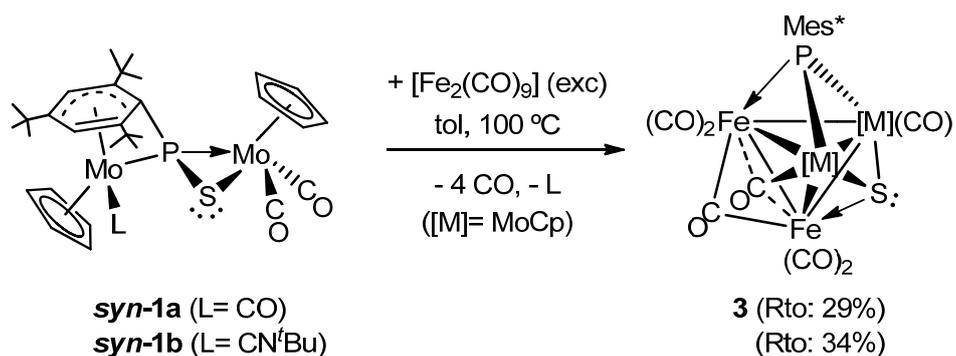
los carbonos de los ligandos CO: las dos que se muestran a valores de  $\delta$  más altos se asignan a los carbonilos unidos a los átomos de Mo [por analogía con las de *syn-1a* ( $\delta_{\text{C}}(\text{CO})= 257.3, 244.1$  ppm)] y el resto al fragmento “Fe(CO)<sub>3</sub>”. El resto de las señales del espectro confirman la asimetría de estas moléculas.



**Figura 2.9.** Espectro de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **2b** disuelto en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

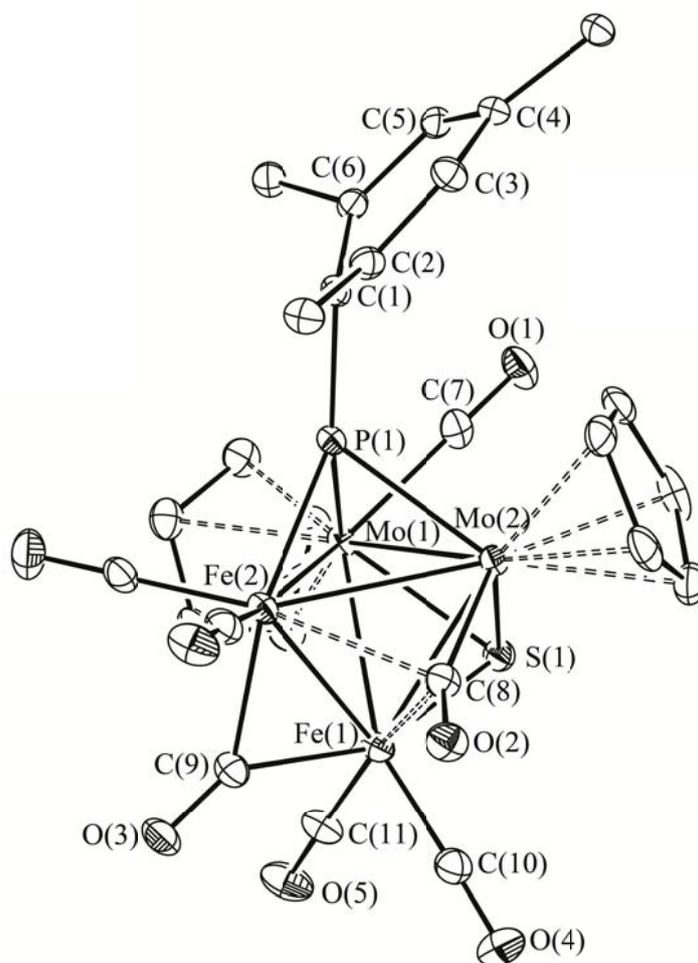
### 2.2.1.2. Síntesis y caracterización estructural del complejo 3.

El calentamiento de las correspondientes disoluciones en tolueno de los complejos *syn-1(a, b)* a 100 °C durante 1 hora y en presencia de exceso de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  conduce, en ambos casos, a la formación de la especie  $[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7]$  (**3**), como producto mayoritario, en un rendimiento moderado del 29% y 34% respectivamente (esquema 2.9). En los espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de las mezclas de estas reacciones, también se observan resonancias de otros compuestos minoritarios, los cuales se pierden y/o descomponen en el proceso de purificación del complejo **3**.



**Esquema 2.9.** Síntesis de la especie **3**.

La estructura molecular en estado sólido de esta especie se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la figura 2.10 se muestra el dibujo ORTEP de la molécula, y en la tabla 2.12 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos.



**Figura 2.10.** Estructura molecular en estado sólido del complejo **3**.

**Tabla 2.12.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos en el complejo **3**.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Mo(1)-P(1)	2.4205(11)	Mo(2)-S(1)	2.3688(12)
Mo(2)-P(1)	2.3923(12)	Fe(1)-S(1)	2.1882(14)
Fe(2)-P(1)	2.1946(13)	Mo(2)-C(8)	1.995(5)
Mo(1)-Mo(2)	2.8470(5)	Fe(1)-C(8)	2.435(5)
Mo(1)-Fe(1)	2.8370(9)	Fe(2)-C(8)	2.439(5)
Mo(1)-Fe(2)	2.8279(8)	Fe(1)-C(9)	1.956(5)
Mo(2)-Fe(1)	2.7765(8)	Fe(2)-C(9)	1.979(5)
Mo(2)-Fe(2)	2.8081(8)	C(7)-O(1)	1.130(7)
Fe(1)-Fe(2)	2.4902(11)	C(8)-O(2)	1.170(6)
Mo(1)-S(1)	2.3750(12)	C(9)-O(3)	1.155(6)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
C(1)-P(1)-Mo(1)	139.8(2)	Mo(2)-C(8)-O(2)	156.8(4)
C(1)-P(1)-Mo(2)	121.4(2)	Fe(1)-C(8)-O(2)	122.0(4)
C(1)-P(1)-Fe(2)	142.1(2)	Fe(2)-C(8)-O(2)	121.7(4)
Mo(1)-S(1)-Mo(2)	73.76(3)	Mo(2)-Mo(1)-C(7)	75.7(1)
Mo(2)-S(1)-Fe(1)	74.96(4)	Fe(1)-C(9)-O(3)	141.9(4)
Fe(1)-S(1)-Mo(1)	76.76(4)	Fe(2)-C(9)-O(3)	139.6(4)

Un aspecto a destacar en la molécula de este complejo, que difiere de la del precursor, es la ausencia del ligando tiofosfinideno. Como se puede observar en la figura 2.10, la especie **3** es un *cluster* de 60 electrones con un esqueleto metálico “Fe<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>” tetraédrico formado por dos fragmentos “MoCp(CO)”, con disposición relativa *transoide*, unidos a un fragmento dihierro “[Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-CO)”. Dos de las caras de dicho tetraedro están

punteadas con los ligandos  $\mu_3$ -PMes\* y  $\mu_3$ -S, que son fruto de la activación del enlace P-S presente en el precursor. Dichos ligandos se coordinan a los tres metales de las caras “Mo<sub>2</sub>Fe”, siendo las distancias M-P y M-S adecuadas para interacciones sencillas entre el correspondiente metal y el heteroátomo.

Aplicando la regla del N.A.E.,<sup>62</sup> y en base a la disposición y número de ligandos en el complejo, se puede asignar en todos los casos un enlace intermetálico de orden uno. Sin embargo, la geometría del agregado metálico, unida a la presencia y naturaleza de los ligandos puente, acorta las distancias intermetálicas. Así, las distancias Fe-Mo, entre 2.78 y 2.84 Å, presentan un valor inferior al encontrado en la especie **2a** [ $d_{\text{Fe-Mo}} = 2.9204(3)$  Å], en la que se propone un enlace sencillo, y del orden del encontrado en otros complejos tri- o tetrametálicos con ligandos coordinados en modo  $\mu_3$ , como las especies [Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>( $\mu_3$ -Te)( $\mu_3$ -S)(CO)<sub>7</sub>] [ $d_{\text{Mo-Fe}} = 2.814(2)$  Å y  $2.672(2)$  Å],<sup>63</sup> [FeMo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>( $\mu_3$ -PMes\*)(CO)<sub>7</sub>] [ $d_{\text{Mo-Fe}} = 2.8467(12)$  Å y  $2.7831(11)$  Å],<sup>59</sup> o [FeMo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>( $\mu_3$ -OCH<sub>3</sub>)( $\mu$ -PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>5</sub>] [ $d_{\text{Mo-Fe}} = 2.766(2)$  Å y  $2.799(2)$  Å].<sup>64</sup>

Por otro lado, el ligando CO unido al Mo(2) presenta un ángulo Mo(2)-C(8)-O(2) de 156.8°, que se desvía de la linealidad, y que es análogo al encontrado en la especie [Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>( $\mu_3$ -Te)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>] [Mo-C-O = 156,3(9)°], en la que está presente un ligando  $\mu_3$ -CO con una coordinación semipunte similar.<sup>65</sup> Así, se puede considerar que el carbonilo interacciona débilmente con los dos átomos de hierro, con distancias Fe-C(8) del orden de 2.44 Å, más largas de lo habitual para un enlace sencillo Fe-CO, y también más largas que las determinadas para el ligando  $\mu_2$ -CO, que en la misma molécula se sitúa entre los dos átomos de hierro [ $d_{\text{Fe(1)-C(9)}} = 1.956(5)$  Å;  $d_{\text{Fe(2)-C(9)}} = 1.979(5)$  Å].

<sup>62</sup> a) Lukehart, C.M. “*Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*”, Brooks/Cole Publishing Company, **1995**, 10. b) Crabtree, R.H. “*The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*”, Ed. John Wiley & Sons, New York, 2<sup>a</sup> Ed., **1994**.

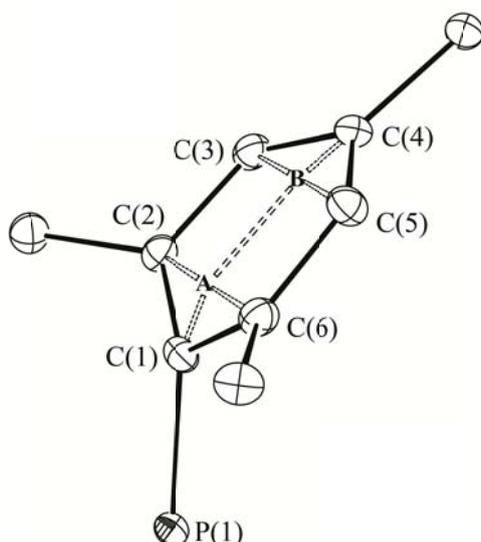
<sup>63</sup> Mathur, P.; Hossain, Md.M.; Umbarkar S.B.; Satyanarayana, C.V.V.; Rheingold, A.L.; Liable-Sands, L.M.; Yap, G.P.A. *Organometallics* **1996**, *15*, 1898.

<sup>64</sup> Álvarez, M.A.; García, M.E.; Martínez, M.E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 904.

<sup>65</sup> Bogan, L.E.; Rauchfuss, T.B.; Rheingold, A.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3843.

Este último presenta ángulos Fe-C(9)-O(3) análogos y del orden de  $140^\circ$ , en consonancia con su disposición puente angular simétrica.

Otro aspecto estructural a destacar de esta estructura, es la desviación de la planaridad que presenta el grupo Mes\*. Ello se pone de manifiesto en el valor de los ángulos entre los átomos y centroides P(1)-C(1)-A, C(1)-A-B y A-B-C(4), de  $160.05^\circ$ ,  $157.89^\circ$  y  $170.01^\circ$ , que revela dicha distorsión en el anillo (figura 2.11). Como se puede observar en las figuras 2.10 y 2.11, dicho anillo presenta una incipiente conformación de tipo bote, que ya ha sido encontrada previamente para este grupo en otras moléculas,<sup>66</sup> la cual sitúa a los grupos <sup>t</sup>Bu en posición *orto* lejos del *core* central de la molécula.

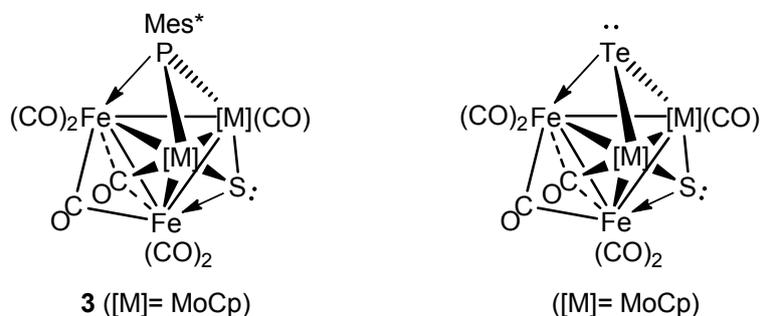


**Figura 2.11.** Representación ORTEP del ligando PMes\* presente en la estructura molecular del complejo **3** [A y B son los centroides calculados respectivamente entre las parejas de átomos C(2), C(6) y C(3), C(5)].

La estructura encontrada para el complejo **3** está de acuerdo con los datos disponibles en disolución. Su analogía con la especie  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Te})(\text{CO})_7]$ <sup>63</sup> (figura 2.12), se extiende a las absorciones que aparecen en

<sup>66</sup> (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2011**, *30*, 1102. (b) Aktas, H.; Slootweg, J.C.; Schakel, M.; Ehlers, A.W.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6666. (c) Jutzi, P.; Schmidt, H.; Neumann, B.; Stammler, H.-G. *Organometallics* **1996**, *15*, 741.

el espectro de I.R. en la zona de tensión C-O (tabla 2.13), debiéndose las pequeñas variaciones que se observan en el número de onda de las mismas a las diferencias electrónicas y estéricas entre los ligando  $\mu_3$ -PMes\* y  $\mu_3$ -Te.



**Figura 2.12.** Estructura de los complejos **3** y  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Te})(\text{CO})_7]$ .

**Tabla 2.13.** Frecuencias de absorción en el I.R. ( $\bar{\nu}_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos **3** y  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Te})(\text{CO})_7]$  disueltos en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

<b>3</b>	$[\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Te})(\text{CO})_7]^{63}$
2011 (f)	2017 (f)
1983 (mf)	1989 (mf)
1955 (fa)	1957 (f)
1804 (da)	1830 (ma)
1736 (da)	1735 (ma)

Como se observa en la tabla anterior, en el espectro de I.R. de ambas especies dos de las absorciones aparecen a número de onda bajos, como corresponde a la presencia de ligandos CO en disposición puente o semipuente, siendo el resto adecuadas para ligandos CO en disposición terminal.

En lo que respecta al espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo **3** disuelto en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , éste presenta una única resonancia a 429.1 ppm,

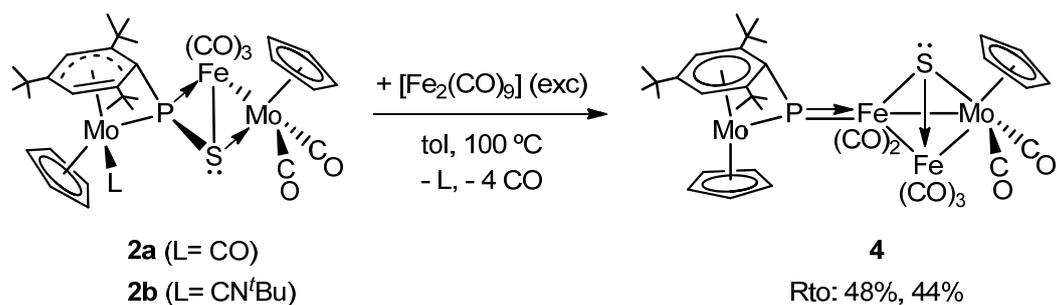
sustancialmente más desapantallada que en la especie precursora **syn-1b** ( $\delta_P=73.6$  ppm), debido al cambio en la naturaleza del ligando. Dicha resonancia se encuentra situada en una zona del espectro adecuada para un ligando fosfinideno coordinado a una unidad trimetálica y, por lo tanto, su desplazamiento es análogo al encontrado en los espectros de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de especies tales como  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PR})(\text{CO})_7]$  ( $\text{R}=\text{Mes}^*$ ,  $\delta_P=307.6$  ppm;<sup>59</sup>  $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\delta_P=392.4$  ppm<sup>67</sup>).

Por su parte, la información que se extrae del espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  del complejo **3** disuelto en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , confirma la ausencia de coordinación del grupo  $\text{Mes}^*$  a los centros metálicos. Así, en dicho espectro los dos hidrógenos del anillo se muestran como una única señal a 7.39 ppm, lo que revela el libre giro del enlace  $\text{P}(1)\text{-C}(1)$ , y la equivalencia magnética de dichos hidrógenos. Dicho valor de  $\delta_H$  es análogo al encontrado para los átomos de hidrógeno análogos en el complejo  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PMes}^*)(\text{CO})_7]$  [ $\delta_H(\text{Mes}^*)=7.22$  ppm],<sup>59</sup> extendiéndose dicho efecto a las resonancias de los grupos  $^t\text{Bu}$  del anillo, que se muestran como dos señales a 1.55 (18H) ppm y 1.36 (9H) ppm, para las posiciones *orto* y *para* respectivamente.

### 2.2.1.3. Síntesis y caracterización estructural del complejo 4.

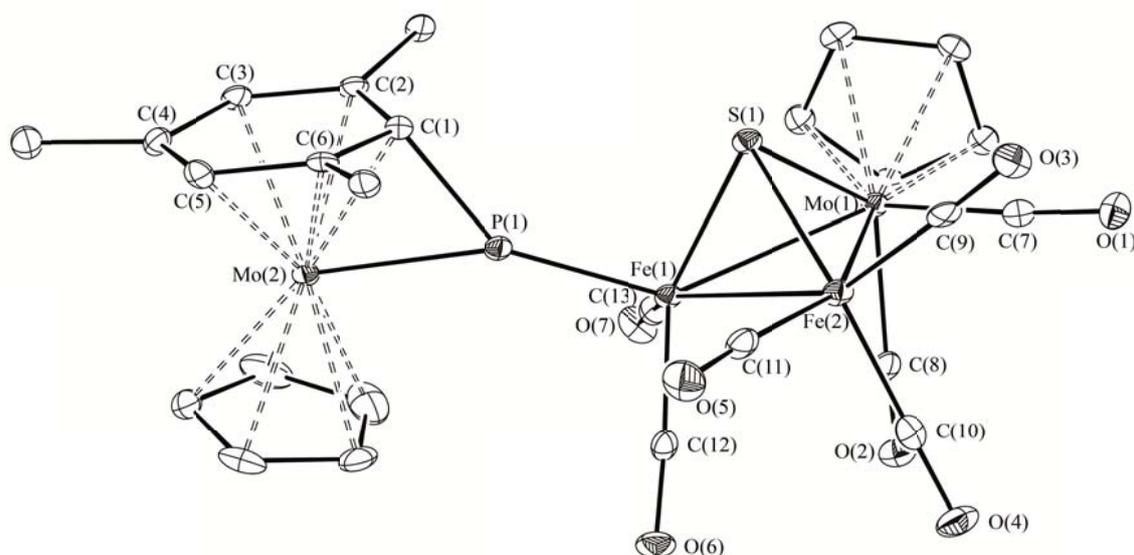
Con el fin de comprobar la posibilidad de que las especies **2a** y **2b** pudiesen ser intermedias en la formación del complejo **3**, se llevó a cabo la reacción de dichos precursores con exceso de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  en las mismas condiciones de disolvente y temperatura (esquema 2.10). Sorprendentemente, en ambos procesos se genera mayoritariamente, y como único producto aislable, el complejo  $[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7]$  (**4**), isómero del complejo **3**, pero con una estructura muy diferente.

<sup>67</sup> Bridgeman, A.J.; Mays, M.J.; Woods, A.D. *Organometallics* **2001**, *20*, 2076.



**Esquema 2.10.** Síntesis de la especie **4**.

La estructura en estado sólido del complejo **4** ha sido determinada por difracción de R.X. en monocristal (figura 2.13). Los datos estructurales más significativos de la misma se recogen en la tabla 2.14.



**Figura 2.13.** Diagrama ORTEP correspondiente a la estructura molecular en estado sólido del complejo **4**.

Como se puede observar en la figura anterior, el complejo **4** contiene un ligando  $\text{PMes}^*$ , coordinado en modo asimétrico a dos metales: el molibdeno del fragmento metaloceno, y un átomo de hierro de un agregado trimetálico “ $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ”. Dicho triángulo metálico está constituido por dos fragmentos de hierro, con dos y tres ligandos CO terminales respectivamente, y un fragmento “ $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ ”. En este último, el ligando Cp se sitúa aproximadamente a  $90^\circ$

del homólogo coordinado al átomo de Mo(2), y los ligandos CO se encuentran orientados del lado del átomo de Fe(2).

**Tabla 2.14.** Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos en el complejo 4.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Mo(2)-P(1)	2.3251(11)	Mo(2)-C(4)	2.332(4)
Fe(1)-P(1)	2.0871(12)	Mo(2)-C(5)	2.323(4)
Fe(1)-Fe(2)	2.6147(8)	Mo(2)-C(6)	2.353(4)
Fe(1)-Mo(1)	2.7815(7)	Mo(1)-C(7)	1.963(4)
Fe(2)-Mo(1)	2.8011(8)	Fe(2)-C(7)	2.730
Fe(1)-S(1)	2.1918(11)	C(1)-C(2)	1.450(6)
Fe(2)-S(1)	2.1880(12)	C(2)-C(3)	1.408(6)
Mo(1)-S(1)	2.3647(12)	C(3)-C(4)	1.416(6)
Mo(2)-C(1)	2.199(4)	C(4)-C(5)	1.424(6)
Mo(2)-C(2)	2.315(4)	C(5)-C(6)	1.419(6)
Mo(2)-C(3)	2.318(4)	C(6)-C(1)	1.445(6)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Mo(2)-P(1)-Fe(1)	150.77(6)	C(11)-Fe(2)-C(9)	93.0(2)
C(1)-P(1)-Mo(2)	62.5(1)	C(7)-Mo(1)-C(8)	90.2(2)
C(1)-P(1)-Fe(1)	144.9(1)	S(1)-Mo(1)-Fe(1)	49.61(3)
Fe(1)-S(1)-Fe(2)	73.31(4)	S(1)-Mo(1)-C(7)	98.6(1)
Fe(1)-S(1)-Mo(1)	75.14(4)	S(1)-Mo(1)-C(8)	120.0(1)
Fe(2)-S(1)-Mo(1)	75.83(4)	Fe(1)-Mo(1)-C(7)	122.6(1)
C(12)-Fe(1)-C(13)	93.3(2)	Fe(1)-Mo(1)-C(8)	76.0(1)
C(10)-Fe(2)-C(9)	101.8(2)	Mo(1)-C(7)-O(1)	169.5(4)
C(10)-Fe(2)-C(11)	94.7(2)		

El aspecto más destacable, en relación con la estructura de los complejos precursores de tipo **2**, es la transformación del ligando tiofosfinideno coordinado a los tres metales, en dos ligandos independientes: un ligando ( $\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-PMes}^*$ ), y un ligando ( $\mu_3\text{-S}$ ) puente a la unidad trimetálica.

Por su parte, el anillo Mes\* del ligando fosfinideno se une al átomo Mo(2) en modo  $\eta^6$ , como muestran las distancias C<sup>n</sup>(Mes\*)-C<sup>n+1</sup>(Mes\*) y C<sup>n</sup>(Mes\*)-Mo(2) (n= 1, 2, 3, 4 o 5), análogas a las determinadas en el complejo [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>( $\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-PMes}^*$ )(CO)<sub>2</sub>] (**I**).<sup>16,25b</sup> Así, se puede considerar que formalmente el ligando fosfinideno actúa globalmente como un dador de 10 electrones. Ello produce un cambio sustancial en la geometría alrededor del átomo de fósforo, que pasa a ser trigonal plana, como revela la suma de los ángulos alrededor de dicho átomo, de 358.2°.

En lo relativo a las distancias de enlace P-M, la P-Mo(2), de 2.3251(11) Å, es ligeramente más corta que la encontrada en el complejo **I** [ $d_{\text{P-Mo(2)}}=2.3630(6)$ ],<sup>25b</sup> con idéntica disposición coordinativa del ligando. Por su parte, la distancia P-Fe, de 2.0871(12) Å, se encuentra en el límite inferior de lo considerado para un enlace doble (2.084-2.117 Å),<sup>68</sup> e incluso más corta que la encontrada en el complejo catiónico con un ligando fosfinideno terminal [Cp\*Fe(CO)<sub>2</sub>(PN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)] [AlCl<sub>4</sub>] [ $d_{\text{P-Fe}}=2.151(1)$  Å].<sup>69</sup> Todo ello sugiere cierta deslocalización electrónica entre los átomos Mo(2)-P(1)-Fe(1), que permite considerar un orden de enlace entre sencillo y doble para la interacción Mo-P, y entre doble y triple para la P-Fe.

En lo referente al ligando  $\mu_3\text{-S}$ , proviene del ligando tiofosfinideno de la especie precursora, y se encuentra en una disposición piramidal coordinado a todos los átomos metálicos que conforman el triángulo “Fe<sub>2</sub>Mo”, actuando

<sup>68</sup> a) Weber, L.; Buchwald, S.; Lentz, D.; Preugschat, D.; Stammeler, H.-G.; Neumann, B. *Organometallics* **1992**, *11*, 2351. b) Weber, L.; Frebel, M.; Boese, R. *New J. Chem.* **1989**, *13*, 303. c) Cowley, A.H.; Kemp, R.A.; Ebsworth, E.A.V.; Rankin, D.W.H.; Walkinshaw, M.D. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, C19.

<sup>69</sup> Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Organometallics* **2003**, *22*, 3927.

como un dador de 4 electrones. Las distancias Mo-Fe, Fe-Fe, y M-S son comparables a las presentes en la especie **3**, y en otros agregados triangulares heterometálicos con un ligando  $\mu_3$ -S y enlaces Mo-Fe, como las especies [CoFeMoCp(CO)<sub>7</sub>(PMePrPh)( $\mu_3$ -S)] [ $d_{\text{Mo-Fe}} = 2.793(2)$  Å],<sup>70</sup> y [(Cl<sub>4</sub>-cat)<sub>2</sub>MoFe<sub>2</sub>( $\mu_3$ -S)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] [ $d_{\text{Fe-Fe}} = 2.6230(11)$  Å;  $d_{\text{Mo-S}} = 2.3411(14)$ ,  $2.3426(14)$  Å;  $d_{\text{Fe-S}} = 2.2013(16)$ – $2.2158(15)$  Å],<sup>71</sup> entre otras.<sup>72</sup>

Finalmente, cabe destacar que seis de los ligandos CO presentes en este complejo son terminales, mientras que uno de los unidos al Mo(1) tiene una disposición angular, dado que interacciona ligeramente con el átomo de Fe(2). Así, el ángulo Mo(1)-C(7)-O(1), de 169.5°, se aleja de la linealidad, como corresponde a un ligando CO semipiente.<sup>73</sup> Todo ello es coherente con el espectro de I.R. en estado sólido, registrado para una emulsión de **4** en nujol, en el que se distinguen ocho bandas en la zona de tensión C-O. Así, como se observa en la figura 2.14, la aparición de una banda a una frecuencia superior a 2000 cm<sup>-1</sup> es coherente con la presencia de un fragmento “Fe(CO)<sub>3</sub>” en la molécula, y la absorción que aparece a frecuencia más baja ( $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1867$  cm<sup>-1</sup>), presenta un valor de desplazamiento característico de un ligando CO de carácter semipiente.

A diferencia de dicho espectro de I.R., y como es habitual en los agregados metálicos carbonílicos, el espectro de I.R. del complejo **4** en disolución, no muestra bandas de tensión C-O por debajo de 1900 cm<sup>-1</sup>, lo que refleja la rapidez de intercambio entre los ligandos carbonilos de los tres metales, y está de acuerdo con los registros de R.M.N. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}. Así, tanto en el realizado a temperatura ambiente (figura 2.15), como en el registrado a

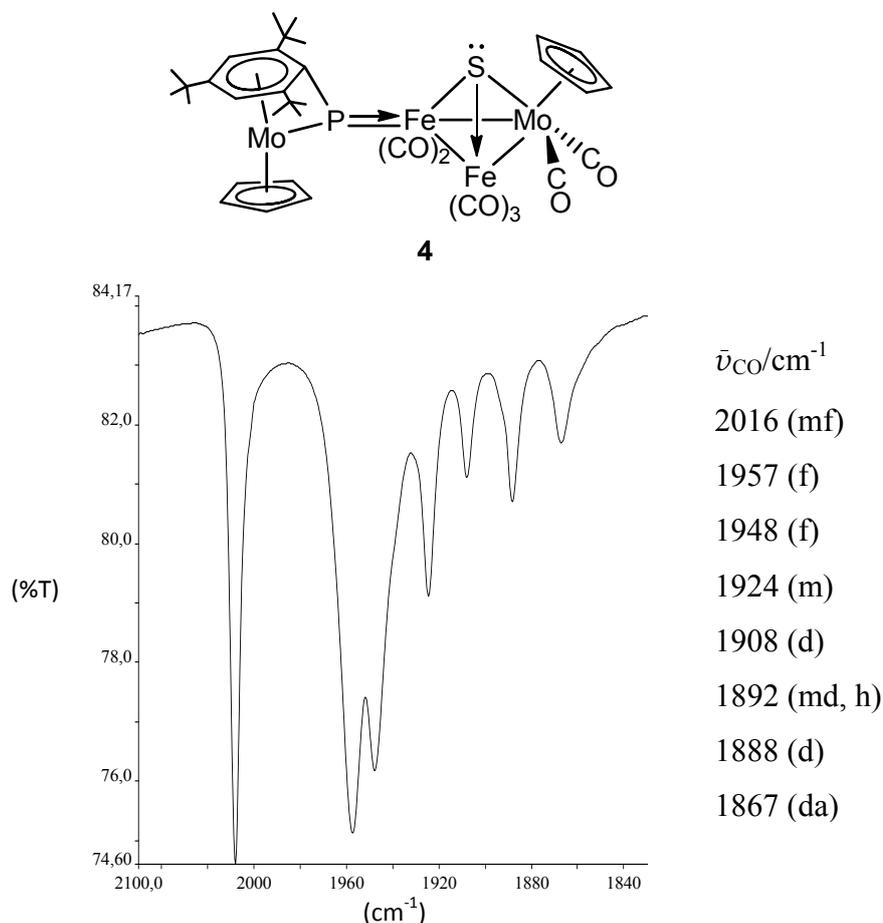
<sup>70</sup> Richter, F.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 3243.

<sup>71</sup> Han, J.; Coucouvanis, D. *Dalton Trans.*, **2005**, 1234.

<sup>72</sup> a) Song, L.-Ch.; Shen, J.-Y.; Hu, Q.-M.; Huang, X.-Y. *Organometallics*, **1995**, *14*, 98. b) Williams, P.D.; Curtis, M.D.; Duffy, D.N.; Butler, W.M. *Organometallics*, **1983**, *2*, 165. c) Sun, W.-H.; Yang, S.-Y.; Wang, H.-Q.; Zhou, Q.-F.; Yu, K.-B. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 263. d) Mathur, P.; Sekar, P.; Rheingold, A.L.; Liable-Sands, L.M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2949.

<sup>73</sup> Curtis, M.D.; Han, K.R.; Bulter, W.M. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2096.

183 K, se observa una única resonancia para todos los carbonilos de la molécula [ $\delta_{\text{CO}}(298 \text{ K})= 223.02 \text{ ppm}$ ].

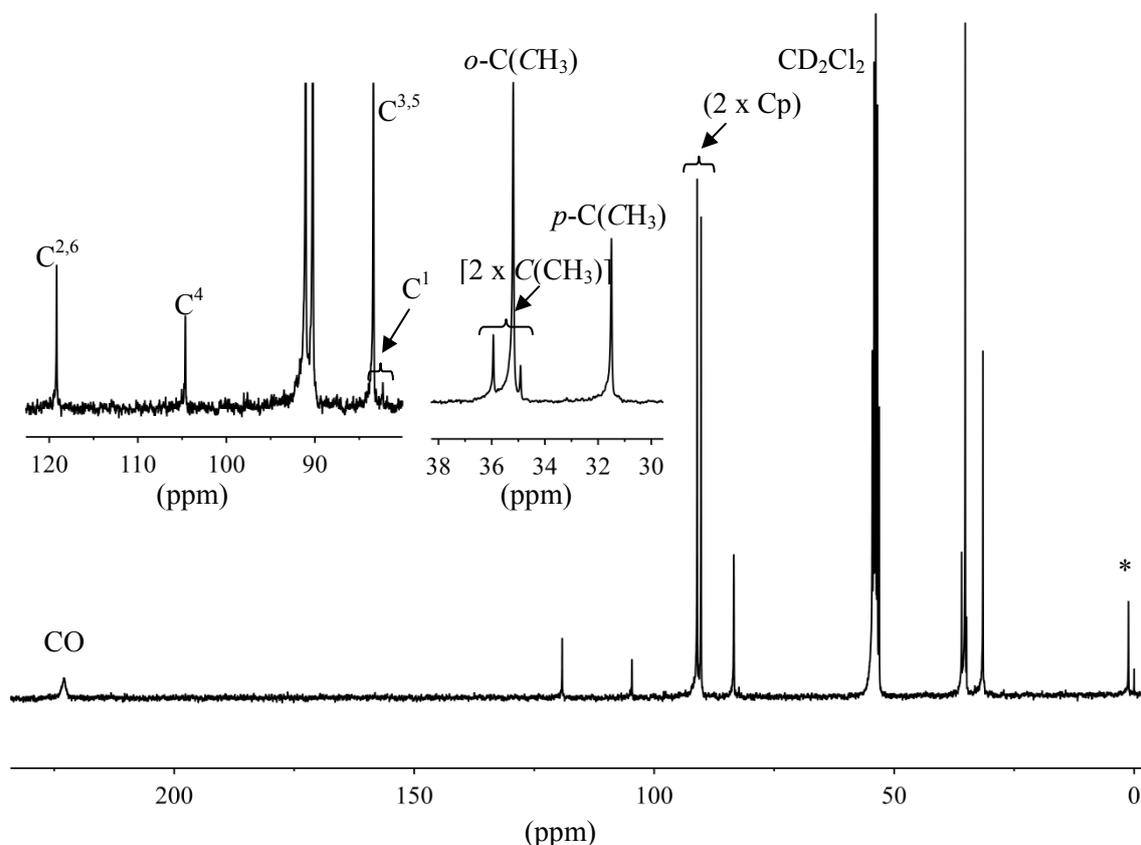


**Figura 2.14.** Espectro de I.R. en estado sólido (emulsión en nujol) del complejo **4**.

El resto de las señales que aparecen, tanto en el espectro de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  como en el de  $^1\text{H}$ , son coherentes con la coordinación  $\eta^6$  del anillo Mes\*, mostrando ambos registros la equivalencia accidental de los grupos *o*-<sup>t</sup>Bu ( $\delta_{\text{C}}= 35.2 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{H}}= 1.21 \text{ ppm}$ ), y de los carbonos e hidrógenos de las posiciones 3 y 5 del anillo ( $\delta_{\text{C}}= 83.4 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{H}}= 5.33 \text{ ppm}$ ).

Por último, el espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra una resonancia muy desapantallada [ $\delta_{\text{P}}(\text{C}_6\text{D}_6)= 599.2 \text{ ppm}$ ], como corresponde a un ligando fosfinideno, en una posición análoga a de la señal del complejo **I** [ $\delta_{\text{P}}(\text{C}_6\text{D}_6)=$

509.9 ppm],<sup>25b</sup> en el que el mismo ligando se une, también en modo ( $\mu$ - $\kappa^1_P:\kappa^1_P,\eta^6$ -PMes\*), a dos átomos de molibdeno.



**Figura 2.15.** Espectro de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a t.a. del complejo **4**.

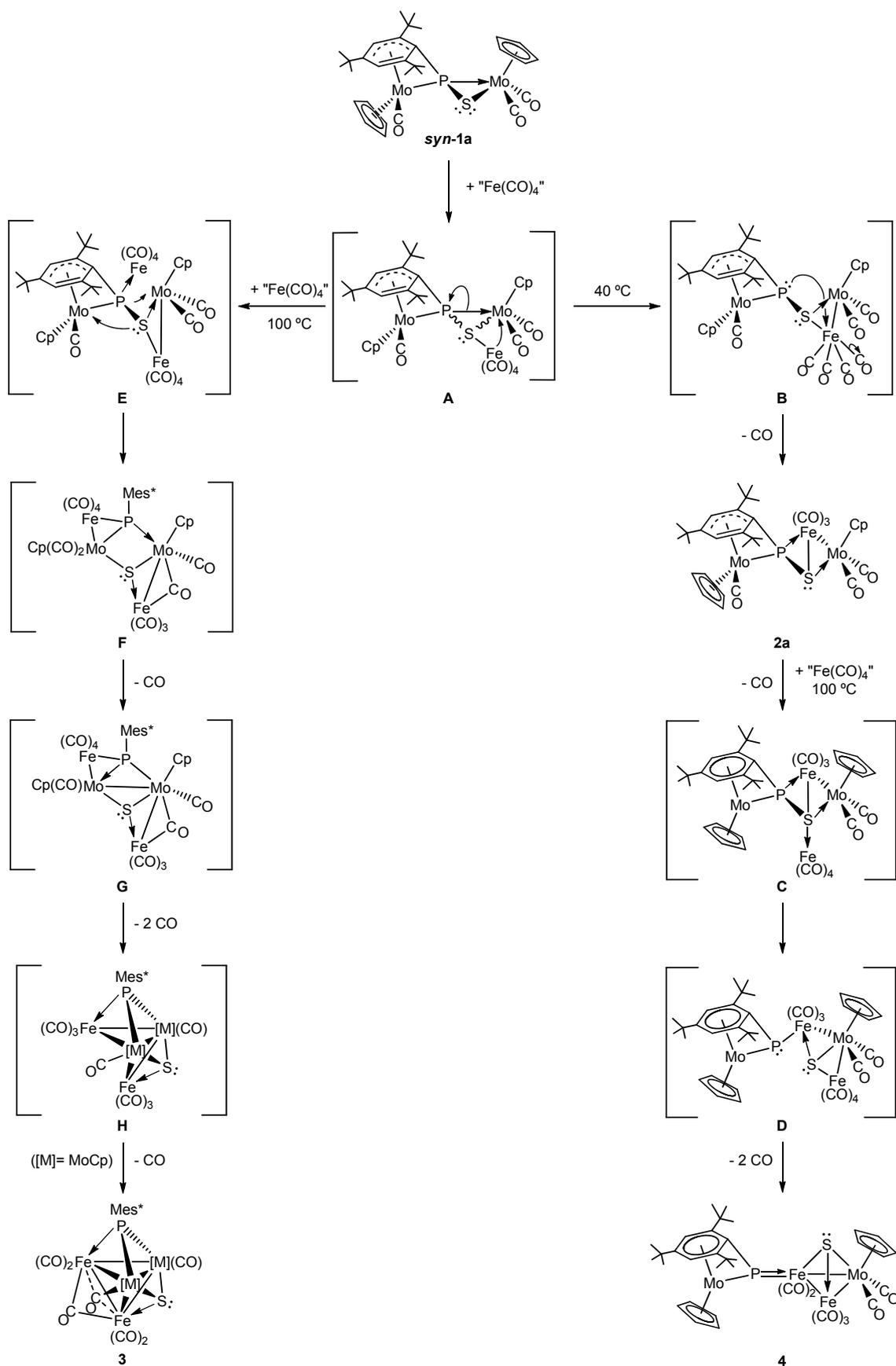
\*Grasa.

#### 2.2.1.4. Mecanismo de formación de los complejos **2**, **3** y **4**.

Teniendo en cuenta que las especies de tipo **2**, **3** y **4** se generan por reacción de los correspondientes precursores *syn-1* con exceso de nonacarbonilo de dihierro en diferentes condiciones, se ha propuesto un mecanismo plausible para cada uno de los procesos a partir de dicha especie dinuclear (esquema 2.11). Como se ha visto en las secciones previas, los compuestos de tipo **2** no son intermedios en la formación del complejo **3**. Así, dependiendo de que la reacción se realice a 40 °C o a 100 °C, se deben considerar dos caminos de reacción independientes, que surgen tras la

formación del intermedio **A** (esquema 2.11). Este intermedio supone la adición del fragmento “Fe(CO)<sub>4</sub>” al átomo de calcógeno del ligando puente, y su evolución parece estar condicionada por la temperatura y la concentración de las especies de hierro en disolución.

*Propuesta para el mecanismo de formación de 2(a, b y b') y 4 a partir de A:* La tendencia que presenta el hierro a la coordinación octaédrica, y la potencial labilidad del enlace P-Mo(1), puesta de manifiesto en la débil interacción que revelan los cálculos teóricos para la especie **syn-1a** (figura 1.13), permite proponer un mecanismo que implica la formación de un enlace Fe-Mo(1) con la consecuente ruptura del enlace P-Mo(1), generándose un intermedio **B** común para las especies *syn* y *anti*. El ataque posterior del par de electrones libre del fósforo al átomo de hierro, con eliminación simultánea de un ligando CO, conduce a la formación de los compuestos de tipo **2**. Este paso se propone como etapa limitante, pues experimentalmente se ha observado que la reacción también transcurre a temperatura ambiente sólo si periódicamente se eliminan los gases de la mezcla de reacción por tratamiento a vacío, lo que facilita la eliminación de CO del medio y la formación de los productos de tipo **2**. El tratamiento posterior de estos derivados trimetálicos con exceso de nonacarbonilo de dihierro a 100 °C, podría comenzar por la adición de un segundo fragmento “Fe(CO)<sub>4</sub>” al átomo de calcógeno del ligando puente, y eliminación del ligando CO del fragmento metalloceno, promovida por la presión estérica, lo que conduciría al intermedio **C**. De igual modo a lo que probablemente ocurre en la formación de los complejos precursores de tipo **2**, la reorganización electrónica en la molécula, tras la formación de un enlace Mo-Fe, podría facilitar la escisión del enlace P-S dando lugar a un intermedio **D** que, en las condiciones térmicas de trabajo, experimentaría fácilmente la pérdida de 2 carbonilos y la formación simultánea de un enlace Fe-Fe, para generar el compuesto **4**.



**Esquema 2.11.** Caminos de reacción posibles para la formación de los complejos **2a** (extensible para los demás complejos de tipo **2**), **3** y **4**.

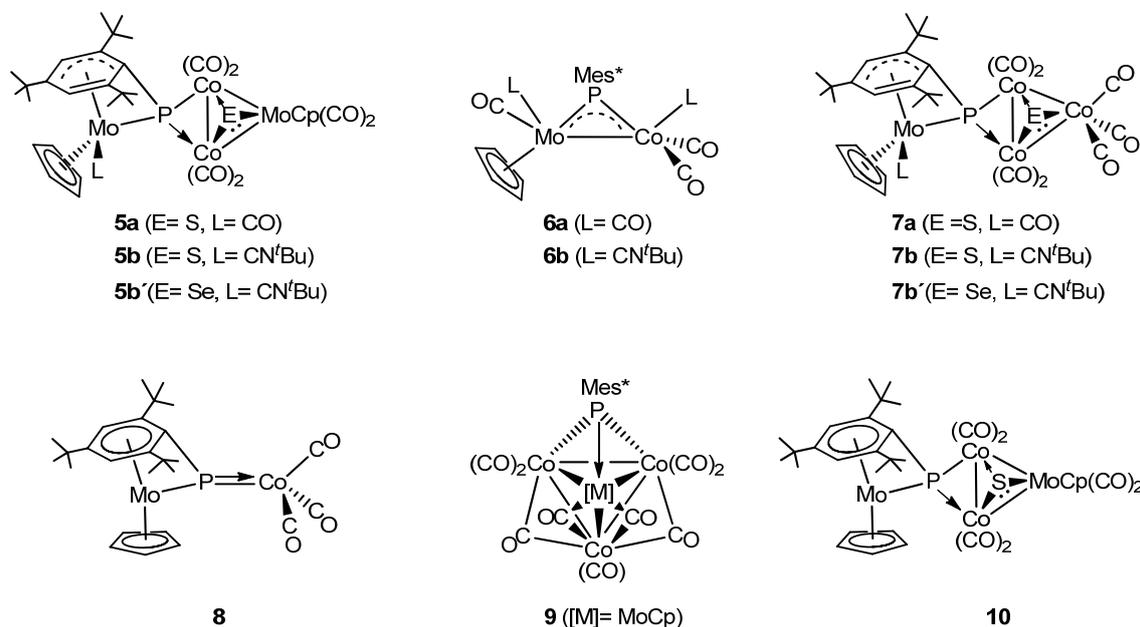
*Propuesta para el mecanismo de formación de 3 a partir de A:* A 100 °C aumenta la solubilidad del  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  y, por lo tanto, la concentración de “ $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ” en la disolución. Ello facilitaría la adición de un segundo fragmento de hierro al par de electrones libre del fósforo, y la formación del intermedio **E** (esquema 2.11). La presión estérica en este último provocaría la descoordinación del anillo  $\text{Mes}^*$  del átomo de molibdeno, que compensaría su insaturación coordinativa uniéndose al azufre y con una redistribución de los carbonilos en la molécula, lo que daría lugar al intermedio **F**. Éste perdería fácilmente un carbonilo, con formación de un enlace Mo-Mo, para derivar al intermedio **G**. La posterior eliminación de tres moléculas de CO y simultánea formación de enlaces Mo-Fe y Fe-Fe conduciría finalmente al complejo **3**, una especie tetraédrica de 60 electrones.

### 2.2.2. Reactividad de los complejos *syn-1(a, b, b')* y **III** frente a $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .

Los complejos *syn-1a* (E= S, L= CO), *syn-1(b, b')* (E= S, Se, L=  $\text{CN}^t\text{Bu}$ ) y **III** (E= S) reaccionan en condiciones suaves con  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , generando una gran variedad de complejos heterometálicos, cuya tipología se encuentra recogida en la figura 2.16. Dichos compuestos se forman como consecuencia de la adición de diferente número de fragmentos de cobalto, y de la activación de los enlaces del respectivo fosfacalcogenometalaciclo presente en las moléculas precursoras.

Con el fin de visualizar mejor la particular reactividad que ofrece cada uno de los calcogenofosfinidenos estudiados frente a  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , en los siguientes epígrafes se desglosan detalladamente las condiciones de las reacciones y los productos generados a partir de los diferentes precursores: los de tipo *syn-1* por un lado (sección 2.2.2.1), y el complejo **III** por el otro (sección 2.2.2.2). Además, con la finalidad de esclarecer los mecanismos de formación de los diferentes complejos y las relaciones entre sus estructuras, en

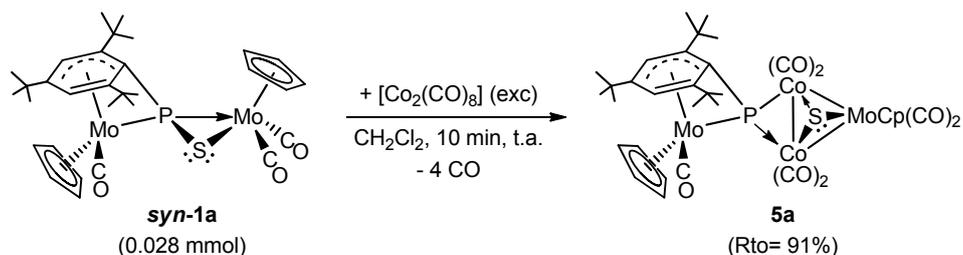
dichas secciones también se discuten los procesos que relacionan algunos de los productos generados. Por último, en las secciones 2.2.2.3-2.2.2.6 se lleva a cabo la discusión estructural de los nuevos complejos generados.



**Figura 2.16.** Complejos generados en las reacciones de los precursores *syn-1*(a, b, b') y III con  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .

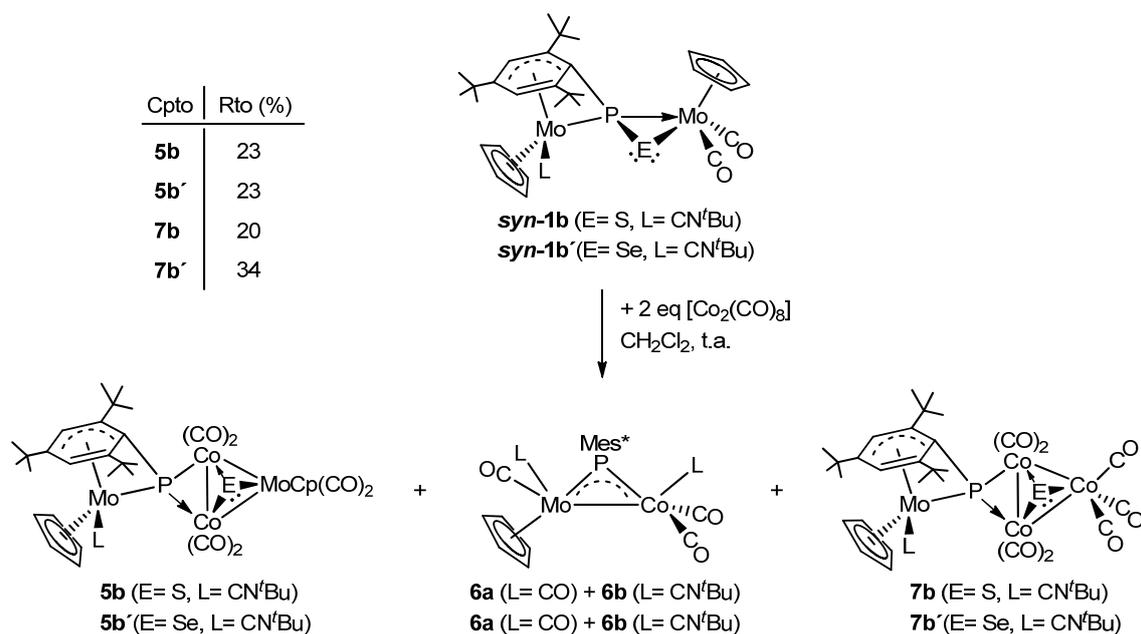
### 2.2.2.1. Reactividad de complejos de tipo *syn-1* frente a $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .

En el esquema 2.12, podemos observar que la reacción a partir del precursor *syn-1a* con dos equivalentes de  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y a temperatura ambiente, da como resultado la formación del complejo  $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3-\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}, \eta^4\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7]$  (**5a**) en rendimiento cuantitativo.



**Esquema 2.12.** Reactividad del complejo *syn-1a* frente a  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .

Sin embargo, como se observa en el esquema 2.13, en idénticas condiciones las reacciones de los complejos análogos **syn-1b** o **syn-1b'** son menos selectivas. Así, independientemente de la naturaleza del calcógeno, en ambos casos la reacción conduce a la formación de tres tipos de productos: los respectivos complejos de tipo **5** [ $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}, \eta^4\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-E})(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_6$ ] [**5b** (E= S), **5b'** (E= Se)], los nuevos compuestos dinucleares [ $\text{CoMoCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{L})_2(\text{CO})_3$ ] [**6a** (L= CO), **6b** (L=  $\text{CN}^t\text{Bu}$ )], y las especies tetrametálicas de tipo **7** [ $\text{Co}_3\text{MoCp}(\mu_3\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}, \eta^4\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-E})(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_7$ ] [**7b** (E= S), **7b'** (E= Se)]. Dichas reacciones van acompañadas de otros subproductos que, o bien son insolubles, o quedan retenidos en las columnas de cromatografía. Por otro lado, cuando las reacciones se llevan a cabo con un gran exceso de  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  (4 eq), la proporción de los complejos dinucleares, con respecto a los demás, aumenta de modo significativo.



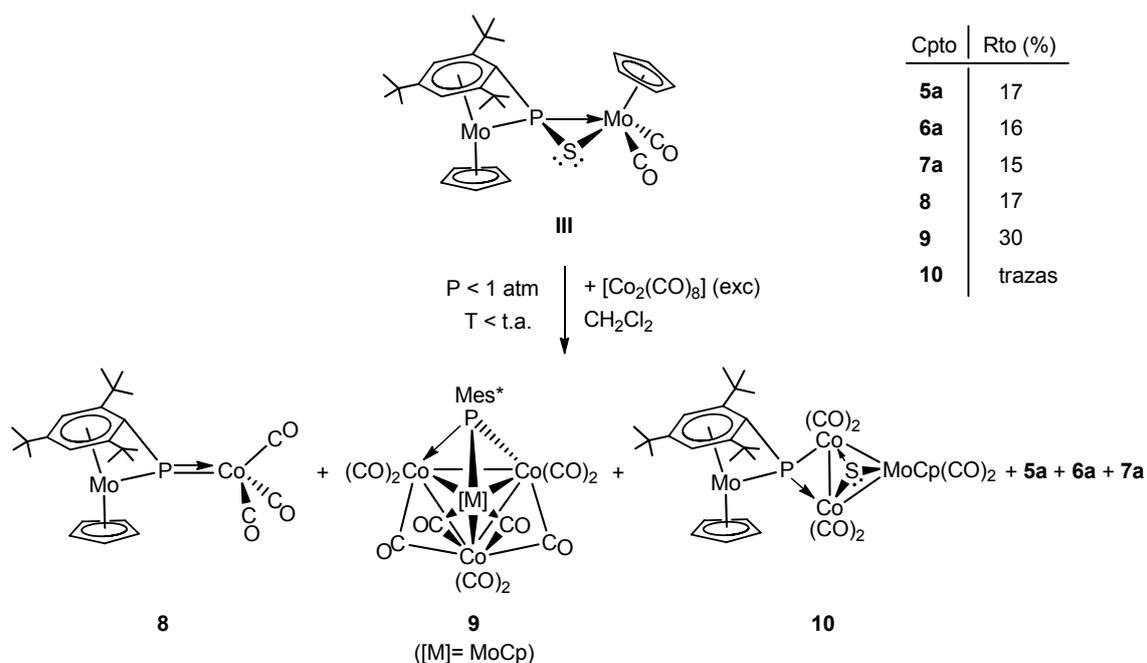
**Esquema 2.13.** Reactividad de los complejos **syn-1(b, b')** frente a  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .

A la vista de los resultados de las reacciones de los precursores de tipo **syn-1** con  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , podemos concluir que la proporción relativa de los

productos aislables es independiente de la naturaleza del calcógeno, y que las características del ligando L (CO o CN<sup>t</sup>Bu) unido al molibdeno del fragmento metalloceno condicionan la selectividad de la reacción.

### 2.2.2.2. Reactividad del complejo III frente a [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>].

Con el fin de evitar la transformación del precursor **III** en el complejo **syn-1a**, por captación de CO, la reacción con [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>], se realizó en condiciones muy suaves. Así, a la disolución congelada de **III** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -173 °C se le añadió un ligero exceso de octacarbonilo de dicobalto, y se sometió a vacío durante unos minutos. A continuación se dejó el sistema cerrado y que lentamente alcanzase la temperatura ambiente. Tras eliminar los volátiles del medio de reacción y realizar la correspondiente cromatografía, se aislaron seis especies (esquema 2.14), tres de ellas no identificadas en los experimentos previos a partir de los precursores **syn-1**: [CoMoCp(μ-κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>6</sup>-PMes\*)(CO)<sub>3</sub>] (**8**), [Co<sub>3</sub>MoCp(μ<sub>3</sub>-PMes\*)(CO)<sub>9</sub>] (**9**) y [Co<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>6</sup>-PMes\*)(μ<sub>3</sub>-S)(CO)<sub>6</sub>] (**10**).



**Esquema 2.14.** Reacción del complejo **III** con [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>].

Todo ello pone de manifiesto que, frente al  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , el complejo **III** es más reactivo que los complejos de tipo *syn-1*, lo cual podría ser debido previsiblemente a la menor congestión estérica del fosfatiametalaciclo de dicha molécula. Además, considerando las proporciones que se generan de los diferentes productos, en la reacción de la especie **III** se produce con mayor facilidad la pérdida del calcógeno y de un fragmento de molibdeno.

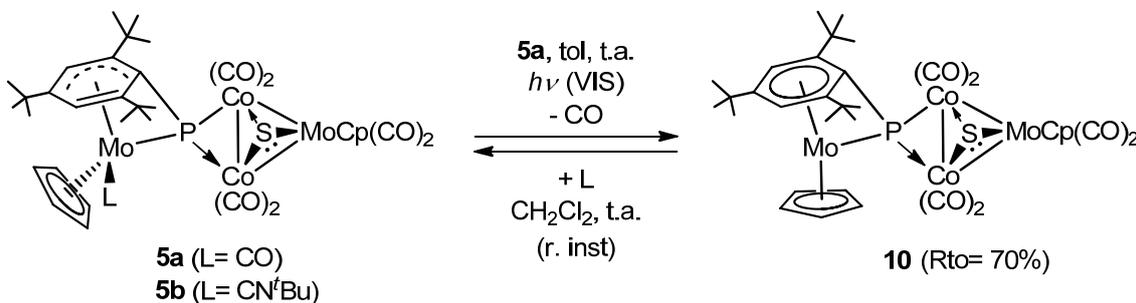
Con el fin de mejorar la selectividad de la reacción recogida en el esquema 2.14, se realizaron diferentes experimentos cambiando alguna de las variables: disolvente, temperatura, presión y relación estequiométrica de reactivos, de cuyos resultados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ✓ El porcentaje del complejo **9** aumenta cuando la reacción se realiza en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y a temperatura ambiente utilizando 4 eq de  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .
- ✓ La formación del complejo **5a** parece estar bastante relacionada con la transformación del precursor **III** en *syn-1a*. Así, su presencia en la mezcla de reacción disminuye cuando los reactivos están en una relación molar 1:1 y cuando las condiciones de temperatura y presión minimizan la concentración de CO en el medio de reacción.
- ✓ La proporción de los complejos **8** y **10** aumenta cuando se utiliza THF como disolvente, cantidades estequiométricas de  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , y la reacción se realiza a temperatura ambiente.

Además, con el fin de establecer relaciones entre los diferentes productos, también se estudiaron aquellas reacciones que podrían tener lugar entre alguno de los derivados y  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , o con el CO o el  $\text{CN}^t\text{Bu}$  que se pudiesen liberar en el medio de reacción.

Como se observa en el esquema 2.15, en condiciones fotoquímicas el complejo **5a**, disuelto en tolueno, evoluciona, casi selectivamente, a la especie **10**. Dicha transformación es reversible, de modo que este último compuesto en presencia de CO (P= 1atm) se transforma instantáneamente en el complejo **5a**. Además, como cabe esperar, también ocurre la reacción del compuesto **10** con  $\text{CN}^t\text{Bu}$  para generar la especie **5b**.

Por otro lado, las especies **5a** y **5b** no reaccionan con exceso de  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  a t.a., lo que descarta que dichos complejos puedan ser precursores de los compuestos isoestructurales de tipo 7.



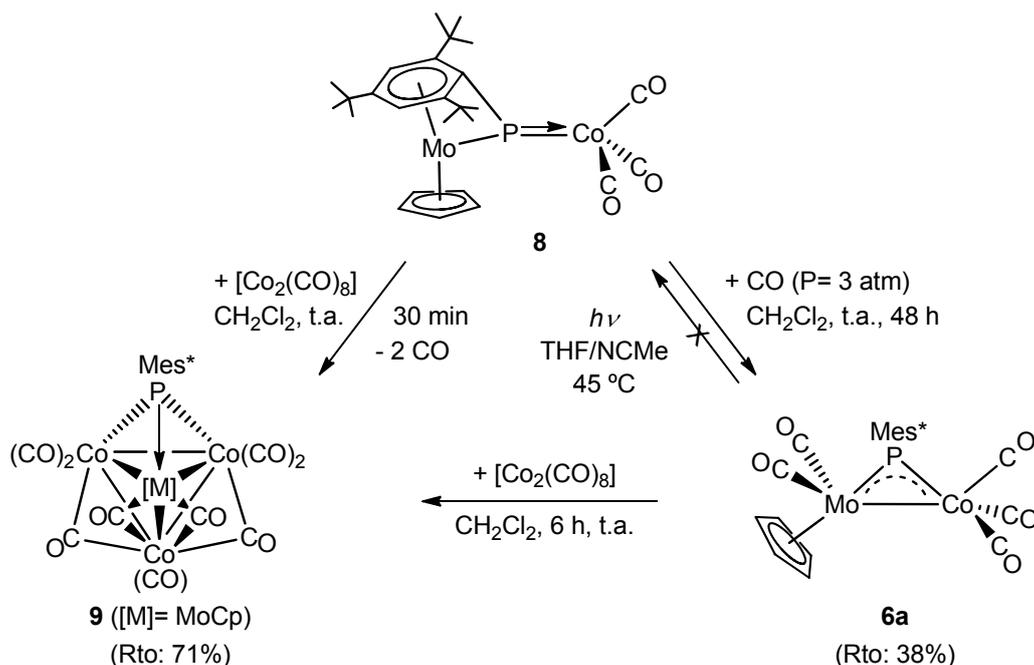
**Esquema 2.15.**

En lo que respecta a las especies dinucleares **6a** y **8**, respectivamente isoestructurales con los complejos  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$  y **I**,<sup>16,24,25b</sup> al igual que ocurre con éstos, están relacionadas por un proceso de carbonilación. Así, como se observa en el esquema 2.16, el compuesto **8** reacciona con CO (P= 3 atm) para transformarse en el complejo **6a**, en un rendimiento moderado. Sin embargo, a diferencia de lo observado en las especies isoestructurales de dimolibdeno,<sup>16</sup> el proceso no es reversible en condiciones análogas.

Por último, en otros dos experimentos independientes, hemos comprobado que el compuesto **9** se genera a partir de los complejos **8** o **6a** por reacción con  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ . Sin embargo, el hecho de que la transformación de **6a** en **9** requiera 6 horas de reacción, descarta esta vía de formación del complejo tetrametálico **9** a partir del precursor **III**.

Teniendo en cuenta todos estos experimentos cruzados y las condiciones de reacción del precursor **III** con octacarbonilo de dicobalto (esquema 2.14), se deduce que en este proceso:

- ✓ Una proporción de la especie **10** podría captar el CO que se genera en el medio de reacción para transformarse en el complejo **5a**.
- ✓ La especie heterometálica **8** podría ser precursora del compuesto **9**, pero no del complejo **6a**, que se identifica en la mezcla de reacción.



Esquema 2.16.

### 2.2.2.3. Caracterización estructural de los complejos de tipo 5 y 7, y del compuesto 10.

La estructura en estado sólido de los complejos **5b**, **7b** y **10** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de Rayos X de monocristal. Los diagramas ORTEP correspondientes a dichas especies se muestran en la figura 2.17. Como se puede observar, todas ellas comparten los siguientes aspectos estructurales:

- ✓ Son especies tetrametálicas: con un *cluster* triangular de 48 e<sup>-</sup> y un fragmento externo de molibdeno, de tipo metaloceno.
- ✓ En ellas está presente un ligando μ<sub>3</sub>-S unido a los tres metales del *cluster*.
- ✓ En ellas está presente un ligando μ<sub>3</sub>-PMes\* que mantiene la unidad tetrametálica. En concreto éste se encuentra coordinado a dos átomos de cobalto de una de las aristas del *cluster* y al fragmento metaloceno externo.

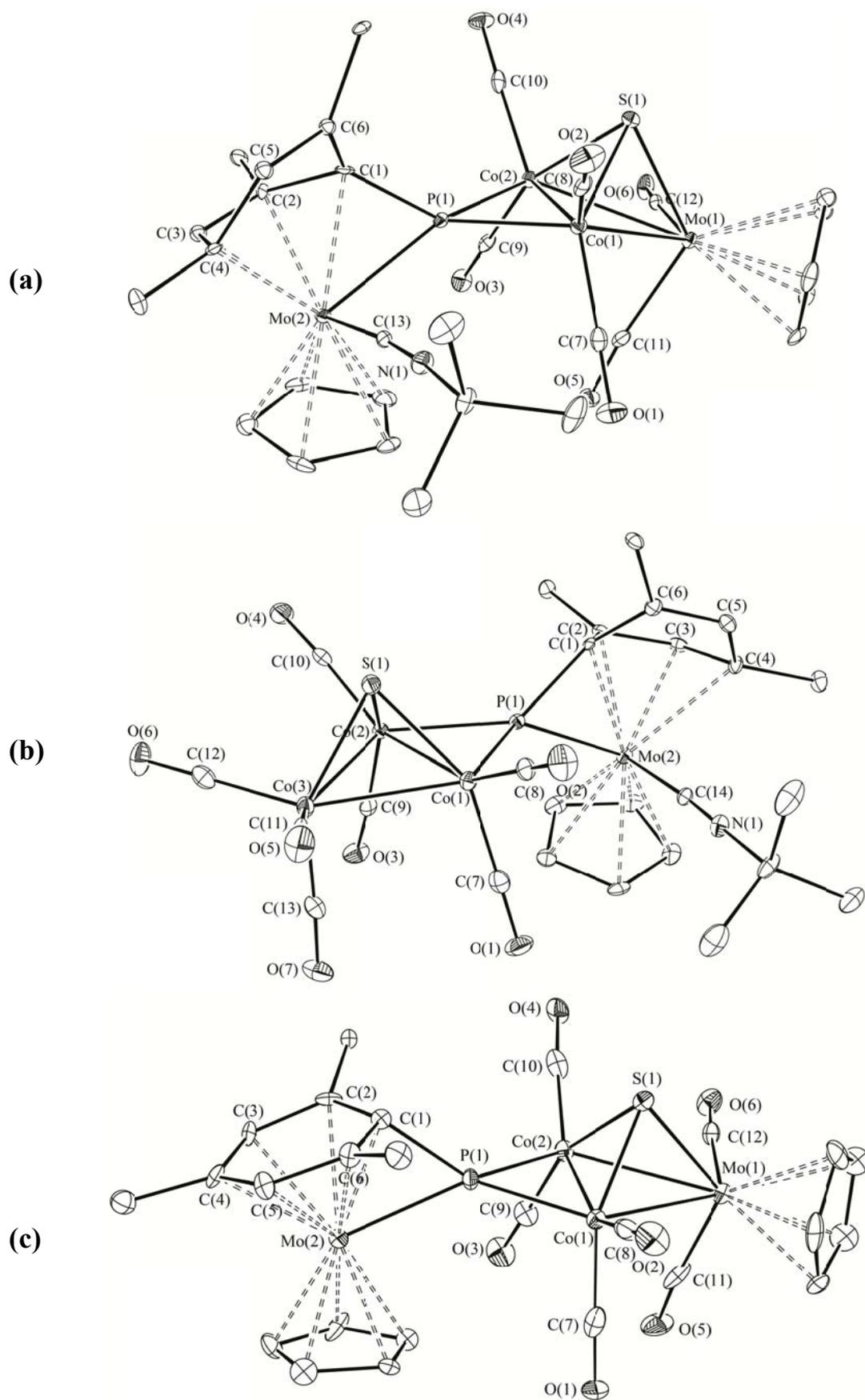


Figura 2.17. Estructura molecular en estado sólido de los complejos **5b** (a), **7b** (b) y **10** (c).

Los valores de distancias y ángulos de enlace, recogidos en las tablas 2.15 y 2.16 respectivamente, confirman la analogía estructural que existe entre las tres especies.

**Tabla 2.15.** Distancias (Å) más significativas en los complejos **5b**, **7b** y **10**.

	<b>5b</b>	<b>7b</b>	<b>10</b>
Mo(2)-P(1)	2.3833(16)	2.3689(10)	2.382(2)
Co(1)-P(1)	2.2032(17)	2.2439(10)	2.231(2)
Co(2)-P(1)	2.2932(19)	2.2634(10)	2.292(3)
Co(1)-Co(2)	2.5335(13)	2.4120(7)	2.435(2)
Co(2)-Co(3)/Mo(1)	2.7496(11)	2.5666(7)	2.7975(16)
Co(1)-Co(3)/Mo(1)	2.7701(15)	2.5817(7)	2.7684(16)
Co(1)-S(1)	2.1617(18)	2.1549(11)	2.173(3)
Co(2)-S(1)	2.2008(18)	2.1505(11)	2.179(3)
S(1)-Co(3)/Mo(1)	2.3632(16)	2.1728(11)	2.361(2)
Mo(2)-C(1)	2.259(6)	2.262(3)	2.178(8)
Mo(2)-C(2)	2.212(6)	2.223(3)	2.371(8)
Mo(2)-C(3)	2.264(6)	2.270(3)	2.326(8)
Mo(2)-C(4)	2.436(6)	2.454(3)	2.323(8)
Mo(2)-C(5)	3.196(6)	3.175(3)	2.293(8)
Mo(2)-C(6)	3.190(6)	3.192(3)	2.306(9)
C(1)-C(2)	1.498(8)	1.484(5)	1.448(11)
C(2)-C(3)	1.427(8)	1.421(5)	1.430(14)
C(3)-C(4)	1.406(8)	1.417(5)	1.412(12)
C(4)-C(5)	1.508(8)	1.486(5)	1.416(12)
C(5)-C(6)	1.317(8)	1.326(5)	1.421(13)
C(6)-C(1)	1.502(8)	1.497(5)	1.439(12)

**Tabla 2.16.** Ángulos (°) más significativos en los complejos **5b**, **7b** y **10**.

	<b>5b</b>	<b>7b</b>	<b>10</b>
Mo(2)-P(1)-C(1)	63.8(2)	64.1(1)	60.2(3)
Co(1)-P(1)-Co(2)	68.55(5)	64.71(3)	65.12(8)
Co(1)-P(1)-C(1)	133.2(2)	132.2(1)	141.0(3)
Co(2)-P(1)-C(1)	131.4(2)	136.7(1)	132.7(3)
Mo(2)-P(1)-Co(1)	128.26(7)	130.29(4)	135.5(1)
Mo(2)-P(1)-Co(2)	145.16(7)	142.89(5)	138.4(1)
Co(1)-S(1)-Co(2)	71.00(6)	68.14(3)	68.03(9)
Co(2)-S(1)-Co(3)/Mo(1)	73.99(5)	72.83(3)	75.97(8)
Co(1)-S(1)-Co(3)/Mo(1)	75.35(6)	73.25(4)	75.15(8)
C(11)-Mo(1)-C(12)	86.0(2)		83.7(4)
C(11)-Mo(1)-S(1)	122.0(2)		123.3(3)
C(12)-Mo(1)-S(1)	92.2(2)		92.4(3)
C(11)-Mo(1)-Co(1)	83.4(2)		87.5(3)
C(12)-Mo(1)-Co(1)	121.1(2)		124.1(3)
S(1)-Mo(1)-Co(1)	49.02(4)		49.35(6)
C(11)-Mo(1)-Co(2)	77.0(2)		76.5(3)
C(12)-Mo(1)-Co(2)	66.5(2)		72.4(3)
Co(1)-Mo(1)-Co(2)	54.64(3)		51.88(4)
S(1)-Mo(1)-Co(2)	50.30(4)		49.09(6)

Las diferencias entre las tres moléculas derivan del fragmento metalloceno y de la naturaleza del fragmento metálico que no está unido al ligando fosfinideno. Con respecto a esta última, en el complejo **7b** está presente el fragmento “Co(CO)<sub>3</sub>”, mientras que en las especies **5b** y **10** se mantiene el fragmento “MoCp(CO)<sub>2</sub>” del precursor. Por su parte, las especies **5b** y **7b** difieren de **10** en el modo de coordinación del grupo Mes\* ( $\eta^4$  en las

primeras y  $\eta^6$  en el complejo **10**) y, consecuentemente, en la presencia o no del ligando terminal CN<sup>t</sup>Bu.

En estos tres complejos, el entorno del átomo de fósforo es tetraédrico distorsionado. Sin embargo, debido a las respectivas interacciones C(1)-Mo(2) y Co(1)-Co(2), los ángulos C(1)-P(1)-Mo(2) y Co(1)-P(1)-Co(2) son más cerrados de lo habitual. En lo que se refiere a las distancias P-Mo y P-Co, son análogas a las presentes en el complejo [Co<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Cp( $\mu_4$ - $\kappa^1$ <sub>P</sub>: $\kappa^1$ <sub>P</sub>: $\kappa^1$ <sub>P</sub>: $\kappa^1$ <sub>P</sub>,  $\eta^5$ -PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)( $\eta^6$ -HMes\*)(CO)<sub>7</sub>] [ $d_{\text{Mo}(1)\text{-P}} = 2.3985(15)$  Å,  $d_{\text{Mo}(2)\text{-P}} = 2.4637(15)$  Å,  $d_{\text{Co}(1)\text{-P}} = 2.3196(17)$  Å,  $d_{\text{Co}(2)\text{-P}} = 2.2560(17)$  Å], donde se postula una ligera deslocalización electrónica entre dichos enlaces,<sup>14b,46a</sup> y significativamente más largas que las determinadas en los complejos [Co<sub>2</sub>( $\mu$ -PMes\*)(CO)<sub>6</sub>] [ $d_{\text{Co-P}} = 2.047(6)$  Å] y [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>( $\mu$ -PMes\*)(CO)<sub>4</sub>] [ $d_{\text{Mo-P}} = 2.297(8)/2.315(8)$  Å],<sup>24</sup> para los que se formulan enlaces dobles.

Por otro lado, los átomos de cobalto [unidos a un fragmento “MoCp(CO)<sub>2</sub>” en las estructuras de los complejos **5b** y **10**, o a un fragmento “Co(CO)<sub>3</sub>” en el complejo **7b**], forman parte de una unidad trimetálica con un ligando  $\mu_3$ -S en disposición piramidal. En cuanto a las distancias Co-Co/Mo en este triángulo, son semejantes a otras presentes en especies con un núcleo metálico “Co<sub>3</sub>” o “Co<sub>2</sub>Mo” y con un ligando puente coordinado a los tres metales.<sup>74</sup> De igual modo, las distancias M-S y los ángulos Co-S-Mo/Co son del orden de los encontrados en los complejos [CoFeMo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COMe)( $\mu_3$ -S)(CNCy)(CO)<sub>7</sub>],<sup>75</sup> [CoMnMoCp<sub>2</sub>( $\mu_3$ -S)<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub>],<sup>76</sup> o [CoW<sub>3</sub>( $\mu_3$ -S)<sub>4</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>3</sub>(CO)],<sup>77</sup> y adecuados para la disposición piramidal de un átomo de

<sup>74</sup> a) Adams, H.; Guio, L.V.Y.; Morris, M.J.; Spey, S.E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2907. b) Bott, S.G.; Yang, K.; Richmond, M.G. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 3771. c) Huang, H.; Hughes, R.P.; Landis, C.R.; Rheingold, A.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7454. d) Dreher, C.; Zabel, M.; Bodensteiner, M.; Scheer, M. *Organometallics*, **2010**, 29, 5187.

<sup>75</sup> Song, L.-C.; Luo, Ch.-Ch.; Hu, Q.-M.; Chen, J.; Wang, H.-G. *Organometallics*, **2001**, 20, 4510.

<sup>76</sup> Adams, R. D.; Miao, Sh. *Organometallics*, **2003**, 22, 2492.

<sup>77</sup> Herbst, K.; Dahlenburg, L.; Brorson, M. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3327.

azufre coordinado a un triángulo metálico, con enlaces intermetálicos de orden 1.

El modo de coordinación del grupo Mes\* (tipo  $\eta^6$  en el complejo **10**, y  $\eta^4$  en los complejos **5b** y **7b**), lo constata el valor de las distancias Mo(2)-C(1-6). Así, en la especie **10** todas ellas presentan un valor análogo, mientras que en el caso de los compuestos **5b** y **7b**, las distancias Mo(2)-C(5) y Mo(2)-C(6) son significativamente más largas que las correspondientes entre el átomo de Mo(2) y el resto de carbonos del anillo. Además, el valor de las distancias C(5)-C(6) [1.317(8) Å para la especie **5b**, y 1.326(5) Å para la especie **7b**], concuerda con lo esperado para la presencia de un doble enlace entre dichos átomos.

En lo referente a la posición del átomo metálico no unido al fósforo, en el complejo **7b** se sitúa un fragmento “Co(CO)<sub>3</sub>”, mientras que en los compuestos **5b** y **10**, está ocupada por un fragmento “MoCp(CO)<sub>2</sub>”. El átomo de Mo(1) en estas dos últimas especies, omitiendo la unión Mo-Co(2), se encuentra en un entorno de banqueta de piano de cuatro patas, orientándose el plano que contiene a todos los átomos de carbono del ligando Cp casi perpendicular al plano del triángulo metálico (ángulo entre planos= 83°). Además, el enlace Mo(1)-Co(2) se sitúa prácticamente en el eje con el centroide de dicho ligando, como ponen de manifiesto los ángulos Co(2)-Mo(1)-Cp<sub>centroide</sub>, de 169° en **5a** y 163° en **10**, y Co(2)-Mo(1)-X [X= C(11), C(12), S(1), Co(1)], comprendidos entre 50° y 77°.

Los datos espectroscópicos de los complejos de tipo **5**, **7** y **10** en disolución son coherentes con las correspondientes estructuras moleculares en estado sólido.

Los espectros de I.R. en disolución, en la zona de tensión C≡O y C≡N, de las especies recogidas en la tabla 2.17 son muy complejos, como cabe esperar dada la asimetría de las moléculas y la presencia de dos o tres fragmentos carbonílicos de cobalto. En todos ellos, la ausencia de bandas por debajo de 1850 cm<sup>-1</sup>, excluye la presencia de ligandos  $\mu$ -CO en estas

moléculas. Además, los espectros de las especies **5(b, b')** y **7(b, b')** contienen adicionalmente la banda de tensión del enlace  $C\equiv N$  del ligando isocianuro coordinado al molibdeno del fragmento metaloceno. En lo relativo a los espectros de los complejos de tipo **7**, cabe comentar que muestran una banda de tensión CO a una frecuencia superior a  $2050\text{ cm}^{-1}$ , que es característica de fragmentos “ $\text{Co}(\text{CO})_3$ ” en agregados polinucleares neutros.<sup>74a,75</sup> Sin embargo, en los registros de los complejos de tipo **5** y **10** la banda más alta se encuentra localizada a menores valores de números de onda, siendo éstos análogos a los observados en otras especies neutras con fragmentos “ $\text{Co}(\text{CO})_2$ ”.<sup>78</sup>

**Tabla 2.17.** Espectro de I.R. (hexano) de los complejos de tipo **5**, **7** y **10**.

Compuesto	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
<b>5a</b>	CO: 2032 (m), 1997 (mf), 1985 (m), 1965 (d), 1955 (d), 1946 (d), 1907 (mda)
<b>5b</b>	CN: 2116 (da) CO: 2017 (m), 1997 (md), 1983 (mf), 1967 (f), 1945 (m), 1937 (da, h), 1926 (da, h), 1894 (mda)
<b>5b'</b>	CN: 2116 (d) CO: 2013 (m), 1993 (md), 1978 (mf), 1965 (f, h), 1961 (f), 1940 (d), 1935 (d, h), 1921 (d), 1892 (md)
<b>7a</b>	CO: 2067 (m), 2023 (mf), 2006 (d), 1996 (md, h), 1979 (md), 1967 (md)
<b>7b</b>	CN: 2122 (d) CO: 2055 (f), 2012 (mf), 1995 (m), 1986 (d), 1963 (md), 1955 (md)
<b>7b'</b>	CN: 2121 (d) CO: 2052 (f), 2009 (mf), 1992 (m), 1983 (d), 1969 (md), 1960 (md), 1953 (md), 1930 (md), 1920 (md)
<b>10</b>	CO: 2029 (m), 1991 (mf), 1978 (f), 1953 (m), 1944 (d, h), 1923 (md), 1900 (mda), 1888 (md)

<sup>78</sup> Lang, H.; Eberle, U.; Leise, M.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 519, 137.

**Tabla 2.18.** Datos más relevantes de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  de los complejos de tipo **5**, **7** y **10**, y de sus isómeros disueltos en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

	$\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	$^a\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$	$^a\delta_{\text{C}}(\text{Mes}^*/\text{Cp})/\text{ppm}$
<b>5a-A</b>	389.3 <sup>c</sup>	5.96, 5.81 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) 5.33, 5.27 (Cp) 1.53, 1.19, 1.00 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>	157.1, 129.9 ( $\text{C}^{6,5}$ ) 114.5, 109.1 ( $\text{C}^{2,4}$ ) 87.1, 81.4 ( $\text{C}^{3,1}$ ) 92.7, 88.3 (Cp) <sup>e</sup>
<b>5a-B</b>	404.2 <sup>c</sup>	6.07, 5.78 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) 5.37, 5.36 (Cp) 1.53, 1.09, 1.05 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>	153.6, 132.3 ( $\text{C}^{6,5}$ ) 113.1, 107.8 ( $\text{C}^{2,4}$ ) 86.4 ( $\text{C}^3$ ) 92.3, 88.8 (Cp) <sup>e</sup>
<b>5b-A</b>	433.5 <sup>d</sup>	6.02, 5.82 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) 5.35, 5.16 (Cp) 1.55, 1.49, 1.04, 1.03 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>d</sup>	151.5, 134.2 ( $\text{C}^{6,5}$ ) 106.2, 99.1 ( $\text{C}^{2,4}$ ) 88.1, 83.3 ( $\text{C}^{3,1}$ ) 91.2, 88.4 (Cp) <sup>e</sup>
<b>5b-B</b>	441.2 <sup>d</sup>	5.92, 5.77 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) <sup>d</sup>	
<b>5b'-A</b>	458.4 <sup>e</sup>	6.00, 5.83 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) 5.32, 5.16 (Cp) 1.56, 1.49, 1.02, 1.01 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>e</sup>	151.5, 134.0 ( $\text{C}^{6,5}$ ) 106.4, 99.1 ( $\text{C}^{2,4}$ ) 88.0, 84.4 ( $\text{C}^{3,1}$ ) 91.2, 87.4 (Cp) <sup>e</sup>
<b>5b'-B</b>	456.1 <sup>e</sup>	5.94, 5.55 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) <sup>e</sup>	
<b>7a</b>	388.2 <sup>e</sup>	5.97, 5.86 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) 5.30 (Cp) 1.49, 1.17, 0.99 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>e</sup>	155.3, 129.1 ( $\text{C}^{6,5}$ ) 112.5, 108.7 ( $\text{C}^{2,4}$ ) 85.4, 77.7 ( $\text{C}^{3,1}$ ) 92.7 (Cp) <sup>e</sup>
<b>7b</b>	415.2 <sup>f</sup>	6.01, 5.92 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) 5.25 (Cp) 1.58, 1.47, 1.06, 1.03 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>e</sup>	151.5, 134.6 ( $\text{C}^{6,5}$ ) 107.2, 98.7 ( $\text{C}^{2,4}$ ) 88.1 ( $\text{C}^3$ ) 91.7 (Cp) <sup>d</sup>
<b>7b'<sup>rb</sup></b>	424.4 <sup>c</sup>	5.88, 5.59 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) 4.93 (Cp) 1.42, 1.18, 1.12, 0.79 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>	
<b>10</b>	420.7 <sup>c</sup>	5.64 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) 5.32, 5.23 (Cp) 1.47(18H), 1.20(9H) ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>	117.7 ( $\text{C}^{2,6}$ ) 97.4 ( $\text{C}^4$ ) 80.2 ( $\text{C}^{3,5}$ ) 87.8, 87.1 (Cp) <sup>e</sup>

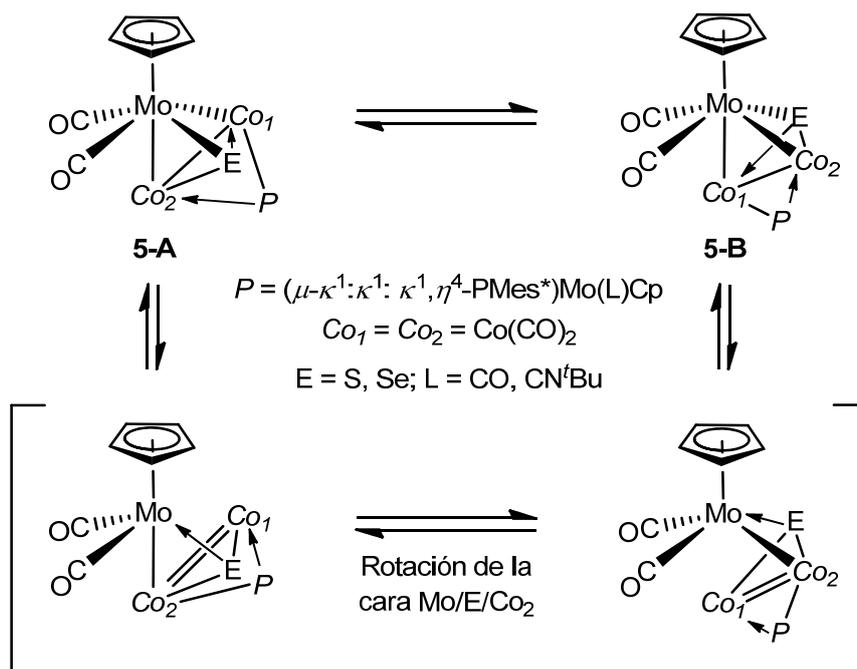
<sup>a</sup>Se omitieron los valores de  $J_{\text{HP}}$  o  $J_{\text{CP}}$ . <sup>b</sup> $\text{C}_6\text{D}_6$ , <sup>c</sup>t.a., <sup>d</sup>213 K, <sup>e</sup>233 K, <sup>f</sup>253 K.

Los datos de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se recogen en la tabla 2.18. Como se puede observar, las resonancias de fósforo aparecen todas ellas a desplazamientos químicos análogos entre sí, y se encuentran sustancialmente más desapantalladas que las de los precursores con ligandos calcogenofosfinideno [**syn-1a**,  $\delta_{\text{P}}(\text{C}_6\text{D}_6)= 73.5 \text{ ppm}^{52\text{b}}$ ; **syn-1b**,  $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)= 73.6 \text{ ppm}$ ; **syn-1b'**,  $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)= 88.3 \text{ ppm}$ ; **III**,  $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)= 124.2 \text{ ppm}^{46\text{a}}$ ]. Ello es consecuencia de un cambio importante en la naturaleza del ligando puente, que en este caso es de tipo fosfinideno coordinado a tres centros metálicos. Además, todas estas resonancias son anchas, debido a la unión del átomo de fósforo a núcleos cuadrupolares (en este caso de  $^{59}\text{Co}$ , A.N.= 100%,  $I= 7/2$ ) y, en el caso concreto de los complejos de tipo **5**, a la existencia de un equilibrio entre confórmeros.

En efecto, en los registros de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  de las especies de tipo **5**, se detectan dos isómeros **A** y **B** (esquema 2.17) cuya proporción relativa en disolución no varía con la temperatura pero sí con el disolvente utilizado [en el caso de los complejos **5a** y **5b** es de 10:1 (**A**:**B**) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y 7:1 (**A**:**B**) en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , mientras que para **5b'** se encuentra una proporción de 9:1 (**A**:**B**) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y 5:1 (**A**:**B**) en  $\text{C}_6\text{D}_6$ ]. Como se observa en el esquema 2.17, la interconversión entre ambos isómeros es viable a través de la ruptura y posterior formación del enlace Mo(1)-Co(1), que hace posible el intercambio de las posiciones relativas que ocupan los dos átomos de cobalto en el entorno de coordinación del Mo(1), y modifica la disposición relativa del fragmento “MoCp(CO)<sub>2</sub>” con respecto al ligando terminal del fragmento metaloceno.

Por su parte, los datos recogidos en los espectros de R.M.N.  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  revelan el modo de coordinación del anillo Mes\* al átomo de Mo(2) en cada caso. Así, para el compuesto **10** se observa la equivalencia de las resonancias de los carbonos situados en las posiciones *orto* y *meta* respectivamente, y de sus respectivos hidrógenos, lo cual es indicativo de la coordinación  $\eta^6$  del anillo y de la simetría de su entorno. No ocurre lo mismo para los compuestos de tipo **5** y **7**, en cuyos espectros se observa un claro

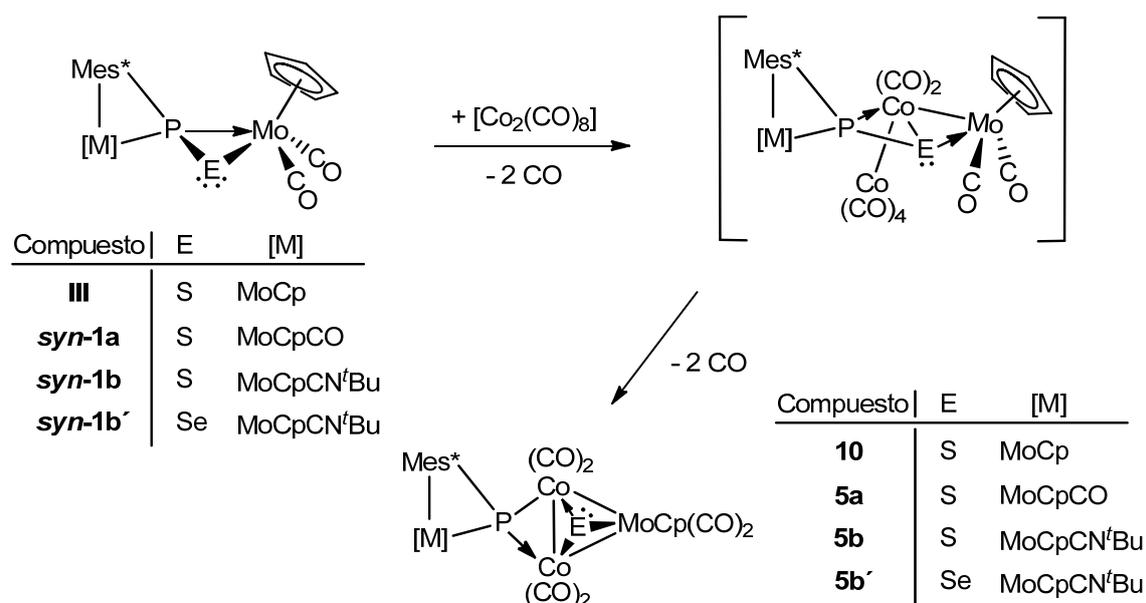
desapantallamiento de las señales correspondientes a los átomos de C<sup>6</sup> y C<sup>5</sup>, que, en este caso, no están coordinados al centro metálico. Además, en los registros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de los complejos de tipo **7** aparece una única resonancia en la zona esperada para los ligandos Cp, lo cual es coherente con la ausencia del fragmento “MoCp(CO)<sub>2</sub>”, presente en la estructura del complejo precursor.



**Esquema 2.17.** Isómeros propuestos para las especies de tipo **5** en disolución, y mecanismo de dicha isomerización.

Por último, respecto a la génesis de los compuestos discutidos en este apartado, resulta relativamente sencillo proponer un mecanismo para la formación de las especies **5** y **10**, que son las que mantienen en su estructura los fragmentos metálicos del precursor. Así, como se observa en el esquema 2.18, y de modo análogo a lo considerado para las reacciones de **syn-1a** con [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] a 40 °C (esquema 2.11), la adición de la molécula de [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] al fosfocalcogenametalciclo, podría ocurrir con simultánea escisión del enlace Mo-P y eliminación de 2 moléculas de CO. Ello conduciría a un intermedio análogo al complejo de hierro **2a**. Sin embargo, en este caso la posición del

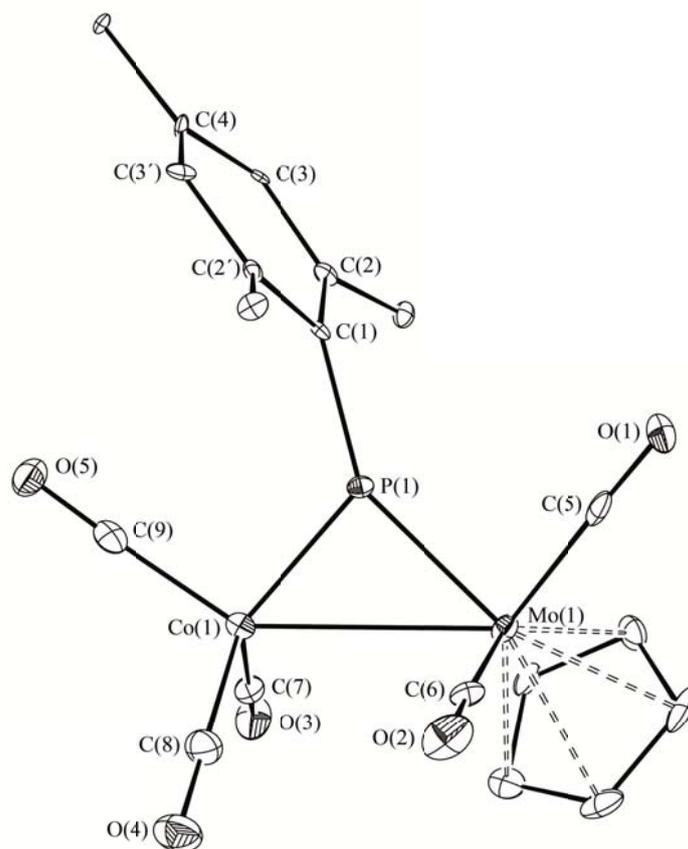
fragmento “Fe(CO)<sub>3</sub>” estaría ocupada por el fragmento “Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>”, coordinándose el calcógeno solamente a uno de los átomos de cobalto. El paso siguiente requiere la inserción del otro átomo de cobalto en el enlace P-E, con formación simultánea de enlaces P-Co y Co-Mo y pérdida de dos moléculas de CO.



**Esquema 2.18.** Mecanismo propuesto para la formación de las especies de tipo **5** y **10**.

#### 2.2.2.4. Caracterización estructural de los complejos **6a** y **6b**.

La estructura molecular en estado sólido de la especie  $[CoMoCp(\mu\text{-PMes}^*)(CO)_5]$  (**6a**) ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal (figura 2.18), y es análoga a la del complejo  $[CoMoCp\{\mu\text{-P(TMP)}\}(CO)_5]$  (TMP= 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidilo), sintetizado por Carty y *col.* a partir de la especie mononuclear  $[MoCp\{P(Cl)TMP\}(CO)_2]$  y  $[Co_2(CO)_8]$ .<sup>15b</sup> En la tabla 2.19 aparecen las distancias y ángulos más significativos de ambas. Las pequeñas diferencias que se observan en algunos de los datos son consecuencia de los efectos estéricos y electrónicos del sustituyente en el ligando fosfinideno.



**Figura 2.18.** Estructura molecular en estado sólido del complejo **6a**.

**Tabla 2.19.** Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos en los complejos **6a** y  $[\text{CoMoCp}\{\mu\text{-P}(\text{TMP})\}(\text{CO})_5]$ .

	<b>6a</b>	$[\text{CoMoCp}\{\mu\text{-P}(\text{TMP})\}(\text{CO})_5]^{15b}$
Mo(1)-Co(1)	2.9719(13)	2.9578(4)
Mo(1)-P(1)	2.2657(19)	2.2821(5)
Co(1)-P(1)	2.076(2)	2.0801(5)
P(1)-C(1)/N	1.824(7)	1.641(1)
Mo(1)-P(1)-Co(1)	86.27(7)	85.25(2)
Co(1)-P(1)-C(1)/N	124.6(3)	133.68(5)
Mo(1)-P(1)-C(1)/N	149.0(3)	141.07(5)
C(5)-Mo(1)-C(6)	83.2(3)	-

El complejo **6a**, al igual que el compuesto isoestructural  $[\text{CoMoCp}\{\mu\text{-P}(\text{TMP})\}(\text{CO})_5]$ , consta de dos fragmentos metálicos de 15 electrones, “ $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ ” y “ $\text{Co}(\text{CO})_3$ ”, unidos por un enlace intermetálico y con un ligando fosfinideno puente. Como se observa en la figura 2.18, la geometría alrededor del átomo de molibdeno, obviando el enlace Mo-Co, es de banqueta de piano de tres patas, con ángulo C(5)-Mo(1)-C(6) de  $83.2(3)^\circ$ , característico de este tipo de geometría.

En lo relativo a las distancias de enlace de dicho complejo, la Mo(1)-P(1), de  $2.2657(19) \text{ \AA}$ , es más corta de lo esperado para un enlace sencillo Mo-P, y del orden de las encontradas en otros complejos en los que se formulan enlaces dobles, como en la especie con ligandos fosfuro terminales  $[\text{Mo}(\text{PCy}_2)_4]$  [ $d_{\text{Mo}(1)\text{-P}(4)} = 2.265(2) \text{ \AA}$ ].<sup>79</sup> Por su parte, en lo que respecta a la distancia intermetálica, es ligeramente más larga que la suma de los radios covalentes [ $1.45 \text{ \AA}(\text{Mo}) + 1.26 \text{ \AA}(\text{Co}) = 2.71 \text{ \AA}$ ],<sup>80</sup> aunque su valor se encuentra dentro del rango de distancias adecuadas para un enlace sencillo Mo-Co ( $2.7\text{-}2.9 \text{ \AA}$ ), encontradas en complejos tales como  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})\text{Co}(\text{CO})_3]$  [ $d_{\text{Co-Mo}} = 2.8449(4) \text{ \AA}$ ].<sup>81</sup>

Por otro lado, ignorando de nuevo la interacción Mo-Co, la geometría alrededor del átomo de Co es tetraédrica distorsionada, y la distancia Co(1)-P(1), de  $2.076(2) \text{ \AA}$ , es también muy próxima a lo considerado para un enlace de orden dos. Esta distancia es análoga a la encontrada en la especie de cobalto con un fosfuro terminal de 3 electrones  $[\text{Co}\{\text{P}(\text{C}_5\text{Me}_5)(2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})\}(\text{CO})_3]$  [ $d_{\text{Co-P}} = 2.010(2) \text{ \AA}$ ],<sup>78</sup> y más corta que la determinada en la especie catiónica  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{PN}^i\text{Pr}_2)][\text{AlCl}_4]$  [ $d_{\text{Co-P}} = 2.1875(8) \text{ \AA}$ ],<sup>82</sup> donde el ligando fosfinideno terminal es angular y formalmente dador de 2

<sup>79</sup> Baker, R.T.; Krusic, P.J.; Tulip, T.H.; Calabrese, J.C.; Wreford, S.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6763.

<sup>80</sup> Porterfield W.W. *Inorganic Chemistry*, Addison Wesley: Reading, M.A. **1984**, 168.

<sup>81</sup> Tsai, J.-Ch.; Wheeler, R.A.; Khan, M.A.; Nicholas, K.M. *Organometallics*, **1991**, *10*, 1344.

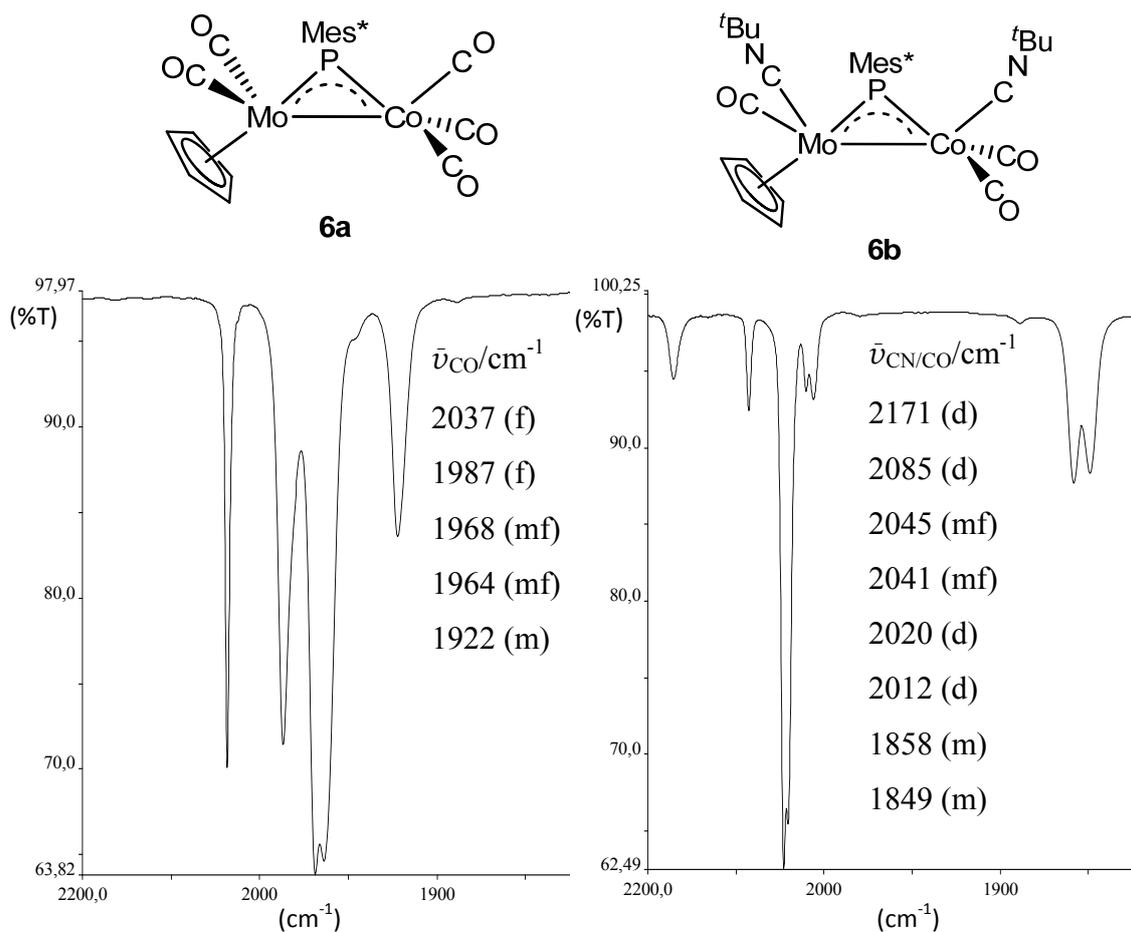
<sup>82</sup> Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2404.

electrones. De este modo, y de acuerdo con la regla del N.A.E.,<sup>62</sup> en la especie **6a** el ligando fosfinideno actúa como un dador de 4 electrones, cediendo respectivamente dos electrones a cada centro metálico.

Por otra parte, considerando que la suma de los ángulos alrededor del átomo de fósforo es prácticamente de 360°, el entorno de coordinación alrededor del mismo es trigonal plano. Sin embargo, la interacción entre los dos metales fuerza un ángulo Co(1)-P(1)-Mo(1) de 86.27(7)°, muy alejado de los 120° de la disposición ideal. Además, el plano del anillo Mes\* no es perpendicular al eje intermetálico, y el ángulo C(1)-P-Co es inferior al correspondiente C(1)-P-Mo. Esta desviación puede ser consecuencia de los requerimientos estéricos que imponen los sustituyentes del anillo Mes\*, que de ese modo se alejan del fragmento metálico más voluminoso.

Los datos espectroscópicos de las especies **6a** y **6b** en disolución, son coherentes con la estructura encontrada en estado sólido para el primero de estos complejos.

Como se puede observar en la figura 2.19, los espectros de I.R. de dichas especies difieren en el número de bandas y en la posición de las mismas. En el primero de ellos se observan 5 bandas de tensión C≡O, que corresponden a lo esperado para dos fragmentos de naturaleza tri- y dicarbonílica, pudiendo asociar la banda a frecuencia más alta (2037 cm<sup>-1</sup>) al fragmento “Co(CO)<sub>3</sub>”, y aquella a menor número de onda (1922 cm<sup>-1</sup>) al fragmento dicarbonílico de molibdeno. Por su parte, el espectro de la especie **6b** es bastante más complejo. Ello está relacionado con la diferencia en la naturaleza de los ligandos, con las diferentes conformaciones posibles en los ligandos isocianuro, y con la mezcla entre las vibraciones de tensión C≡O y C≡N.



**Figura 2.19.** Estructura y espectros de I.R. de los complejos **6a** y **6b** disueltos en hexano.

La similitud en los registros de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **6a** y **6b** pone de manifiesto la analogía estructural de estas especies. Así, como se observa en la tabla 2.20, las resonancias de fósforo en los espectros de ambas especies presentan el mismo valor de  $\delta_{\text{p}}$ , siendo éste análogo al del complejo  $[\text{CoMoCp}\{\mu\text{-P}(\text{TMP})\}(\text{CO})_5]$  [ $\delta_{\text{p}}(\text{CDCl}_3) = 578.4$  ppm],<sup>15b</sup> cuya estructura de rayos X en estado sólido es similar a la del compuesto **6a**.

Por otra parte, los espectros de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  muestran, en ambos casos, señales equivalentes para el grupo Mes\*, como consecuencia de un libre giro en el enlace P-C, y son coherentes con la presencia de un único fragmento de molibdeno en dichas especies, al mostrar solamente una

resonancia para el ligando Cp. Los valores de  $\delta_H$  y  $\delta_C$  de dichas señales en los espectros de ambos complejos son prácticamente idénticos, lo que pone de manifiesto la gran similitud estructural existente entre ambas especies.

Las diferencias en los registros de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  de ambos complejos las establecen los ligandos  $\text{CN}^t\text{Bu}$  del complejo **6b**. Así, en el primero de dichos registros aparecen dos resonancias en la zona apropiada para el carbono del grupo  $\text{CNR}'$ , además de las correspondientes a los grupos  $^t\text{Bu}$  de ambos ligandos isocianuro. Por su parte, el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  muestra una resonancia extra a  $\delta_H = 1.45$  ppm, que corresponde a 18H, y que confirma la presencia de dos ligandos  $\text{CN}^t\text{Bu}$  en la molécula.

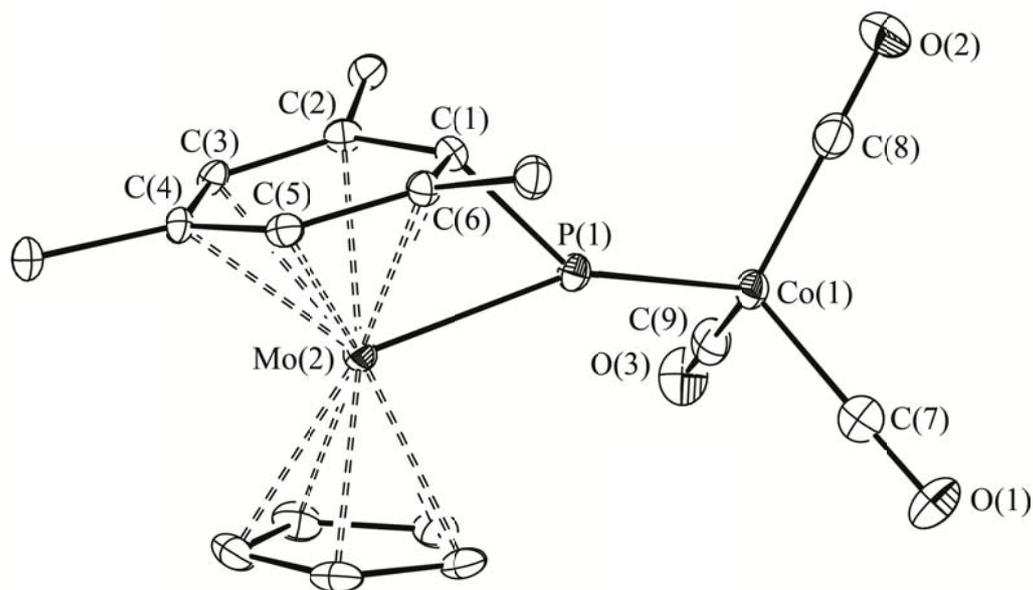
**Tabla 2.20.** Datos más relevantes de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **6a** y **6b** disueltos en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 233 K.

	$\delta_P/\text{ppm}$	$\delta_H/\text{ppm}; [J_{HP}]/\text{Hz}$	$\delta_C/\text{ppm}; [J_{CP}]/\text{Hz}$
<b>6a</b>	653.7	7.48[2] ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) 5.48 (Cp) 1.53 [ $o$ - $^t\text{Bu}$ (Mes*)] 1.34 [ $p$ - $^t\text{Bu}$ (Mes*)]	230.7, 207.4 (CO) 152.9, 151.4 [ $\text{C}^{4,2}$ (Mes*)] 145.3 [31], 123.8 [ $\text{C}^{1,3}$ (Mes*)] 93.5 (Cp) <sup>a</sup>
<b>6b</b>	653.8	7.48[1] ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) 5.49 (Cp) 1.53 [ $o$ - $^t\text{Bu}$ (Mes*)] 1.45 (2 x $\text{CN}^t\text{Bu}$ ) 1.34 [ $p$ - $^t\text{Bu}$ (Mes*)]	230.7[15], 207.4 (CO) 198.2, 191.8 (CN) 153.0, 151.4 [ $\text{C}^{4,2}$ (Mes*)] 145.5[31], 123.7[7] [ $\text{C}^{1,3}$ (Mes*)] 93.4 (Cp)

<sup>a</sup>183 K.

### 2.2.2.5. Caracterización estructural del complejo **8**.

La estructura molecular del complejo **8** ha sido determinada mediante difracción de rayos X en monocristal y su representación ORTEP se muestra en la figura 2.20. La tabla 2.21 recoge una relación de las distancias y ángulos más significativos de dicha estructura.



**Figura 2.20.** Estructura molecular en estado sólido del complejo **8**.

Como se refleja en la figura anterior, la especie **8** está constituida por dos fragmentos metálicos; uno de molibdeno, de tipo metalloceno, y un fragmento “Co(CO)<sub>3</sub>”, no enlazados entre sí. La unidad dimetálica la mantiene un ligando fosfinideno coordinado en un modo asimétrico a los dos centros metálicos. Además, al igual que ocurre en el precursor **III**, el anillo Mes\* unido al átomo de fósforo se coordina en modo  $\eta^6$  al átomo de molibdeno. De esta manera se puede considerar que esta especie es estructuralmente análoga al complejo homodinuclear [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>( $\mu$ - $\kappa^1$ <sub>P</sub>: $\kappa^1$ <sub>P</sub>,  $\eta^6$ -PMes\*)(CO)<sub>2</sub>] (**I**).<sup>16,25b</sup> Así, al igual que ocurre en este complejo, el ligando PMes\* en **8** se comporta globalmente como dador de 10e<sup>-</sup> (7+3) a los dos centros metálicos a los que se coordina, cediendo formalmente el átomo de fósforo un electrón al molibdeno

y tres electrones al átomo de cobalto. Dicha coordinación asimétrica del ligando se refleja en las distancias Mo-P y Co-P, siendo la primera de ellas [ $d_{\text{Mo-P}} = 2.3261(13) \text{ \AA}$ ] ligeramente más corta que la encontrada en el complejo **I** [ $d_{\text{P-Mo(2)}} = 2.3630(6)$ ],<sup>16,25b</sup> y la segunda [ $d_{\text{Co-P}} = 2.0537(15) \text{ \AA}$ ] ligeramente más larga que la determinada en la especie tetraédrica con un fosforo terminal [ $\text{Co}\{\text{P}(\text{C}_5\text{Me}_5)(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})\}(\text{CO})_3$ ] [ $d_{\text{Co-P}} = 2.010(2) \text{ \AA}$ ].<sup>78</sup> Todo ello sugiere que el átomo de fósforo se enlaza al Mo a través de un enlace entre sencillo y doble, mientras que su unión al átomo de cobalto se puede considerar con un orden de enlace entre doble y triple. De este modo, el entorno alrededor del fósforo es trigonal plano distorsionado, como revela el valor de los ángulos que lo rodean y su suma, de  $358.8^\circ$ .

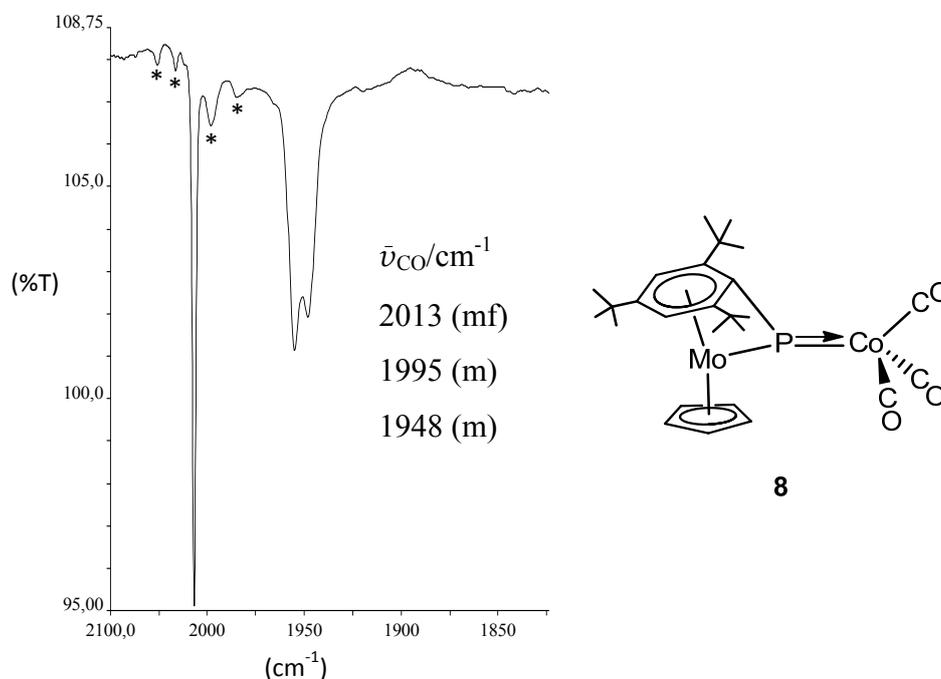
**Tabla 2.21.** Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos en el complejo **8**.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Mo(2)-P(1)	2.3261(13)	Mo(2)-C(6)	2.319(5)
Co(1)-P(1)	2.0537(15)	C(1)-C(2)	1.454(7)
P(1)-C(1)	1.819(5)	C(2)-C(3)	1.414(7)
Mo(2)-C(1)	2.198(5)	C(3)-C(4)	1.428(7)
Mo(2)-C(2)	2.345(5)	C(4)-C(5)	1.402(7)
Mo(2)-C(3)	2.328(5)	C(5)-C(6)	1.405(7)
Mo(2)-C(4)	2.329(5)	C(6)-C(1)	1.470(7)
Mo(2)-C(5)	2.315(5)		
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Mo(2)-P(1)-Co(1)	151.10(8)	C(7)-Co(1)-C(9)	103.8(3)
C(1)-P(1)-Mo(2)	62.6(2)	C(7)-Co(1)-P(1)	114.0(2)
C(1)-P(1)-Co(1)	145.1(2)	C(9)-Co(1)-P(1)	105.9(2)
C(7)-Co(1)-C(8)	111.3(3)	C(8)-Co(1)-P(1)	108.2(2)
C(8)-Co(1)-C(9)	113.5(3)		

Por otra parte, las distancias  $C^n(\text{Mes}^*)-C^{n+1}(\text{Mes}^*)$  y  $C^n(\text{Mes}^*)-\text{Mo}(2)$  constatan la aromaticidad del anillo y su modo de coordinación al centro metálico, y son análogas a las determinadas en el complejo  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^1_P:\kappa^1_P,\eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$  (**I**).<sup>16,25b</sup>

Por último, cabe destacar que la geometría alrededor del átomo de cobalto es tetraédrica, ya que además del ligando fosfinideno tiene coordinados tres ligandos carbonilo terminales, siendo los ángulos que le rodean próximos a  $109.5^\circ$ .

Los datos espectroscópicos de la especie **8** en disolución confirman la estructura encontrada en estado sólido.



**Figura 2.21.** Estructura y espectro de I.R. en hexano del complejo **8**. \*Trazas de impurezas.

Como se puede observar en la figura 2.21, el espectro de I.R. presenta tres bandas, cuya intensidad y frecuencia son características de fragmentos “ $\text{Co}(\text{CO})_3$ ” con simetría  $C_{3v}$ , y es análogo al de otras especies de cobalto tetraédricas con el mismo fragmento carbonílico.<sup>78</sup>

Por su parte, los datos espectroscópicos recogidos en la tabla 2.22, ponen de manifiesto las similitudes y discrepancias estructurales existentes entre las especies **8**, **I**, y **6a**, esta última discutida en la sección anterior. Como se puede observar, todas estas especies presentan un valor similar en las resonancias de fósforo, e indicativo en todos los casos de la presencia en la molécula de un ligando fosfinideno puente entre dos fragmentos metálicos.

**Tabla 2.22.** Datos más relevantes de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$  de los complejos **8** y **I** disueltos en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

	$\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$	$\delta_{\text{C}}/\text{ppm}; [J_{\text{CP}}]/\text{Hz}$
<b><sup>a</sup>8</b>	627.8	5.75 ( $C_6H_2$ ) 5.23 (Cp) 1.28 [ <i>o</i> - <sup>t</sup> Bu (Mes*)] 1.20 [ <i>p</i> - <sup>t</sup> Bu (Mes*)]	211.3 (CO) 116.8 [ $C^{2,6}$ (Mes*)] 103.8 [ $C^4$ (Mes*)] 83.6[77] [ $C^1$ (Mes*)] 82.3 [ $C^{3,5}$ (Mes*)] 90.9 (Cp)
<b><sup>b</sup>I<sup>16</sup></b>	509.9	5.59 ( $C_6H_2$ ) 5.37, 5.29[2] (Cp) 1.31 [ <i>o</i> - <sup>t</sup> Bu (Mes*)] 1.18 [ <i>p</i> - <sup>t</sup> Bu (Mes*)]	242.1[7] (CO) 112.1 [ $C^{2,6}$ (Mes*)] 99.3 [ $C^4$ (Mes*)] 84.2[74] [ $C^1$ (Mes*)] 80.2 [ $C^{3,5}$ (Mes*)] 92.5, 88.0 (Cp)
<b><sup>a</sup>6a</b>	653.7	7.48 ( $C_6H_2$ ) 5.48 (Cp) 1.53 [ <i>o</i> - <sup>t</sup> Bu (Mes*)] 1.34 [ <i>p</i> - <sup>t</sup> Bu (Mes*)]	230.7, 207.4 (CO) 152.9, [ $C^4$ (Mes*)] 151.4 [ $C^{2,6}$ (Mes*)] 145.3[31] [ $C^1$ (Mes*)] 123.8 [ $C^{3,5}$ (Mes*)] 93.5 (Cp)

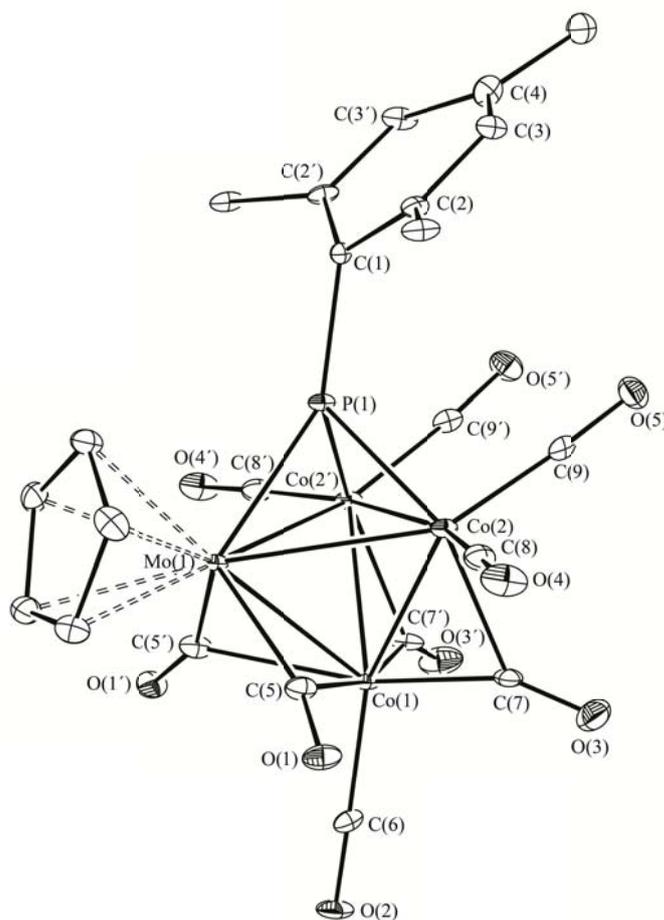
<sup>a</sup>233 K. <sup>b</sup> t.a.

Por otro lado, en los espectros de R.M.N.  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$  del complejo **8**, las resonancias correspondientes al anillo Mes\* se muestran a valores de  $\delta$  análogos a los descritos para la especie **I**, lo que revela su coordinación tipo  $\eta^6$  al átomo de Mo, y sustancialmente más apantalladas que en el caso del

complejo **6a**, en cuya molécula se encuentra presente un grupo Mes\* descoordinado del centro metálico. Además, las resonancias a  $\delta_{\text{H}} = 5.23$  ppm y  $\delta_{\text{C}} = 90.9$  ppm, corresponden al único ligando Cp presente en la molécula. Por último, destacar que en el espectro de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  sólo aparece una resonancia para los ligandos CO, siendo su posición (significativamente apantallada que en el compuesto **I**) coherente con el hecho de que dichos ligandos están coordinados a un átomo de cobalto.

### 2.2.2.6. Caracterización estructural del complejo **9**.

La estructura molecular del complejo **9** fue determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal (figura 2.22). En la tabla 2.23 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos de la misma.



**Figura 2.22.** Estructura molecular en estado sólido del complejo **9**.

**Tabla 2.23.** Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos en el complejo **9**.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Mo(1)-P(1)	2.3725(19)	Co(1)-C(7)	1.843(6)
Co(2)-P(1)	2.1855(17)	Co(2)-C(7)	2.106(6)
Mo(1)-Co(1)	2.6644(14)	Co(2)-C(8)	1.784(6)
Mo(1)-Co(2)	2.8096(10)	Co(2)-C(9)	1.792(6)
Co(1)-Co(2)	2.4791(13)	P(1)-C(1)	1.838(8)
Co(2)-Co(2')	2.5378(17)	C(1)-C(2)	1.422(6)
Mo(1)-C(5)	2.037(6)	C(2)-C(3)	1.408(9)
Co(1)-C(5)	2.242(6)	C(3)-C(4)	1.380(7)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Mo(1)-P(1)-C(1)	150.5(2)	Co(1)-C(7)-O(3)	150.3(5)
Co(2)-P(1)-C(1)	126.4(2)	Co(2)-C(7)-O(3)	132.2(5)
Mo(1)-P(1)-Co(2)	75.99(6)	C(5)-Mo(1)-C(5')	93.2(3)
Co(2)-P(1)-Co(2')	70.98(7)	C(8)-Co(2)-C(9)	98.5(3)
Mo(1)-C(5)-O(1)	157.0(6)	Co(2)-C(8)-O(4)	178.5(5)
Co(1)-C(5)-O(1)	125.2(5)	Co(2)-C(9)-O(5)	175.8(5)

Como se puede observar en la figura 2.22, el complejo **9** presenta un esqueleto tetrametálico con geometría tetraédrica, formado por tres fragmentos carbonílicos de cobalto (dos dicarbonílicos y uno monocarbonílico) y un fragmento “MoCp”. Dicha molécula contiene además un ligando PMes\* que se coordina en modo puente a los tres átomos de la cara definida por los dos fragmentos “Co(CO)<sub>2</sub>” y el átomo de molibdeno. La estructura se completa con la presencia de cuatro ligandos  $\mu$ -CO, situados en aquellas aristas que no tienen el ligando fosfinideno puente. Cabe destacar en esta molécula, la ausencia del átomo de azufre y la presencia de un plano de simetría que contiene a los átomos de Mo(1), Co(1) y P(1).

La búsqueda en la base de datos *Cambridge Structural Database* revela sólo la existencia de 6 estructuras análogas con esqueleto metálico tetraédrico “Co<sub>3</sub>Mo” y enlaces sencillos metal-metal. Entre ellas se encuentra el complejo [Cp\*MoCo<sub>3</sub>(CO)<sub>5</sub>(μ-CO)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-PN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)],<sup>83</sup> que es isoestructural con la especie **9**, lo que nos permite comparar los correspondientes datos de distancias y ángulos de enlace determinados en ambas moléculas.

En lo relativo a las distancias entre los metales, tras la comparación con las propias en el complejo [Co<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-COMe)(μ-PCy<sub>2</sub>)(μ-CO)(CO)<sub>6</sub>] [d<sub>Mo-Co</sub> = 2.82-2.58 Å, d<sub>Co-Co</sub> = 2.493(1) Å],<sup>84</sup> o las determinadas en la especie [Cp\*MoCo<sub>3</sub>(CO)<sub>5</sub>(μ-CO)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-PN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)] [d<sub>Mo-Co<sub>2/3</sub></sub> = 2.82-2.85 Å, d<sub>Mo-Co<sub>1</sub></sub> = 2.65 Å, d<sub>Co<sub>1</sub>-Co<sub>2/3</sub></sub> = 2.51-2.50 Å, d<sub>Co<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub></sub> = 2.55 Å],<sup>83</sup> se puede concluir que en todos los casos los enlaces entre dichos átomos son sencillos, como corresponde a un *cluster* metálico de 60 electrones. Además, las aristas que tienen ligandos carbonilo puente son más cortas que las que no los tienen. Así, si consideramos al fósforo del ligando fosfinideno dentro del poliedro central de la molécula, los cinco átomos presentan una disposición de bipirámide trigonal, siendo la distancia entre los átomos metálicos del plano basal ligeramente más largas que las correspondientes entre estos átomos y el cobalto apical.

Por otra parte, la geometría alrededor del P(1) es tetraédrica distorsionada, siendo los ángulos M-P-M' más agudos de lo esperado debido a las interacciones intermetálicas existentes. Además, cabe comentar que el ligando fosfinideno actúa formalmente como dador global de 4 electrones a los tres metales a los que se coordina, siendo las distancias P-Mo [2.3727(19) Å] y P-Co [2.1853(17) Å] más larga y más cortas respectivamente que las análogas determinadas en el complejo [Cp\*MoCo<sub>3</sub>(CO)<sub>5</sub>(μ-CO)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-PN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)] [d<sub>Mo-P</sub> = 2.39 Å, d<sub>P-Co<sub>2/3</sub></sub> = 2.16-2.14 Å].<sup>83</sup> Ello es consecuencia de la diferente

<sup>83</sup> Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1149.

<sup>84</sup> García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2009**, *28*, 4385.

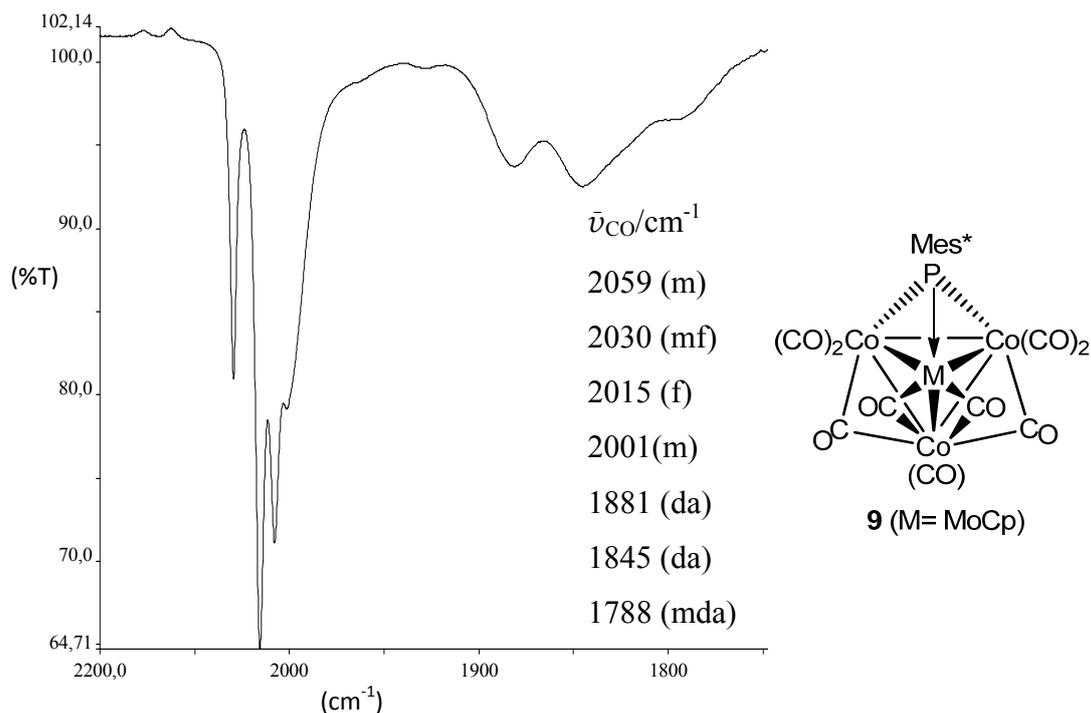
naturaleza del grupo R del ligando fosfinideno ( $\mu_3$ -PR) y, en el caso de este último complejo, de la presencia del ligando Cp\*, que induce un fuerte efecto estérico y aleja al ligando fósforo-dador del átomo de molibdeno.

Como se puede observar en la figura 2.22, en la molécula del complejo **9** se distinguen dos modos de coordinación de los ligandos CO: terminal y puente. Los primeros, unidos a los átomos de cobalto, presentan distancias Co-C cortas y ángulos Co-C-O próximos a la linealidad, mientras que los que tienen una disposición angular, independientemente de que estén situados en una arista Mo-Co o Co-Co, son muy asimétricos. Así, las distancias Co(1)-C(7) [1.843(6) Å] y Co(2)-C(7) [2.106(6) Å], y los ángulos Co(1)-C(7)-O(3) [150.3(5)°] y Co(2)-C(7)-O(3) [132.2(5)°], son indicativos de la asimetría en el modo de coordinación del ligando. De igual modo, los carbonilos unidos al molibdeno, si además tenemos en cuenta el menor radio covalente del cobalto respecto al molibdeno, presentan valores de distancias Mo(1)-C(5) [2.037(6) Å] y Co(1)-C(5) [2.242(6) Å] y de sus respectivos ángulos Mo(1)-C(5)-O(1) [157.0(6)°] y Co(1)-C(5)-O(1) [125.2(5)°] que indican una fuerte disposición asimétrica y una interacción más fuerte con el átomo de molibdeno.

Por último cabe comentar que el grupo Mes\*, análogamente a lo discutido para las estructuras de los complejos **3** y **6a** (figuras 2.11 y 2.18), presenta una incipiente conformación de tipo bote que evita las posibles repulsiones estéricas entre los grupos *o*-<sup>t</sup>Bu y el resto de los ligandos coordinados a los tres átomos metálicos que se unen al ligando fosfinideno.

Los datos espectroscópicos del complejo **9** en disolución son coherentes con la estructura encontrada en estado sólido.

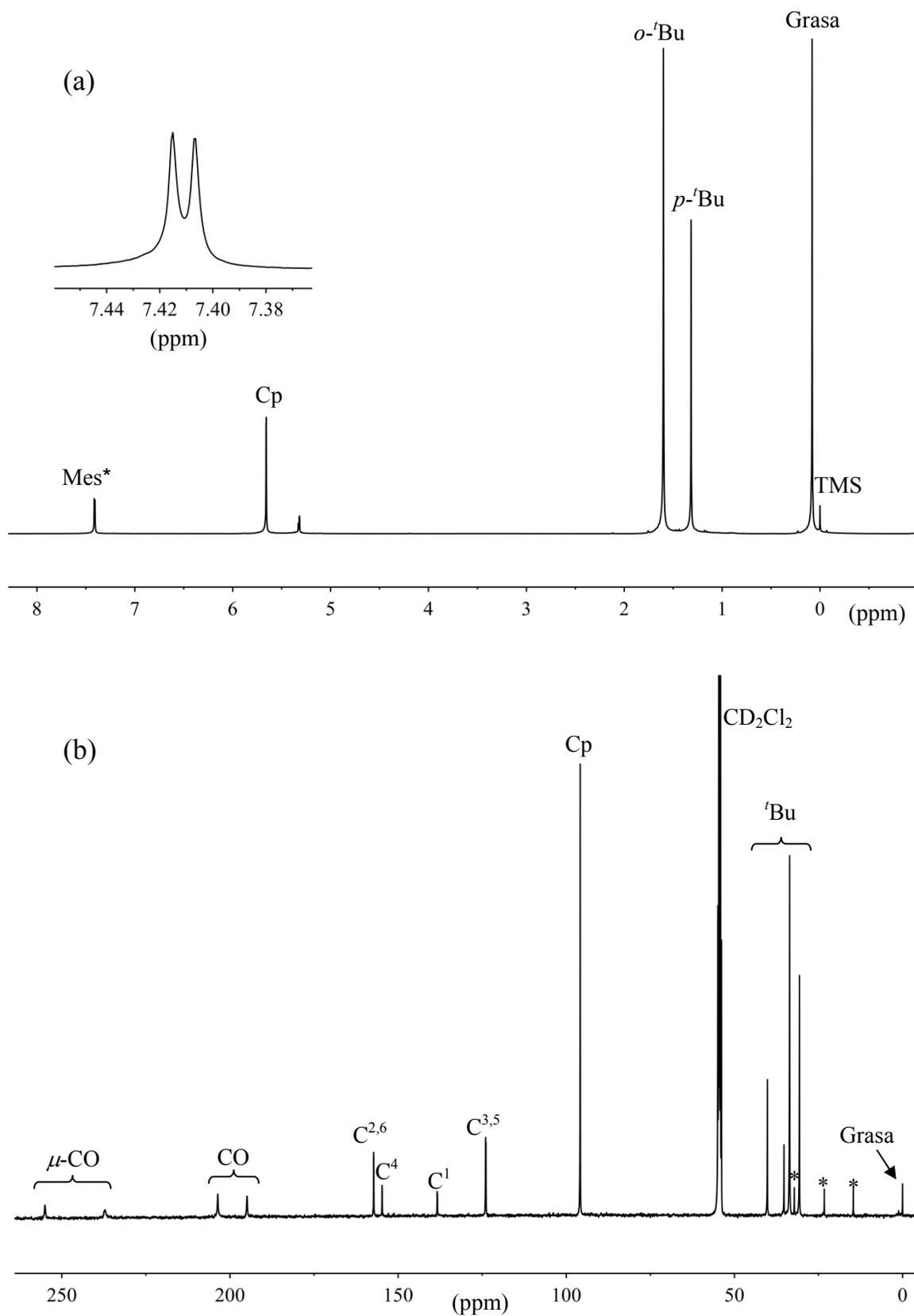
Como se puede observar en la figura 2.23, el espectro de I.R. de dicha especie presenta 7 bandas de tensión C≡O, tres de las cuales se encuentran situadas en la zona comprendida entre 1880-1780 cm<sup>-1</sup>, lo que indica la presencia en la molécula de ligandos CO coordinados en modo puente. El resto de absorciones en el espectro corresponden a los cinco carbonilos terminales unidos a átomos de cobalto.



**Figura 2.23.** Espectro de I.R. en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y estructura del complejo **9**.

Por su parte, en el espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  la posición de la resonancia del átomo de fósforo del complejo **9** [ $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 466.4$  ppm], teniendo en cuenta las diferencias que impone el grupo R unido al átomo de fósforo, es del orden de la encontrada en el complejo  $[\text{Cp}^*\text{MoCo}_3(\text{CO})_5(\mu\text{-CO})_4(\mu_3\text{-PN}^i\text{Pr}_2)]$  [ $\delta_{\text{P}}(\text{CDCl}_3) = 514.4$  ppm],<sup>83</sup> lo cual confirma la coordinación puente a tres centros metálicos del ligando fosfinideno.

En cuanto al espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  (figura 2.24.a), se observa una única señal, acoplada con el núcleo de  $^{31}\text{P}$  ( $^3J_{\text{HP}} = 1$  Hz), en la zona típica de los ligandos Cp [ $\delta_{\text{H}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 5.66$  ppm]. Además, el doblete situado a 7.41 ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 3$  Hz) corresponde a la resonancias de los dos hidrógenos equivalentes del anillo Mes\*, que se acoplan con el núcleo de fósforo. La posición de esta señal denota la ausencia de coordinación del anillo dado que es análoga a la observada por ejemplo en el complejo **6a** [ $\delta_{\text{H}}(\text{Mes}^*) = 7.48$  ppm]. Así, la simetría de la molécula y el libre giro entorno al enlace P-C(1), hacen equivalentes a dichos protones y a los grupos *o*-<sup>t</sup>Bu.



**Figura 2.24.** Espectros de R.M.N. del complejo **9** disuelto en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : (a)  $^1\text{H}$ ; (b)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a 213 K. \* Trazas de hexano.

Por último, el espectro de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  a 213 K (figura 2.24.b), también evidencia la alta simetría de la molécula y el libre giro en el enlace P-C. Así, los diferentes carbonos que son equivalentes del grupo Mes\* se muestran como una única resonancia. Además, se observan sólo dos señales para los cuatro ligandos  $\mu\text{-CO}$ , correspondiendo la más desapantallada a los dos carbonilos unidos al átomo de molibdeno, mientras que la otra, ligeramente más ancha, pertenece aquellos unidos a dos átomos de cobalto. Por su parte, las dos señales que aparecen a alrededor de 200 ppm corresponden a los carbonilos terminales coordinados a los átomos de Co.

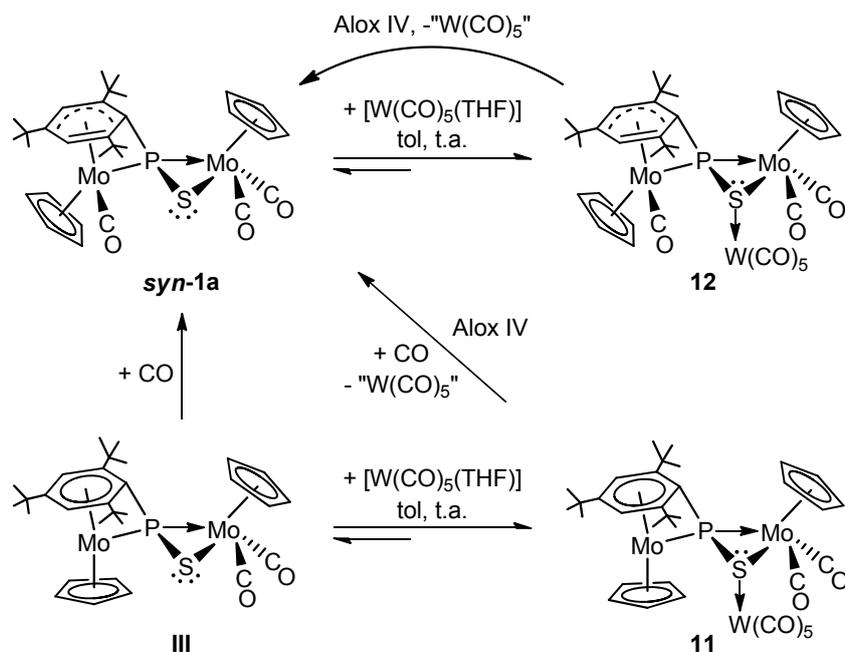
### 2.2.3. Reactividad de los complejos *syn-1a* y **III** frente a $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ y caracterización estructural de los productos.

Como recoge el esquema 2.19, los precursores *syn-1a* y **III**, disueltos en tolueno, reaccionan lentamente, a temperatura ambiente, con exceso de  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$  generando respectivamente el complejo  $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_8]$  (**12**), y una mezcla de los complejos  $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^6\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_7]$  (**11**) y **12**, siendo la presencia de **12** en este último caso consecuencia previsible de la facilidad que tiene el precursor **III** para carbonilarse, generando así el compuesto *syn-1a*.

Los compuestos sintetizados no han podido ser aislados, ya que en el proceso de purificación experimentan la disociación del fragmento “ $\text{W}(\text{CO})_5$ ”. Así, las cromatografías de las mezclas de reacción en Alox IV conducen al calcogenofosfinideno *syn-1a*. Por ello la caracterización de los aductos **11** y **12** se ha llevado a cabo a partir de las mezclas de reacción, en presencia de gran exceso de  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ .

En el espectros de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  de dicha mezcla de reacción se observa la presencia dos singuletes, a 138.3 y 94.8 ppm,

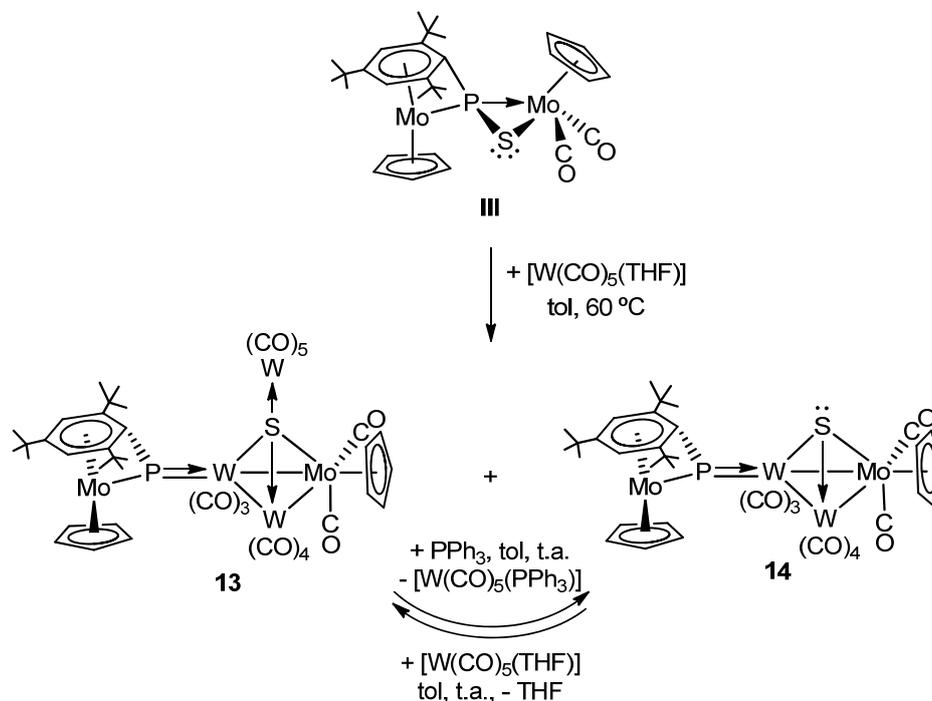
correspondientes a las resonancias del ligando tiofosfinideno presente en los complejos **11** y **12** respectivamente. Estos valores difieren sustancialmente del encontrado para la especie de hierro **2a** ( $\delta_P = 165.5$  ppm), y son más próximos a los valores de las resonancia de las especies precursoras **III** ( $\delta_P = 124.8$  ppm) y **syn-1a** ( $\delta_P = 72.5$  ppm).<sup>52b</sup> Todo ello pone de manifiesto que, en ambas especies, el ligando SPMes\* mantiene su naturaleza, y el entorno del átomo de fósforo no varía de modo significativo. Además, análogamente al complejo  $[\text{MoWCp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{S}}:\kappa^1_{\text{P}}\text{-SPH})(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_7]$ ,<sup>52a</sup> en el espectro de fósforo de estas especies no se observa acoplamiento  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$ . Ello soporta la premisa de la coordinación del fragmento de wolframio al átomo de azufre, y la rápida conversión entre el aducto con “ $\text{W}(\text{CO})_5$ ” y las especies precursoras.



**Esquema 2.19.** Reacciones de los precursores **syn-1a** y **III** con  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ .

Por su parte, el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  del compuesto **12** es el esperado para una coordinación del grupo Mes\* de tipo  $\eta^4$ . Así, los dos hidrógenos del anillo muestran sus resonancias a 6.08 (s) y 5.71 (d,  $J_{\text{HP}} = 5$  Hz) ppm, asignándose la más desapantallada al protón unido al carbono no coordinado al átomo de molibdeno.

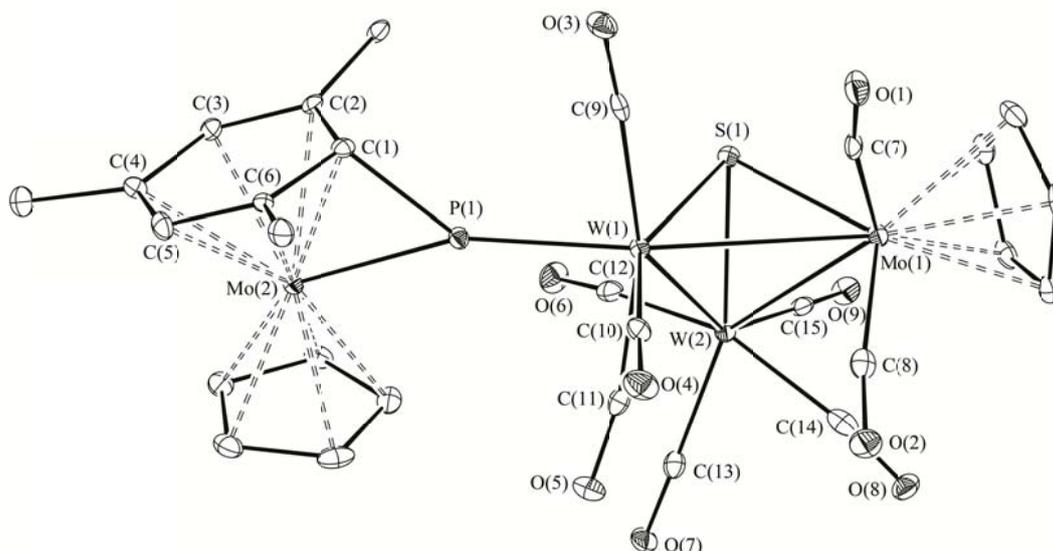
Por otro lado, cuando el precursor **III**, disuelto en tolueno y en presencia de exceso de  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ , se calienta a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, se transforma en una mezcla de los complejos  $[\text{Mo}_2\text{W}_3\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^6\text{-PMes}^*)(\mu_4\text{-S})(\text{CO})_{14}]$  (**13**) y  $[\text{Mo}_2\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^6\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9]$  (**14**), y trazas de otras especies minoritarias que se pierden y/o descomponen en el proceso de purificación por cromatografía en columna (esquema 2.20). Además, en dicho proceso de purificación se observa que la especie **13** evoluciona parcialmente al complejo **14**. Esta evolución es más rápida y efectiva cuando, a la mezcla de reacción, se añade exceso de  $\text{PPh}_3$ , que actúa como extractor del fragmento “ $\text{W}(\text{CO})_5$ ”. Dicha transformación es reversible, de modo que el complejo **14**, disuelto en tolueno, y en presencia de exceso de  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ , se transforma selectiva e instantáneamente en el complejo **13**. Cabe aquí señalar, que estas transformaciones reversibles guardan similitud con las que experimentan los compuestos  $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2\text{-EPW}(\text{CO})_5)]$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{E}=\text{As}, \text{Sb}$ ) en presencia de  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ .<sup>85</sup>



**Esquema 2.20.** Síntesis de los complejos **13** y **14**.

<sup>85</sup> Davies, J.E.; Mays, M.J.; Raithby, P.R.; Shields, G.P.; Tompkin, P.K.; Woods, A.D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1925.

La estructura molecular del compuesto **14** fue determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal (figura 2.25). En la tabla 2.24 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos de la misma.



**Figura 2.25.** Estructura molecular en estado sólido del complejo **14**.

Como se puede observar en la figura anterior, el complejo tetrametálico **14** es estructuralmente análogo al compuesto de hierro **4** (figura 2.13) y, al igual que éste, contiene un fragmento “MoCp( $\eta^6$ -PMes\*)” que se enlaza a través del átomo de fósforo a uno de los centros metálicos [el átomo de W(1)] del tetraedro “MoM<sub>2</sub>( $\mu_3$ -S)” (M= W). Además, el átomo de fósforo tiene una disposición trigonal plana, como revela el valor de la suma de los ángulos que le rodean, de 360°, y se coordina a los átomos metálicos de modo asimétrico. De esta manera, se puede observar que las distancias P(1)-Mo(2), de 2.3427(13) Å, y P(1)-W(1) de 2.2836(12) Å, presentan valores diferentes entre sí, y del orden de los encontrados en el complejo **I** [ $d_{\text{Mo-P}} = 2.3630(6)$  Å y 2.2480(6) Å],<sup>16,25b</sup> en el que el ligando ( $\eta^6$ -PMes\*) se une a dos molibdenos. Ello es coherente con la presencia de un enlace Mo-P entre sencillo y doble, y P-M (M= Mo, en **I** y M= W en **14**) entre doble y triple. Por su parte, en lo que respecta al grupo Mes\* unido al átomo de fósforo, mantiene la coordinación que tenía en el precursor **III**, enlazándose al átomo de Mo(2) por todos los

carbonos del anillo. Así, al igual que ocurre en el complejo **I**, se puede considerar que el ligando PMes\* actúa globalmente como dador de 10 electrones, (7+3), a los dos centros metálicos a los que se coordina.

**Tabla 2.24.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos en el complejo **14**.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Mo(2)-P(1)	2.3427(13)	Mo(2)-C(6)	2.344(4)
W(1)-P(1)	2.2836(12)	Mo(1)-C(7)	1.972(5)
W(1)-W(2)	3.0486(3)	C(7)-W(1)	3.028(5)
W(1)-Mo(1)	3.0390(4)	Mo(1)-C(8)	1.993(5)
W(2)-Mo(1)	3.0310(4)	C(8)-W(1)	3.119(5)
W(1)-S(1)	2.4417(12)	W(1)-C(9)	2.028(5)
W(2)-S(1)	2.4410(11)	C(9)-Mo(1)	3.929(5)
Mo(1)-S(1)	2.4271(13)	W(1)-C(10)	1.998(5)
Mo(2)-C(1)	2.193(4)	C(10)-Mo(1)	3.952(5)
Mo(2)-C(2)	2.316(4)	W(1)-C(11)	2.044(5)
Mo(2)-C(3)	2.310(5)	C(11)-W(2)	2.605(5)
Mo(2)-C(4)	2.334(5)	W(2)-C(14)	2.016(6)
Mo(2)-C(5)	2.300(5)	C(14)-Mo(1)	2.856(6)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Mo(2)-P(1)-W(1)	158.32(6)	W(2)-S(1)-Mo(1)	77.02(4)
Mo(2)-P(1)-C(1)	61.9(1)	Mo(1)-C(7)-O(1)	169.2(4)
W(1)-P(1)-C(1)	139.7(2)	Mo(1)-C(8)-O(2)	172.8(4)
C(7)-Mo(1)-C(8)	85.5(2)	W(1)-C(11)-O(5)	156.2(4)
W(1)-S(1)-W(2)	77.27(3)	W(2)-C(14)-O(8)	167.6(4)
W(1)-S(1)-Mo(1)	77.24(4)		

En lo relativo al átomo de azufre de esta molécula, tiene una disposición piramidal y está coordinado puente al triángulo metálico “W<sub>2</sub>Mo”, de modo que actúa globalmente como un dador de 4 electrones a los tres átomos metálicos a los que se coordina. Además, las distancias S(1)-Mo(1) [2.4271(13) Å] y S(1)-W(1)/W(2) [2.4417(12) y 2.4410(11) Å] presentan valores ligeramente superiores a los encontrados en el complejo [CpW( $\mu$ -PPh<sub>2</sub>)Mo( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)( $\mu_3$ -S)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>( $\mu$ -CO)(CO)<sub>4</sub>] [ $d_{\text{Mo-S}}$  = 2.4146(16) y 2.4088(15) Å;  $d_{\text{W-S}}$  = 2.3416(14) y 2.3410(14) Å],<sup>86</sup> los cuales indican la presencia de enlaces sencillos entre dichos átomos. Por su parte, los ángulos W(1)-S(1)-W(2), W(1)-S(1)-Mo(1) y W(2)-S(1)-Mo(1), con valores 77.27(3)°, 77.24(4)° y 77.02(4)° respectivamente, son agudos, ya que vienen determinados por los enlaces intermetálicos en el triángulo. En lo que respecta a dichas distancias intermetálicas, tanto la Mo-W [3.0390(4) Å y 3.0310(4) Å] como la W-W [3.0486(3) Å] son análogas a las encontradas en los complejos [CpMoCp\*WFe(CO)<sub>7</sub>( $\mu_3$ -S)] [ $d_{\text{Mo-W}}$  = 3.0283(8) Å]<sup>87</sup>, [CpW( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)WFe(CO)<sub>7</sub>( $\mu_3$ -S)] [ $d_{\text{W-W}}$  = 3.024(9) Å],<sup>88</sup> o [Cp<sub>2</sub>W<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>7</sub>( $\mu_3$ -S)] [ $d_{\text{W-W}}$  = 3.036(1) Å],<sup>89</sup> todos ellos con un átomo de azufre puente a tres átomos metálicos, lo que indica la presencia de enlaces intermetálicos de orden uno.

Por otro lado cabe comentar que las estructuras de los complejos **4** y **14** difieren en la disposición relativa del fragmento metalloceno con respecto al plano definido por los átomos de W(1)/Fe(1), Mo(1) y S(1). Ello es consecuencia de las diferentes geometrías de coordinación de los átomos de wolframio y de hierro. Así, en el caso del complejo **14** dicho plano es perpendicular al plano del entorno del átomo de fósforo (ángulo diedro = 89.90°). Sin embargo, en el complejo **4**, la geometría del átomo de hierro, de

<sup>86</sup> Hossain, Md.M.; Lin, H.-M.; Shyu, S.-G. *Organometallics* **2004**, *23*, 3941.

<sup>87</sup> Xu, F.; Chen, Y.-M.; Yang, S.-Y.; Sun, W.-H.; Yu, K.-B. *Transition Met. Chem.* **2000**, *25*, 108.

<sup>88</sup> Xu, F.; Yang, S.-Y.; Sun, W.-H.; Yu, J.-Y.; Yu, K.-B. *Polyhedron* **1999**, *18*, 1541.

<sup>89</sup> Williams, P.D.; Curtis, M.D. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 169.

pseudobipirámide trigonal, determina que el ángulo entre los planos homólogos tome el valor de 29.66°.

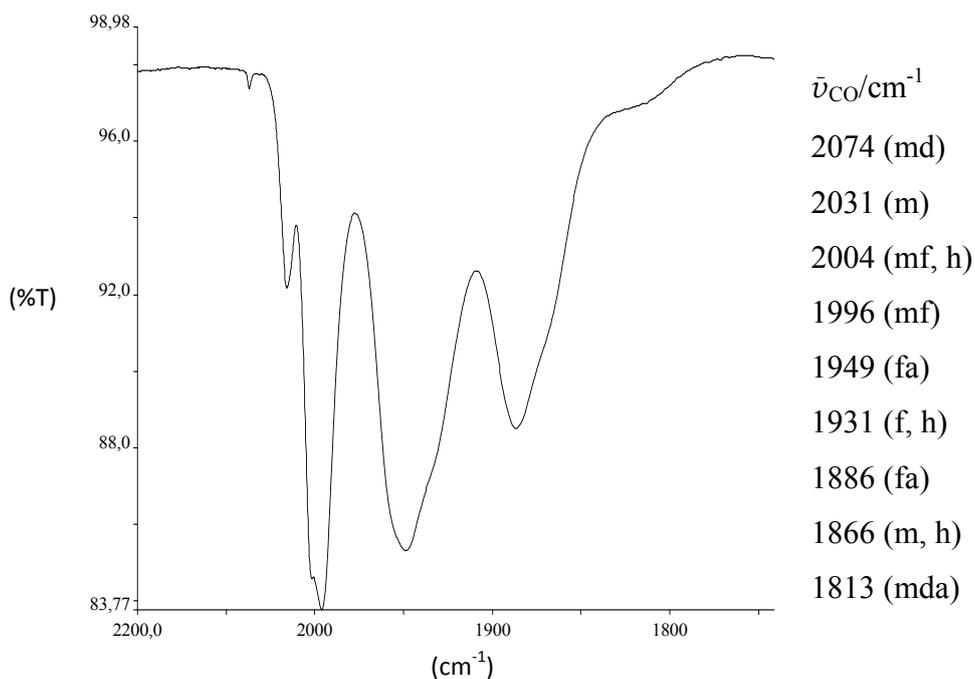
Finalmente cabe destacar la presencia de 9 ligandos CO en la molécula del complejo **14** [tres coordinados al átomo de W(1), cuatro al W(2) y dos al Mo(1)] que, junto al resto de ligandos de la misma, satisfacen los requerimientos electrónicos del fragmento trimetálico de 48 electrones. Además, considerando que los radios covalentes del molibdeno y del wolframio son análogos, el parámetro de asimetría ( $\alpha$ ) para los carbonilos C(7)-O(1), C(8)-O(2), C(11)-O(5) y C(14)-O(8), presenta los respectivos valores de 0.53, 0.56, 0.27 y 0.41, que están dentro del intervalo  $0.1 \leq \alpha \leq 0.6$  definido por Curtis y *col.*,<sup>73</sup> para los carbonilos de carácter semipunte.

Los datos espectroscópicos de los complejos **13** y **14** son coherentes con la estructura molecular encontrada en estado sólido para este último. Así, el espectro de I.R. del complejo **14** disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (figura 2.26) muestra 9 bandas de tensión C-O, lo cual refleja de algún modo la asimetría de dicha molécula. Además, la existencia de bandas a frecuencias muy altas (como 2074 y 2031 cm<sup>-1</sup>), es característica de fragmentos “W(CO)<sub>4</sub>”, siendo éstas comparables a las del complejo [Fe<sub>2</sub>W(CO)<sub>10</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)( $\mu_3$ -S)] [2079 (d), y 2043 (f) cm<sup>-1</sup>].<sup>90</sup> Por su parte, las bandas que aparecen en el intervalo 1800-1850 cm<sup>-1</sup>,<sup>91</sup> se pueden asignar a los ligandos  $\mu$ -CO.

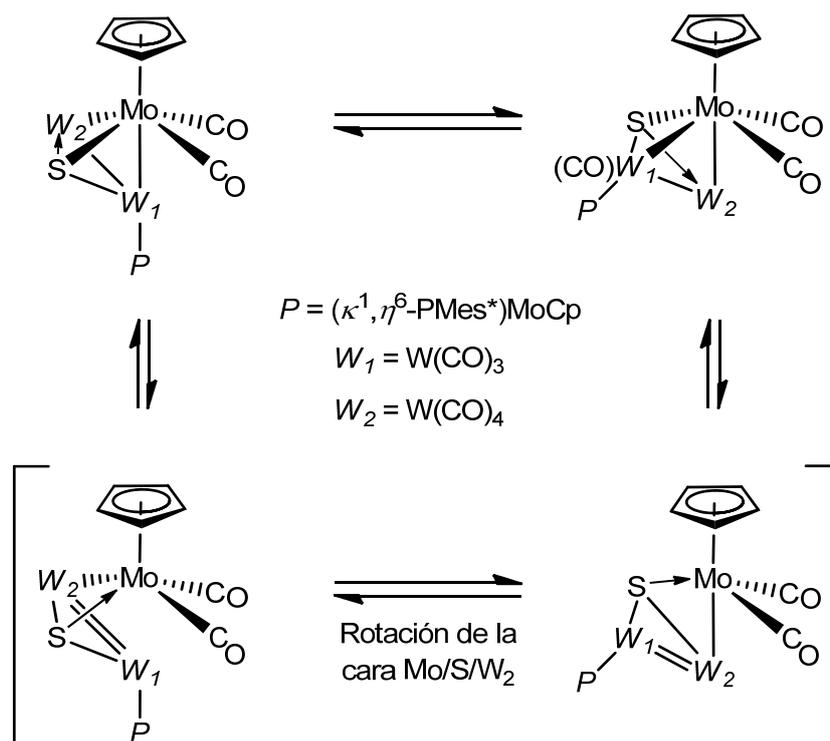
En lo relativo a los espectros de R.M.N. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>1</sup>H (tabla 2.25), éstos muestran las resonancias características de un ligando ( $\mu$ - $\kappa^1_P:\kappa^1_P,\eta^6$ -PMes\*). Además, los registros del compuesto **14**, tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura, muestran la existencia de dos isómeros en equilibrio (**A** y **B**), cuyas estructuras presumiblemente se diferencian en la orientación de los ligandos del fragmento “MoCp(CO)<sub>2</sub>” con respecto al fragmento metaloceno (esquema 2.21).

<sup>90</sup>Adams, R.D.; Babin, J.E.; Mathur, P.; Natarajan, K.; Wang, J.-G. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1440.

<sup>91</sup>Braterman, P.S. “Metal Carbonyl Spectra”, Academic Press Inc., Londres, **1975**, p. 77.



**Figura 2.26.** Espectro de I.R. de la especie **14** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Esquema 2.21.** Equilibrio entre los conformeros del complejo **14**.

La proporción relativa de los isómeros del complejo **14** varía con la temperatura y el disolvente utilizado [3:5 (**A**:**B**) en  $\text{tol-}d_8$  a 253 K; 1:1 (**A**:**B**) en  $\text{tol-}d_8$  a 233 K; 2:1 (**A**:**B**) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 253 K; 3:1 (**A**:**B**) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a

233 K; 5:1 (A:B) en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 213 K]. Ello pone de manifiesto la existencia de un equilibrio dinámico de interconversión entre ambos isómeros. Así, considerando que el conformero mayoritario en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> es el que cristaliza, y de modo análogo a lo propuesto previamente para los complejos de tipo **5**, se puede proponer que la ruptura y posterior formación de un enlace Mo(1)-W(1) (esquema 2.21) facilita un cambio en el entorno del átomo de Mo y, en consecuencia, un giro en la disposición relativa del fragmento “MoCp(CO)<sub>2</sub>” con respecto al metaloceno.

**Tabla 2.25.** Datos más relevantes de R.M.N. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de los complejos **I**, **13** y **14**, disueltos en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

	$\delta_P$ /ppm: [ $J_{PW}$ ]/Hz	$\delta_H$ /ppm	$\delta_C$ /ppm; [ $J_{CP}$ ]/Hz
<b>I</b> <sup>16</sup>	509.7 <sup>a</sup>	5.59 ( <i>C</i> <sub>6</sub> <i>H</i> <sub>2</sub> ) 5.37, 5.29 (Cp) 1.31 [ <i>o</i> - <sup>t</sup> Bu (Mes*)] 1.27 [ <i>p</i> - <sup>t</sup> Bu (Mes*)] <sup>a</sup>	Mes*: 112.1 (C <sup>2,6</sup> ) 99.3 (C <sup>4</sup> ) 84.2[74] (C <sup>1</sup> ) 80.2 (C <sup>3,5</sup> ) <sup>a</sup>
<b>13</b>	487.2[291] <sup>b</sup>	5.99, 5.82 ( <i>C</i> <sub>6</sub> <i>H</i> <sub>2</sub> ) 5.69, 5.57 (Cp) <sup>a</sup>	
<b>14-A</b>	477.7[290] <sup>c</sup>	5.96, 5.75 ( <i>C</i> <sub>6</sub> <i>H</i> <sub>2</sub> ) 5.68, 5.40 (Cp) 1.31 [ <i>o</i> - <sup>t</sup> Bu (Mes*)] 1.27 [ <i>p</i> - <sup>t</sup> Bu (Mes*)] <sup>c</sup>	Mes*: 120.0, 117.3 (C <sup>2,6</sup> ) 102.8 (C <sup>4</sup> ) 83.9, 83,5 (C <sup>3,5</sup> ) 80.9[54] (C <sup>1</sup> ) <sup>c</sup>
<b>14-B</b>	465.7[413] <sup>c</sup>	5.82, 5.65 ( <i>C</i> <sub>6</sub> <i>H</i> <sub>2</sub> ) 5.40 (2 x Cp) 1.36, 1.32 [ <i>o</i> - <sup>t</sup> Bu (Mes*)] 1.20 [ <i>p</i> - <sup>t</sup> Bu (Mes*)] <sup>c</sup>	Mes*: 116.8, 114.7 (C <sup>2,6</sup> ) 102.1 (C <sup>4</sup> ) 83.1, 82.7 (C <sup>3,5</sup> ) <sup>c</sup>

<sup>a</sup>t.a., <sup>b</sup>253 K, <sup>c</sup>233 K.

Los datos de R.M.N. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se recogen en la tabla 2.25, y en ella se aprecia la analogía en la posición de las correspondientes

resonancias de fósforo de los complejos **13** y **14** con la del compuesto **I**.<sup>16,25b</sup> Además, en los espectros de las especies **13**, **14-A** y **14-B** se puede observar el subespectro correspondiente al acoplamiento  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$ , con valores de  $^1J_{\text{P-W}}$  que son análogos a los encontrados en compuestos con un enlace múltiple W-P.<sup>92</sup>

Por su parte, los espectros de R.M.N.  $^1\text{H}$  de los complejos **13** y **14** reflejan la asimetría de la molécula, dado que muestra dos resonancias independientes para los hidrógenos del grupo Mes\*. El hecho de que una de ellas se sitúa a campos ligeramente más bajos de lo esperado para una coordinación tipo  $\eta^6$  podría estar relacionado con la presión estérica que el resto de la molécula ejerce sobre uno de los lados del anillo, lo que causaría una ligera distorsión en la planaridad del mismo. Sin embargo, las resonancias de los carbonos correspondientes son menos sensibles. Así, en el espectro de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , las señales del anillo Mes\* aparecen a desplazamientos químicos similares a las del complejo **I**, confirmando de este modo la coordinación  $\eta^6$  del anillo en los dos isómeros del compuesto **14**.

## 2.2.4. Reacciones fotoquímicas del complejo III con $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ .

### 2.2.4.1. Síntesis de complejos heterometálicos de Mo y Mn con ligandos PR y EPR.

El complejo **III** reacciona “*in situ*” con las diferentes especies que se generan en la fotólisis del  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  (bien los productos de su descarbonilación, o de la escisión homolítica del enlace Mn-Mn),<sup>93</sup> generando

<sup>92</sup> Alonso, M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8962.

<sup>93</sup> a) Prislw, D.A.; Vaida, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5097. b) Wegman, R.W.; Olsen, R.J.; Gard, D.R.; Faulkner, L.R.; Brown, T.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6089. c) Wrighton, M.S.; Ginley, D.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2065.

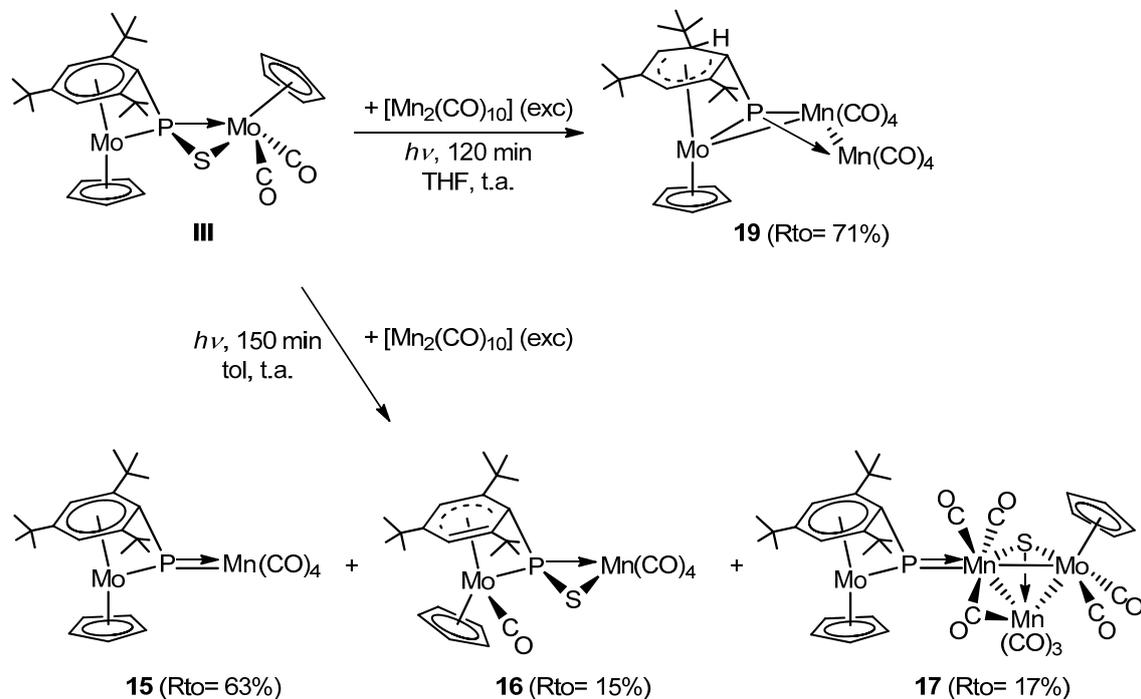
diferentes compuestos heterometálicos, cuyas estructuras de nuevo ponen de manifiesto la labilidad de los enlaces P-Mo y P-S en la especie precursora.

Como se observa en el esquema 2.22, las características del disolvente condicionan el resultado de dicha reacción. De este modo, cuando se irradia con luz vis-U.V. una disolución en THF del complejo **III** y exceso del reactivo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  (utilizando un matraz de vidrio y a temperatura ambiente) se genera selectivamente y en alto rendimiento (71%) el complejo  $[\text{Mn}_2\text{MoCp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)(\text{CO})_4\}]$  (**19**). Sin embargo, cuando dicha reacción se lleva a cabo en condiciones análogas, pero utilizando tolueno como disolvente, el resultado es menos selectivo, ya que la reacción conduce a la formación de una mezcla de los derivados  $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$  (**15**),  $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}}, \eta^4\text{-PMes}^*)(\text{CO})_5]$  (**16**) y  $[\text{Mn}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_8]$  (**17**), que se aíslan puros por cromatografía en columna. Por otro lado, cabe comentar que cuando esta última reacción se realiza en un matraz de cuarzo, y por lo tanto en condiciones más energéticas para la fotólisis del  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ ,<sup>93a,94</sup> se aíslan únicamente los complejos **15** y **17** (en rendimientos similares a los que se obtienen cuando la reacción se realiza en matraz de vidrio) pero nada del complejo **16**, que podría no formarse o probablemente, en dichas condiciones, evolucionar a productos de descomposición insolubles y no identificados.

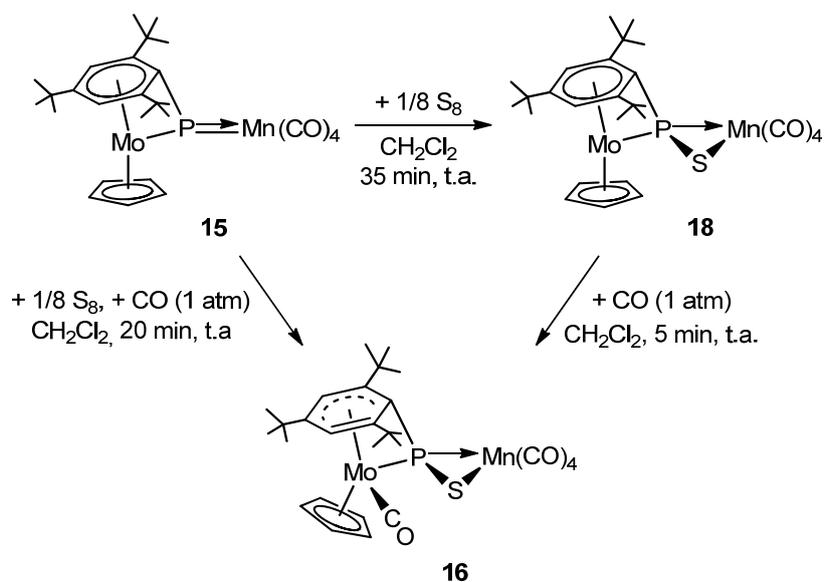
Con el fin de establecer relaciones entre los productos dinucleares generados en estos procesos, se estudiaron las reacciones del compuesto **15** con  $\text{S}_8$  en ausencia y en presencia de CO, observándose que, en ambos casos, transcurren en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a t.a. Así, análogamente a la reacción de formación del complejo **III** a partir de **I**,<sup>52b</sup> el compuesto **15** (15 mg) reacciona con cantidades estequiométricas de  $\text{S}_8$  dando lugar a la formación, tras 35 minutos de reacción, del compuesto  $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}}, \eta^6\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_4]$  (**18**) (Rto= 80%) (esquema 2.23). Sin embargo, cuando la misma reacción se

<sup>94</sup> Kobayashi, T.; Yasufuku, K.; Iwa, J.; Yesaka, H.; Noda, H.; Ohtani, H. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 1.

lleva a cabo en presencia de CO (1 atm), se genera selectivamente el complejo **16**, estructuralmente análogo a los compuestos de dimolibdeno de tipo *syn-1* anteriormente discutidos.



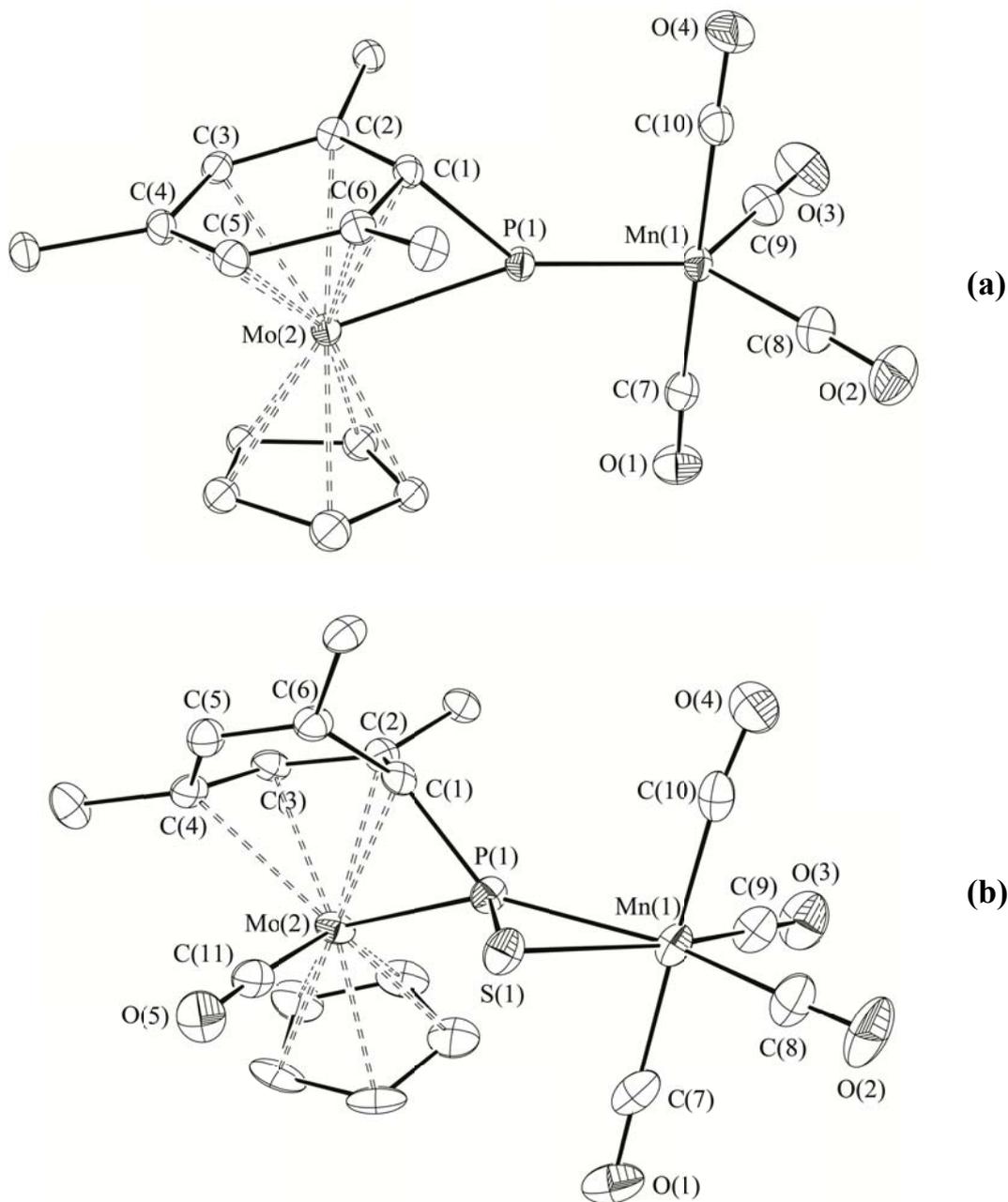
Esquema 2.22.



Esquema 2.23.

**2.2.4.2. Caracterización estructural de los complejos 15, 16 y 18.**

La estructura molecular de los compuestos **15** [figura 2.27 (a)] y **16** [figura 2.27 (b)] en estado sólido ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. La tabla 2.26 recoge una selección de las distancias y los ángulos de enlace más significativos de las mismas.



**Figura 2.27.** Estructura molecular en estado sólido de los complejos **15** (a) y **16** (b).

**Tabla 2.26.** Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos en los complejos **15** y **16**.

	<b>15</b>	<b>16</b>
Mo(2)-P(1)	2.3704(9)	2.4041(10)
Mn(1)-P(1)	2.1414(8)	2.2937(12)
P(1)-C(1)	1.832(3)	1.775(4)
Mo(2)-C(1)	2.190(3)	2.296(3)
Mo(2)-C(2)	2.321(3)	2.238(4)
Mo(2)-C(3)	2.307(3)	2.268(4)
Mo(2)-C(4)	2.334(4)	2.469(4)
Mo(2)-C(5)	2.298(3)	3.213(4)
Mo(2)-C(6)	2.307(3)	3.231(4)
P(1)-S(1)	-	2.0361(14)
Mn(1)-S(1)	-	2.4302(12)
Mo(2)-P(1)-Mn(1)	159.00(4)	146.29(5)
Mo(2)-P(1)-C(1)	61.23(8)	64.6(1)
C(1)-P(1)-Mn(1)	139.77(9)	143.0(1)
P(1)-Mn(1)-C(9)	129.6(1)	110.5(2)
C(8)-Mn(1)-C(9)	106.0(2)	99.5(2)
C(7)-Mn(1)-P(1)	92.0(1)	88.5(2)
C(10)-Mn(1)-P(1)	89.2(1)	93.5(1)
Mo(2)-P(1)-S(1)	-	125.17(6)
P(1)-Mn(1)-S(1)	-	50.97(4)

Como se puede observar, ambos complejos contienen dos fragmentos metálicos [un fragmento “Mn(CO)<sub>4</sub>” y uno de tipo metalloceno de molibdeno] enlazados al átomo de fósforo de un ligando PMes\* (en el caso del complejo **15**) o SPMes\* (en el compuesto **16**). Además, este último complejo contiene un ligando CO adicional, enlazado al átomo de Mo(2), lo que provoca que el

anillo Mes\* se coordine a dicho átomo metálico solamente a través de cuatro de sus carbonos (en modo  $\eta^4$ ), en contraposición con el complejo **15** que se coordina en modo  $\eta^6$ . Así, en el complejo **16** las distancias Mo(2)-C(5) y Mo(2)-C(6) son sustancialmente más largas que en el compuesto **15** y que el resto de distancias Mo(2)-C(Mes\*) de ambas especies (tabla 2.26). Además, en relación al ligando CO coordinado al átomo de Mo en el complejo **16**, éste tiene una disposición *syn* con respecto átomo de azufre, siendo el ángulo de torsión entre los átomos de C(11), Mo(2), P(1) y S(1) de 11.84°.

La distancia Mo(2)-P(1) en ambos complejos posee un valor análogo a la del complejo **syn-1b** [ $d_{\text{Mo(2)-P(1)}} = 2.390(2)$ ], lo que sugiere un orden de enlace intermedio entre uno y dos. Sin embargo, en el caso de las distancias Mn(1)-P(1), éstas difieren sustancialmente entre sí. Así, en el compuesto **16** [ $d_{\text{Mn(1)-P(1)}} = 2.2937(12)$  Å] dicha interacción es sustancialmente más larga que en el complejo  $[\text{Mn}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}\text{-PPh})(\text{CO})_4]$  [ $d_{\text{Mn-P}} = 2.189(2)$  Å,  $2.179(2)$  Å],<sup>95</sup> y del orden de lo observado en el tiofosfinideno  $[\text{Mn}_2(\mu-\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^2_{\text{P,S}}\text{-SPCH}_3)(\text{CO})_9]$  [ $d_{\text{Mn-P}} = 2.289(2)$  Å],<sup>96</sup> lo que sugiere un orden de enlace intermedio entre uno y dos. Sin embargo, en el complejo **15**, dicha distancia, [ $d_{\text{Mn(1)-P(1)}} = 2.1414(8)$  Å], es considerablemente más corta que las anteriormente mencionadas, e indicativa del carácter múltiple del enlace, que es intermedio entre doble y triple.

Por su parte, en el compuesto **16** la distancia P(1)-S(1), de 2.0361(14) Å, es adecuada para un orden de enlace menor de 2, y análoga a la encontrada en otros complejos con ligandos tiofosfinideno coordinados en modo  $\mu-\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^2_{\text{P,S}}$  tales como la especie  $[\text{Mn}_2\{\mu-\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^2_{\text{P,S}}\text{-SP(TMP)}\}(\text{CO})_9]$  [ $d_{\text{P(1)-S(1)}} = 2.0460(5)$  Å],<sup>97</sup> o el complejo **syn-1b** [ $d_{\text{P(1)-S(1)}} = 2.0343(13)$  Å], anteriormente discutido (sección 2.1.2).

<sup>95</sup> Huttner, G.; Müller, H.-D.; Frank, A.; Lorenz, H. *Angew. Chem.* **1975**, 87, 714.

<sup>96</sup> Lindner, E.; Auch, K.; Hiller, W.; Fawzi, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 320.

<sup>97</sup> Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 1376.

Un aspecto destacable de la estructura del complejo **15**, es la existencia de un plano de simetría que contiene a los átomos de C(7), C(10), Mn(1), P(1), C(1) y Mo(2). Así, el entorno de enlace del fósforo es trigonal plano, como pone de manifiesto la suma de los ángulos a su alrededor, de 360°. Sin embargo, no ocurre lo mismo en la especie **16**, pues la presencia de un átomo de azufre y de un ligando CO en el fragmento metaloceno rompe la simetría de la molécula. Además, en este caso la geometría alrededor del átomo de fósforo es de pirámide trigonal ligeramente distorsionada, situándose el átomo de fósforo ligeramente por encima (0.261 Å) del plano que definen los átomos Mn(1), Mo(2) y C(1), y el átomo de azufre ocupando la posición apical.

En lo referente al átomo de manganeso, su geometría de coordinación es diferente según la naturaleza del ligando fósforo-dador. En concreto, en el complejo fosfinideno **15** el entorno del átomo de Mn es de bipirámide trigonal, como pone de manifiesto el valor de los ángulos a su alrededor, ocupando el átomo de fósforo una de las posiciones ecuatoriales. Sin embargo, en el complejo tiofosfinideno **16** dicho entorno tiene una geometría octaédrica distorsionada, como consecuencia del enlace adicional S(1)-Mn(1). Así, consecuentemente, el valor del ángulo C(8)-Mn(1)-C(9) en este último complejo es inferior al determinado en el complejo **15**.

Los datos espectroscópicos de los complejos **15** y **16** son coherentes con sus respectivas estructuras en estado sólido, y al compararlos con los correspondientes del compuesto **18** se ponen de manifiesto las analogías estructurales existentes entre los tres complejos. Además, cabe comentar que el complejo **15** comparte con el compuesto de dimolibdeno (la especie **I**) la naturaleza del ligando puente y su modo de coordinación. Sin embargo, los complejos **16** y **18**, con un ligando tiofosfinideno, mantienen paralelismo con los precursores homodinucleares **syn-1a** y **III** respectivamente. Por todo ello, y con el fin de establecer el efecto del metal y la naturaleza del ligando puente en los datos espectroscópicos, en la tabla 2.27 se recogen los más significativos de todas estas especies.

**Tabla 2.27.** Datos más significativos de I.R. y R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  a t.a. de los precursores **I**, **syn-1a** y **III**, y de los complejos **15**, **16** y **18**.

Compuesto/ tipo de ligando	$^a\bar{\nu}_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	$^c\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	$^c\delta_{\text{H}}/\text{ppm};$ $[J_{\text{HH}}, \underline{J}_{\text{HP}}]/\text{Hz}$
<b>I</b> <sup>25b</sup> ( $\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-PMes}^*$ )	1891 (mf) 1816 (f) <sup>b</sup>	509.9	5.59 ( $C_6H_2$ ) 5.37, 5.29[2] (Cp) 1.31 ( <i>o</i> - <sup>t</sup> Bu) <sup>e</sup> 1.18 ( <i>p</i> - <sup>t</sup> Bu) <sup>e</sup>
<b>syn-1a</b> <sup>52b</sup> ( $\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*$ )	1959 (f) 1933 (mf) 1847 (f) <sup>b</sup>	73.5 <sup>d</sup>	6.02, 5.69[5] ( $C_6H_2$ ) 5.45, 5.25 (Cp) 1.44, 1.06, 1.01 ( <sup>t</sup> Bu) <sup>e</sup>
<b>III</b> <sup>52b</sup> ( $\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-SPMes}^*$ )	1933 (mf) 1848 (f) <sup>b</sup>	124.8 <sup>d</sup>	5.68[1], 5.56[3,1] ( $C_6H_2$ ) 5.47, 4.90[3] (Cp) 1.43, 1.36, 1.21 ( <sup>t</sup> Bu) <sup>e</sup>
<b>15</b> ( $\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-PMes}^*$ )	2029 (mf) 1960 (m) 1940 (mf) 1932 (f)	522.5	5.67 ( $C_6H_2$ ) 5.30[2] (Cp) 1.32 ( <i>o</i> - <sup>t</sup> Bu) <sup>e</sup> 1.20 ( <i>p</i> - <sup>t</sup> Bu) <sup>e</sup>
<b>16</b> ( $\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*$ )	2063 (m) 1992 (m) 1979 (mf) 1943 (m)	107.6	6.07, 5.71[5] ( $C_6H_2$ ) 5.28[2] (Cp) 1.47, 1.061, 1.059 ( <sup>t</sup> Bu) <sup>e</sup>
<b>18</b> ( $\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-SPMes}^*$ )	2065 (f) 1995 (f) 1977 (mf) 1946 (mf)	126.9	5.75[3,1], 5.67[1] ( $C_6H_2$ ) 5.10[3] (Cp) 1.47, 1.43, 1.24 ( <sup>t</sup> Bu) <sup>e</sup>

<sup>a</sup>Hexano, <sup>b</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>c</sup>CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>d</sup>C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>e</sup>{<sup>t</sup>Bu(Mes\*)}

El espectro de I.R. de los complejos heterometálicos **15**, **16** y **18**, registrado en la zona de tensión C-O (tabla 2.27), está de acuerdo con la presencia de un fragmento “Mn(CO)<sub>4</sub>” con simetría local C<sub>2v</sub>.<sup>98</sup> Además, al comparar los espectros de los compuestos con un ligando  $\mu\text{-SPMes}^*$  **16** y **18**

<sup>98</sup> Adams, D.M. “Metal-Ligand and Related Vibrations” Edward Arnold (publishers) Ltd, London, **1967**, p. 130.

con el del complejo fosfinideno **15** se observa la misma variación en la frecuencia de las bandas que muestran los espectros de los precursores homodinucleares **syn-1a** y **III** con respecto al del compuesto **I**. Así, las absorciones correspondientes a la tensión C-O en los primeros aparecen a números de onda significativamente más altos que las correspondientes de los complejos con un ligando puente de tipo fosfinideno.

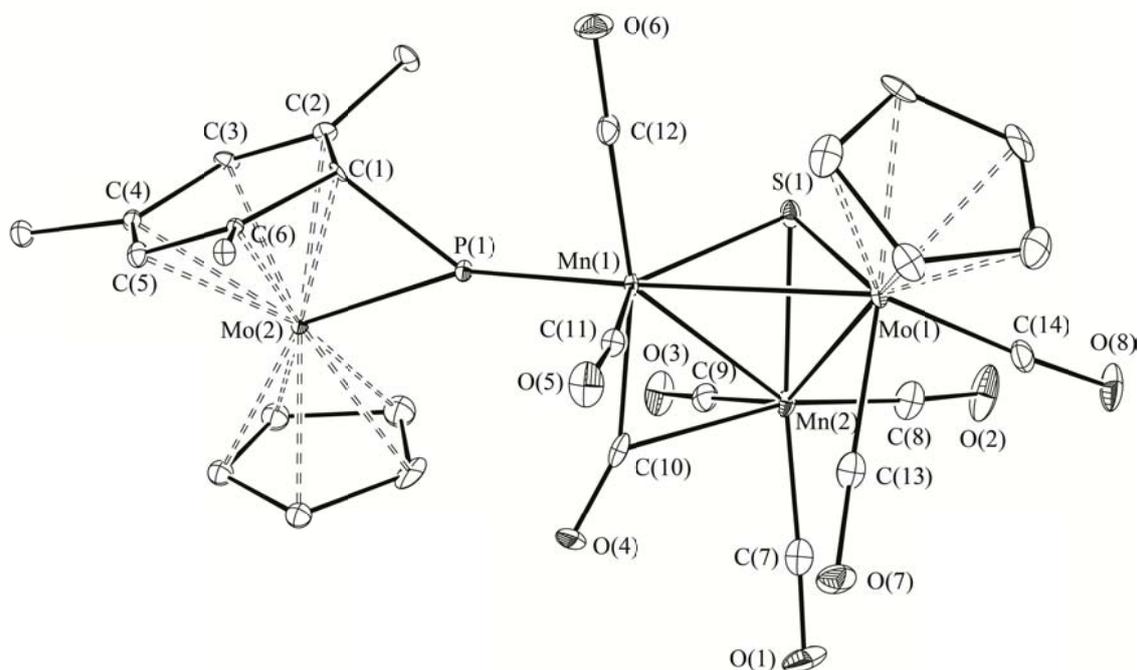
En lo referente al espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , la posición de la resonancia es muy sensible a la naturaleza del ligando y a su modo de coordinación. Así, las señales del ligando  $\mu\text{-PMes}^*$  se muestran fuertemente desapantalladas, mientras que en los compuestos con ligandos  $\mu\text{-SPMes}^*$  no lo están. Además, en estos últimos, el paso de una coordinación  $\eta^6$  del grupo  $\text{Mes}^*$  a una de tipo  $\eta^4$ , y la presencia de un ligando CO en el fragmento metalloceno, provocan un apantallamiento en la resonancia, que es superior en los complejos homodinucleares que en las especies mixtas de Mo y Mn.

Por último, las resonancias de los hidrógenos del anillo  $\text{Mes}^*$  en el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  de estos tres complejos revelan el modo de coordinación del mismo:  $\eta^6$  en los complejos **15** y **18**, con desplazamientos químicos y valores de constantes de acoplamiento análogos a los de los respectivos complejos **I** y **III**, y  $\eta^4$  en el compuesto **16**, como ilustra la resonancia más desapantallada, propia de hidrógenos olefinicos, cuyo desplazamiento es similar al del hidrógeno análogo en el complejo **syn-1a**. Además, en el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  de la especie **18**, la equivalencia que se observa tanto en las resonancias de los hidrógenos del anillo (situados en posición *meta*), como en las de los grupos  $^t\text{Bu}$  situados en *orto*, pone de manifiesto la presencia de un plano de simetría en esta molécula.

#### 2.2.4.3. Caracterización estructural del complejo 17.

La estructura molecular del complejo **17** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal (figura 2.28). La tabla 2.28

recoge una selección de las distancias y ángulos más significativos.



**Figura 2.28.** Estructura molecular en estado sólido del complejo **17**.

El complejo **17** (figura 2.28) presenta una estructura similar a la de los compuestos **4** y **14** (figuras 2.13 y 2.25) discutidos previamente. Al igual que ellos contiene un ligando  $\mu$ -PMes\* enlazado, a través del fósforo y de los 6 carbonos del anillo Mes\*, al Mo del fragmento “MoCp” y, a través del átomo de fósforo, a un fragmento  $M(\text{CO})_x$  [“Mn(CO)<sub>2</sub>” en este caso] el cual, a su vez, forma parte de una estructura tetraédrica “MoM<sub>2</sub>( $\mu_3$ -S)” (M= Mn).

En esta estructura el vector P-Mn(1) está incluido en la intersección de dos planos, el formado por los átomos: Mo(2), C(1), P(1) y Mn(1), y el que contiene a los átomos Mo(1), S(1), Mn(1) y P(1), que además son pseudoperpendiculares entre sí (el ángulo entre ellos es de 87.99°). Por su parte, los ligandos Cp tienen una disposición *transoide*, lo que determina que el anillo Mes\* y el fragmento “Mn(CO)<sub>3</sub>” se encuentren muy alejados entre sí.

La molécula del complejo **17** se completa con la presencia de un ligando carbonilo puente entre los dos átomos de Mn, como ponen de manifiesto los ángulos Mn(1)/Mn(2)-C(10)-O(4), de 149.8(8)° y 130.3(8)°, alejados de la

linealidad, y la distancia C(10)-O(4), de 1.143(13) Å, adecuada para un enlace doble.

**Tabla 2.28.** Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos en el complejo 17.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Mo(2)-P(1)	2.3554(23)	Mo(1)-C(14)	1.969(11)
P(1)-Mn(1)	2.140(2)	C(14)-Mn(2)	3.046
Mn(1)-Mo(1)	2.8493(15)	Mo(2)-C(1)	2.191(8)
Mn(1)-Mn(2)	2.684(2)	Mo(2)-C(2)	2.299(9)
Mo(1)-Mn(2)	2.9028(18)	Mo(2)-C(3)	2.302(9)
Mn(1)-S(1)	2.249(2)	Mo(2)-C(4)	2.334(1)
Mn(2)-S(1)	2.219(3)	Mo(2)-C(5)	2.296(9)
Mo(1)-S(1)	2.401(2)	Mo(2)-C(6)	2.333(9)
Mo(1)-C(13)	1.938(11)	Mn(1)-C(10)	1.919(11)
C(13)-Mn(2)	2.906	Mn(2)-C(10)	2.248(9)
C(10)-O(4)	1.143(13)	P(1)-C(1)	1.822(9)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Mo(2)-P(1)-C(1)	61.7(3)	Mn(1)-Mo(1)-S(1)	49.84(6)
Mo(2)-P(1)-Mn(1)	160.1(1)	S(1)-Mo(1)-C(14)	93.4(3)
Mn(1)-P(1)-C(1)	136.7(3)	Mn(1)-Mo(1)-C(13)	86.6(3)
Mn(1)-S(1)-Mn(2)	73.82(9)	C(11)-Mn(1)-C(12)	90.0(5)
Mn(1)-S(1)-Mo(1)	75.50(8)	C(12)-Mn(1)-S(1)	85.8(3)
Mn(2)-S(1)-Mo(1)	77.74(8)	S(1)-Mn(1)-Mo(1)	54.66(6)
Mn(1)-C(10)-O(4)	149.8(8)	S(1)-Mn(1)-C(10)	108.0(3)
Mn(2)-C(10)-O(4)	130.3(8)	C(10)-Mn(1)-C(11)	82.0(4)
Mo(1)-C(13)-O(7)	169.8(9)	C(7)-Mn(2)-C(8)	88.4(5)
Mo(1)-C(14)-O(8)	173.7(9)	C(8)-Mn(2)-C(9)	87.2(4)
C(13)-Mo(1)-C(14)	82.5(4)	C(9)-Mn(2)-C(7)	96.4(5)

La coordinación asimétrica del ligando PMes\* se refleja en las distancias Mo(2)-P(1) y Mn(1)-P(1). La primera de ellas [ $d_{\text{Mo(2)-P(1)}} = 2.3554(23)$  Å] es similar a la más larga determinada en el complejo **1** [ $d_{\text{Mo(2)-P}} = 2.3630(6)$  Å],<sup>25b</sup> y la segunda [ $d_{\text{Mn(1)-P(1)}} = 2.140(2)$  Å] es análoga a la presente en el complejo **15** [ $d_{\text{Mn(1)-P(1)}} = 2.1414(8)$  Å], anteriormente discutido. Todo ello sugiere que el átomo de fósforo se enlaza a los átomos de Mo(2) y Mn(1) a través de un enlace entre sencillo y doble para el primer caso, y entre doble y triple para el segundo. Por otra parte, las distancias C<sup>n</sup>(Mes\*)-[C<sup>n+1</sup>(Mes\*)] y C<sup>n</sup>(Mes\*)-Mo(2) constatan la aromaticidad del anillo y su modo de coordinación tipo  $\eta^6$  al átomo de Mo(2). Así, se puede considerar que formalmente el ligando fósforo-dador actúa globalmente como dador de 10 electrones [7+3]. Ello determina una geometría trigonal plana en el átomo de fósforo, como revela el valor de la suma de los ángulos (358.52°) alrededor de dicho átomo.

Por último, las distancias M-M y M-S (M= Mo/Mn) dentro del tetraedro “MoMn<sub>2</sub>S” son similares a las encontradas en otros complejos que contienen ligandos  $\mu_3$ -S y los mismos metales, e indicativas de la presencia de enlaces sencillos en todos los casos.<sup>60,99</sup> Además, el entorno del átomo de Mo(1) es de banqueta de piano de cuatro patas, con el vector Mo(1)-Mn(2) en el eje de dicha geometría.

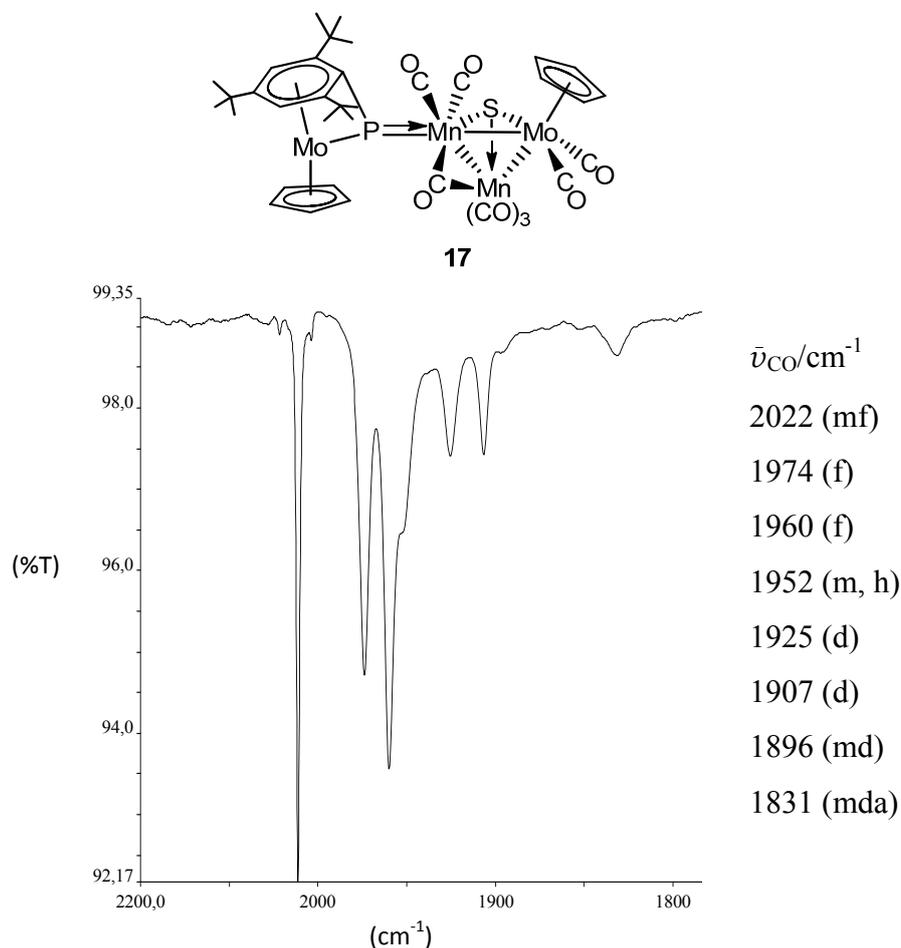
Los datos espectroscópicos del complejo **17** en disolución son coherentes con su estructura en estado sólido.

Como se puede observar en la figura 2.29, el espectro de I.R. del complejo **17** en hexano, en la zona comprendida entre 2200-1600 cm<sup>-1</sup>, muestra 8 bandas, correspondientes a las vibraciones de tensión C-O de los 8 ligandos carbonilo de dicha especie, lo cual refleja la ausencia de simetría en la molécula. Además, por similitud con otras especies que contienen al

---

<sup>99</sup> Adams, R.D.; Kwon, O.-S.; Smith, M.D. *Organometallics* **2002**, *21*, 1960.

fragmento “Mn(CO)<sub>3</sub>”,<sup>100</sup> podemos asociar la banda a mayor número de onda (2022 cm<sup>-1</sup>) a dicho fragmento, y la que aparece a menor número de onda (1831 cm<sup>-1</sup>) al ligando  $\mu$ -CO.<sup>91</sup>

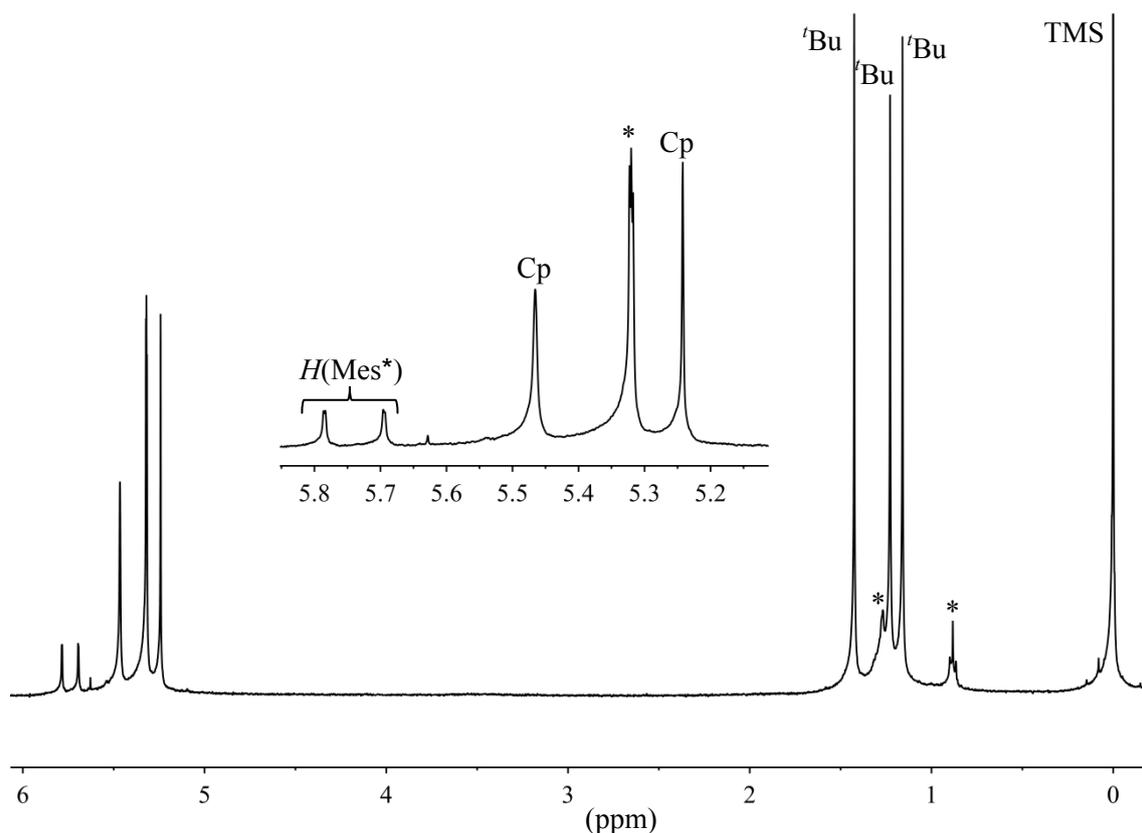


**Figura 2.29.** Espectro de I.R. de la especie **17** en hexano.

En lo relativo al espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , éste muestra una resonancia muy desapantallada [ $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 599.9$  ppm], como corresponde a un ligando fosfinideno, y en una posición análoga a la señal del complejo **15** [ $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 522.5$  ppm], en la que el mismo ligando se une también en modo ( $\mu$ - $\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6$ -PMes\*) a los mismos metales.

<sup>100</sup> a) Begum, N.; Kabir, S.E.; Hossain, G.M.G.; Rahman, A.F.M.M.; Rosenberg, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 266. b) Adams, R.D.; Kwon, O.-S. *J. Clust. Sci.* **2003**, *14*, 367. c) Chung, H.-J.; Sheridan, J.B.; Coté, M.L.; Lalancette, R.A. *Organometallics* **1996**, *15*, 4575.

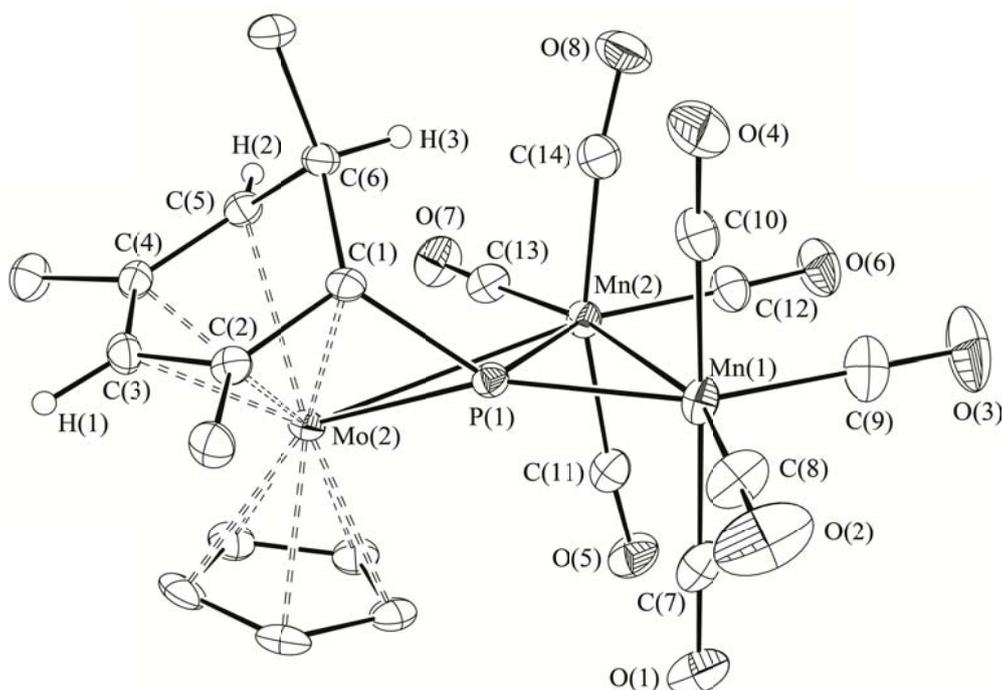
Por último, el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  de dicho complejo (figura 2.30), muestra dos señales en la zona de resonancia típica de los ligandos Cp, y dos resonancias independientes para los dos hidrógenos del anillo Mes\*, cuyos desplazamientos químicos [ $\delta_{\text{H}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ = 5.78, 5.69 ppm] son análogos a los observados para los mismos protones del complejo **4** [ $\delta_{\text{H}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ = 5.78, 5.46 ppm], e indicativos de la ausencia de simetría y de la coordinación  $\eta^6$  del anillo Mes\*.



**Figura 2.30.** Espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  del complejo **17** disuelto en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . (\*Señal del disolvente y de trazas de hexano).

#### 2.2.4.4. *Caracterización estructural del complejo 19.*

La estructura molecular del complejo **19** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal (figura 2.31). La tabla 2.29 recoge una selección de las distancias y ángulos más significativos de dicha molécula.



**Figura 2.31.** Diagrama ORTEP correspondiente a la estructura molecular en estado sólido del complejo **19**. Se omiten los fragmentos CH<sub>3</sub> de los grupos <sup>t</sup>Bu, y todos los H de esta molécula, excepto los tres del anillo C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>.

Como se puede observar en la figura anterior, la estructura molecular de este complejo consta de tres centros metálicos: dos fragmentos “Mn(CO)<sub>4</sub>” unidos entre sí, y un fragmento metaloceno de molibdeno enlazado a uno de los anteriores. Los tres metales se encuentran en una disposición angular, siendo el ángulo del *core* metálico [Mn(1)-Mn(2)-Mo(2)] próximo a 90° (tabla 2.29). Además, éstos se encuentran enlazados al átomo de fósforo del ligando puente que, a su vez, está coordinado adicionalmente al átomo de molibdeno del fragmento “MoCp” por su anillo Mes\*, en modo  $\eta^5$ .

La geometría alrededor de los átomos de Mn en esta especie es octaédrica distorsionada en ambos casos. Así, si obviamos el enlace Mn(2)-Mo(2), además de los cuatro ligandos CO las otras dos posiciones las ocupan el otro átomo de manganeso y el átomo de fósforo. Ello conduce a una disposición simétrica de los carbonilos en la molécula, con ángulos OC-Mn-CO próximos al ángulo recto.

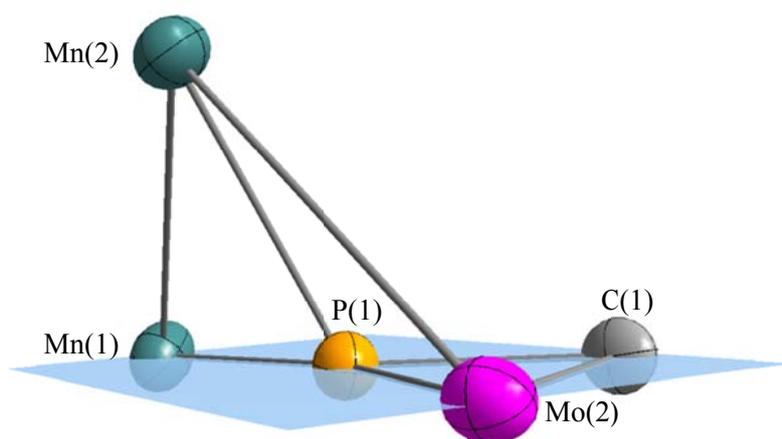
**Tabla 2.29.** Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos en el complejo **19**.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Mo(2)-P(1)	2.3151(6)	Mo(2)-C(4)	2.394(2)
Mo(2)-Mn(2)	3.2910(4)	Mo(2)-C(5)	2.447(2)
Mn(2)-P(1)	2.3474(6)	Mo(2)-C(6)	2.918
Mn(1)-P(1)	2.2000(7)	C(1)-C(2)	1.466(3)
C(1)-P(1)	1.801(2)	C(2)-C(3)	1.434(3)
Mn(1)-Mn(2)	2.9223(5)	C(3)-C(4)	1.432(3)
Mo(2)-C(1)	2.205(2)	C(4)-C(5)	1.390(3)
Mo(2)-C(2)	2.227(2)	C(5)-C(6)	1.518(3)
Mo(2)-C(3)	2.298(2)	C(6)-C(1)	1.528(3)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Mn(1)-P(1)-Mn(2)	79.90(2)	C(12)-Mn(2)-C(13)	101.2(1)
Mo(2)-P(1)-Mn(1)	156.21(3)	C(13)-Mn(2)-Mo(2)	76.43
Mo(2)-P(1)-Mn(2)	89.79(2)	Mo(2)-Mn(2)-Mn(1)	90.45
Mo(2)-P(1)-C(1)	63.34(7)	P(1)-Mn(2)-Mn(1)	47.83(2)
Mn(2)-P(1)-C(1)	113.52(7)	Mn(1)-Mn(2)-C(12)	92.03(9)
C(8)-Mn(1)-C(9)	101.4(2)	C(11)-Mn(2)-P(1)	97.53(8)
C(9)-Mn(1)-Mn(2)	93.2(1)	Mn(2)-C(11)-O(5)	172.8(2)
Mn(2)-Mn(1)-P(1)	52.27(2)	Mn(2)-C(14)-O(8)	170.8(2)
C(10)-Mn(1)-P(1)	88.98(9)		

Uno de los aspectos a destacar en la molécula es la coordinación del anillo de seis eslabones, que pasa de ser  $\eta^6$  en la especie precursora a  $\eta^5$  en esta especie, como consecuencia de la presencia de un hidrógeno adicional enlazado al átomo de C(6), que pasa a ser tetravalente. Así, la distancia Mo(2)-C(6), es significativamente más larga que las encontradas entre el átomo de Mo(2) y el resto de carbonos del anillo (tabla 2.29), y las distancias

C(6)-C(1) y C(6)-C(5), de 1.528(3) y 1.518(3) Å respectivamente, son apropiadas para un enlace sencillo entre átomos de carbono. Cabe comentar que el átomo de hidrógeno unido al C(6) se sitúa en la cara *endo* del anillo, lo que sugiere que la formación del producto **19** responde a una evolución intramolecular posterior a la captación de dicho átomo de hidrógeno. Esta situación permite además al grupo <sup>t</sup>Bu enlazado al mismo carbono orientarse alejado de la congestión estérica del resto de la molécula.

Sin duda, un aspecto estructural singular del compuesto **19** es la geometría alrededor del P(1). Así, como se puede observar en la figura 2.32, el entorno de dicho átomo tiene una disposición de pirámide trigonal distorsionada, compartiendo el plano basal de la misma con los átomos Mo(2), Mn(1) y C(1), y siendo el átomo Mn(2) el que se sitúa en la posición apical.



**Figura 2.32.** Entorno de coordinación del átomo P(1) en el compuesto **19**.

Esta disposición coordinativa del P(1) facilita la deslocalización electrónica entre los átomos coplanares unidos a él. De este modo, las distancias P-X [X= Mo(2), Mn(1) o C(1)] son más cortas que lo esperado para interacciones sencillas entre los correspondientes átomos. En concreto la distancia Mo(2)-P(1), de 2.3151(6) Å, es significativamente más corta que las encontradas en el complejo *syn-1b* [ $d_{\text{Mo-P}} = 2.390(2)/2.440(2)$  Å] o en las especies **15** y **16**, discutidas en las secciones previas, y para las que se postula un orden de enlace Mo-P intermedio entre 1 y 2. Por otro lado, la distancia

Mn(1)-P(1), de 2.2000(7) Å, es ligeramente más corta que la determinada en complejos con ligandos de tipo fosfuro, como el compuesto [ $\{\text{MnCp}^*(\text{CO})_2\}(\mu\text{-PH}_2)\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}$ ] [ $d_{\text{Mn-P}} = 2.259(2)$  Å], donde se postulan ordenes de enlace superiores a 1,<sup>101</sup> y del orden a la encontrada en el complejo dinuclear simétrico con un ligando fosfinideno como el complejo [ $\text{Mn}_2(\mu\text{-PN}^i\text{Pr}_2)(\text{CO})_8$ ] [ $d_{\text{Mn-P}} = 2.1845(5)$  Å],<sup>15a</sup> en el que el ligando puente actúa como dador de dos electrones a cada centro metálico, y en el que las interacciones Mn-P se consideran de orden dos. De igual modo el vector P(1)-C(1), con un valor 1.801(2) Å, es más corto que el determinado en las especies **I** [ $d_{\text{P-C}} = 1.8330(15)$  Å]<sup>16</sup> o **17** [ $d_{\text{P-C}} = 1.822(9)$  Å], en las que el anillo Mes\* tiene una coordinación de tipo  $\eta^6$ . Sin embargo la distancia determinada entre el fósforo y el átomo en posición apical [ $d_{\text{Mn(2)-P(1)}} = 2.3474(6)$  Å] es significativamente más larga que la ya comentada Mn(1)-P(1).

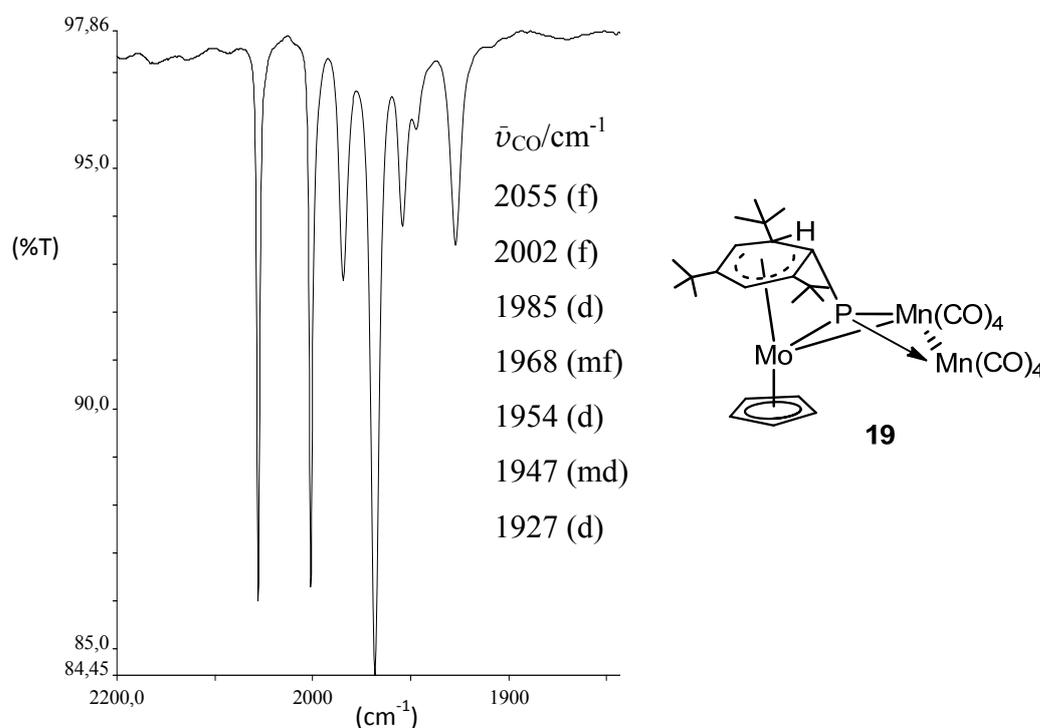
Por último, en lo referente a las distancias intermetálicas de dicha especie, la Mn(1)-Mn(2), de 2.9223(5) Å, es ligeramente más larga que la determinada en el complejo fosfinideno [ $\text{Mn}_2(\mu\text{-PN}^i\text{Pr}_2)(\text{CO})_8$ ] descrito por Carty y col. [ $d_{\text{Mn-Mn}} = 2.8945(4)$  Å],<sup>15a</sup> y del orden de la encontrada en el compuesto [ $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ] [ $d_{\text{Mn(1)-Mn(2)}} = 2.923$  Å],<sup>102</sup> lo que revela su naturaleza sencilla. Además, en lo que se refiere a la distancia Mn(2)-Mo(2) [3.2910(4) Å], es más larga que las que habitualmente se encuentran en la literatura científica para un enlace sencillo entre dichos metales, como por ejemplo la determinada en los complejos [ $\text{MnMo}_2\text{Cp}_2\text{Cp}'(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4$ ] [ $d_{\text{Mn-Mo}} = 3.135(1)$  Å y 3.122(1) Å],<sup>61</sup> y [ $\text{CpMoMn}(\text{CO})_6\{\mu\text{-P}(\text{TMP})\}$ ] [ $d_{\text{Mn-Mo}} = 2.9909(4)$ ].<sup>15b</sup> Dicha elongación podría ser consecuencia de los efectos estéricos entre el fragmento metaloceno y los carbonilos del entorno del átomo de Mn(2), lo cual es coherente con la ligera desviación de la linealidad del ángulo definido por el átomo de Mn(2) y los átomos C(11)-O(5)

<sup>101</sup> Herrmann, W.A.; Koumbouris, B.; Herdtweck, E.; Ziegler, M.L.; Weber, P. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 931.

<sup>102</sup> Dahl, L.F.; Rundle, R.E. *Acta Cryst.* **1963**, 419.

y C(14)-O(8), y por el valor del ángulo Mn(2)-P(1)-C(1), de  $113.52(7)^\circ$ , que se aleja del valor ideal de  $90^\circ$ .

Los datos espectroscópicos del complejo **19** en disolución son coherentes con su estructura en estado sólido. En el espectro de I.R. de dicho complejo disuelto en hexano (figura 2.33) aparecen 7 bandas de tensión C-O en la zona comprendida entre  $2200-1600\text{ cm}^{-1}$ , como corresponde dada la asimetría de dicha molécula, cuya frecuencia no difiere demasiado de las correspondientes observadas en el espectro del complejo octacarbonílico de dimanganeso  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-PN}^i\text{Pr}_2)(\text{CO})_8]$  [ $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 2073\text{ (m)}$ ;  $2016\text{ (f)}$ ;  $1989\text{ (f)}$ ;  $1959\text{ (m)}$ ;  $1942\text{ (f)}\text{ cm}^{-1}$ ], descrito por Carty *y col.*<sup>15a</sup>

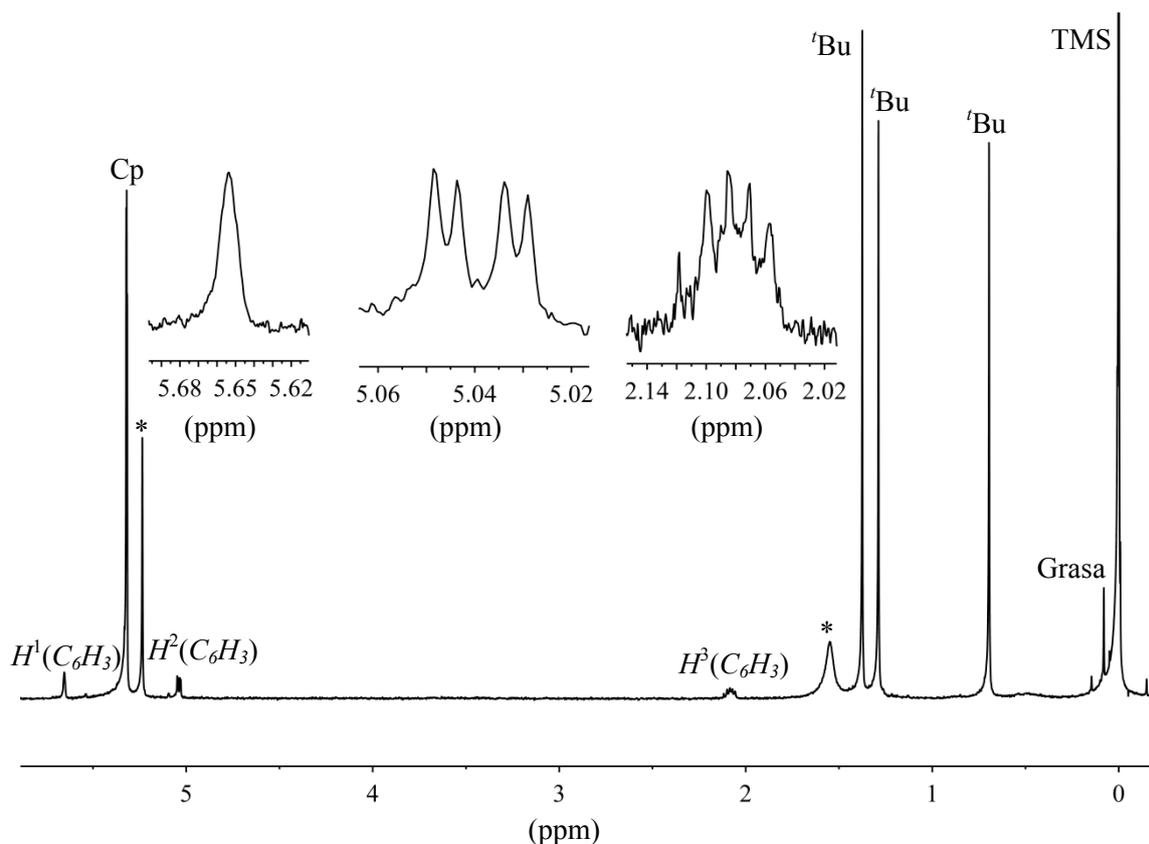


**Figura 2.33.** Espectro de I.R de la especie **19** en hexano.

Por su parte, en el espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  la posición de la resonancia del átomo de fósforo del compuesto **19** [ $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 471.3\text{ ppm}$ ], es similar a las de los complejos **9** [ $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 466.4\text{ ppm}$ ] o **10** [ $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 416.6\text{ ppm}$ ], anteriormente discutidos, y es coherente con la presencia de un ligando fosfinideno puente entre tres centros metálicos. Además, cabe comentar que dicha señal es ancha, debido a unión existente

entre el átomo de fósforo y los dos núcleos cuadrupolares de  $^{55}\text{Mn}$  ( $^{55}\text{Mn}$ , A.N.= 100%,  $I= 5/2$ ).

Por último, el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  del complejo **19** (figura 2.34) muestra una única señal en la zona típica para los ligandos Cp ( $\delta_{\text{H}}= 5.24$  ppm), resultado de la presencia de un único fragmento de molibdeno en la molécula. Por otro lado, las tres señales situadas a 5.65 (sa), 5.04 (dd,  $J_{\text{H}(2)\text{H}(1)}= 2$  Hz,  $J_{\text{H}(2)\text{H}(3)}= 6$  Hz), y 2.08 (dd,  $J_{\text{H}(3)\text{H}(2)}= 6$  Hz,  $J_{\text{H}(3)\text{P}}= 11$  Hz) ppm, corresponden a las resonancias de los tres hidrógenos del anillo del ligando puente, [H(1), H(2) y H(3) respectivamente (figura 2.31)]. Así, el átomo H(2) se acopla con los otros dos, mientras que los átomos H(1) y H(3) no se acoplan entre sí, aunque este último lo hace con el núcleo de fósforo. Además, la posición de dichas resonancias facilita su asignación, y está de acuerdo con la naturaleza aromática de los dos primeros y alifática del último y, consecuentemente, con la coordinación  $\eta^5$  del anillo de 6 eslabones.



**Figura 2.34.** Espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  del complejo **19** disuelto en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

\*Señales correspondientes al disolvente y a las trazas de agua en el mismo.

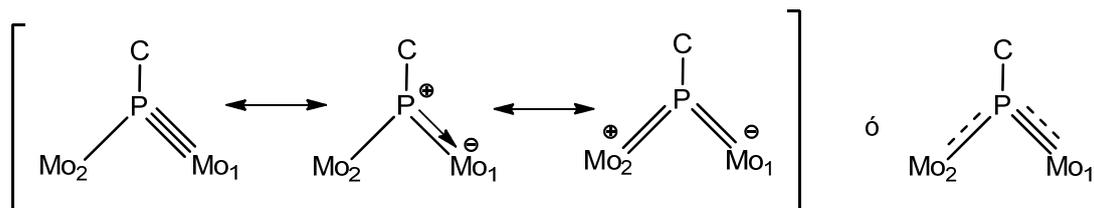
Para terminar la sección 2.2.4, cabe hacer una pequeña reflexión acerca de la formación de los diferentes complejos descritos. Respecto a la génesis de la especie **17**, el camino de reacción sería análogo al postulado para el complejo isoestructural de hierro, el compuesto **4** (esquema 2.11). Por otro lado, considerando las condiciones de las reacciones, todas ellas fotoquímicas, y la naturaleza del resto de los productos sintetizados, es bastante probable que tengan lugar caminos de reacción de tipo radicalario. Ello facilitaría la pérdida del fragmento “Mo(CO)<sub>2</sub>” y, en el caso del complejo **19**, la captación de un átomo de hidrógeno de las moléculas de agua que inevitablemente contiene el THF. Por su parte, en relación a la síntesis de este último complejo (**19**), cabe destacar que aunque su formación requiere de un mecanismo complejo (con la pérdida de azufre y del fragmento dicarbonílico de molibdeno y captación de un átomo de hidrógeno), esta especie se genera en un rendimiento muy alto. Además, en la mezcla de dicha reacción no se identificaron otras especies solubles en los disolventes orgánicos habituales, que nos pudiesen facilitar la formulación de un mecanismo razonable.

-----

Como hemos visto en las secciones 2.2.1-2.2.4, los complejos con ligandos calcogenofosfinideno en sus reacciones con fragmentos metálicos insaturados experimentan la labilización de los enlaces Mo-P y P-S, generando diferentes especies heterometálicas de distinta nuclearidad con ligandos  $\mu_2$ -PR o  $\mu_3$ -PR y, en muchos casos, la pérdida del átomo de calcógeno. Teniendo en cuenta estos resultados, y con el fin de completar los estudios previos realizados en nuestro grupo de investigación acerca de la reactividad de la especie **I** con compuestos metálicos, se consideró de interés explorar la reactividad de los precursores dinucleares de tipo **II** [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>( $\mu$ - $\kappa^1_P$ : $\kappa^1_P$ - $\eta^4$ -PMes\*)(L)(CO)<sub>2</sub>] [**IIa** (L= CO), **IIb** (L= CN<sup>t</sup>Bu)] frente a diferentes fragmentos metálicos insaturados. De este modo se puede comparar y evaluar su utilidad como precursores de especies heterometálicas.

## 2.2.5. Reactividad de complejos fosfinideno de tipo II frente a fragmentos metálicos insaturados.

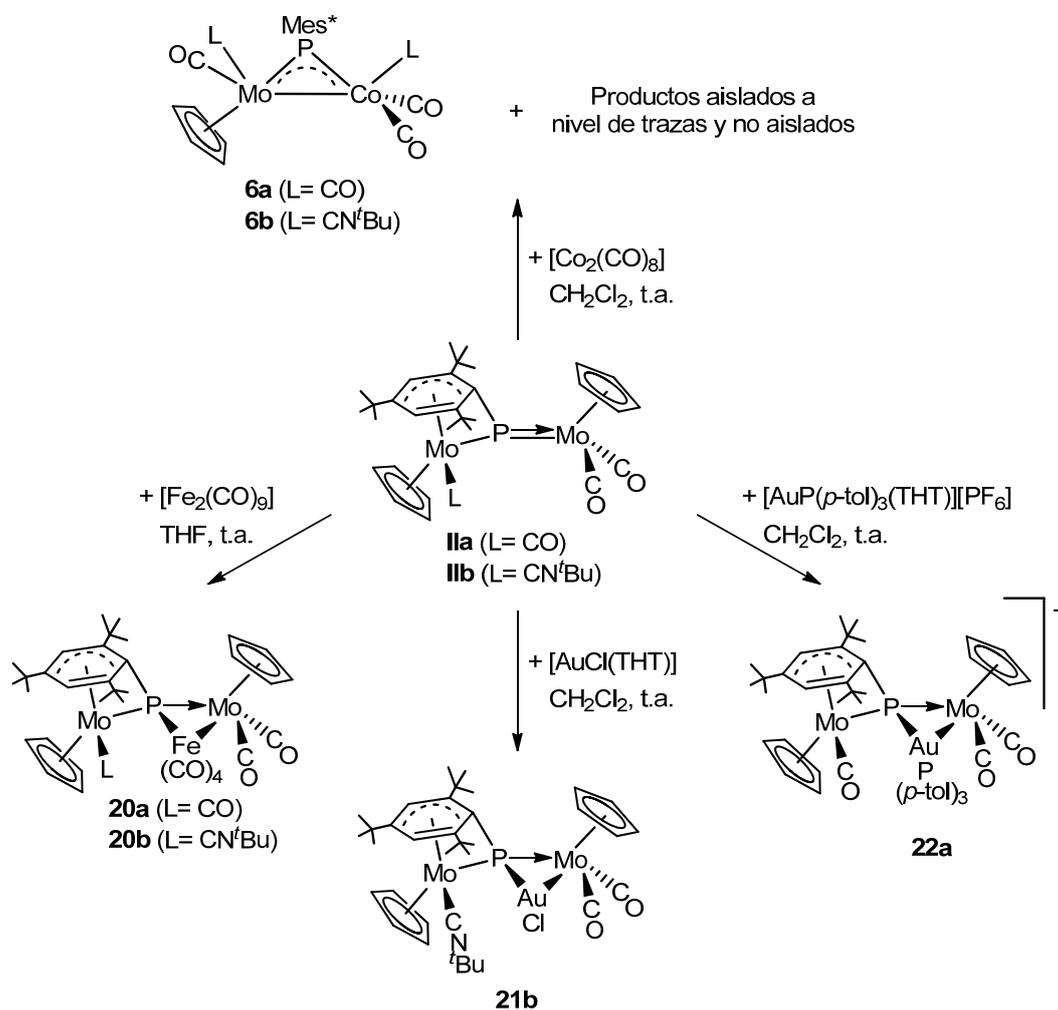
Para representar el enlace M-P en los precursores de tipo II se pueden utilizar diferentes formas canónicas que, como ya se ha visto en la sección 1.1.2.2 [figura 1.8(F)], están representadas en la figura siguiente:<sup>14c,d</sup>



**Figura 2.35.** Formas canónicas para describir las interacciones Mo-P en los complejos de tipo II.

En cualquier caso se puede afirmar que la interacción Mo<sub>1</sub>-P, en estos compuestos posee un significativo carácter múltiple, por lo que es de esperar que presenten un comportamiento básico. Así, los complejos de tipo II reaccionan con fragmentos metálicos insaturados, tanto neutros como catiónicos, en procesos de tipo ácido-base, generando, en alto rendimiento (excepto en el caso de los compuestos **6a** y **6b**, que se obtienen puros en un rendimiento máximo del 43%, y 15%), las correspondientes especies heterometálicas representadas en el esquema 2.24. Como se puede observar en dicho esquema, la mayor parte de estos complejos contienen un ligando ( $\mu_3$ -PMes\*), fruto de la adición neta del fragmento metálico al enlace múltiple Mo<sub>1</sub>-P. Sin embargo, en la reacción con [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] dicho producto de adición, no se detecta, lo cual puede ser consecuencia de una rápida evolución a los complejos binucleares de tipo **6**. En relación a estos complejos, cuya discusión estructural se ha realizado en la sección 2.2.2.4, cabe comentar que su formación, a partir de los precursores tiofosfinideno *syn-1a* y **III**, o de los correspondientes fosfinidenos de tipo II, transcurre de manera rápida y

previsiblemente por un camino de reacción complejo, para el que no se descarta que sea de tipo radicalario.

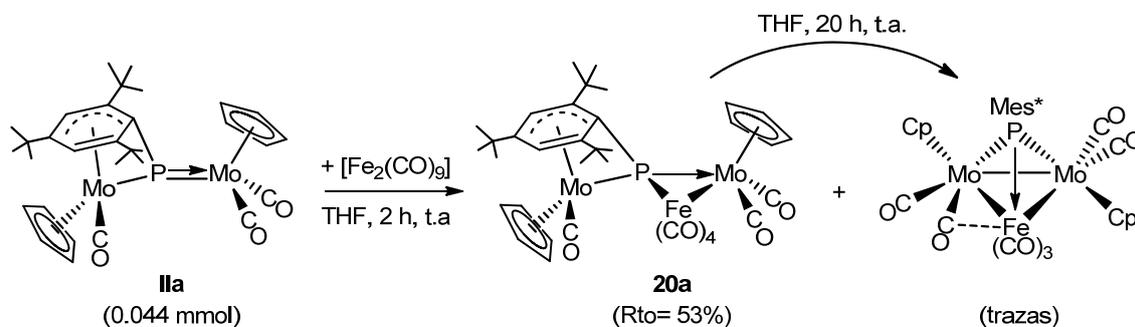


Esquema 2.24.

### 2.2.5.1. Síntesis y caracterización estructural de los complejos de tipo 20.

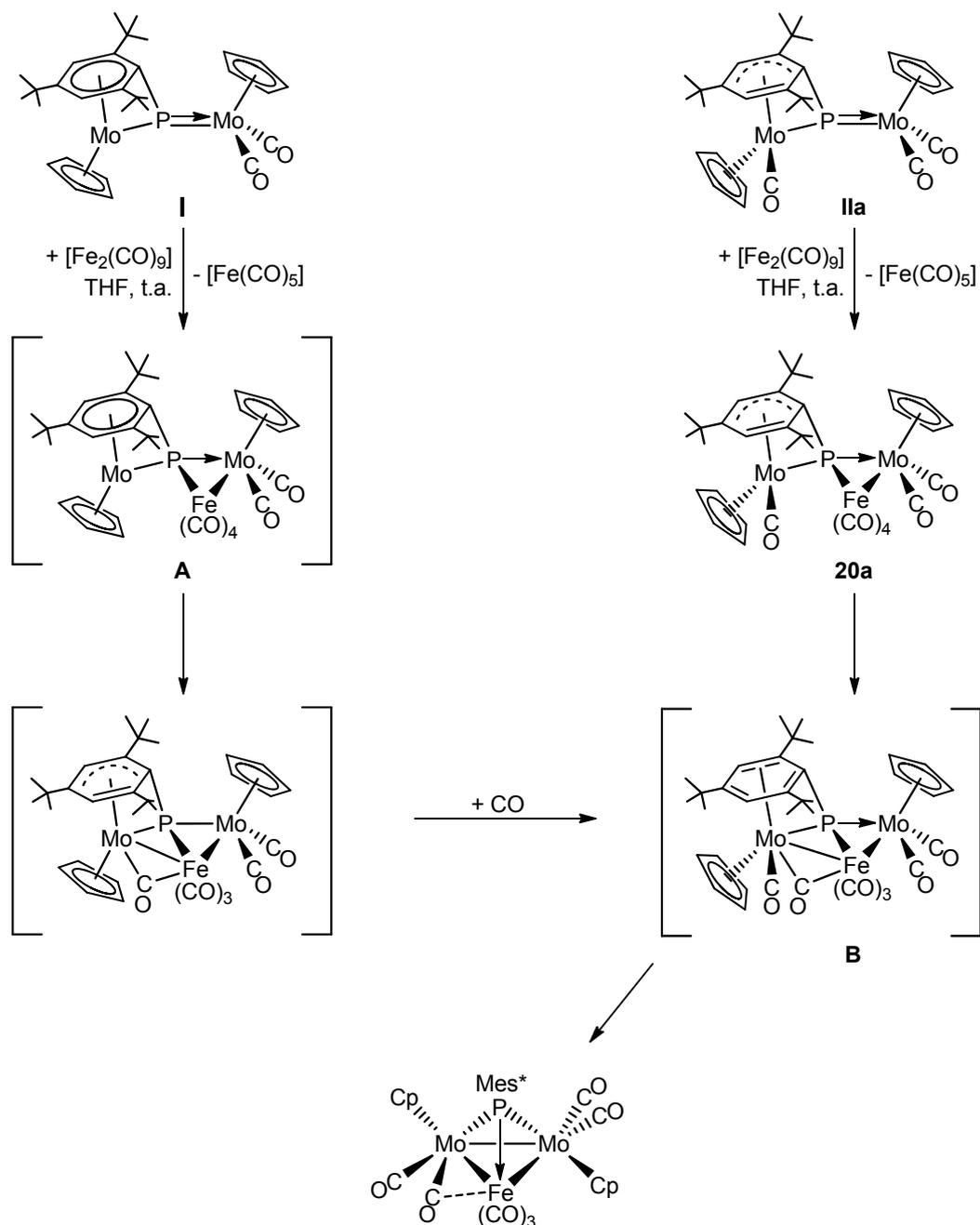
Los precursores **IIa** y **IIb**, disueltos en THF, reaccionan a temperatura ambiente con un exceso de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  generando los correspondientes complejos  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}, \eta^4\text{-PMes}^*)(\text{L})(\text{CO})_6]$  [**20a** (L = CO), **20b** (L = CN<sup>t</sup>Bu)], los cuales se aíslan en un rendimiento del 53% y 61% respectivamente. Además, como se puede observar en el esquema 2.25, en la reacción a partir de **IIa** también se generan trazas del complejo

$[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PMes}^*)(\text{CO})_7]$ , que fue sintetizado previamente en nuestro grupo de investigación por reacción del compuesto **I** con  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ .<sup>59</sup> Dicha especie es isómera del complejo **20a**, y surge por evolución de dicho complejo en THF a t.a., siendo la velocidad de dicha transformación muy baja.



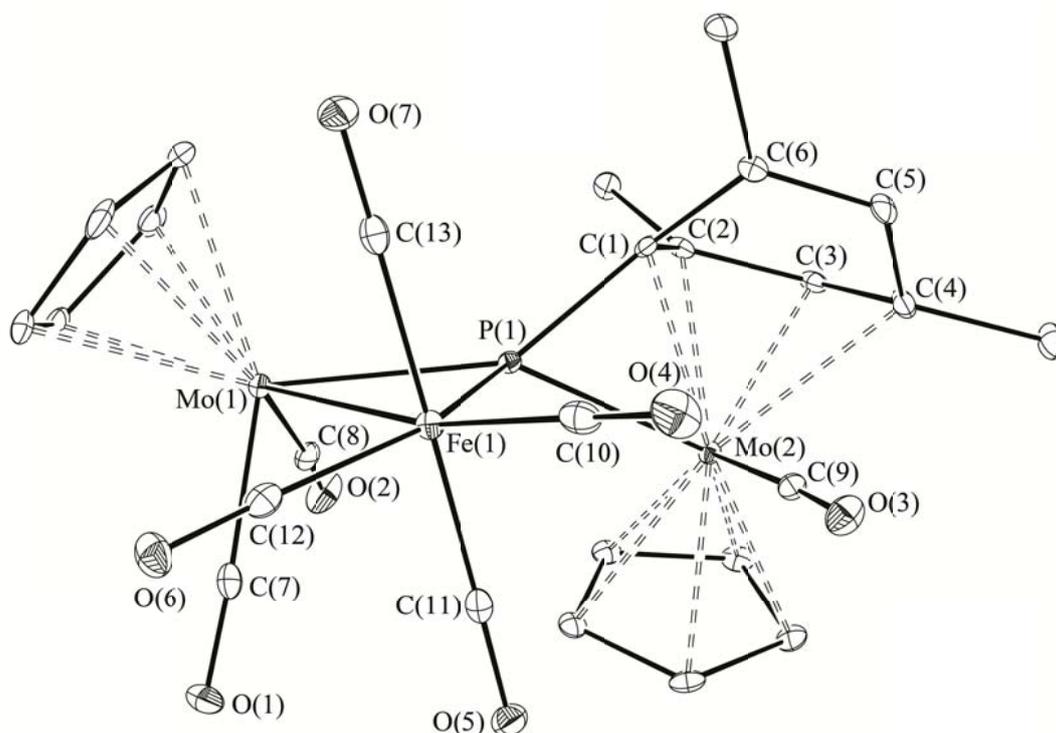
**Esquema 2.25.** Reactividad de la especie **IIa** frente a  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ .

Todo ello nos permite proponer caminos de reacción análogos para los procesos de las especies **I** y **IIa** frente a  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ . Así, como recoge el esquema 2.26, el primer paso de ambas transformaciones corresponde a la adición del fragmento “ $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ” al enlace múltiple Mo-P presente en los precursores, lo que da lugar a la formación respectivamente del intermedio **A**, no detectado, o de la especie **20a**. La evolución de estos dos complejos al producto final  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PMes}^*)(\text{CO})_7]$  podría incluir un intermedio común (**B**) que, en el caso de la ruta a partir del precursor **I**, necesariamente requiere un paso previo con captación de CO. La posterior reorganización y descoordinación del grupo Mes\*, acompañada de la formación del correspondiente enlace Mo-Mo, conduce a la formación del *cluster* de 48 e<sup>-</sup>.



**Esquema 2.26.** Mecanismos propuestos para la formación de la especie  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PMes}^*)(\text{CO})_7]$ .

La estructura en estado sólido del complejo **20a** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal. En la figura 2.36 se muestra el diagrama ORTEP correspondiente a la molécula, y en la tabla 2.30 se recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos de la misma.



**Figura 2.36.** Estructura molecular en estado sólido del complejo **20a**.

Como se puede observar en la figura anterior, el complejo **20a** es el resultado de la adición de un fragmento “Fe(CO)<sub>4</sub>” al enlace múltiple Mo(1)-P(1) del precursor **IIa**. Ello da lugar a un agregado trinuclear en el que el ligando fosfinideno se encuentra coordinado a los tres centros metálicos. Además, el grupo Mes\* en este complejo mantiene el modo de coordinación tipo  $\eta^4$  que tiene en la especie precursora. De esta manera, el ligando puente actúa formalmente como dador de 8 electrones al conjunto de los tres metales a los que se coordina.

El modo de coordinación tipo  $\eta^4$  del grupo Mes\* en esta especie lo constatan las distancias Mo(2)-C(7) y Mo(2)-C(8), apreciablemente más largas que las presentes entre el átomo de Mo(2) y el resto de los carbonos del anillo, y C(5)-C(6), cuyo valor de 1.329(3) Å concuerda con el esperado para un doble enlace no coordinado. Precisamente el lado de la molécula, en el que el anillo desvía la planaridad, es el que presenta menor impedimento estérico, lo que facilita la coordinación del fragmento “Fe(CO)<sub>4</sub>”, que se sitúa en una disposición *syn* con respecto al ligando CO del fragmento monocarbonílico.

**Tabla 2.30.** Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos en el complejo **20a**.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Mo(1)-P(1)	2.4554(6)	Mo(2)-C(5)	3.223
Mo(2)-P(1)	2.4583(6)	Mo(2)-C(6)	3.209
P(1)-C(1)	1.804(2)	C(1)-C(2)	1.484(3)
P(1)-Fe(1)	2.3186(6)	C(2)-C(3)	1.430(3)
Mo(1)-Fe(1)	2.8837(4)	C(3)-C(4)	1.423(3)
Mo(2)-C(1)	2.276(2)	C(4)-C(5)	1.486(3)
Mo(2)-C(2)	2.229(2)	C(5)-C(6)	1.329(3)
Mo(2)-C(3)	2.252(2)	C(6)-C(1)	1.512(3)
Mo(2)-C(4)	2.446(2)		
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Mo(1)-P(1)-Mo(2)	138.72(2)	C(10)-Fe(1)-Mo(1)	165.62(7)
Fe(1)-P(1)-Mo(1)	74.26(2)	C(10)-Fe(1)-C(13)	90.9(1)
Fe(1)-P(1)-Mo(2)	124.31(2)	C(10)-Fe(1)-C(11)	92.4(1)
Mo(1)-P(1)-C(1)	142.19(7)	C(11)-Fe(1)-P(1)	84.67(7)
Mo(2)-P(1)-C(1)	62.33(7)	P(1)-Fe(1)-Mo(1)	55.04(2)
C(7)-Mo(1)-C(8)	79.54(9)	Mo(1)-Fe(1)-C(13)	83.70(7)
P(1)-Mo(1)-C(8)	85.34(7)	C(13)-Fe(1)-C(11)	175.9(1)
C(10)-Fe(1)-P(1)	112.06(7)	C(12)-Fe(1)-C(10)	104.5(1)

El entorno de coordinación del átomo de hierro en esta especie es pseudooctaédrico. Así, además de los cuatro carbonilos completan su esfera de coordinación los respectivos enlaces con los átomos de P(1) y Mo(1).

Las distancias Fe(1)-P(1) y Fe(1)-Mo(1) son similares a las encontradas en el complejo  $[\text{FeMoCp}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$  [ $d_{\text{Mo-P}} = 2.412(1)$ ,  $d_{\text{Fe-P}} = 2.283(1)$  y  $d_{\text{Mo-Fe}} = 2.929(1)$  Å],<sup>61</sup> y por lo tanto adecuadas para enlaces sencillos. Por su

parte, las distancias Mo(1)/Mo(2)-P(1), de 2.4554(6) Å y 2.4583(6) Å respectivamente, presentan prácticamente el mismo valor y son indicativas de la presencia ordenes de enlace intermedios entre 1 y 2 en ambos casos. Así, como era de esperar, la coordinación del fragmento electrofílico “Fe(CO)<sub>4</sub>” al enlace múltiple Mo(1)-P(1) rebaja el orden de dicho enlace.

En lo relativo a la geometría alrededor del P(1), es tetraédrica distorsionada, muy próxima a pirámide trigonal, pues la suma de los ángulos Mo(1)-P(1)-Mo(2), Mo(1)-P(1)-C(1) y Mo(2)-P(1)-C(1) es de 343.2°. Por su parte, el entorno de coordinación del Mo(1) es de banqueta de piano de cuatro patas, y el ángulo C(7)-Mo-C(8), de 79.54(9)°, está de acuerdo con una disposición *cis* entre dichos ligandos carbonilo.

Los datos espectroscópicos en disolución de los compuestos **20a** y **20b** son coherentes con la estructura molecular en estado sólido del primero.

El espectro de I.R. de ambos complejos (tabla 2.31) contiene 8 bandas situadas dentro del intervalo de frecuencias 2100-1840 cm<sup>-1</sup>. La diferencia fundamental entre ambos deriva de la naturaleza del ligando L coordinado al átomo de molibdeno del fragmento metaloceno: CN<sup>t</sup>Bu, en la especie **20b**, con una absorción a 2098 cm<sup>-1</sup>, o CO, en la especie **20a**, con una absorción a 1955 cm<sup>-1</sup>. Además, la comparación de las bandas de tensión CO con respecto a las de las especies precursoras [**IIa** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1961$  (f), 1899 (mf), 1823 (f) cm<sup>-1</sup>; **IIb** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\bar{\nu}_{\text{CN}} = 2129$  (f) cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1881$  (f), 1804 (f) cm<sup>-1</sup>],<sup>16,25b</sup> o con las de los complejos [FeMoCp( $\mu$ -PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>6</sub>],<sup>103</sup> o el compuesto [FeMo<sub>2</sub>Cp( $\mu_3$ - $\kappa^1$ : $\kappa^1$ : $\kappa^1$ ,  $\eta^5$ -PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)( $\eta^6$ -HMes\*)(CO)<sub>6</sub>] [ $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{hex}) = 2056$  (mf), 2002 (m), 1985 (f), 1976 (mf), 1927 (mf), 1860 (m) cm<sup>-1</sup>], en los que se encuentra presente también un fragmento “Fe(CO)<sub>4</sub>” y un fragmento “MoCp(CO)<sub>2</sub>”,<sup>14b</sup> nos permite asignar las 2 bandas, que aparecen a frecuencias más bajas, al fragmento dicarbonilo de molibdeno, y las 4 que se muestran a números de onda más altos, al fragmento “Fe(CO)<sub>4</sub>”.

<sup>103</sup> Lindner, E.; Stängle, M.; Hiller, W.; Fawzi, R. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1421.

**Tabla 2.31.** Espectro de I.R. de los complejos **20** (**a**, **b**) disueltos en hexano.

Compuesto	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
<b>20a</b> L= CO	CO: 2058 (f), 2004 (m), 1989 (f), 1979 (mf), 1955 (d), 1911 (mf), 1853 (m)
<b>20b</b> L= CN <sup>t</sup> Bu	CN: 2098 (d), CO: 2046 (m), 1991 (f), 1974 (mf), 1964 (f), 1914 (mf), 1847 (f)

Por otra parte, en el espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  de ambos complejos, se observa la presencia de un singlete a  $\delta_{\text{P}}$  próximos a 180 ppm (tabla 2.32). Este valor puede parecer anómalo para un ligando fosfinideno con una coordinación  $\mu_3$ -PR, pues se sitúa a campos más altos que la resonancia del complejo  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}\text{-PMes}^*)(\text{CO})_7]$  [ $\delta_{\text{P}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O})= 307.6$  ppm],<sup>59</sup> o que la de las especies **3** [ $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)= 429.1$  ppm], **10** [ $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)= 416.6$  ppm] o **19** [ $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)= 471.3$  ppm], discutidas anteriormente. Sin embargo, dichos valores se acercan al que presenta la resonancia del complejo  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}\text{-}\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_6]$  [ $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)= 205.5$  ppm],<sup>14b</sup> en cuya estructura, al igual que en las especies de tipo **20**, se encuentra presente un único enlace intermetálico y un entorno del átomo de fósforo del ligando fosfinideno de pseudopirámide trigonal.

Por último, el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  de dichos complejos muestra dos singletes independientes para los dos ligandos Cp a valores de  $\delta_{\text{H}}$  próximos entre sí, y dos resonancias independientes de los dos hidrógenos del anillo Mes\*, cuyo desplazamiento es análogo al de las especies precursoras [**IIa** (6.19, 5.74 ppm), **IIb** (6.06, 5.65 ppm)],<sup>16</sup> y coherente con el modo de coordinación  $\eta^4$  del anillo Mes\*. Este tipo de coordinación del anillo Mes\* se refleja también en las resonancias de los dos grupos *o*-<sup>t</sup>Bu, siendo la señal más desapantallada ( $\delta_{\text{H}}= 1.49$  ppm en **20a** y  $\delta_{\text{H}}= 1.44$  ppm en **20b**), la que se asigna al grupo <sup>t</sup>Bu unido al C<sup>6</sup>. Por último, la resonancia situada a 1.55 ppm

que se observa en el espectro del complejo **20b** corresponde al grupo <sup>t</sup>Bu del ligando CN<sup>t</sup>Bu.

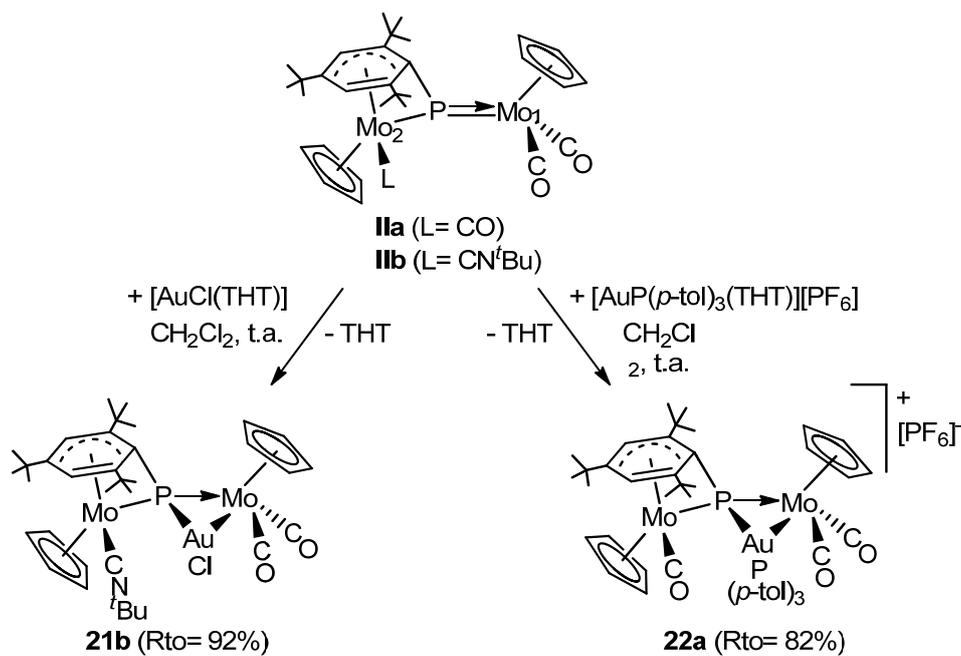
**Tabla 2.32.** Datos más significativos de R.M.N. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>1</sup>H a t.a. de los complejos **20(a, b)** disueltos en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

	$\delta_P$ /ppm	$\delta_H$ /ppm; [ $J_{HP}$ ]/Hz
<b>20a</b>	176.2	6.17, 5.53 ( $C_6H_2$ )
		5.28, 5.27 (Cp)
		1.49, 1.12, 1.06 ( <sup>t</sup> Bu)
<b>20b</b>	181.5	6.12, 5.42[2] ( $C_6H_2$ )
		5.25, 5.04[1] (Cp)
		1.55, 1.44, 1.10, 1.06 ( <sup>t</sup> Bu)

### 2.2.5.2. *Reactividad de los precursores de tipo II frente a complejos de Au(I) y caracterización de los productos.*

Como se ha comentado al inicio de esta sección, las especies **IIa** y **IIb**, que presentan una elevada densidad de carga localizada en uno de los enlaces Mo-P de la molécula, reaccionan de manera instantánea a temperatura ambiente con cantidades estequiométricas de [AuCl(THT)] o de [Au{P(*p*-tol)<sub>3</sub>(THT)}][PF<sub>6</sub>], generando selectivamente y en alto rendimiento los respectivos compuestos **21b** y **22a**, ambos de color rojo. Ello es consecuencia de la adición de los correspondientes fragmentos metálicos al enlace múltiple Mo<sub>1</sub>-P de las moléculas precursoras (esquema 2.27).

El estudio de difracción de rayos X realizado a partir de un cristal del complejo **22a** ha permitido determinar la estructura de esta especie en estado sólido (figura 2.37). Las distancias y ángulos de enlace más significativos de dicha especie se recogen en la tabla 2.33.



Esquema 2.27.

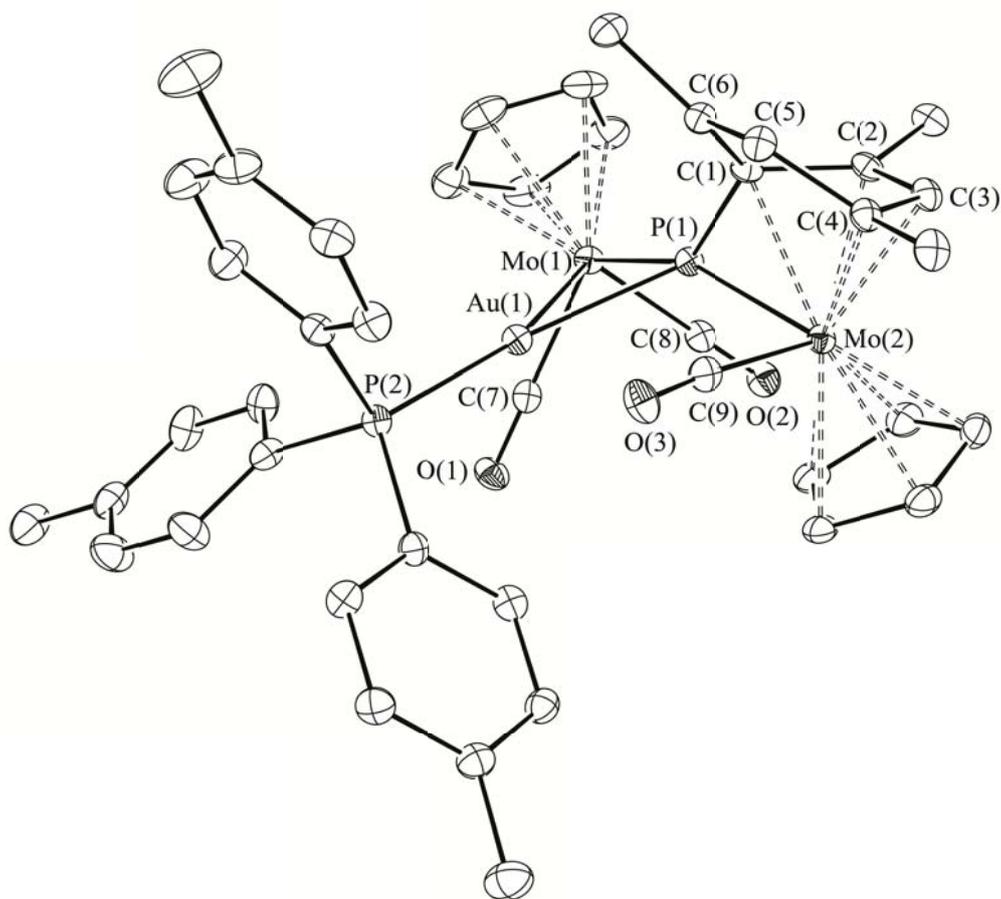


Figura 2.37. Estructura molecular en estado sólido del catión del complejo **22a**.

La estructura del compuesto **22a** (figura 2.37) es muy similar a la del complejo neutro  $[\text{AuMo}_2\text{ClCp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)(\text{CO})_3]$ ,<sup>46a</sup> o a la del catión de la especie  $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2(\text{THT})](\text{PF}_6)$ .<sup>104</sup> Así, análogamente a lo que ocurre en la génesis de éstos, el enlace múltiple Mo(1)-P(1), presente en la especie precursora (**IIa**), se coordina al fragmento insaturado de Au(I), en este caso “AuP(*p*-tol)<sub>3</sub>”, recordando la coordinación de alquinos o alquenos a complejos insaturados de Au(I).<sup>105</sup> Este resultado mantiene cierto paralelismo con la adición de un fragmento de Au(I) a carbenos metálicos, como la que conduce a la génesis del complejo  $[\text{AuWCp}\{\mu\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ .<sup>106</sup>

El complejo catiónico trinuclear generado contiene un ligando supermesitilfosfinideno coordinado a tres metales [Mo(1), Mo(2) y Au(1)]. Además, el grupo Mes\* mantiene el modo de coordinación, tipo  $\eta^4$ , a uno de los átomos de Mo, de manera que el ligando puente actúa globalmente y de modo formal como dador de 8 electrones (5+3+1).

Como consecuencia del modo de coordinación  $\eta^4$  del anillo Mes\* al átomo de Mo(2) las distancias Mo(2)-C(5)/C(6) son más largas que las encontradas entre el átomo de Mo(2) y el resto de los carbonos del anillo. Además, el valor de la distancia C(5)-C(6) es adecuado para un enlace doble, y dichos átomos se desvían aproximadamente 38° de la planaridad del resto del anillo. Precisamente este lado de la molécula, en el que los átomos C(5) y C(6) se desvían de la planaridad, es el que presenta menores impedimentos estéricos, y facilita la adición del fragmento “AuP(*p*-tol)<sub>3</sub>”. Así, al igual que en el complejo de hierro **20a**, dicho fragmento se encuentra en una disposición relativa *syn* con respecto al ligando CO del fragmento metaloceno.

<sup>104</sup> Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7963.

<sup>105</sup> a) Shapiro, N.D.; Toste, F.D. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 2779. b) Schmidbaur, H.; Schier, A. “*Comprehensive Organometallic Chemistry III*”. Mingos, D.M.P.; Crabtree, R.H., Ed Elsevier, Oxford (U.K.), **2007**, Vol. 2, Cap. 5.

<sup>106</sup> Carriedo, G.A.; Howard, J.A.K.; Stone, F.G.A.; Went, M.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2545.

**Tabla 2.33.** Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos en el complejo **22a**.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Mo(1)-P(1)	2.3127(9)	Mo(2)-C(4)	2.513(4)
Mo(2)-P(1)	2.3683(9)	Mo(2)-C(5)	3.223
Mo(1)-Au(1)	2.8080(3)	Mo(2)-C(6)	3.209
P(1)-Au(1)	2.4306(9)	C(1)-C(2)	1.480(5)
P(1)-C(1)	1.794(3)	C(2)-C(3)	1.431(5)
P(2)-Au(1)	2.3139(9)	C(3)-C(4)	1.418(6)
Mo(2)-C(1)	2.289(4)	C(4)-C(5)	1.492(6)
Mo(2)-C(2)	2.240(4)	C(5)-C(6)	1.327(6)
Mo(2)-C(3)	2.293(4)	C(6)-C(1)	1.506(5)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Mo(1)-P(1)-Mo(2)	153.47(4)	Mo(1)-Au(1)-P(1)	51.79(2)
Mo(2)-P(1)-C(1)	65.0(1)	P(1)-Au(1)-P(2)	158.66(3)
Mo(1)-P(1)-C(1)	140.0(1)	C(7)-Mo(1)-C(8)	79.2(2)
Mo(2)-P(1)-Au(1)	106.79(4)	C(8)-Mo(1)-P(1)	85.4(1)
C(1)-P(1)-Au(1)	116.5(1)	P(1)-Mo(1)-Au(1)	55.67 (2)
Mo(1)-P(1)-Au(1)	72.55(3)	Au(1)-Mo(1)-C(7)	66.5(1)
Mo(1)-Au(1)-P(2)	149.54(2)		

El entorno de enlace del átomo de Au(I) en esta especie es trigonal plano, como muestra la suma de los ángulos que lo rodean, de 360°, y las distancias Mo(1)-Au(1), de 2.8080(3) Å, y Au(1)-P(1), de 2.4306(9) Å, son ligeramente más largas que las encontradas en complejos donde el átomo de oro tiene un índice de coordinación 2, como es el caso de la especie catiónica

$[(\text{dppm-O})_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{AuPPh}_3](\text{PF}_6)$  [ $d_{\text{Mo-Au}} = 2.691(3) \text{ \AA}$ ],<sup>107</sup> o los complejos neutros  $[\text{MoCp}\{\text{P}(\text{O})\text{Mes}^*\}(\text{CO})_2\{\text{AuP}(p\text{-tol})_3\}]$  [ $d_{\text{Mo-Au}} = 2.7071(7) \text{ \AA}$ ],<sup>51</sup> y  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PH})\text{Au}(\text{PPh}_3)]$  [ $d_{\text{P-Au}} = 2.309(2) \text{ \AA}$ ].<sup>108</sup>

Por otra parte, la distancia Mo(1)-P(1), con respecto a su valor en la especie **IIb** (isoestructural con el precursor **IIa**) aumenta considerablemente [pasa de ser de 2.2516(14) Å en el complejo **IIb**, a 2.3127(9) Å en el compuesto **22a**]. Aun así ambas interacciones Mo-P(1) [ $d_{\text{Mo(1)/(2)-P(1)}} = 2.3127(9)/ 2.3683(9) \text{ \AA}$ ] siguen siendo ligeramente más cortas que las encontradas en otros complejos con enlaces sencillos Mo-P, como en el análogo de hierro **20a**, lo que sugiere cierta multiplicidad residual, deslocalizada entre los tres átomos. Ello podría estar relacionado con la posición del átomo de P(1) en la molécula, prácticamente coplanar con los átomos de C(1), Mo(1) y Mo(2), pues se sitúa a sólo 0.127 Å por encima del plano que definen estos tres átomos. De este modo, el entorno del átomo de fósforo del ligando puente es de pirámide trigonal, y el átomo de Au(1) ocupa la posición apical restante.

Por último, la reacción ácido-base entre el fragmento insaturado de oro y el enlace múltiple Mo(2)-P(1) también provoca un cambio en el entorno de coordinación del átomo de Mo(2), que pasa a ser de banqueta de piano de 4 patas, con los ligandos CO en disposición *cis*, como pone de manifiesto el valor del ángulo C(7)-Mo(1)-C(8) de 79.19(16)°.

Los datos espectroscópicos de los complejos **21b** y **22a** (tabla 2.34), son coherentes con la estructura molecular en estado sólido de éste último. Para facilitar la discusión de los mismos, la siguiente tabla recoge también los de sus precursores.

<sup>107</sup> Balch, A.L.; Noll, B.C.; Olmstead, M.M.; Toronto, D.V. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5226.

<sup>108</sup> Vogel, U.; Sekar, P.; Ahlrichs, R.; Huniar, U.; Scheer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1518.

**Tabla 2.34.** Datos espectroscópicos más significativos de los complejos **21b** y **22a**, y de sus precursores **IIb** y **IIa**

	<sup>a</sup> $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	<sup>b</sup> $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}; [J_{\text{PP}}]/\text{Hz}$	<sup>b</sup> $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$
<b>IIb</b> <sup>16</sup>	CN: 2129 (m)	524.5 (PMes*)	6.06, 5.65 ( <i>C</i> <sub>6</sub> <i>H</i> <sub>2</sub> )
	CO: 1881 (f)		5.39, 5.22 (Cp)
	1804 (f)		1.46, 1.32, 1.13, 1.03 ( <sup>t</sup> Bu)
<b>IIa</b> <sup>16,25b</sup>	CO: 1961 (f)	476.1 (PMes*)	6.19, 5.74 ( <i>C</i> <sub>6</sub> <i>H</i> <sub>2</sub> )
	1899 (mf)		5.51, 5.45 (Cp)
	1823 (f)		1.43, 1.13, 1.03 ( <sup>t</sup> Bu)
<b>21b</b>	CN: 2133 (m)	371.6 (PMes*)	6.02, 5.89 ( <i>C</i> <sub>6</sub> <i>H</i> <sub>2</sub> )
	CO: 1928 (mf)		5.52, 5.17 (Cp)
	1854 (f)		1.61, 1.35, 1.21, 1.02 ( <sup>t</sup> Bu)
<b>22a</b>	CO: 1962 (m, h)	420.8[59] (PMes*)	6.12, 6.03 ( <i>C</i> <sub>6</sub> <i>H</i> <sub>2</sub> )
	1943 (mf)	57.2[59] [P( <i>p</i> -tol) <sub>3</sub> ]	5.62, 5.42 (Cp)
	1876 (m)	-144.6 (PF <sub>6</sub> )	1.40, 1.08, 1.02 ( <sup>t</sup> Bu)

<sup>a</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>b</sup>CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a.

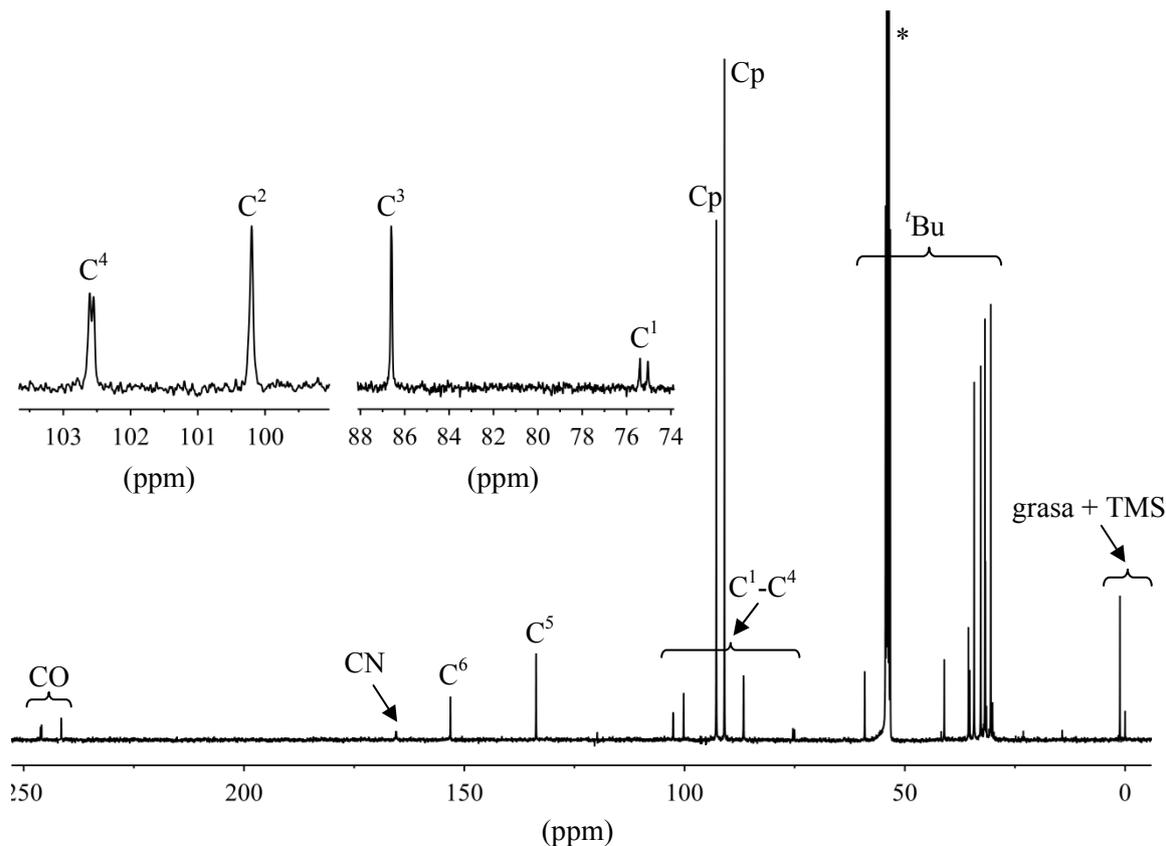
Como se puede observar, el espectro de I.R. de todos ellos consta de tres bandas. La que se sitúa a mayor número de onda corresponde a la vibración de tensión C-N o C-O del ligando L coordinado al molibdeno del fragmento metalloceno, y su posición apenas varía con respecto al complejo precursor. Sin embargo las otras dos, que se deben al fragmento *cis*-dicarbonilo, se ven más afectadas, localizándose a mayores números de onda que en los complejos de tipo **II** como consecuencia de la disminución de la densidad electrónica en el átomo de Mo(1) tras la adición del fragmento de oro al enlace Mo(1)-P(1). Además, la diferencia de frecuencias con respecto a las de sus precursores [**21b-IIb** ( $\Delta\bar{\nu}= 47$  y  $50 \text{ cm}^{-1}$ ); **22a-IIa** ( $\Delta\bar{\nu}= 44$  y  $53 \text{ cm}^{-1}$ )] es similar en ambos casos, lo que refleja la capacidad aceptora análoga de ambos fragmentos de oro: el catiónico [{"AuP(*p*-tol)<sub>3</sub>}<sup>+</sup>"] debido a la carga

positiva, y el neutro (“AuCl”) debido a la electronegatividad del cloruro. Esta diferencia en las frecuencias de las bandas del fragmento dicarbonilo, en relación a las de los precursores, es el doble de la que se observa para las mismas bandas en los complejos de hierro de tipo **20**, lo cual se debe a las diferencias electrónicas entre los fragmentos de oro y de hierro. Ello se refleja también en la posición de la resonancia del átomo de fósforo del ligando puente. En efecto, en el espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de ambos complejos (tabla 2.34), la señal del fosfinideno se muestra mucho más desapantallada que la de los compuestos de hierro **20a** y **20b**, siendo su desplazamiento químico análogo al de las especies con un ligando  $\mu_3\text{-PMes}^*$  en disposición tetraédrica. Ello podría tener su origen en la fuerte disminución de la densidad electrónica alrededor del átomo de fósforo.

Por otro lado, en el espectro del complejo **22a** también se observan dos resonancias adicionales (a 57.2 y -144.6 ppm) que corresponden respectivamente al átomo de fósforo del ligando fosfina y del anión  $\text{PF}_6^-$ , y que se muestran en el primer caso como un doblete [ $J_{\text{PP}}= 59$  Hz], debido al acoplamiento con el núcleo de  $^{31}\text{P}$  del ligando fosfinideno, y como un sextuplete en el segundo caso [ $J_{\text{C}^{19}\text{F}}= 711$  Hz], debido al acoplamiento con los átomos de flúor a los que se encuentra unido.

La información que se extrae de los espectros de R.M.N.  $^1\text{H}$  de ambas especies, y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **21b** (figura 2.38), confirma el modo de coordinación  $\eta^4$  del anillo  $\text{Mes}^*$ . Así, las resonancias correspondientes a los carbonos no coordinados ( $\text{C}^6$  y  $\text{C}^5$ ) y al hidrógeno unido a este último se muestran más desapantalladas que las del resto de carbonos e hidrógenos del anillo  $\text{Mes}^*$ . Además, en el registro de carbono, las tres resonancias que se muestran a campos magnéticos más bajos corresponden a los ligando terminales ( $\text{CN}^t\text{Bu}$  y 2 CO), que se muestran como un doblete [ $\delta_{\text{P}}= 165.5$  ppm ( $J_{\text{CP}}= 7$  Hz)], un doblete [ $\delta_{\text{P}}= 246.1$  ppm ( $J_{\text{CP}}= 23$  Hz)], y un singlete [ $\delta_{\text{P}}= 241.5$  ppm] respectivamente, como consecuencia de la disposición *cis* (en los

dos primeros casos) o *trans* (en el último caso) de dichos ligandos con respecto al átomo de fósforo del ligando fosfinideno.



**Figura 2.38.** Espectro de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **21b** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

\* Señal del disolvente.

-----

Como hemos visto en esta sección 2.2.5, los complejos fosfinideno de tipo **II** reaccionan con fragmentos metálicos para generar derivados trimetálicos en los que se conservan los dos enlaces Mo-P. La excepción son las reacciones con  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , que conducen a la formación de productos heterometálicos dinucleares en bajo rendimiento. Ello, contrasta con el comportamiento de los complejos calcogenofosfinideno de tipo *syn-1* y **III** que, como hemos visto en las secciones previas, frente a fragmentos metálicos muestran una gran facilidad a la escisión de los enlaces P-Mo y P-E y que son, en definitiva, mejores precursores que los de tipo **II** para la síntesis de *clusters* heterometálicos con ligandos fosfinideno.

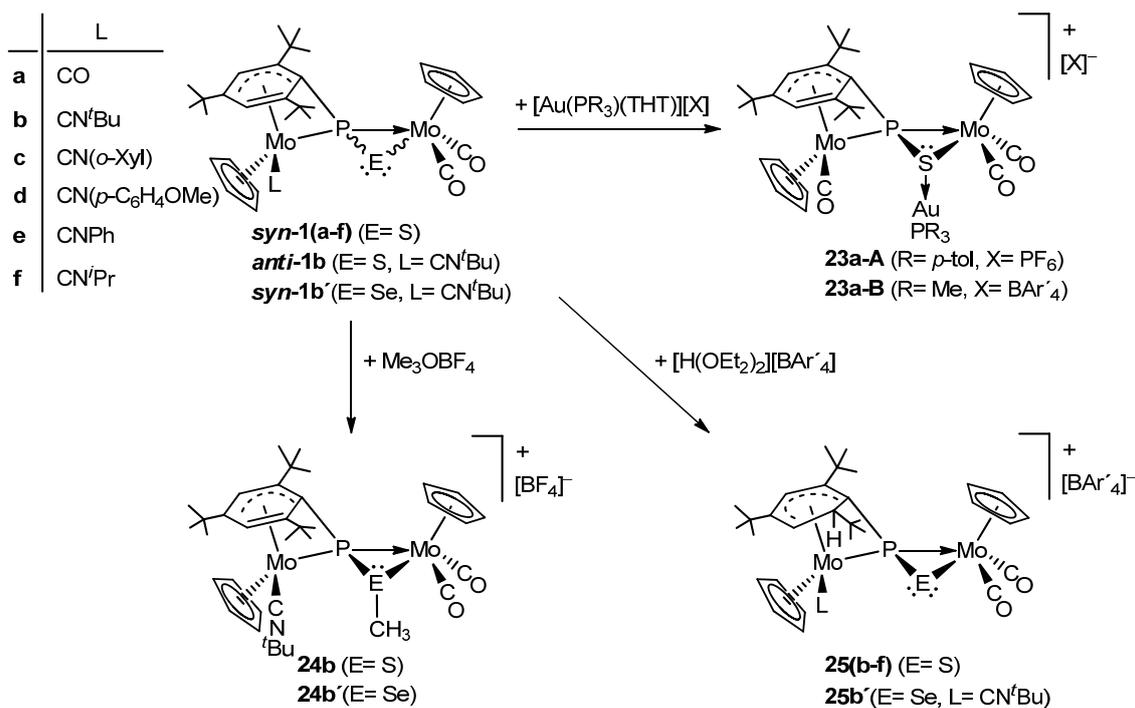
### 2.3. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DE TIPO *syn-1* FRENTE A ELECTRÓFILOS SENCILLOS.

En la sección 2.2 se ha presentado un estudio que pone de manifiesto la potencialidad sintética de los complejos calcogenofosfinideno de tipo **III** y **1** como precursores de agregados heterometálicos de diferente nuclearidad. Por otro lado, en nuestro grupo de investigación se realizó recientemente un estudio sin precedentes del comportamiento químico de un complejo mononuclear que contiene un ligando oxofosfinideno.<sup>43a,45a,51</sup> Dicha investigación ha puesto de manifiesto la singularidad de este tipo de ligandos, y la potencialidad que presentan para la síntesis de diferentes complejos organofosforados. Teniendo en cuenta todos estos precedentes, y con el fin de ampliar el conocimiento de estos sistemas, se estudió la reactividad de los precursores de tipo *syn/anti-1* frente a electrófilos sencillos tales como:  $[\text{AuPR}_3]^+$ ,  $\text{Me}^+$  y  $\text{H}^+$ .<sup>46a,109</sup>

Como muestra el esquema 2.28, los nuevos complejos generados son el resultado del ataque del electrófilo correspondiente al átomo de azufre o, en el caso de la protonación, al átomo  $\text{C}^6$  del anillo  $\text{Mes}^*$  de la especie precursora. Además, al contrario de lo que ocurre en las reacciones con carbonilos metálicos, el producto de dichas reacciones es independiente de la naturaleza del ligando L del fragmento metalloceno. Por último cabe comentar que, como se observa en dicho esquema, la disposición del átomo de calcógeno en todos ellos (*syn* con respecto a dicho ligando L) es independientemente de la disposición *syn/anti* en el complejo precursor. Un posible mecanismo para estas transformaciones será discutido con detalle en el apartado 2.3.5.

---

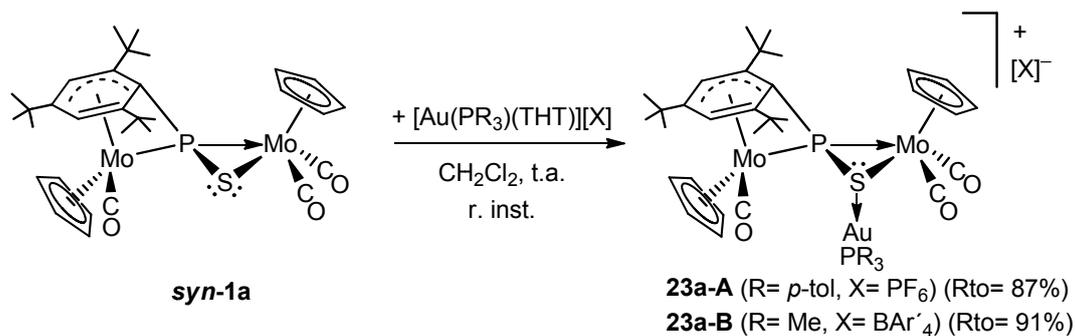
<sup>109</sup> Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Suárez, J.; Ruiz, M.A. *Eur. J. Inorg. Chem.* Artículo en prensa. DOI:10.1002/ejic.201301292.



Esquema 2.28. Reacciones con electrófilos.

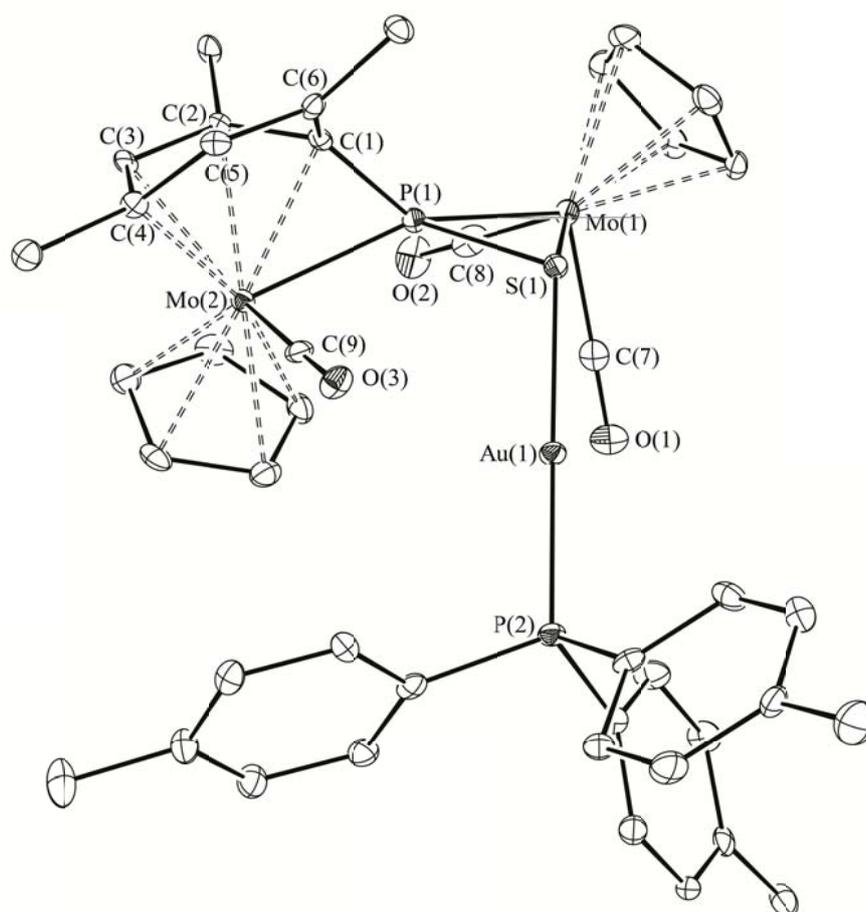
### 2.3.1. Síntesis y caracterización estructural de los complejos 23a-A y 23a-B.

El complejo **syn-1a**, disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, reacciona instantáneamente a temperatura ambiente con cantidades estequiométricas de las sales de Au(I) de tipo [Au(PR<sub>3</sub>)(THT)][X] (R= *p*-tol, Me; X= [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [BAR'<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) generando selectivamente y en alto rendimiento los correspondientes complejos [AuMo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-κ<sup>1</sup><sub>S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>, η<sup>4</sup>-SPMes\*)(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)] [X] [**23a-A** (R= *p*-tol, X= PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), **23a-B** (R= Me, X= BAR'<sub>4</sub><sup>-</sup>)], de color naranja oscuro. Como muestra el siguiente esquema, ambas especies son isoestructurales y surgen como resultado de la adición del fragmento catiónico al átomo de azufre del ligando tiosfinideno.



**Esquema 2.29.** Síntesis de los complejos de tipo **23**.

A partir de un cristal del complejo **23a-A** se ha podido llevar a cabo un estudio de difracción de R.X. que permitió la determinación de su estructura en estado sólido. En la figura 2.39 se muestra la representación ORTEP del catión de dicho compuesto, recogándose en la tabla 2.35 una relación de las distancias y ángulos de enlace más significativos de dicha especie.



**Figura 2.39.** Estructura molecular en estado sólido del catión del complejo **23a-A**.

**Tabla 2.35.** Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos en el complejo **23a-A**.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Mo(1)-P(1)	2.4294(16)	Mo(2)-C(4)	2.476(6)
Mo(2)-P(1)	2.3828(16)	Mo(2)-C(5)	3.224
Mo(1)-S(1)	2.5541(17)	Mo(2)-C(6)	3.230
P(1)-S(1)	2.113(2)	C(1)-C(2)	1.486(8)
Au(1)-S(1)	2.3199(15)	C(2)-C(3)	1.419(8)
Au(1)-P(2)	2.2603(16)	C(3)-C(4)	1.423(9)
Mo(2)-C(1)	2.293(6)	C(4)-C(5)	1.475(9)
Mo(2)-C(2)	2.247(6)	C(5)-C(6)	1.341(8)
Mo(2)-C(3)	2.277(6)	C(6)-C(1)	1.497(9)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Mo(1)-P(1)-Mo(2)	147.27(8)	Mo(1)-S(1)-Au(1)	114.54(7)
Mo(1)-P(1)-S(1)	68.02(6)	P(2)-Au(1)-S(1)	171.74(6)
Mo(2)-P(1)-S(1)	122.49(8)	C(7)-Mo(1)-C(8)	77.8(3)
Mo(2)-P(1)-C(1)	64.8(2)	P(1)-Mo(1)-S(1)	50.09(5)
Mo(1)-P(1)-C(1)	143.7(2)	P(1)-Mo(1)-C(8)	84.3(2)
P(1)-S(1)-Au(1)	109.22(8)	S(1)-Mo(1)-C(7)	87.3(2)

Como se puede observar en la figura 2.39, la estructura del catión del complejo **23a-A** consta de un ligando tiofosfinideno unido a tres centros metálicos: un fragmento “AuP(*p*-tol)<sub>3</sub>” y dos fragmentos “MoCp” (uno monocarbonilo y otro dicarbonilo) que respectivamente se unen al átomo de azufre, al átomo de fósforo, y a ambos átomos (P y S) del ligando SPMes\*. Además, el molibdeno del fragmento monocarbonilo, al igual que ocurre en el precursor **syn-1a**, completa su saturación electrónica coordinándose a cuatro

átomos de carbono del anillo Mes\*. De esta manera, el ligando tiofosfinideno actúa globalmente como dador de 10 electrones.

Como se puede deducir tras la observación de la estructura del complejo **23a-A**, la adición del fragmento insaturado “[AuP(*p*-tol)]<sup>+</sup>” al átomo de azufre del ligando puente del complejo **syn-1a** tiene lugar en la zona que presenta menores impedimentos estéricos (la más alejada del anillo Mes\*), resultando los valores de los ángulos Mo(1)-S(1)-Au(1) y P(1)-S(1)-Au(1) de 114.54(7)° y 109.22(8)° respectivamente. Dicha adición modifica significativamente la distancia P(1)-S(1), que presenta ahora un valor de 2.113(2) Å, siendo ésta más larga que la encontrada en el precursor **syn-1a** [ $d_{P-S} = 2.0365(9)$  Å] y, en menor medida, las distancias Mo(1)-S(1) [2.5541(17) Å], Mo(1)-P(1) [2.4294(16) Å], y Mo(2)-P(1) [2.3828(16) Å], que son ligeramente más cortas que en **syn-1a** [ $d_{Mo-S} = 2.5646(8)$  Å,  $d_{Mo(1)/(2)-P(1)} = 2.4337(8)/2.4152(8)$  Å].<sup>52b</sup> Además, el valor de la distancia Au(1)-S(1), de 2.3199(15) Å, es análogo al determinado en otras especies con ligandos azufre-dadores, como en el complejo [Au(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S){P(*p*-tol)<sub>3</sub>}] [ $d_{Au-S} = 2.303(3)$  Å],<sup>110</sup> siendo este valor adecuado para un enlace dativo S→Au.

Por último, el átomo de fósforo del ligando tiofosfinideno mantiene la geometría de pirámide trigonal ligeramente distorsionada, reflejando la suma de los ángulos Mo(1)-P(1)-Mo(2), Mo(1)-P(1)-C(1) y Mo(2)-P(1)-C(1), de 355.8°, la pseudocoplanaridad de los cuatro átomos implicados. En lo que se refiere al fragmento metaloceno, las distancias Mo(2)-C(5)/C(6), muy alejadas de lo esperado para un enlace sencillo entre dichos átomos, confirman la coordinación, tipo  $\eta^4$ , del anillo Mes\*.

Los datos espectroscópicos de las especies **23a-A** y **23a-B** en disolución (tabla 2.36), están de acuerdo con la estructura encontrada en estado sólido para el complejo **23a-A**, y mantienen gran similitud con los de la especie precursora.

<sup>110</sup> Broker, G.A.; Tiekink, E.R.T. *Acta Crystallogr. E* **2008**, *64*, m1582.

**Tabla 2.36.** Datos espectroscópicos más significativos de los complejos *syn-1a*, *23a-A* y *23a-B*.

	${}^a\bar{\nu}_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	${}^b\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	${}^b\delta_{\text{H}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$	${}^{b,e}\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$
<b><i>syn-1a</i></b> <sup>52b</sup>	1959 (f)	73.5 ( $\mu_3\text{-SPR}^*$ ) <sup>c</sup>	6.02, 5.69[5] (R*)	R*: 155.4 (C <sup>6</sup> )
	1933 (mf)		5.45, 5.25 (Cp)	131.6 (C <sup>5</sup> )
	1847 (f)		1.44 [ <sup>t</sup> Bu (R*)]	105.5 (C <sup>2</sup> )
			1.06 [ <sup>t</sup> Bu (R*)]	105.3 (C <sup>4</sup> )
			1.01 [ <sup>t</sup> Bu (R*)]	84.4 (C <sup>3</sup> )
				64.8 (C <sup>1</sup> )
<b>23a-A</b>	1968 (f, h)	91.9 ( $\mu_3\text{-SPR}^*$ )	6.16, 5.69 (R*)	R*: 154.7 (C <sup>6</sup> )
	1957 (mfa)	31.6 [P( <i>p</i> -tol) <sub>3</sub> ]	5.65, 5.00 (Cp)	132.7 (C <sup>5</sup> )
	1881 (ma)	-114.6 (PF <sub>6</sub> ) <sup>d</sup>	1.38 [ <sup>t</sup> Bu (R*)]	108.9 (C <sup>2</sup> )
			1.07 [ <sup>t</sup> Bu (R*)]	106.6 (C <sup>4</sup> )
			0.98 [ <sup>t</sup> Bu (R*)] <sup>c</sup>	83.5 (C <sup>3</sup> )
				67.7 (C <sup>1</sup> )
<b>23a-B</b>	1969 (m, h)	92.9 ( $\mu_3\text{-SPR}^*$ )	6.15, 5.73[5] (R*)	R*: 156.6 (C <sup>6</sup> )
	1957 (mf)	-4.7 (PMe <sub>3</sub> )	5.59, 5.39[1] (Cp)	133.0 (C <sup>5</sup> )
	1881 (m)		1.40 [ <sup>t</sup> Bu (R*)]	110.2 (C <sup>2</sup> )
			1.09 [ <sup>t</sup> Bu (R*)]	107.4 (C <sup>4</sup> )
			0.98 [ <sup>t</sup> Bu (R*)]	84.4 (C <sup>3</sup> )

R\* = Mes\*. <sup>a</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup>CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. <sup>c</sup>C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, t.a. <sup>d</sup>CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K.

Para mayor simplicidad de la tabla se omitieron los valores de  $J_{\text{CP}}$ .

Como se puede observar en la tabla anterior, la naturaleza de la fosfina unida al átomo de oro no modifica el espectro de I.R. en la zona de tensión C-O. Por otro lado, dada la naturaleza catiónica de los nuevos compuestos las bandas que se observan en dicha zona del espectro se posicionan a mayores valores de número de onda que las del precursor neutro. En este sentido las que experimentan un mayor desplazamiento son las correspondientes al fragmento *cis*-dicarbonilo (las dos que se muestran a frecuencias más bajas),

lo que indica una mayor disminución de la densidad electrónica en el átomo de Mo(1) con respecto al Mo(2). Así, a diferencia de los complejos catiónicos **21b** y **22a**, que contienen un ligando  $\mu_3$ -PMeS\* y una estructura trimetálica “Mo<sub>2</sub>Au”, en los compuestos de tipo **23** no existe la unión directa Mo-Au, lo que hace que el efecto de la carga positiva sobre la densidad de carga en dichos metales sea menos acusado.

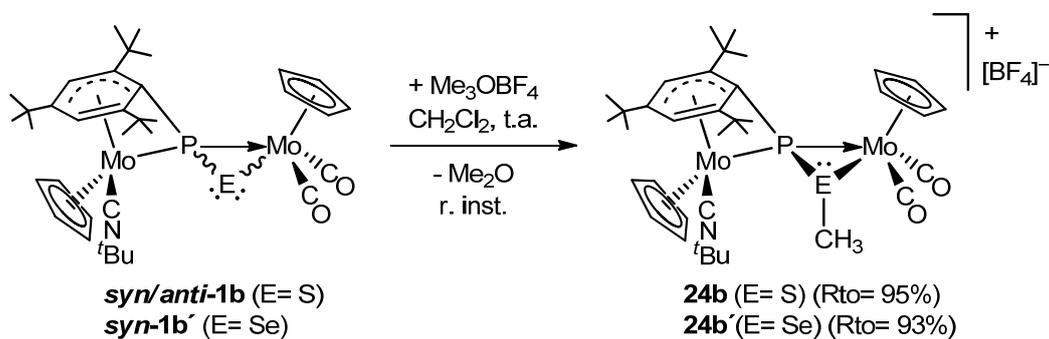
En el espectro de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **23a-A** y **23a-B** las resonancias correspondientes a los carbonilos y a los carbonos del anillo Mes\*, así como las propias para los hidrógenos de dicho anillo en el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$ , se muestran a desplazamientos químicos semejantes a los de **syn-1a**, lo que indica, por un lado, la escasa influencia del fragmento catiónico en estas señales y, por el otro, la coordinación  $\eta^4$  del anillo al átomo de Mo.

Por último, el registro de R.M.N de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **23a-A** y **23a-B** muestra tres resonancias a campos bien diferenciados correspondiendo las mismas, por orden de más a menos desapantalladas, al ligando tiofosfinideno (ligeramente más desapantallada que la correspondiente del precursor), al ligando fosfina, y en el complejo **23a-A** al contraión  $\text{PF}_6^-$ .

### 2.3.2. Síntesis y caracterización estructural de los complejos **24b** y **24b'**.

La reacción de metilación de los precursores **syn-1(b o b')** y **anti-1b** transcurre a temperatura ambiente con exceso de  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  observándose instantáneamente un cambio de color de la disolución (de naranja a marrón anaranjado) como consecuencia de la formación de las correspondientes especies  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,E}}\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-Mes}^*\text{PE}(\text{CH}_3)\}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$  [**24b** (E= S); **24b'** (E= Se)] (esquema 2.30). Dichos productos se generan en rendimientos altos, y son el resultado de la adición selectiva del electrófilo a uno de los pares de electrones libres del átomo de calcógeno. El resultado de

estas reacciones es análogo al estudio de metilación de los complejos *syn/anti-1a*, realizado recientemente en nuestro grupo de investigación.<sup>109</sup>



**Esquema 2.30.** Síntesis de los complejos de tipo **24**.

En todos los casos el producto de reacción presenta una disposición relativa *syn* entre el átomo de calcógeno del ligando SPMes\* y el ligando CN<sup>t</sup>Bu, incluso cuando el complejo precursor presenta una isomería *anti*. Además, y tomando como referencia la estructura en estado sólido del complejo  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-Mes}^*\text{PS}(\text{CH}_3)\}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$  (**24a**),<sup>109</sup> sintetizado recientemente en nuestro grupo de investigación, de las dos posibles orientaciones que puede adoptar el grupo *Me* unido al calcógeno, sólo se observa aquella en la que dicho grupo se encuentra alejado del anillo Mes\*, dado que con ello se consigue minimiza los efectos estéricos.

Los datos espectroscópicos relativos a estas especies se encuentran recogidos en la tabla 2.37 y reflejan la analogía estructural existente entre el complejo **24a**,<sup>109</sup> y los compuestos **24b** y **24b'**. Así, en los espectro de R.M.N. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} las resonancias correspondientes al ligando puente se muestran como singletes (a desplazamientos químicos semejantes entre sí) y ligeramente más desapantalladas que las de los precursores. Además, el registro del complejo **24b'** presenta el subespectro correspondiente al acoplamiento del átomo de fósforo con el isótopo <sup>77</sup>Se, con un valor de la  $J_{\text{PSe}}$  inferior al observado en la especie precursora *syn-1b'*. Ello es coherente con la disminución del orden de enlace P-Se que debe ocurrir tras la adición del electrófilo al calcógeno.

**Tabla 2.37.** Datos espectroscópicos más relevantes de I.R., R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , y  $^1\text{H}$  de los complejos de tipo **24**, y de los precursores **syn-1(b y b')**.

	$^a\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$^b\delta_{\text{P}}/\text{ppm}; [J_{\text{SeP}}^{77}]/\text{Hz}$	$^b\delta_{\text{H}}/\text{ppm}; [J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$
<b>syn-1b</b> (E= S) (L= CN <sup>t</sup> Bu)	CN: 2133 (m) CO: 1922 (mf) 1833 (f)	73.6	5.96, 5.52[6] ( $C_6H_2$ ) 5.41, 5.00[1] (Cp)
<b>syn-1b'</b> (E= Se) (L= CN <sup>t</sup> Bu)	CN: 2134 (m) CO: 1921 (mf) 1836 (f)	88.3[430]	5.99, 5.56[4] ( $C_6H_2$ ) 5.38, 5.01 (Cp)
<b>24a</b> <sup>46a,109</sup> (E= S) (L= CO)	CO: 1979 (mfa) 1913 (m)	130.8	6.22, 5.86[5] ( $C_6H_2$ ) 5.68, 5.54[2] (Cp) 2.27[4] ( $SCH_3$ )
<b>24b</b> (E= S) (L= CN <sup>t</sup> Bu)	CN: 2130 (m) CO: 1971 (mf) 1901 (f)	129.4	6.10, 5.75[5] ( $C_6H_2$ ) 5.63, 5.31[1] (Cp) 2.26[3] ( $SCH_3$ )
<b>24b'</b> (E= Se) (L= CN <sup>t</sup> Bu)	CN: 2130 (m) CO: 1969 (mf) 1898 (f)	168.9[284]	6.13, 5.78[5] ( $C_6H_2$ ) 5.59, 5.30[1] (Cp) 2.08[2] ( $SeCH_3$ )

<sup>a</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup>CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a.

La semejanza entre los compuestos de tipo **24** también se refleja en la zona de tensión C-O del espectro de I.R. que exhibe dos bandas con intensidades relativas adecuadas para un fragmento *cis*-dicarbonilo cuyas frecuencias, del orden de 48-70 cm<sup>-1</sup> más altas que las de sus precursores, están de acuerdo con la naturaleza catiónica del compuesto dimetálico. De este modo, en ambos casos la adición del catión “Me<sup>+</sup>” al átomo de calcógeno del ligando puente disminuye la densidad electrónica del molibdeno del fragmento dicarbonilo y, con ello, la retrodonación electrónica al orbital  $\pi^*$  de los ligandos carbonilo. Por otra parte, como se observa en la tabla 2.37, la

posición de la banda de tensión C-N del ligando isocianuro no experimenta un cambio significativo tras la reacción. Ello está de acuerdo con la menor capacidad aceptora del ligando isocianuro con respecto al ligando CO, y con la localización de más carga positiva en el Mo del fragmento dicarbonilo.

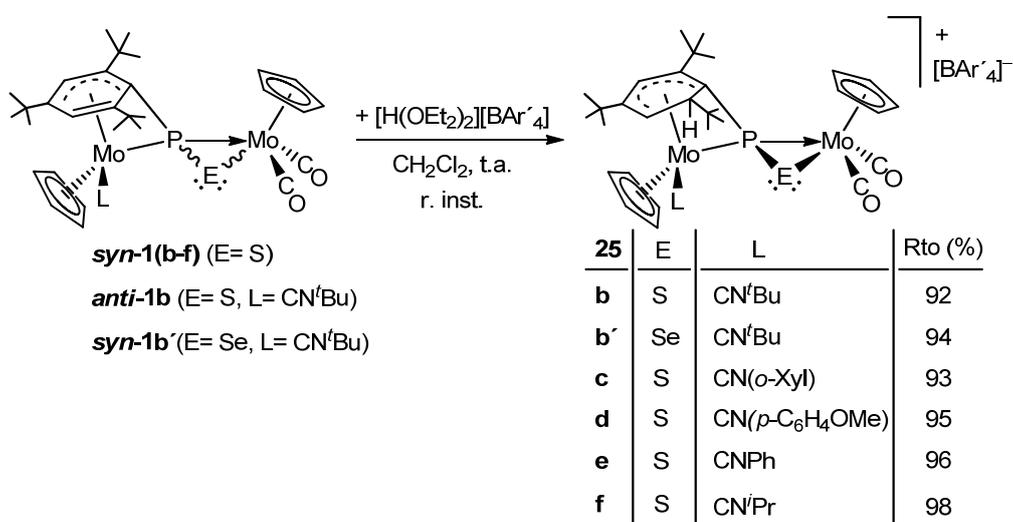
**Tabla 2.38.** Resonancias más relevantes del espectro de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **24b** y **24b'** disueltos en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y a t.a.  $\{\delta_{\text{C}}/\text{ppm}; [J_{\text{CP}}]/\text{Hz}\}$ .

<b>24b</b>	<b>24b'</b>
CO: 243.1[33], 238.6	CO: 242.4[32], 238.7
CN <sup>t</sup> Bu: 163.7[7]	CN <sup>t</sup> Bu : 164.3
C <sup>6</sup> (Mes*): 151.6	C <sup>6</sup> (Mes*): 151.4
C <sup>5</sup> (Mes*): 134.4	C <sup>5</sup> (Mes*): 134.6
C <sup>2</sup> (Mes*): 102.1	C <sup>2</sup> (Mes*): 102.4
C <sup>4</sup> (Mes*): 97.5[15]	C <sup>4</sup> (Mes*): 98.5[14]
C <sup>3</sup> (Mes*): 85.4[6]	C <sup>3</sup> (Mes*): 85.7[5]
C <sup>1</sup> (Mes*): 60.4[42]	C <sup>1</sup> (Mes*): 65.8[45]
Cp: 94.7, 90.6	Cp: 94.2, 90.8
SMe: 26.8	SMe: 16.4

Los espectros de R.M.N.  $^1\text{H}$  (tabla 2.37) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (tabla 2.38) de los complejos **24b** y **24b'** confirman el modo de coordinación  $\eta^4$  del anillo Mes\*. Como ya se ha discutido previamente, en este tipo de coordinación del anillo las resonancias de los dos carbonos no unidos al centro metálico, [C<sup>5</sup> y C<sup>6</sup>], y del hidrógeno que se encuentra enlazado al C<sup>5</sup>, aparecen más desapantalladas que el resto de señales homólogas del anillo. Finalmente, el grupo Me unido al calcógeno muestra una única resonancia en dichos espectros, a valores de  $\delta_{\text{H}}$  y de  $\delta_{\text{C}}$  adecuados, presentándose en el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  como un doblete, con un valor de constante de acoplamiento del orden del 3 Hz, que concuerda con lo esperado para una  $^3J_{\text{HP}}$ .

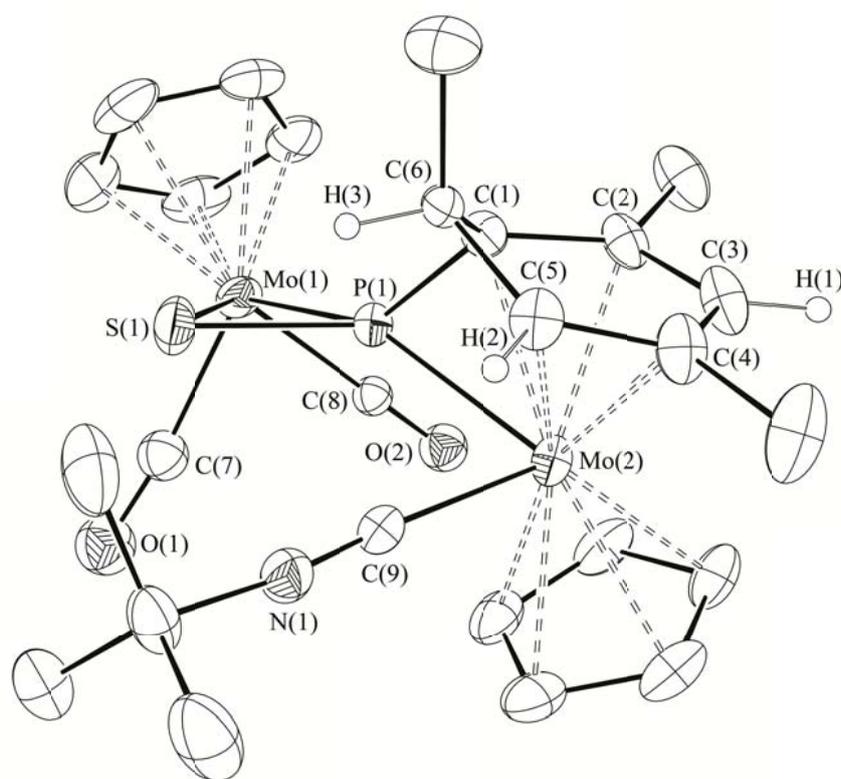
### 2.3.3. Síntesis y caracterización estructural de los complejos de tipo 25.

La síntesis de los compuestos  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,E}}\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-EP}(\text{C}_6\text{H}_3\text{tBu}_3)\}(\text{CNR}')(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$  [E= S, R'= tBu (**25b**), *o*-Xyl (**25c**), *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe (**25d**), Ph (**25e**) o iPr (**25f**); E= Se, R'= tBu (**25b'**)] se llevó a cabo de modo análogo a la del compuesto **25a** (E= S, L= CO), sintetizado previamente en nuestro grupo de investigación.<sup>109</sup> Así, como se puede observar en el esquema 2.31, cuando a las respectivas disoluciones en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -60 °C de los precursores **syn-1(b-f)**, **syn-1b'** o **anti-1b** se les adiciona 1 equivalente de  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}'_4]$  se observa instantáneamente un cambio de color en las mismas, de naranja a pardo, como consecuencia de la formación de los correspondientes complejos **25(b-f)** y **25b'**. Las nuevas especies generadas son consecuencia de la adición del protón a uno de los carbonos descoordinados del anillo Mes\* (C<sup>6</sup>) por la cara *endo* del mismo, y todas ellas presentan el átomo de calcógeno y el ligando isocianuro en disposición *syn*, independientemente de que la isomería en el complejo precursor sea *syn* o *anti*. Cabe comentar que en este caso (a diferencia de lo observado en la síntesis de **25a**) en la monitorización de la reacción por R.M.N. a baja temperatura no se ha logrado detectar ninguna especie intermedia.



**Esquema 2.31.** Síntesis de los complejos de tipo **25**.

La estructura molecular en estado sólido del complejo **25b** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de R.X. de monocristal (figura 2.40), y es análoga a la del complejo **25a**, determinada previamente en nuestro grupo de investigación.<sup>109</sup> En la tabla 2.39 se recogen las distancias y ángulos más significativos de ambas especies. Las pequeñas diferencias que se observan en algunos de los datos se pueden atribuir a los efectos estéricos y electrónicos del ligando terminal coordinado al fragmento metaloceno [**25a** (L= CO), **25b** (L= CN<sup>t</sup>Bu)].



**Figura 2.40.** Diagrama ORTEP correspondiente a la estructura molecular en estado sólido del catión del complejo **25b**. Se omitieron los H de dicha molécula, excepto los tres del anillo 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>.

Como muestra la figura anterior, el complejo catiónico **25b** consta de un esqueleto dimetálico análogo al de su especie precursora **syn-1b** (figura 2.1), con la salvedad de la presencia de un átomo de hidrógeno adicional [H(3)] enlazado al C(6) del anillo de seis eslabones por su cara *endo*.

**Tabla 2.39.** Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos en los complejos **25a** y **25b**.

Distancias (Å)/Ángulos (°)	<b>25b</b>	<b>25a</b> <sup>109</sup>
Mo(1)-P(1)	2.4020(14)	2.4033(16)
Mo(2)-P(1)	2.4578(13)	2.4976(16)
Mo(1)-S(1)	2.5688(18)	2.5656(17)
P(1)-S(1)	2.0287(19)	2.032(1)
P(1)-C(1)	1.780(5)	1.772(6)
Mo(2)-C(1)	2.286(5)	2.298(6)
Mo(2)-C(2)	2.291(6)	2.318(6)
Mo(2)-C(3)	2.295(6)	2.334(6)
Mo(2)-C(4)	2.400(6)	2.396(6)
Mo(2)-C(5)	2.543(6)	2.516(6)
Mo(2)-C(6)	2.976	2.966(6)
Mo(1)-P(1)-Mo(2)	148.69(6)	151.29(8)
Mo(2)-P(1)-C(1)	62.9(2)	62.4(2)
Mo(1)-P(1)-C(1)	143.0(2)	142.1(2)
Mo(1)-P(1)-S(1)	70.29(6)	70.11(7)
Mo(2)-P(1)-S(1)	122.37(7)	120.74(8)
P(1)-Mo(1)-S(1)	48.03(4)	48.14(5)
C(7)-Mo(1)-C(8)	74.7(6)	79.6(4)

El efecto consecuente de la adición de dicho electrófilo al complejo calcogenofosfinideno neutro es un cambio en la hapticidad del anillo, que pasa de coordinarse en modo  $\eta^4$  al átomo de Mo(2), a enlazarse en modo  $\eta^5$ . Ello se puede constatar por el valor de la distancia Mo(2)-C(6), que en la especie catiónica es sustancialmente más larga que las encontradas entre el átomo de Mo(2) y el resto de carbonos del anillo.

Por otra parte, la presencia de carga positiva en el complejo modifica, en el sentido esperado, el valor de las distancias Mo(1)-P(1) [2.4020(14) Å] y P(1)-S(1) [2.0287(19) Å], que son ligeramente más cortas que las presentes en el complejo neutro precursor **syn-1b** [ $d_{\text{Mo(1)-P(1)}} = 2.440(2)$  Å,  $d_{\text{P(1)-S(1)}} = 2.0343(13)$  Å]. Sin embargo, la distancia Mo(2)-P(1) [2.4578(13) Å] se alarga con respecto a la de **syn-1b** [ $d_{\text{Mo(2)-P(1)}} = 2.390(2)$  Å], lo que podría deberse al diferente modo de coordinación del anillo ( $\eta^5$  en los complejos de tipo **25** y  $\eta^4$  en los precursores de tipo **1**), que al pasar de cuatro a cinco carbonos coordinados al átomo metálico, debilita la interacción de éste con el átomo de fósforo. Además, en el compuesto **25b**, dicha distancia es ligeramente más corta que la correspondiente en la especie isoestructural **25a** [ $d_{\text{Mo(2)-P(1)}} = 2.4976(16)$  Å],<sup>109</sup> como consecuencia del menor carácter  $\pi$ -aceptor del ligando CN<sup>t</sup>Bu en comparación con el ligando CO. Ello determina la presencia de más densidad electrónica en el átomo de Mo(2) en la especie **25b**.

Por último, cabe comentar, que el entorno de enlace de los átomos de Mo(1) y P(1) no se altera tras la adición del protón a la molécula precursora y sigue siendo de banqueta de piano de cuatro patas y de pirámide trigonal ligeramente distorsionada respectivamente. Así, el átomo de fósforo se encuentra sólo 0.250 Å por encima del plano definido por los átomos de Mo(1), Mo(2) y C(1).

Los datos espectroscópicos de los complejos **25(b-f)** y **25b'** en disolución, recogidos en las tablas 2.40-2.42, son coherentes con la estructura molecular en estado sólido del complejo **25b**. Como se puede observar en la tabla 2.40, el espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de dichos complejos muestra en todos los casos un singlete a desplazamientos químicos semejantes entre sí y adecuados para un ligando calcogenofosfinideno puente entre dos metales. Además, para el caso particular del complejo **25b'** la señal muestra el subespectro correspondiente al acoplamiento del átomo de fósforo con el isótopo  $^{77}\text{Se}$ . El valor de la  $J_{\text{PSe}}$ , de 450 Hz, es ligeramente superior que el de

la especie precursora **syn-1b'** [ $J_{\text{PSe}} = 430$  Hz], lo cual está de acuerdo con el ligero acortamiento del enlace P-Se que se espera dada la naturaleza catiónica del complejo.

**Tabla 2.40.** Datos de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de las especies de tipo **25** disueltas en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y a temperatura ambiente.

Compuesto	$\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	Compuesto	$\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$
<b>25b</b> (E= S, L= $\text{CN}^t\text{Bu}$ )	108.1	<b>25d</b> (E= S, L= $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ )	109.3
<b>25b'</b> (E= Se, L= $\text{CN}^t\text{Bu}$ )	125.0[450] <sup>a</sup>	<b>25e</b> (E= S, L= $\text{CNPh}$ )	109.2
<b>25c</b> (E= S, L= $\text{CNXyl}$ )	111.1	<b>25f</b> (E= S, L= $\text{CN}^i\text{Pr}$ )	108.4

<sup>a</sup> $[J_{\text{PSe}}]/\text{Hz}$ .

Por otra parte, el espectro de I.R., en la zona comprendida entre 2200-1600  $\text{cm}^{-1}$ , refleja la naturaleza catiónica de los complejos **25(b-f)**. Así, como se observa en la tabla 2.41, las bandas de tensión C-O y C-N aparecen a frecuencias significativamente más altas que las del complejo neutro **syn-1b**. Sin embargo, cuando se compara el espectro del compuesto **25b** ( $\bar{\nu}_{\text{CN}} = 2176$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1955, 1876$   $\text{cm}^{-1}$ ) con el de la especie metilada **24b** ( $\bar{\nu}_{\text{CN}} = 2130$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1971, 1901$   $\text{cm}^{-1}$ ) se observa una gran diferencia en las posiciones relativas a las absorciones correspondientes a las tensiones C-N y C-O. Ello pone de relieve la diferente localización de la carga positiva en ambos complejos. De este modo, mientras que en este último complejo dicha carga está localizada en el fragmento dicarbonilo, en el compuesto protonado reside en el átomo metálico del fragmento metaloceno.

**Tabla 2.41.** Espectro de I.R. (2200-1600  $\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos catiónicos de tipo **25** disueltos en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y de la especie precursora neutra **syn-1b**.

Compuesto	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Compuesto	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
<b>syn-1b</b>	CN: 2133 (m)	<b>25c</b>	CN: 2144 (m)
E= S	CO: 1922 (mf)	E= S	CO: 1956 (mf)
L= $\text{CN}^t\text{Bu}$	1833 (f)	L= $\text{CNXyl}$	1878 (f)
<b>25a</b> <sup>109</sup>	CO: 2031 (m)	<b>25d</b>	CN: 2151 (d)
E= S	1964 (mf)	E= S	CO: 1955 (mf)
L= CO	1888 (m)	L= $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{OMe}$	1877 (f)
<b>25b</b>	CN: 2176 (m)	<b>25e</b>	CN: 2151 (m)
E= S	CO: 1955 (mf)	E= S	CO: 1956 (mf)
L= $\text{CN}^t\text{Bu}$	1876 (f)	L= $\text{CNPh}$	1877 (f)
<b>25b'</b>	CN: 2176 (m)	<b>25f</b>	CN: 2182 (m)
E= Se	CO: 1954 (mf)	E= S	CO: 1955 (mf)
L= $\text{CN}^t\text{Bu}$	1877 (f)	L= $\text{CN}^t\text{Pr}$	1875 (f)

Por último, los espectro de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  de dichos complejos (tabla 2.42) ponen de manifiesto el cambio en el modo de coordinación que experimenta el anillo de seis eslabones tras la adición del protón a la especie precursora. Ello resulta evidente al mostrar ambos registros, para cada complejo, una señal muy apantallada (a  $\delta_{\text{C}} \approx 60$  ppm y  $\delta_{\text{H}} \approx 4$  ppm respectivamente) correspondiente al  $\text{C}^6$  del anillo  $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3$ , que ahora tiene hibridación  $sp^3$ , y al hidrógeno adicional ( $\text{H}^3$ ) enlazado a él. Además, la resonancia del átomo  $\text{C}^5$  del anillo  $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3$  se muestra más apantallada que la correspondiente en los compuestos de tipo **syn-1**, lo que confirma la hibridación  $sp^2$  de dicho carbono y, por lo tanto, su coordinación al átomo de Mo(2).

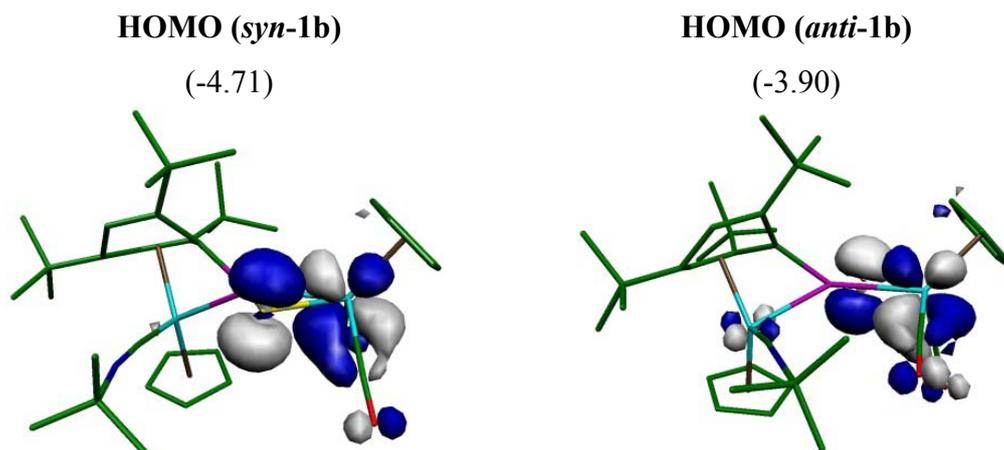
**Tabla 2.42.** Selección de datos espectroscópicos de R.M.N.  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del precursor **syn-1b** y de los complejos de tipo **25** disueltos en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y a t.a.

	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}; [J_{\text{HH}}, J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$	$\delta_{\text{C}}/\text{ppm}; [J_{\text{CP}}]/\text{Hz}$
<b>syn-1b</b>	5.96, 5.52[6] (R*) 5.41, 5.00[1] (Cp) 1.55, 1.39, 1.03, 0.99 ( $^t\text{Bu}$ )	257.3[27], 244.1, 171.7[12] (CO) 151.5, 133.2 [ $\text{C}^6, \text{C}^5$ (R*)] 99.4[14], 95.6[1] [ $\text{C}^2, \text{C}^4$ (R*)] 84.5[6], 61.6[35] [ $\text{C}^3, \text{C}^1$ (R*)]
<b>25b</b>	6.26[2,4], 5.03[2,6], 3.66[6,10] (R*) 5.50, 5.47[1] (Cp) 1.57, 1.27, 1.21, 0.77 ( $^t\text{Bu}$ )	254.6[26], 236.4(CO), 151.7 (CN) 124.7, 119.0[11] [ $\text{C}^4, \text{C}^2$ (R*)] 89.5[10], 89.4[4] [ $\text{C}^5, \text{C}^3$ (R*)] 58.3, 54.7[48] [ $\text{C}^6, \text{C}^1$ (R*)]
<b>25b'</b>	6.26[2,4], 5.02[2,7], 3.67[7,10] (R*) 5.49[1], 5.47 (Cp) 1.59, 1.28, 1.22, 0.78 ( $^t\text{Bu}$ )	253.0[25], 235.3(CO), 152.3 (CN) 124.0, 120.1[10] [ $\text{C}^4, \text{C}^2$ (R*)] 89.6[8], 90.1[4] [ $\text{C}^5, \text{C}^3$ (R*)] 60.4, 58.1[46] [ $\text{C}^6, \text{C}^1$ (R*)]
<b>25c</b>	6.41[2,4], 5.41[2,6], 3.78[6,10] (R*) 5.63[1], 5.49 (Cp) 1.33, 1.29, 0.78 ( $^t\text{Bu}$ )	254.3[26], 236.3(CO), 168.6 (CN) 133.5, 125.3 [ $\text{C}^2, \text{C}^4$ (R*)] 90.9[10], 84.5[4] [ $\text{C}^5, \text{C}^3$ (R*)] 58.1, 56.1[43] [ $\text{C}^6, \text{C}^1$ (R*)]
<b>25d</b>	6.36, 5.23[6], 3.71[6,10] (R*) 5.58, 5.52 (Cp) 1.31, 1.27, 0.76 ( $^t\text{Bu}$ )	254.4[26], 236.5(CO), -(CN) <sup>a</sup> 124.7, 120.0[11] [ $\text{C}^4, \text{C}^2$ (R*)] 90.5[9], 88.6[4] [ $\text{C}^5, \text{C}^3$ (R*)] 58.4, 55.2[44] [ $\text{C}^6, \text{C}^1$ (R*)]
<b>25e</b>	6.39[2,4], 5.24[2,6], 3.75[6,10] (R*) 5.60[1], 5.52 (Cp) 1.32, 1.27, 0.77 ( $^t\text{Bu}$ )	254.3[26], 236.4(CO), 165.3 (CN) 124.9, 120.5[12] [ $\text{C}^4, \text{C}^2$ (R*)] 90.7[9], 88.2[4] [ $\text{C}^5, \text{C}^3$ (R*)] 58.6, 55.6[44] [ $\text{C}^6, \text{C}^1$ (R*)]
<b>25f</b>	6.26[2,4], 5.05[2,6], 3.63[6,10] (R*) 5.50, 5.48[1] (Cp) 1.28, 1.21, 0.77 ( $^t\text{Bu}$ )	254.6[26], 236.6(CO), 153.7 (CN) 124.8, 119.0[11] [ $\text{C}^4, \text{C}^2$ (R*)] 89.7[9], 88.9[4] [ $\text{C}^5, \text{C}^3$ (R*)] 58.2, 54.6[44] [ $\text{C}^6, \text{C}^1$ (R*)]

R\* = (2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3$ ). <sup>a</sup>Señal sin identificar.

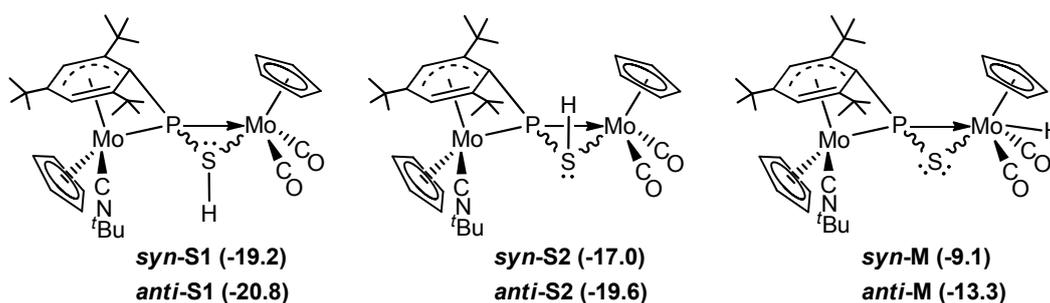
### 2.3.4. Estructura electrónica de los complejos *syn/anti-1b*, y estudio teórico de los posibles productos de ataque a especies electrófilas.

Considerando que los complejos **24b** y **25b** presentan una disposición *syn*, independientemente de que el precursor sea la especie *syn-1b* o *anti-1b*, se puede asumir que el mecanismo de su formación transcurre a través de un intermedio que facilita el cambio en la disposición relativa del calcógeno respecto al ligando CN<sup>t</sup>Bu. Sin embargo, como consecuencia de la elevada velocidad del proceso de isomerización, en ninguno de las reacciones se han podido detectar especies intermedias. Además, considerando que los procesos de protonación son los más complejos, se decidió abordar un estudio teórico que permitiese dilucidar el mecanismo por el que transcurre dicha reacción. La primera etapa de este estudio consistió en identificar, en los precursores *syn/anti-1b*, las posiciones preferenciales de ataque del H<sup>+</sup>. Así, el cálculo D.F.T. correspondiente determinó una alta contribución al HOMO de la molécula de un orbital “*p*”, del átomo de azufre, y de un orbital “*d*” del átomo de Mo(1) (figura 2.41), ambos de naturaleza no enlazante. Por su parte, la distribución de cargas revela una gran densidad de carga negativa en los átomos de S (N.P.A. aprox. -0.4 e en ambos isómeros) y Mo(1) (N.P.A. aprox. -0.3 e<sup>-</sup> en ambos isómeros), no superada por el resto de los átomos de la molécula. De este modo, se puede concluir que en ambos isómeros los átomos de azufre y Mo(1) son los que, con mayor probabilidad, pueden experimentar el ataque de especies electrofílicas, siendo el primero de ellos, por razones estéricas, la posición más favorable.



**Figura 2.41.** Representación del HOMO de los complejos *syn-1b* y *anti-1b*, y su energía en eV. El átomo de Mo(1) es el situado a la derecha.

Las estructuras optimizadas de los dos posibles cationes resultantes del ataque del protón a los átomos de S y Mo(1) (y sus energías relativas) se recogen en la figura 2.42. Como se puede observar, la energía de los cationes resultantes del ataque del protón al átomo de Mo(1) (estructura de tipo **M1**) es sustancialmente más alta (del orden de 10 Kcal/mol) que la de los dos posibles isómeros con un enlace S-H (estructuras de tipo **S1** y **S2**). Dicha diferencia se espera que sea más acusada cuanto más voluminoso es el electrófilo que se adiciona, dado que el entorno del átomo metálico ofrece mayores impedimentos estéricos que el del calcógeno.

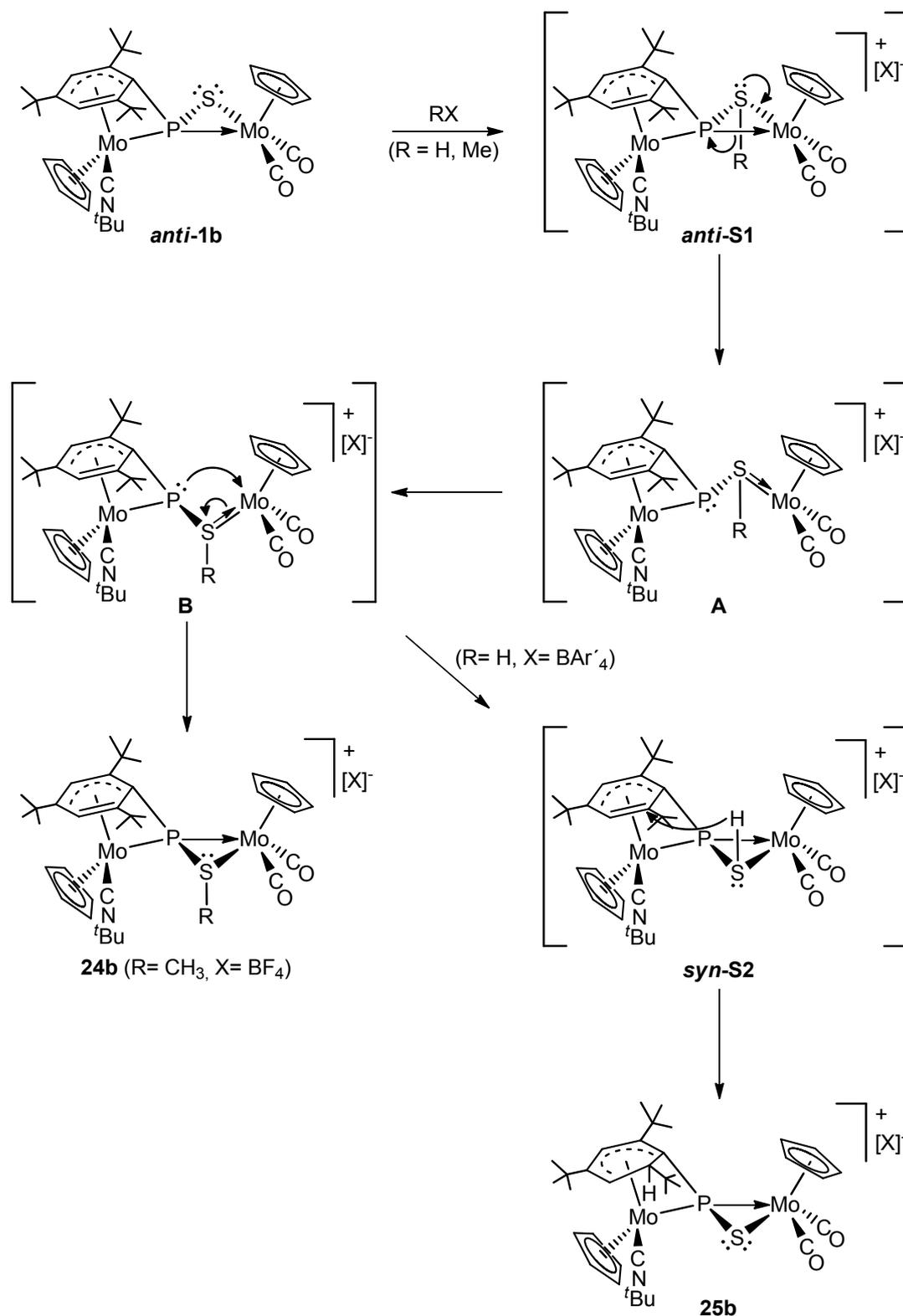


**Figura 2.42.** Estructuras de los posibles productos de la protonación de los complejos *syn/anti-1b*, con su valor correspondiente de  $\Delta G_{\text{d}_{10\text{n}}-\text{CH}_2\text{Cl}_2}$  (localizado entre paréntesis y expresado en Kcal/mol), relativo al que presentan respectivamente la mezcla de *syn-1b* +  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ , o *anti-1b* +  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ . ( $G_{\text{syn-1b}} + 8.07 \text{ Kcal/mol} = G_{\text{anti-1b}}$ ).

Por otra parte, en lo que respecta a los isómeros de tipo **S1** y **S2**, las especies que disponen del enlace S-H alejado del grupo Mes\* (*syn/anti-S1*), como cabe esperar, son las que presentan menores valores de energía, debido al gran impedimento estérico que ofrece dicho anillo. Además, teniendo en cuenta que la energía del precursor *anti-1b* supera a la de su isómero *syn-1b* en 8.07 Kcal/mol, se puede concluir que la estructura más estable, dentro de los intermedios propuestos de tipo **S1**, es aquella que tiene isomería *syn*.

### 2.3.5. Mecanismo de formación de los complejos catiónicos de tipo **23**, **24** y **25**.

Los cálculos D.F.T. que acabamos de discutir permiten proponer como primer paso en el proceso de formación de los complejos catiónicos de tipo **23**, **24** y **25** el ataque del electrófilo al átomo de calcógeno por la posición más alejada del anillo Mes\*, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales de las reacciones de los complejos de tipo *syn-1* frente a [Me<sub>3</sub>O][BF<sub>4</sub>] o [AuPR<sub>3</sub>(THT)][X] (R= Me, X= PF<sub>6</sub>; R= *p*-tol, X= BAr'<sub>4</sub>). Sin embargo, en las reacciones en las que el precursor es el isómero *anti* se requiere que, tras el ataque inicial del electrófilo al átomo de calcógeno, tenga lugar una reorganización en la estructura de la especie intermedia que sitúe al átomo de azufre del ligando tiofosfinideno en disposición *syn* con respecto al ligando isocianuro. Además, en el caso particular de la reacción de formación de los complejos de tipo **25** se requiere un paso adicional de migración del protón desde su posición inicial, enlazado al átomo de calcógeno (en disposición *syn* con respecto al ligando CNR') hasta su posición final, enlazado al C<sup>6</sup> del anillo Mes\*. Un mecanismo plausible que recoge todos estos pasos se representa en el esquema siguiente para la formación de las especies **24b** y **25b**, el cual es extensible para la formación del resto de derivados con estructuras análogas.

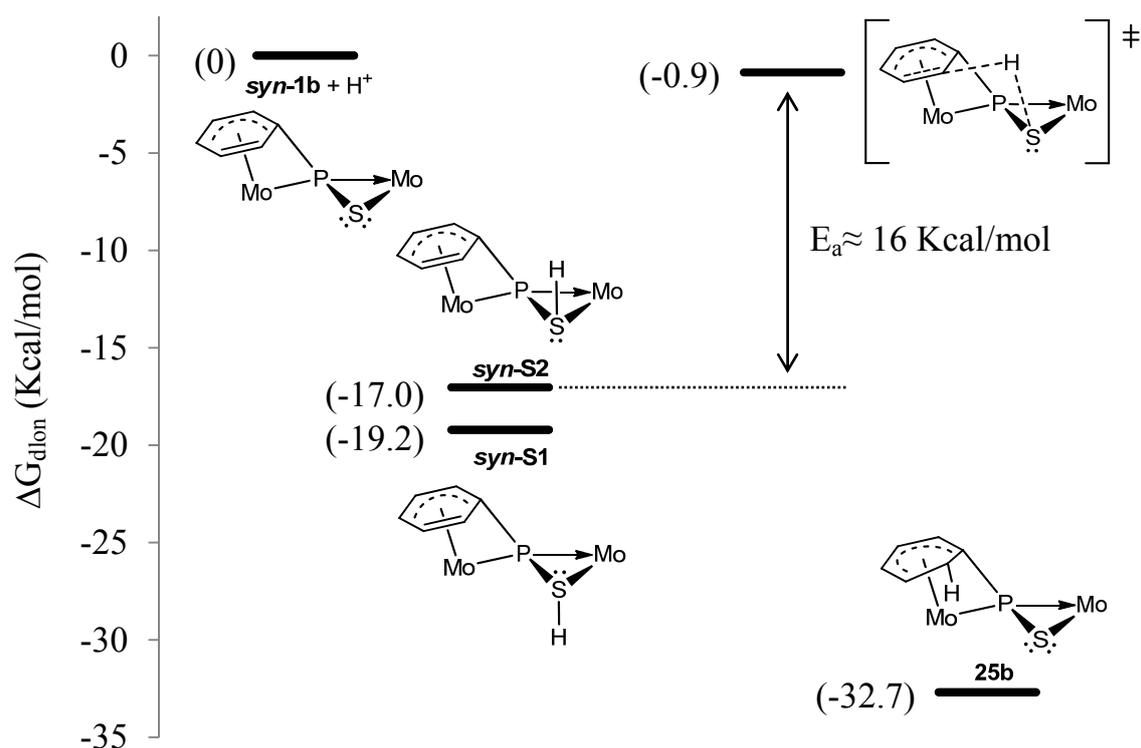


**Esquema 2.32.** Mecanismo propuesto para la síntesis de las especies **24b** y **25b** a partir del complejo **anti-1b**.

Como se puede observar en el esquema 2.32, y de acuerdo con el resultado de los cálculos D.F.T. (figuras 2.41 y 2.42), en el isómero *anti* el ataque del electrófilo debería ocurrir sobre el átomo de azufre generándose, de ese modo, el correspondiente intermedio de tipo *anti-S1*. Teniendo en cuenta los precedentes experimentales descritos en las secciones previas, que ponen en relieve la facilidad con que se rompe el enlace P-Mo, y considerando la presión estérica que ejerce uno de los grupos <sup>t</sup>Bu (el unido al C<sup>2</sup> del anillo de 6 eslabones) sobre el átomo de azufre en disposición *anti*, inicialmente se formaría el intermedio **A** que rápidamente, tras un proceso de inversión piramidal en el entorno del átomo de fósforo, se transformaría en el intermedio **B**, cuyo átomo de calcógeno se encuentra posicionado en el lado menos congestionado de la molécula. Así, dicho intermedio presenta una isomería de tipo *syn*, con el grupo R alejado del anillo Mes\*, que es la posición más favorable cuando dicho grupo es voluminoso (R= Me, AuPR'<sub>3</sub>). La posterior reorganización de la distribución electrónica permitiría regenerar el metalaciclo que está presente en las especies de tipo **23** y **24**.

Por otra parte, cuando R= H, según los cálculos D.F.T. los intermedios *syn-S1* y *syn-S2* presentan valores de energía similares (difieren sólo en 2 Kcal/mol), de modo que no parece que haya preferencia en la disposición del hidrógeno en el intermedio **B** (alejado o cercano al anillo Mes\*). Así, se puede considerar que el enlace S-H se dispone en la posición cercana al anillo Mes\* (*syn-S2*), lo cual facilitaría la migración del protón, desde su posición inicial (enlazado al átomo de calcógeno) hasta su posición final (enlazado al átomo de C<sup>6</sup>). Como se representa en la figura 2.43, esta migración transcurre a través de un estado de transición, con una barrera energética de 16 Kcal/mol. Este valor es del orden del encontrado en procesos dinámicos como el que afecta al complejo [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>] [ $\Delta G^\ddagger = 68$  KJ/mol (16 Kcal/mol)], cuya interconversión entre isómeros permanece activa incluso a

253 K.<sup>111</sup> De este modo, el proceso de migración del átomo de hidrógeno que se propone podría ocurrir de manera instantánea a 213 K. Cabe comentar que dicho proceso de migración propicia que el átomo de hidrógeno adicional esté localizado en la cara *endo* del anillo de seis eslabones, lo que descarta un ataque directo del protón al C<sup>6</sup> del anillo Mes\* del precursor neutro, ya que en dicha situación se situaría en la cara *exo*.



**Figura 2.43.** Perfil energético de la reacción de protonación del complejo *syn-1b*. El valor de  $\Delta G_{\text{dlon-CH}_2\text{Cl}_2}$  de los intermedios, del estado de transición, y del producto final (todos ellos de naturaleza catiónica) se localiza entre paréntesis y se expresa en Kcal/mol. Dicho valor es relativo al que presenta la mezcla de reacción *syn-1b* +  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ .

<sup>111</sup> García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Lafranchi, M.; Marchio, L. *Organometallics* **2007**, *26*, 6197.

-----

Como hemos visto en estas últimas secciones, el resultado de las reacciones de los complejos de tipo *syn/anti-1* con electrófilos como  $H^+$ ,  $Me^+$  y  $[AuPR_3]^+$ , parece indicar que la escisión y formación del enlace P-Mo en las especies catiónicas que se generan se produce con facilidad. Ello posibilita la isomerización de disposiciones de tipo *anti* a las correspondientes de tipo *syn*. Además, en las reacciones de protonación debe ocurrir la migración instantánea del protón desde el átomo de azufre del ligando puente a un  $C(sp^2)$  del anillo  $Mes^*$ , lo que conduce a nuevas especies catiónicas en las que el ligando calcogenofosfinideno mantiene la geometría y modo de coordinación del precursor neutro. Ello claramente es muy interesante porque nos permite disponer de diferentes especies catiónicas con este tipo de ligandos, y estudiar su comportamiento químico frente a nucleófilos, lo que es inviable con los complejos neutros.

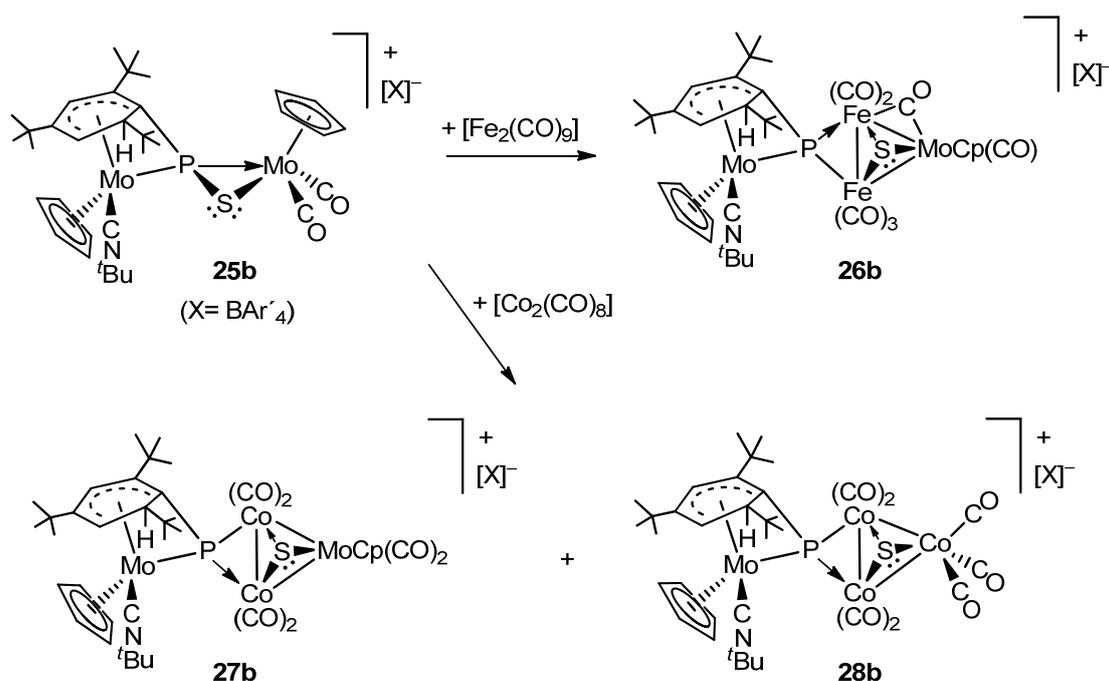
## 2.4. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS CATIONICOS DE TIPO 25.

La estructura del catión de los complejos de tipo **25**, excluyendo el anillo de seis eslabones y su modo de coordinación, es análoga a la de los correspondientes precursores de tipo *syn-1*. De este modo, dichas especies también contienen pares de electrones libres localizados sobre el átomo de calcógeno, y enlaces Mo-P y P-E con ligera multiplicidad, por lo que se puede considerar que presentan carácter básico. Sin embargo, comparando con los complejos de tipo *syn-1*, la presencia de un hidrógeno adicional enlazado al C<sup>6</sup> del anillo 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> provoca cambios tanto en la distribución de carga, al tratarse ahora de complejos catiónicos, como en la naturaleza de los orbitales frontera. Ello disminuye consecuentemente la basicidad de dichas especies, y puede influir en el resultado de sus reacciones con especies de naturaleza electrofílica. De este modo, basándonos en las reacciones del precursor neutro *syn-1b* con fragmentos metálicos insaturados (secciones 2.2.1 y 2.2.2), se abordó un estudio paralelo de la reactividad del complejo **25b** con [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] y [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>], cuyos resultados serán discutidos en la sección 2.4.1.

Por otra parte, dada la naturaleza catiónica de las especies de tipo **25**, se exploró su reactividad frente a nucleófilos sencillos. Los resultados novedosos que de ello se derivan, y su discusión pertinente, se recogen en la sección 2.4.2.

### 2.4.1. Reactividad del complejo **25b** frente a especies carbonílicas de Fe y Co.

Como se puede observar en el esquema 2.33, las reacciones entre el complejo catiónico **25b** y los carbonilos metálicos  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  y  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  conducen, en ambos casos, a la formación de especies tetrametálicas en las que no se conserva la naturaleza del ligando puente de la especie precursora. Las estructuras de dichos compuestos son análogas entre sí, y en todas ellas el ligando fosfinideno, unido al fragmento metaloceno de Mo, se coordina puente a dos átomos de hierro o de cobalto, situados en una de las aristas del tetraedro que conforman el azufre y los otros tres átomos metálicos. Esta situación coordinativa, resultado de la escisión de los enlaces P-Mo y P-S del fosfatiametalaciclo del precursor, es similar a la encontrada en los compuestos de cobalto **5b** y **7b**, y difiere de la estructura del complejo de hierro neutro **4**, dado que en este último, a consecuencia de la coordinación  $\eta^6$  que presenta el anillo  $\text{Mes}^*$ , el entorno del átomo de fósforo se encuentra más congestionado, situación que desfavorece la coordinación  $\mu_3$  del ligando  $\text{PMes}^*$ .

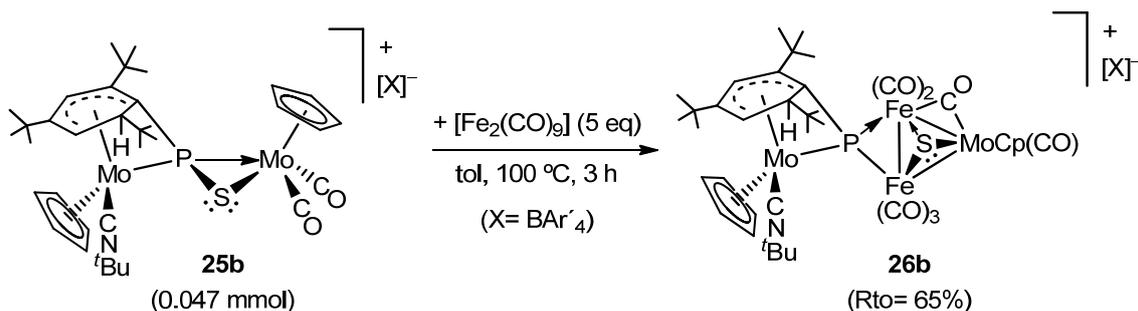


**Esquema 2.33.** Reactividad del complejo **25b** con carbonilos metálicos.

En los apartados siguientes se discutirán estas reacciones en detalle así como las estructuras de los complejos generados y los posibles mecanismos de su formación.

**2.4.1.1. Síntesis y caracterización estructural del complejo**  
 $[Fe_2Mo_2Cp_2\{\mu_3-\kappa^1_P:\kappa^1_P:\kappa^1_P,\eta^5-P(C_6H_3^tBu_3)\}(\mu_3-S)(CN^tBu)(CO)_7][BAr'_4]$  (**26b**).

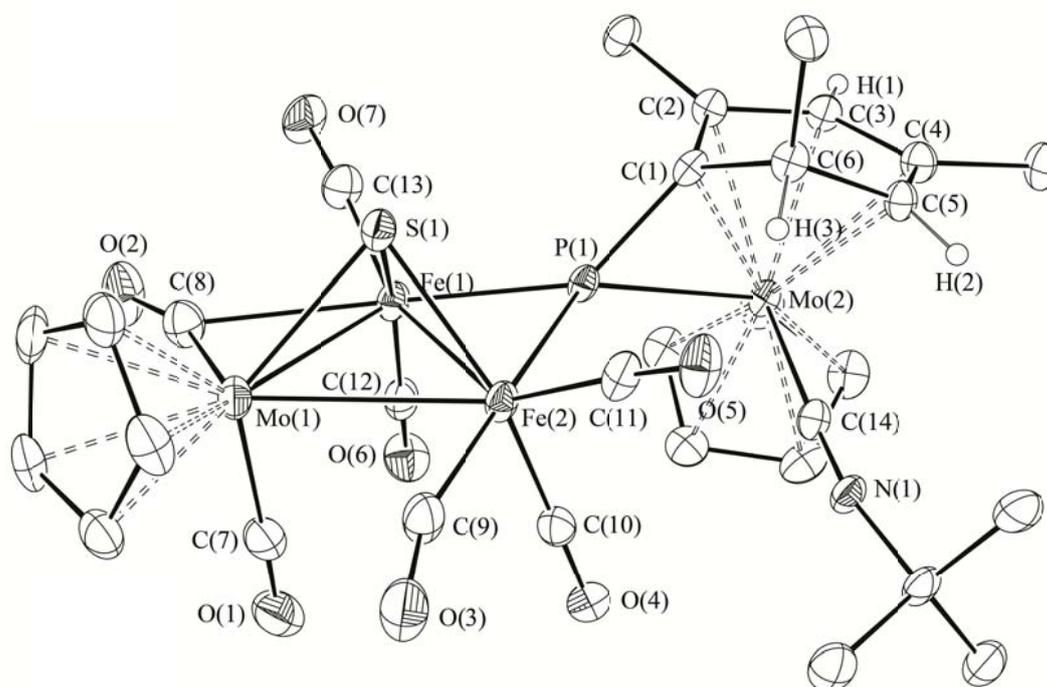
Como se puede observar en el esquema 2.34, el compuesto **25b** necesita condiciones térmicas enérgicas para reaccionar con exceso de  $[Fe_2(CO)_9]$  (aprox. 5 eq.). Así, dicha reacción, a diferencia de la análoga del complejo neutro **syn-1b** con  $[Fe_2(CO)_9]$  (esquema 2.7), que ocurre incluso a temperatura ambiente, sólo tiene lugar, a velocidad apreciable, en tolueno a 100 °C, y da lugar a la formación selectiva del compuesto  $[Fe_2Mo_2Cp_2\{\mu_3-\kappa^1_P:\kappa^1_P:\kappa^1_P,\eta^5-P(C_6H_3^tBu_3)\}(\mu_3-S)(CN^tBu)(CO)_7][BAr'_4]$  (**26b**) en un rendimiento del 65%. Dicho endurecimiento de las condiciones de reacción es coherente con la menor basicidad que previsiblemente presenta el ligando tiofosfinideno en la especie catiónica **25b** con respecto al precursor neutro **syn-1b**.



**Esquema 2.34.**

La estructura molecular en estado sólido del complejo **26b** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la figura 2.44 se muestra la representación ORTEP del catión de dicha

molécula, y en la tabla 2.43 se recogen las distancias y ángulos más representativos del mismo.



**Figura 2.44.** Estructura molecular en estado sólido del catión del complejo **26b**.

Como se puede observar en la figura anterior, el catión de **26b** presenta un esqueleto semejante al del complejo heterometálico neutro de Mo y Co **5b** (figura 2.17-a). Sin embargo, aparte de la obvia diferencia existente en la naturaleza de dos de sus fragmentos metálicos, que en el caso que nos ocupa son “Fe(CO)<sub>3</sub>” y “Fe(CO)<sub>2</sub>”, ambas estructuras se diferencian en el modo de coordinación del anillo de seis eslabones al átomo de Mo(2). Así, mientras que en el complejo **5b** dicha coordinación es de tipo  $\eta^4$ , en la especie **26b** el anillo análogo se coordina en modo  $\eta^5$  [consecuencia de la presencia de un átomo de hidrógeno adicional enlazado al C(6) del mismo].

**Tabla 2.43.** Distancias (Å) y ángulos (°) más significativos en el complejo **26b**.

<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Mo(2)-P(1)	2.4696(12)	Mo(2)-C(2)	2.323(5)
Fe(1)-P(1)	2.1785(13)	Mo(2)-C(3)	2.302(5)
Fe(2)-P(1)	2.3136(13)	Mo(2)-C(4)	2.406(5)
Fe(1)-Fe(2)	2.5742(11)	Mo(2)-C(5)	2.542(5)
P(1)-C(1)	1.784(5)	Mo(2)-C(6)	2.972(5)
Fe(1)-Mo(1)	2.6967(9)	C(8)-Fe(1)	2.371(6)
Fe(2)-Mo(1)	2.8641(8)	C(8)-Mo(1)	1.975(6)
Fe(1)-S(1)	2.2310(15)	C(8)-O(2)	1.159(8)
Fe(2)-S(1)	2.2626(14)	C(9)-Fe(2)	1.810(6)
Mo(1)-S(1)	2.3893(13)	C(9)-Mo(1)	2.674(7)
Mo(2)-C(1)	2.266(5)	C(9)-O(3)	1.153(7)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Mo(2)-P(1)-C(1)	61.9(2)	C(8)-Mo(1)-S(1)	90.8(2)
Fe(1)-P(1)-Fe(2)	69.85(4)	S(1)-Mo(1)-Fe(2)	50.03(3)
Fe(1)-P(1)-C(1)	138.3(2)	C(7)-Mo(1)-Fe(1)	80.8(2)
Fe(2)-P(1)-C(1)	124.6(2)	C(7)-Mo(1)-Fe(2)	84.2(2)
Mo(2)-P(1)-Fe(1)	142.28(6)	C(8)-Mo(1)-Fe(1)	58.6(2)
Mo(2)-P(1)-Fe(2)	131.55(5)	S(1)-Mo(1)-Fe(1)	51.61(4)
Fe(1)-S(1)-Fe(2)	69.89(5)	Fe(1)-Mo(1)-Fe(2)	55.05(2)
Fe(1)-S(1)-Mo(1)	71.32(4)	Mo(1)-C(8)-Fe(1)	76.1(2)
Fe(2)-S(1)-Mo(1)	75.95(4)	Mo(1)-C(8)-O(2)	159.0(5)
C(7)-Mo(1)-C(8)	82.6(3)	Fe(1)-C(8)-O(2)	124.9(5)
C(7)-Mo(1)-S(1)	126.03(2)	Fe(2)-C(9)-O(3)	161.5(5)

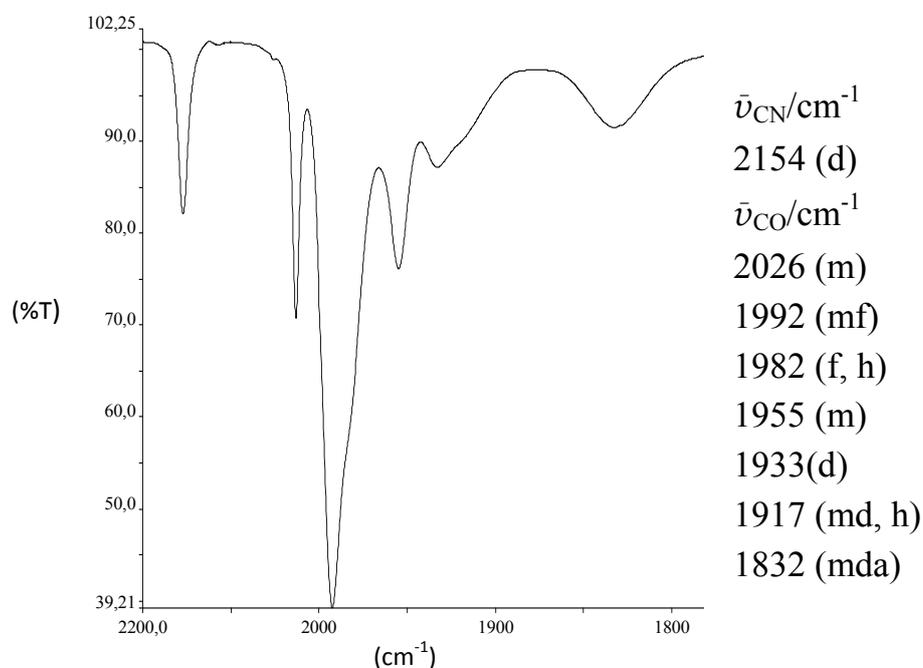
En lo relativo al tetraedrano “MoFe<sub>2</sub>S”, las distancias M-M y M-S [ $d_{\text{Mo}(1)\text{-Fe}(1)} = 2.6967(9)$  Å,  $d_{\text{Mo}(1)\text{-Fe}(2)} = 2.8641(8)$  Å,  $d_{\text{Fe}(1)\text{-Fe}(2)} = 2.5742(11)$  Å,  $d_{\text{Mo}(1)\text{-S}(1)} = 2.3893(13)$  Å,  $d_{\text{Fe}(1)\text{-S}(1)} = 2.2310(15)$  Å,  $d_{\text{Fe}(2)\text{-S}(1)} = 2.2626(14)$  Å] no son muy diferentes a las encontradas en el complejo neutro mixto de Fe y Mo **4** [ $d_{\text{Mo}(1)\text{-Fe}(1)} = 2.7815(7)$  Å,  $d_{\text{Mo}(1)\text{-Fe}(2)} = 2.8011(8)$  Å,  $d_{\text{Fe}(1)\text{-Fe}(2)} = 2.6147(8)$  Å,  $d_{\text{Mo}(1)\text{-S}(1)} = 2.3647(12)$  Å,  $d_{\text{Fe}(1)\text{-S}(1)} = 2.1918(11)$  Å,  $d_{\text{Fe}(2)\text{-S}(1)} = 2.1880(12)$  Å], acortándose ligeramente aquellas aristas en las que se coordina un ligando puente. Así, en todos los casos, son apropiadas para enlaces sencillos, como resulta de la aplicación de la regla de los 18 electrones. Por último, el ligando CO definido por los átomos de C(8)-O(2) se dispone puente entre los átomos de Mo(1) y Fe(1), como revela el valor de las distancias Mo(1)-C(8) y Fe(1)-C(8), que son análogas a las encontradas para el carbonilo puente entre los mismos metales en la especie [Fe<sub>2</sub>MoCp\*(μ<sub>3</sub>-S)(μ-SCCH<sub>2</sub>Ph)(μ-CO)(CO)<sub>5</sub>] ( $d_{\text{Mo-C}} = 2.022$  Å,  $d_{\text{Fe-C}} = 2.346$  Å).<sup>112</sup>

El entorno alrededor del átomo de fósforo en esta especie es tetraédrico, siendo el valor de los ángulos Mo(2)-P(1)-C(1) y Fe(1)-P(1)-Fe(2) inferior al teórico, a causa de la presencia de las respectivas interacciones Mo(2)-C(1) y Fe(1)-Fe(2). Además, en lo referente a las distancias Mo(2)-P(1), [2.4696(12) Å], y Fe(1)/Fe(2)-P(1), [2.1785(13) y 2.3136(13) Å respectivamente], son análogas a las encontradas en los complejos con enlaces sencillos entre dichos átomos que se han discutido previamente en esta Memoria.

Por último, la naturaleza del fragmento metalloceno en dicha especie no varía con respecto a la del complejo precursor **25b**. De este modo, se mantiene el ligando CN<sup>t</sup>Bu, unido al átomo de Mo(2), por el lado del fragmento con menor impedimento estérico, y el anillo de seis eslabones mantiene el modo de coordinación η<sup>5</sup>, como indica la distancia Mo(2)-C(6), significativamente más larga que las encontradas entre el átomo metálico y el resto de carbonos de dicho anillo. Así, podemos considerar que el ligando fosfinideno en dicha especie catiónica se comporta formalmente como dador de 9 electrones.

<sup>112</sup> Mathur, P.; Srinivasu, C.; Mobin, S.M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 665, 226.

Los datos espectroscópicos del complejo **26b** concuerdan con su estructura molecular en estado sólido. Como se puede observar en la figura 2.45, el espectro de I.R. de dicho complejo muestra una banda a  $2154\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de tensión del enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$  del ligando  $\text{CN}^t\text{Bu}$  terminal, que aparece a menor número de onda que en la especie precursora **25b** ( $\bar{\nu}_{\text{CN}} = 2176\text{ cm}^{-1}$ ). Ello es coherente con la disminución de densidad electrónica en el átomo de Mo(2), que debe ocurrir con la transformación del ligando tiofosfinideno en fosfinideno y con la adición de los fragmentos de hierro al átomo de fósforo de la molécula. Por su parte, el resto de bandas del espectro, correspondientes a la vibración de tensión C-O de los 7 ligandos CO de la molécula, reflejan la naturaleza catiónica del complejo. Así, las que se muestran a frecuencias más altas, correspondientes al fragmento “ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ”, lo hacen a números de ondas superiores que en los espectros de complejos neutros con el mismo fragmento, como la especie **4**. Además, la localización de una banda a  $1832\text{ cm}^{-1}$  denota la presencia de un ligando  $\mu\text{-CO}$  en la molécula.



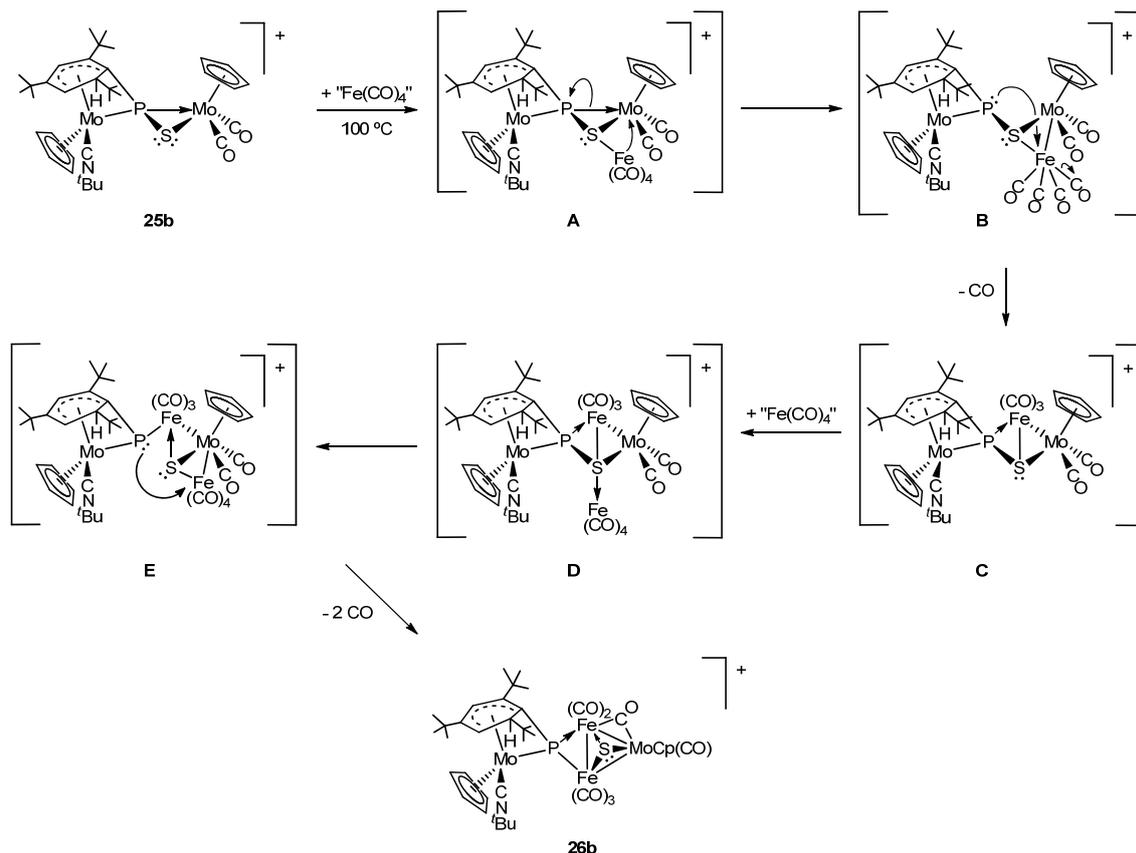
**Figura 2.45.** Espectro de I.R. del complejo **26b** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

En lo que se refiere a los registros de R.M.N., el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **26b** muestra una resonancia a  $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 330.3$  ppm, como corresponde a un ligando fosfinideno puente entre tres centros metálicos, sustancialmente más apantallada que la del complejo **4** [ $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 614.99$  ppm], donde el ligando PMes\* se une de modo asimétrico a dos átomos metálicos. Por último, las resonancias en los espectros de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , correspondientes al anillo de seis eslabones [ $\delta_{\text{H}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 233 \text{ K}) = 6.36$  ( $\text{H}^2$ ),  $4.96$  ( $\text{H}^1$ ),  $3.58$  ( $\text{H}^3$ );  $\delta_{\text{C}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 233 \text{ K}) = 127.9$  ( $\text{C}^4$ ),  $123.9$  ( $\text{C}^2$ ),  $91.8$  ( $\text{C}^5$ ),  $87.3$  ( $\text{C}^3$ ),  $71.9$  ( $\text{C}^1$ ),  $54.4$  ( $\text{C}^6$ ) ppm] confirman su coordinación, en modo  $\eta^5$ , al átomo de Mo(2), dada la analogía existente en su desplazamiento químico con respecto a las señales homólogas en el espectro de la especie **25b** (tabla 2.42).

#### 2.4.1.1.1. Mecanismo de formación del complejo **26b**.

Dado que las condiciones de síntesis y la estructura del compuesto catiónico **26b** no difieren en exceso de las del complejo neutro **4**, los mecanismos de formación de ambos no deberían ser muy diferentes. Así, se puede proponer un mecanismo análogo al discutido previamente para este último (esquema 2.11), como el que recoge el esquema 2.35.

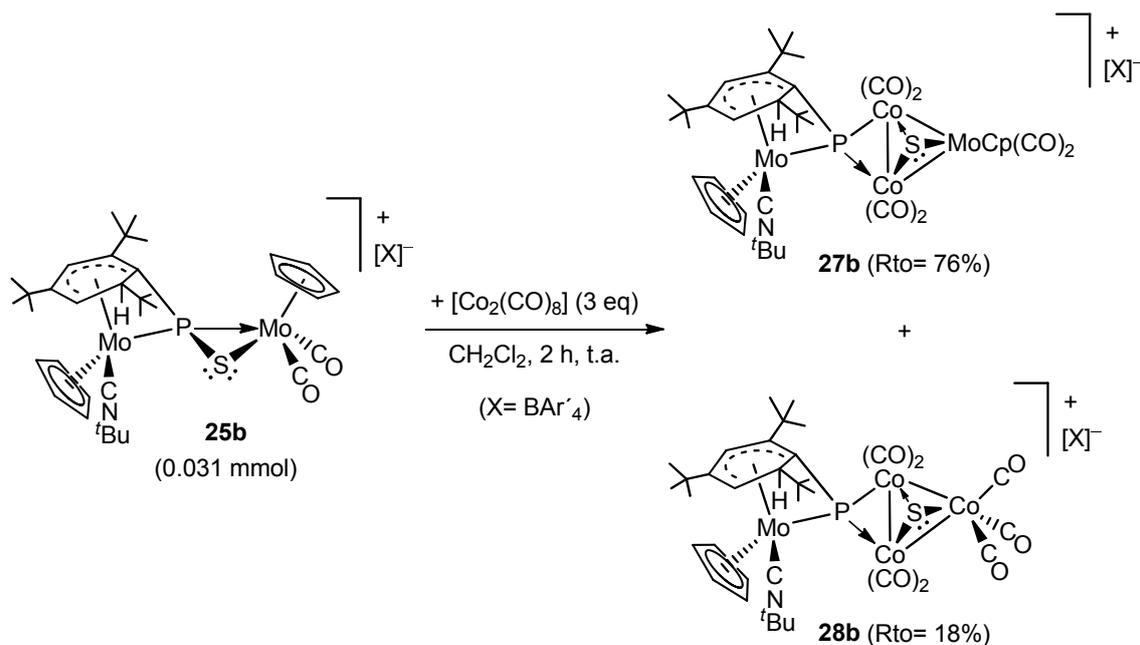
Como se puede observar, la adición de un fragmento “Fe(CO)<sub>4</sub>” al átomo de azufre del complejo precursor, conduciría, tras la reorganización electrónica pertinente y pérdida de un ligando CO, a la formación del intermedio **C**, que es análogo al complejo neutro **2b**. La adición de un segundo fragmento “Fe(CO)<sub>4</sub>” al par de electrones libre del átomo de azufre, y la posterior formación del enlace Fe-Mo, daría lugar al intermedio **E** que, tras el ataque nucleofílico del fósforo al átomo de hierro y la pérdida de dos ligandos CO (favorecida por las condiciones térmicas del proceso), generaría el producto final **26b**.



**Esquema 2.35.** Mecanismo propuesto para la formación del complejo **26b**.

#### 2.4.1.2. *Reactividad del complejo 25b frente a $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .*

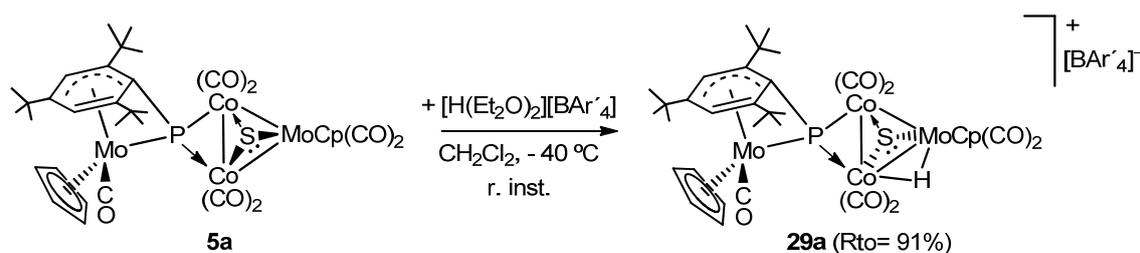
El complejo **25b** (50 mg) disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  reacciona a temperatura ambiente con  $[\text{Co}_2(\text{CO})_2]$  (3 equivalentes) generando, tras 2 horas de reacción, una mezcla de los complejos  $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu_3\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^5\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}\{\mu_3\text{-S}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_6\}][\text{BAr}'_4]$  (**27b**) y  $[\text{Co}_3\text{MoCp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^5\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}\{\mu_3\text{-S}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_7\}][\text{BAr}'_4]$  (**28b**) que, tras ser aislados por cromatografía en columna, se obtienen puros con rendimientos del 76% y 18% respectivamente (esquema 2.36).



Esquema 2.36.

En comparación con la reacción análoga a partir del precursor neutro *syn-1b* (esquema 2.13), ésta es más lenta (se requieren 2 horas para completar la conversión de 0.031 mmol de **25b**, frente a los 40 minutos de duración de la reacción análoga a partir de 0.104 mmol de *syn-1b*) y más selectiva, dado que en esta caso, se generan solamente dos complejos. Así, como ya se ha comentado previamente en la reacción con nonacarbonilo de dihierro, la carga positiva en el tiosfosfinideno precursor disminuye la basicidad del átomo de azufre, lo que ralentiza las reacciones de adición a fragmentos metálicos insaturados.

Por otra parte, teniendo en cuenta que los compuestos neutros de tipo **5** y **7** y los complejos catiónicos **27b** y **28b** son iguales en lo que respecta a su esqueleto metálico, se estudió la reacción de protonación de uno de dichos agregados neutros, en concreto la especie **5a** (esquema 2.37). El proceso es instantáneo a baja temperatura, y conduce, con un rendimiento cuantitativo, a la formación selectiva del complejo **29a**, en el que el átomo de hidrógeno adicional se dispone puente, uniéndose a un átomo de cobalto y a uno de molibdeno, en una de las aristas del triángulo metálico.

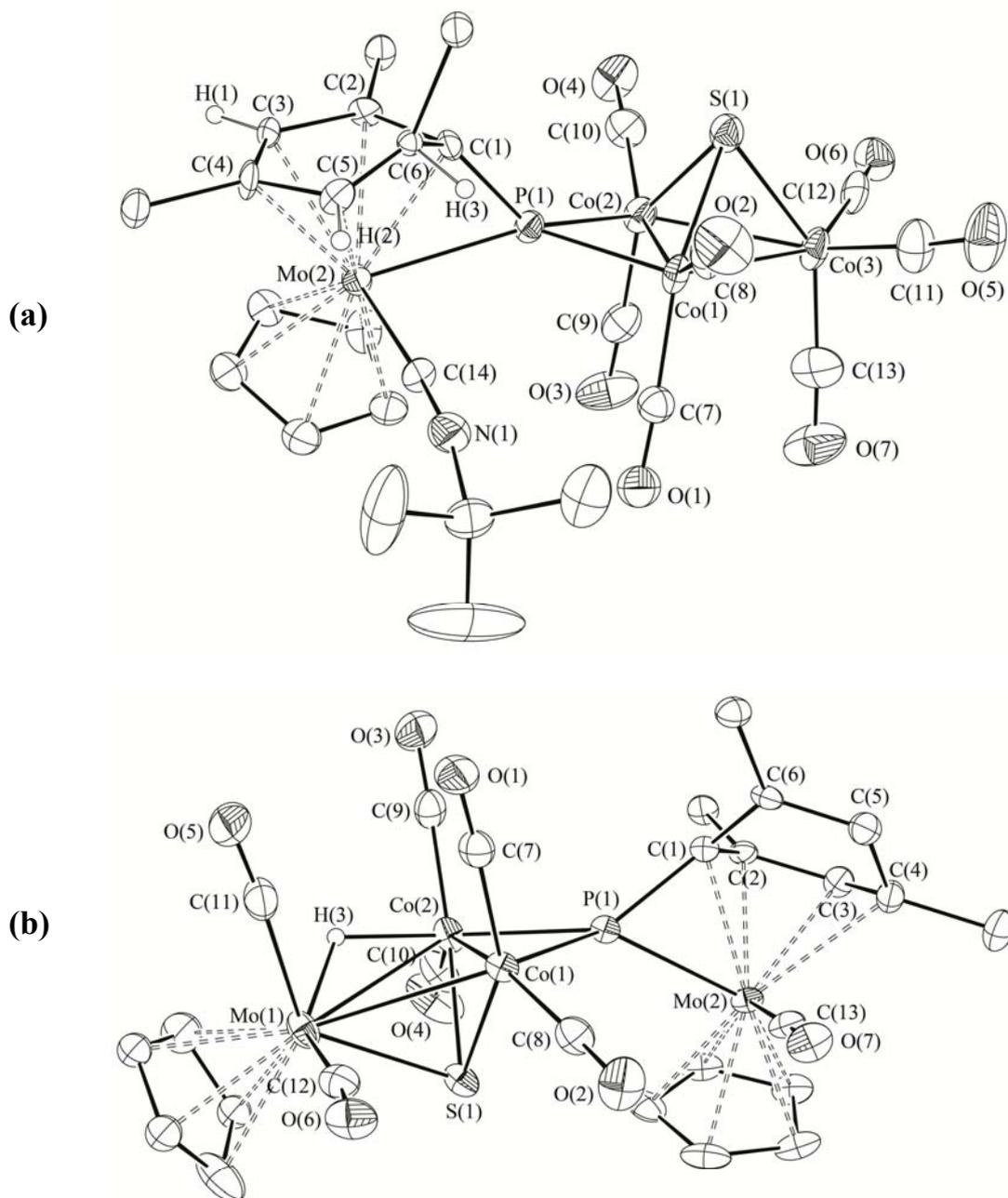


**Esquema 2.37.** Reacción de protonación del complejo **5a**.

La estructura molecular en estado sólido de los complejos **28b** y **29a** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. Los diagramas ORTEP de los cationes de dichos complejos se recogen en la figura 2.46. Por su parte, en las tablas 2.44 y 2.45 se encuentran recogidos respectivamente las distancias y ángulos más significativos de los mismos, así como los correspondientes de las especies neutras análogas, que ayudarán a realizar la siguiente discusión estructural.

Como se puede observar en la siguiente figura, ambas estructuras son tetrametálicas, y en ellas se encuentra presente un ligando fosfinideno unido a tres centros metálicos [Mo(2), Co(1) y Co(2)], y un ligando  $\mu_3$ -S que se enlaza a los tres átomos metálicos del triángulo “Co<sub>2</sub>M” (**28b**, M= Co; **29a**, M= Mo).

Las principales diferencias estructurales existentes entre dichas moléculas se concretan en las siguientes: la naturaleza del fragmento metálico no enlazado al átomo de fósforo [“Co(CO)<sub>3</sub>” en el complejo **28b**, y “MoCp(CO)<sub>2</sub>” en el compuesto **29a**], la naturaleza del ligando terminal coordinado al fragmento metaloceno [CN<sup>t</sup>Bu en el complejo **28b**, y CO en la especie **29a**], la disposición del átomo de H(3) [enlazado al C(6) del anillo de 6 eslabones en el complejo **28b**, o puente entre los átomos de Mo(1) y Co(2)] y, por último, la disposición relativa del ligando  $\mu_3$ -S [próximo al anillo de 6 eslabones en el complejo **28b**, y alejado del mismo en el compuesto **29a**].



**Figura 2.46.** Estructura molecular en estado sólido de los cationes de los complejos **28b** (a), y **29a** (b).

Como se puede observar en la tabla 2.44, en el complejo **28b** la presencia del átomo de hidrógeno H(3) unido al átomo C(6) del anillo 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{tBu}_3$ , y la coordinación de este último (en modo  $\eta^5$ ) marcan las diferencias de las distancias Mo(2)-C(5) y Mo(2)-C(6), con respecto a los otros tres compuestos de la tabla (en los que la coordinación de dicho anillo se

mantiene  $\eta^4$ ). Ello modifica también la distancia Mo(2)-P(1), que es ligeramente larga que la encontrada en las otras especies.

**Tabla 2.44.** Distancias (Å) más significativas en los cationes de los compuestos **28b** y **29a**, y en los complejos neutros **5b** y **7b**.

	<b>5b</b>	<b>7b</b>	<b>28b</b>	<b>29a</b>
Mo(2)-P(1)	2.3833(16)	2.3689(10)	2.467(3)	2.3801(12)
Co(1)-P(1)	2.2032(17)	2.2439(10)	2.185(3)	2.2593(14)
Co(2)-P(1)	2.2932(19)	2.2634(10)	2.198(3)	2.2368(15)
P(1)-C(1)	1.777(6)	1.792(3)	1.756(10)	1.787(5)
Co(1)-Co(2)	2.5335(13)	2.4120(7)	2.414(2)	2.4086(11)
Co(2)-Co(3)/Mo(1)	2.7496(11)	2.5666(7)	2.560(2)	2.8602(12)
Co(1)-Co(3)/Mo(1)	2.7701(15)	2.5817(7)	2.549(2)	2.8236(9)
Co(1)-S(1)	2.1617(18)	2.1549(11)	2.188(3)	2.1564(14)
Co(2)-S(1)	2.2008(18)	2.1505(11)	2.163(3)	2.1949(17)
S(1)-Co(3)/Mo(1)	2.3632(16)	2.1728(11)	2.180(3)	2.3618(14)
Mo(2)-C(1)	2.259(6)	2.262(3)	2.266(8)	2.290(5)
Mo(2)-C(2)	2.212(6)	2.223(3)	2.301(8)	2.245(4)
Mo(2)-C(3)	2.264(6)	2.270(3)	2.309(8)	2.272(5)
Mo(2)-C(4)	2.436(6)	2.454(3)	2.401(9)	2.497(8)
Mo(2)-C(5)	3.196(6)	3.175(3)	2.549(9)	3.237(5)
Mo(2)-C(6)	3.190(6)	3.192(3)	2.638	3.229(5)
Mo(1)-H(3)				1.76(8)
Co(2)-H(3)				1.62(1)

Por su parte, los ángulos alrededor del átomo de fósforo en ambos cationes (tabla 2.45) son indicativos de un entorno tetraédrico ligeramente distorsionado, siendo éstos similares a los encontrados en la especie neutra **5b**.

**Tabla 2.45.** Ángulos (°) más significativos en los cationes de los compuestos **28b** y **29a** y en el complejo neutro **5b**.

	<b>5b</b>	<b>28b</b>	<b>29a</b>
Mo(2)-P(1)-C(1)	63.8(2)	62.2(3)	64.8(2)
Co(1)-P(1)-Co(2)	68.55(5)	66.85(9)	64.78(4)
Co(1)-P(1)-C(1)	133.2(2)	123.6(3)	134.0(2)
Co(2)-P(1)-C(1)	131.4(2)	137.2(3)	138.2(2)
Mo(2)-P(1)-Co(1)	128.26(7)	135.4(1)	132.36(6)
Mo(2)-P(1)-Co(2)	145.16(7)	143.7(1)	137.07(6)
Co(1)-S(1)-Co(2)	71.00(6)	67.4(1)	67.21(5)
Co(2)-S(1)-Co(3)/Mo(1)	73.99(5)	72.2(1)	77.67(5)
Co(1)-S(1)-Co(3)/Mo(1)	75.35(6)	71.4(1)	77.21(5)
C(11)-Mo(1)-C(12)	86.0(2)		84.2(3)
C(11)-Mo(1)-S(1)	122.0(2)		129.3(2)
C(12)-Mo(1)-S(1)	92.2(2)		88.0(2)
C(11)-Mo(1)-Co(1)	83.4(2)		82.79
C(12)-Mo(1)-Co(1)	121.1(2)		68.9(2)
S(1)-Mo(1)-Co(1)	49.02(4)		48.14(4)
C(11)-Mo(1)-Co(2)	77.0(2)		93.2(2)
C(12)-Mo(1)-Co(2)	66.5(2)		118.68
Co(1)-Mo(1)-Co(2)	54.64(3)		50.14(3)
S(1)-Mo(1)-Co(2)	50.30(4)		48.56(4)

En lo que respecta al complejo **29a**, en cuya estructura el átomo de H(3) se sitúa en la arista Mo(1)-Co(2), las distancias Mo(1)-Co(1)/Co(2) y el vector Co(1)-Co(2) se alargan y se acorta respectivamente en relación a los valores encontrados en el compuesto **5b**, y en todos los casos siguen siendo adecuadas para los correspondientes enlaces sencillos M-M.

Aunque la mayoría de los átomos de hidrógeno de la estructura del complejo **29a** fueron posicionados, el átomo de H(3) fue localizado en el mapa de Fourier y posteriormente refinado isotrópicamente. Las distancias Co(2)-H(3), de 1.787(5) Å, y Mo(1)-H(3), de 1.76(8) Å, son ligeramente más larga y más corta que las correspondientes encontradas en la especie dinuclear [CoMoCp<sub>2</sub>(μ-H)(μ-CO)(CO)<sub>3</sub>] ( $d_{\text{Co-H}} = 1.88(3)$  Å,  $d_{\text{Mo-H}} = 1.64(3)$  Å),<sup>113</sup> lo que sugiere una disposición más simétrica del ligando μ-H. Por otro lado, la geometría de banqueta de piano de cuatro patas que presenta el entorno del átomo de Mo(1) impide que el ligando hidruro sea coplanar con los tres átomos metálicos. Así, como se puede ver en la estructura del complejo **29a**, dicho ligando se dispone alejado del átomo de azufre, siendo el valor del ángulo diedro formado entre los planos de Mo(1)/Co(2)/H(3) y Mo(1)/Co(1)/Co(2) de 45.6°.

Un aspecto que merece destacar de la estructura del complejo **29a** (figura 2.46-b) es la situación del átomo S(1) que, a diferencia del precursor **5b** (figura 2.17-a), es *transoide* al anillo de seis eslabones. Esta diferencia en la disposición relativa de los grupos de la molécula apoya la propuesta de la existencia de isómeros en equilibrio que se observa para los complejos de tipo **5** en disolución (esquema 2.17).

Los datos espectroscópicos de los complejos **27b**, **28b** y **29a** en disolución se recogen en las tablas 2.46 y 2.47, y los correspondientes a los dos últimos complejos son coherentes con sus respectivas estructuras moleculares en estado sólido. Además, en dichas tablas, también se incluyen los datos espectroscópicos más significativos de los compuestos neutros **5b**, **7b** y **5a**, ya que ello sin duda nos ayuda en la discusión estructural.

Como se refleja en la tabla 2.46, el espectro de I.R. de los complejos **27b**, **28b** y **29a**, registrado entre 2200-1650 cm<sup>-1</sup>, presenta un patrón que no difiere demasiado del de los respectivos complejos neutros, lo cual confirma su similitud estructural. Sin embargo, de acuerdo con la naturaleza catiónica

<sup>113</sup> Tsai, J.-Ch.; Khan, M.A.; Nicholas, K.M. *Organometallics* **1991**, *10*, 29.

de dichos complejos, se puede observar que las bandas que aparecen en dicho intervalo de frecuencias se encuentran desplazadas a mayores números de onda que en los espectros de los complejos neutros. Dicho efecto depende de la localización de la carga en la molécula. Así, al comparar los espectros de las especies **5a** y **29a**, las bandas de frecuencia más altas así como las bajas, experimentan un desplazamiento del orden de  $50\text{ cm}^{-1}$  a frecuencias más altas, lo que indica una mayor densidad de carga positiva en el triángulo metálico. Sin embargo, al comparar los espectro de I.R. de los compuestos **5b** y **7b** con los de los complejos **27b** y **28b** respectivamente, se observa que la absorción que experimenta un mayor desplazamiento a número de onda más alto es aquella que corresponde a la tensión C-N del ligando  $\text{CN}^t\text{Bu}$ . Ello nos permite considerar que la carga positiva en estas especies está fundamentalmente localizada en el átomo de Mo del fragmento metaloceno.

**Tabla 2.46.** Espectro de I.R. ( $2200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ) de los complejos catiónicos **27b**, **28b** y **29a**, y de las especies neutras **5(a, b)** y **7b**, disueltas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Compuesto	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
<b>5a</b> E= S, L= CO	CO: 2027 (m), 1991 (mfa), 1977 (f, h), 1957 (m, h), 1938 (d, h), 1888 (mda)
<b>5b</b> E= S, L= $\text{CN}^t\text{Bu}$	CN: 2121 (d), CO: 2012 (m), 1974 (mf), 1962 (f), 1935 (m), 1921 (d, h), 1873 (mda)
<b>7b</b> E= S, L= $\text{CN}^t\text{Bu}$	CN: 2122 (d), CO: 2055 (f), 2012 (mf), 1995 (m), 1986 (d), 1963 (md), 1955 (md) <sup>a</sup>
<b>27b</b> E= S, L= $\text{CN}^t\text{Bu}$	CN: 2148 (d), CO: 2033 (m), 2004 (mf), 1984 (f), 1960 (d), 1910 (mda), 1875 (mda, h)
<b>28b</b> E= S, L= $\text{CN}^t\text{Bu}$	CN: 2154 (d), CO: 2076 (f), 2032 (mf), 2018 (m, h), 2008 (m, h), 1985 (da), 1976 (d, h)
<b>29a</b> E= S, L= CO	CO: 2074 (d), 2053 (mf), 2030 (f), 1984 (da), 1954 (mda)

<sup>a</sup>Hexano

**Tabla 2.47.** Datos más relevantes de los espectros de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  de los compuestos **7b** y **28b** y de los isómeros de los complejos **5a**, **27b** y **29a** disueltos en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Compuesto	$\delta_{\text{P}}$ /ppm	$\delta_{\text{H}}$ /ppm; [ $J_{\text{HH}}$ , $J_{\text{HP}}$ ]/Hz
<b>5a-A</b>	389.3 <sup>a</sup>	5.96, 5.81 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) 5.33, 5.27[1] (Cp) 1.53, 1.19, 1.00 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>a</sup>
<b>5a-B</b>	404.2 <sup>a</sup>	6.07, 5.78 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) 5.37, 5.36 (Cp) 1.53, 1.09, 1.05 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>a</sup>
<b>7b</b>	415.2 <sup>b</sup>	6.01, 5.92 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) 5.25 (Cp) 1.58, 1.47, 1.06, 1.03 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>
<b>27b-A</b>	326.7 <sup>c</sup>	6.34, 4.72[1,6], 2.96[6,9] ( $\text{C}_6\text{H}_3$ ) 5.51, 5.50 (Cp) 1.63, 1.44, 1.21, 0.82 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>
<b>27b-B</b>	375.5 <sup>c</sup>	6.28[2], 4.36[2,7], 2.64[7,15] ( $\text{C}_6\text{H}_3$ ) 5.52, 5.43 (Cp) <sup>c</sup>
<b>28b</b>	334.5 <sup>c</sup>	6.42, 4.89[6], 2.96[6,10] ( $\text{C}_6\text{H}_3$ ) 5.59 (Cp) 1.68, 1.41, 1.23, 0.84 ( $^t\text{Bu}$ ) <sup>c</sup>
<b>29a-A</b>	409.3 <sup>c</sup>	-14.79[25] ( $\mu\text{-H}$ ) <sup>c</sup>
<b>29a-B</b>	407.4 <sup>c</sup>	-14.83[23] ( $\mu\text{-H}$ ) 5.61, 5.43 (Cp) <sup>c</sup>
<b>29a-C</b>	403.5 <sup>c</sup>	-15.23[21] ( $\mu\text{-H}$ ) <sup>c</sup>

<sup>a</sup>t.a., <sup>b</sup>253 K, <sup>c</sup>233 K.

Los datos de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$ , se encuentran recogidos en la tabla 2.47. Como se puede observar, la posición de las resonancias del ligando fosfinideno es independiente de la carga del complejo. Además, al igual que ocurre con los complejos neutros de tipo **5** y **7**, las señales de las especies catiónicas también son anchas, lo cual deriva, por un lado, de la unión entre el

átomo de fósforo y los núcleos cuadrupolares de  $^{59}\text{Co}$  y, por el otro, de la existencia, en el caso de los compuestos **27b** y **29a**, de un equilibrio entre confórmeros, que se manifiesta en el estudio de R.M.N. a baja temperatura.

En efecto, en los registros de R.M.N de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  de los complejos **27b** y **29a**, realizados a diferentes temperaturas, se identifican dos y tres isómeros respectivamente, cuya proporción relativa en disolución de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  [10:1 (A:B) para el complejo **27b** y 5:10:1 (A:B:C) para el compuesto **29a**] no varía con la temperatura. Así, teniendo en cuenta el entorno similar que presenta el átomo de Mo(1) en dichas especies catiónicas y en los compuestos neutros de tipo **5**, se puede proponer para los isómeros de la especie **27b** un mecanismo de interconversión similar al descrito en el esquema 2.17. De modo análogo, para el equilibrio entre los isómeros del complejo **29a**, se puede proponer un proceso de interconversión similar, que requiere de intermedios donde el átomo de Mo(1) presenta una vacante coordinativa que facilitaría la movilidad del ligando hidruro por las tres aristas del triángulo metálico. Así, en el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  del complejo **29a** las tres señales más apantalladas [ $\delta_{\text{H}} = -14.79$  (**29a-A**),  $-14.83$  (**29a-B**) y  $-15.23$  ppm (**29a-C**)] corresponden al ligando hidruro de cada uno de los tres isómeros de la molécula, siendo el valor de su desplazamiento químico ligeramente inferior al que presenta dicho ligando en el complejo dinuclear  $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  [ $\delta_{\text{H}}(\text{C}_6\text{D}_6) = -10.04$  ppm],<sup>114</sup> y el valor de su constante de acoplamiento ( $J_{\text{HP}} \approx 23\text{Hz}$  en los tres isómeros) adecuado para una  $^3J_{\text{HP}}$ .

Por último, en el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$ , las resonancias de los hidrógenos del anillo de 6 eslabones de los complejos **28b** y **27b** (tabla 2.47), se localizan a desplazamientos químicos análogos a los del complejo catiónico precursor **25b** [ $\delta_{\text{H}}(\text{C}_6\text{H}_3) = 6.26, 5.03$  y  $3.66$  ppm]. De igual modo, el registro de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del isómero mayoritario de la especie **27b**, presenta las señales correspondientes a dicho anillo [ $\delta_{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_3) = 127.5$  ( $\text{C}^4$ ),  $123.7$  ( $\text{C}^2$ ),

<sup>114</sup> Wadepohl, H.; Galm, W.; Pritzkow, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 570.

91.9 (C<sup>5</sup>), 84.0 (C<sup>3</sup>), 76.9 (C<sup>1</sup>), 56.4 (C<sup>6</sup>) ppm] cuya posición, análoga a la determinada para los carbonos del anillo de 6 eslabones en el complejo **25b** (tabla 2.42) confirma la coordinación  $\eta^5$  del mismo al átomo de Mo(2).

#### **2.4.2. Reactividad de complejos catiónicos de tipo 25 frente a nucleófilos sencillos: funcionalización del ligando puente.**

Teniendo en cuenta el complejo comportamiento multiposicional que presenta el ligando EPMes\* en los precursores neutros de tipo **1** (detallado en las secciones 2.2 y 2.3), y dada la naturaleza catiónica que presentan los compuestos organometálicos de tipo **25**, se decidió explorar adicionalmente la actividad química de dichas especies frente a diferentes electrófilos sencillos.

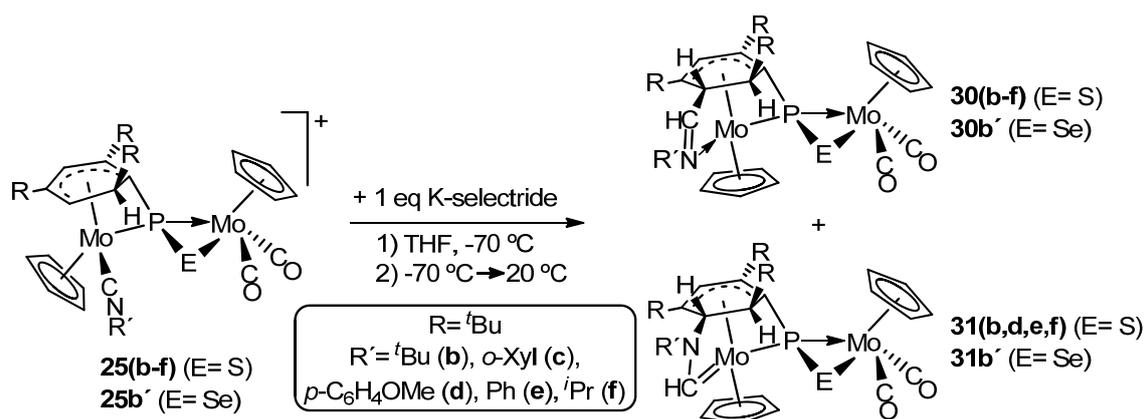
En concreto se estudió la reactividad del complejo **25b** frente a diferentes fuentes de ligandos alquiluro (Et<sub>2</sub>Zn o LiCH<sub>3</sub>), hidróxido (KOH), alcóxido (NaOMe) e hidruro (KH, K-selectride o LiBEt<sub>3</sub>H), pero sólo las reacciones con los diferentes borohidruros condujeron a la formación de especies estables. Así, mientras que la reacción a t.a. y en THF de **25b** con un ligero exceso de Et<sub>2</sub>Zn no tiene lugar, dicho complejo catiónico reacciona, en las mismas condiciones, con KOH o con NaOMe, aunque en ambos casos la reacción es muy poco selectiva y conduce a la formación de una mezcla de productos que no pudieron ser aislados ni caracterizados. Por otra parte, la reacción con KH es menos selectiva que con los borohidruros, dando lugar de nuevo a la formación de productos que no pudieron ser aislados ni caracterizados espectroscópicamente de manera apropiada. Así, a la vista de los resultados que se comentarán más adelante, los cuales revelan que la adición de hidruro se produce sobre la región más externa del catión (el ligando Cp), debe concluirse que la buena selectividad observada en las reacciones con los iones hidrobórato [HBR<sub>3</sub>]<sup>-</sup> mencionados se debe

probablemente a sus relativamente elevadas demandas estéricas, que impiden el ataque del reactivo a otras posiciones del catión.

Teniendo en cuenta que la reacción del complejo **25b** con los anteriores aniones hidrobórato conduce finalmente a una mezcla de dos productos, y con el objeto de analizar la influencia de la naturaleza del isocianuro en estas reacciones, se decidió examinar la reactividad de las especies **25(a-f)** con K-selectride. Los resultados de dicho estudio, y la estructura de los productos generados, se discutirán con detalle en el apartado 2.4.2.1. Por su parte, en el apartado 2.4.2.2. se expone el resultado de la monitorización de dicha reacción por espectroscopia de R.M.N. Por último, el estudio teórico realizado para dilucidar el mecanismo de dichas reacciones se recoge en el apartado 2.4.2.3., en el cual se detallará además el mecanismo de dicha reacción.

#### **2.4.2.1. Síntesis y caracterización estructural de los complejos de tipo 30, 31 y 34.**

La adición de cantidades estequiométricas de K-selectride a disoluciones en THF a -70 °C de los compuestos  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,E}}\text{:}\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-EP}(\text{C}_6\text{H}_3\text{'Bu}_3)\}(\text{CNR}')(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$  [**25 (b-f)** o **25b'**] conduce, tras dejar que dicha disolución alcance gradualmente temperatura ambiente, a la formación de una mezcla de los correspondientes compuestos con una función aldimina, de tipo  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,E}}\text{:}\kappa^2_{\text{P,N}},\eta^4\text{-EP}(\text{C}_6\text{H}_3\text{'Bu}_3(\text{CHNR}'))\}(\text{CO})_2]$  (**30**), y aminocarbeno, de tipo  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,E}}\text{:}\kappa^2_{\text{P,C}},\eta^4\text{-EP}(\text{C}_6\text{H}_3\text{'Bu}_3(\text{NR}'\text{CH}))\}(\text{CO})_2]$  (**31**) (esquema 2.38). Sin embargo, cuando se adiciona 1 equivalente de K-selectride al complejo neutro **syn-1b**, se observa que no tiene lugar reacción alguna. Así podemos concluir que la presencia de carga positiva en los cationes de los compuestos de tipo **25** es un factor clave que posibilita que dicha reacción tenga lugar.



**Esquema 2.38.** Síntesis de los complejos de tipo **30** y **31**.

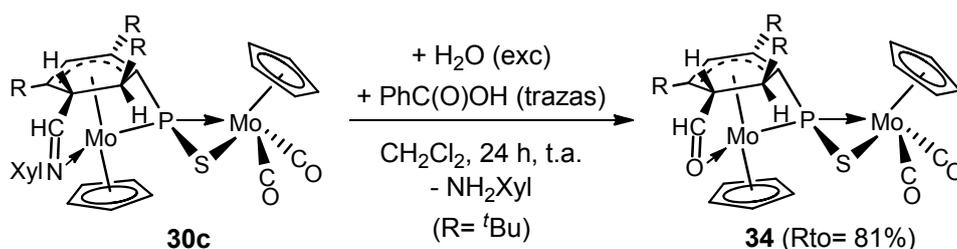
El rendimiento global de dichas reacciones es superior al 90% en todos los casos, aunque cabe destacar que las proporciones relativas de los correspondientes derivados de tipo **30** y **31** en la mezcla de reacción (tabla 2.48) son diferentes en cada caso, y dependen de las características estéricas y electrónicas del grupo  $\text{R}'$  del ligando isocianuro en la especie precursora, pero no, de forma sustancial, de la naturaleza del átomo de calcógeno.

**Tabla 2.48.** Proporciones relativas de los complejos de tipo **30** y **31** en la reacción de los complejo **25** con K-selectride (obtenidas de los espectros de  $^1\text{H}$  del bruto de reacción).

Precursor	30 / 31
<b>25b</b> (E= S, $\text{R}' = \textit{t}\text{Bu}$ )	1 / 2.5
<b>25b'</b> (E= Se, $\text{R}' = \textit{t}\text{Bu}$ )	1 / 2.1
<b>25c</b> (E= S, $\text{R}' = o\text{-Xyl}$ )	1 / 0
<b>25d</b> (E= S, $\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ )	2.2 / 1
<b>25e</b> (E= S, $\text{R}' = \text{Ph}$ )	1.3 / 1
<b>25f</b> (E= S, $\text{R}' = \textit{i}\text{Pr}$ )	1 / 4

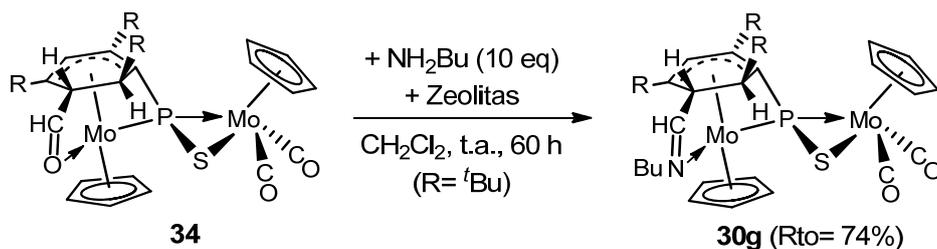
La reacción a partir del precursor tricarbonílico **25a** fue ensayada también en las mismas condiciones que estas últimas. Sin embargo, los productos mayoritarios generados a partir de la misma son altamente inestables y no han podido ser aislados ni caracterizados.

Por otro lado, se ha comprobado que el compuesto **30c**, disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , reacciona a temperatura ambiente con exceso de  $\text{H}_2\text{O}$  y en presencia de trazas de ácido benzoico, que actúa como catalizador de la reacción, generando selectivamente y en alto rendimiento el complejo  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,O}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3\text{tBu}_3(\text{CHO}))\}(\text{CO})_2]$  (**34**), en el que el grupo funcional *imino* ha sido sustituido por un grupo *formilo*. Sin embargo, la misma reacción a partir de los compuestos **30b** ( $\text{R}' = \text{tBu}$ ) o **30d** ( $\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ) no tiene lugar, sin que resulte obvio el origen de estas diferencias.



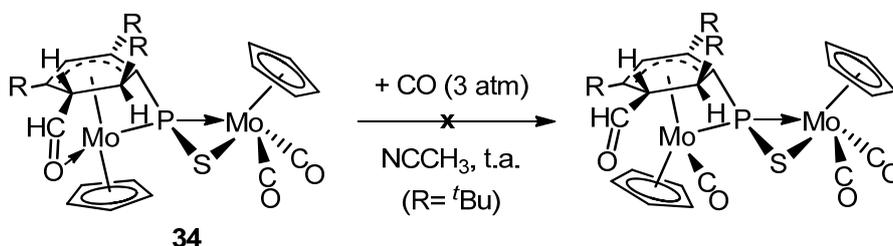
**Esquema 2.39.** Síntesis del complejo **34**.

Para analizar la reversibilidad de la hidrólisis que conduce a la formación del complejo **34** se hizo reaccionar a este compuesto con una amina poco voluminosa, como la  $\text{NH}_2\text{Bu}$ , la cual se adicionó en exceso al medio de reacción (10 equivalentes). Ello condujo a la formación, tras 60 horas de reacción a t.a. en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , del correspondiente complejo aldimino **30g**, en un rendimiento del 74% (esquema 2.40). La formación de dicho complejo se encuentra favorecida cuando en el medio de reacción se encuentran presentes zeolitas, que actúan como captadores de las moléculas de agua que se desprenden en el transcurso de la reacción.



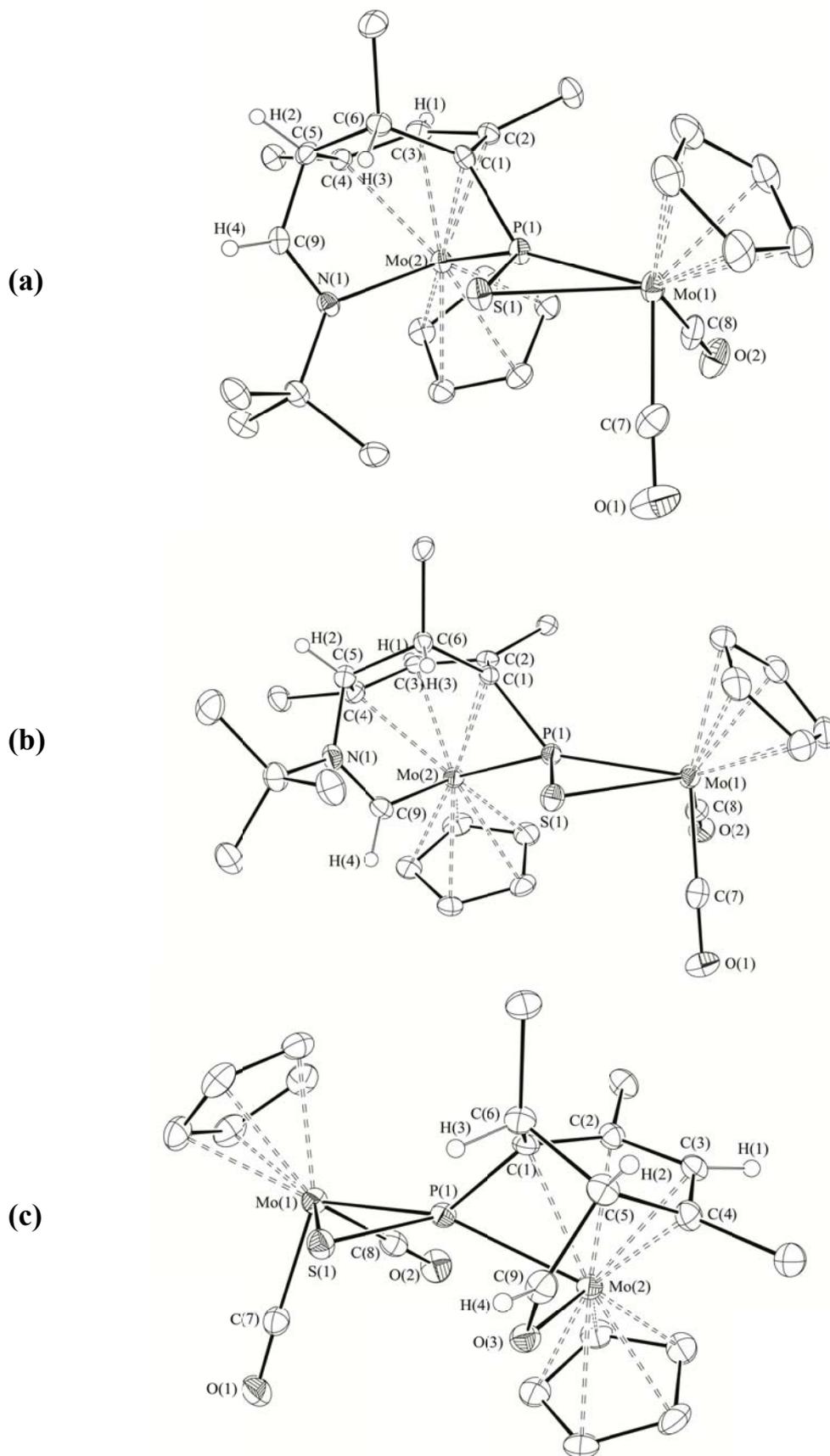
**Esquema 2.40.** Síntesis del complejo **30g**.

Por último, teniendo en cuenta tanto el modo coordinación  $\eta^4$  que presenta el anillo de seis eslabones en **34**, el cual facilita la adición de ligandos al metal del fragmento metaloceno, como la labilidad de su enlace O-Mo, puesta de manifiesto en la reacción que acabamos de exponer, se decidió ensayar la reacción de carbonilación de dicho complejo con el fin de descoordinar el ligando formilo del centro metálico. Sin embargo, dicha reacción no tiene lugar ni siquiera con una sobrepresión moderada de CO (3 atm), lo cual evidencia a la protección estérica que le confiere dicho grupo formilo al entorno del átomo de Mo (esquema 2.41).



**Esquema 2.41.**

La estructura molecular en estado sólido de los compuestos **30b**, **31b** y **34** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de R.X. de monocristal. La figura 2.47 muestra el diagrama ORTEP de dichas moléculas, recogándose en la tabla 2.49 una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos de las mismas.



**Figura 2.47.** Estructura molecular en estado sólido de los complejos **30b** (a), **31b** (b) y **34** (c).

**Tabla 2.49.** Distancias y ángulos más significativos de **30b**, **31b** y **34**.

<b>Distancias (Å)/Ángulos (°)</b>	<b>30b</b>	<b>31b</b>	<b>34</b>
Mo(1)-P(1)	2.4401(8)	2.4402(17)	2.4179(9)
Mo(2)-P(1)	2.4122(8)	2.3837(17)	2.3777(10)
Mo(1)-S(1)	2.5361(9)	2.5524(17)	2.5510(10)
P(1)-S(1)	2.0502(11)	2.049(2)	2.0461(13)
P(1)-C(1)	1.773(3)	1.770(7)	1.781(3)
Mo(2)-N(1)/C(9)/O(3)	2.287(3)	2.063(7)	2.159(3)
C(9)-N(1)/O(3)	1.277(4)	1.314(9)	1.235(5)
Mo(2)-C(1)	2.269(3)	2.278(6)	2.260(3)
Mo(2)-C(2)	2.218(3)	2.231(6)	2.220(4)
Mo(2)-C(3)	2.278(3)	2.276(7)	2.272(3)
Mo(2)-C(4)	2.352(3)	2.342(7)	2.329(4)
Mo(2)-C(5)	2.953(4)	3.002(8)	2.933(4)
Mo(2)-C(6)	3.168(4)	3.199(7)	3.156(4)
C(5)-N(1)/C(9)	1.484(5)	1.488(9)	1.498(6)
C(1)-C(2)	1.461(4)	1.469(9)	1.456(5)
C(2)-C(3)	1.419(5)	1.403(10)	1.423(5)
C(3)-C(4)	1.407(5)	1.419(10)	1.411(6)
C(4)-C(5)	1.546(4)	1.550(9)	1.536(6)
C(5)-C(6)	1.559(5)	1.552(9)	1.570(6)
C(6)-C(1)	1.516(5)	1.521(9)	1.516(5)
Mo(1)-P(1)-Mo(2)	153.01(4)	150.66(8)	150.45(4)
C(1)-P(1)-Mo(1)	136.6(1)	137.8(2)	140.8(1)
C(1)-P(1)-Mo(2)	63.5(1)	64.5(2)	64.0(1)
C(1)-P(1)-S(1)	112.1(1)	116.3(2)	113.3(1)
S(1)-P(1)-Mo(1)	68.14(3)	68.67(7)	69.13(4)
S(1)-P(1)-Mo(2)	127.07(4)	124.45(9)	122.44(5)
C(7)-Mo(1)-C(8)	76.7(2)	76.1(3)	76.9(2)
P(1)-Mo(1)-S(1)	48.61(3)	48.39(6)	48.54(3)

Como se puede observar, las estructuras de estos tres complejos son análogas entre sí, diferenciándose fundamentalmente en la presencia de una función aldimina en el compuesto **30b**, aminocarbeno en el complejo **31b**, y formilo en compuesto **34**, enlazada, en todos los casos, al C(5) del anillo de 6 eslabones. La existencia de este nuevo enlace C-C (en los compuestos **30b** y **34**) o C-N (en el complejo **31b**) determina la hibridación  $sp^3$  de dicho átomo de carbono [análoga a la que presenta el C(6) en todas estas especies], y con ello la coordinación tipo  $\eta^4$  del anillo de 6 eslabones al átomo Mo(2). Este modo de coordinación es idéntico al que presenta el anillo Mes\* en el complejo **syn-1b**, y se pone de manifiesto a través de las distancias Mo(2)-C(5)/C(6), más largas que las definidas entre el átomo de Mo(2) y el resto de carbonos del anillo. Sin embargo, a diferencia del complejo **syn-1b** (figura 2.1 y tabla 2.2), la distancia C(5)-C(6) en estas tres estructuras es más larga que el resto de distancias entre carbonos contiguos de dicho anillo, como corresponde a un enlace sencillo entre átomos de carbono.

En lo relativo a las distancias C(9)-N(1)/O(1) y Mo(2)-N(1)/O(1) en los compuestos **30b** [ $d_{C(9)-N(1)} = 1.277(4)$  Å,  $d_{Mo(2)-N(1)} = 2.287(3)$  Å] y **34** [ $d_{C(9)-O(3)} = 1.235(5)$  Å,  $d_{Mo(2)-O(3)} = 2.159(3)$  Å], son comparables a las determinadas en otros complejos de molibdeno que contienen las respectivas funciones aldimina y formilo coordinadas al centro metálico a través de sus respectivos átomos de nitrógeno, como es el caso del compuesto  $[Mo(CO)_4(C_{22}H_{24}N_4)]$  [ $d_{C-N} = 1.281(7)/1.278(7)$  Å,  $d_{N-Mo} = 1.271(4)/1.278(4)$  Å],<sup>115</sup> o de oxígeno, como es el caso del complejo mononuclear  $[Mo(\kappa^2_{C,C}-C_3H_5)(\kappa^2_{N,O}-C_6H_5NO)(CO)_3]$  [ $d_{C-O} = 1.206(8)$  Å,  $d_{Mo-O} = 2.215(8)$  Å].<sup>116</sup> Ello es indicativo de la presencia de enlaces dobles C(9)-N(1)/O(1) en las respectivas funciones, y de la interacción sencilla N(1)/O(1)-Mo(2). Por su parte, en el complejo **31b**, en el que está presente un ligando aminocarbeno, la distancia

<sup>115</sup> Blake, A.J.; Holder, A.J.; Schröder, M.; Stephenson, T.A. *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Commun.* **1987**, *43*, 847.

<sup>116</sup> Álvarez, C.M.; García-Rodríguez, R.; Miguel, D. *Dalton Trans.* **2007**, 3546.

C(9)-N(1), de 1.314(9) Å, es ligeramente más larga que en el complejo imino **30b**, aunque indica la retención de considerable multiplicidad en dicho enlace, mientras que la distancia Mo(2)-C(9), de 2.063(7) Å, es ligeramente más corta que la Mo(2)-CN<sup>t</sup>Bu en el precursor **25b** [ $d_{\text{Mo(2)-C(9)}} = 2.080(6)$  Å], e incluso menor que las distancias Mo-C en los carbenos de Fischer de bajo estado de oxidación.<sup>117</sup> Todo ello sugiere que el enlace en el ligando aminocarbeno se puede describir mejor como una combinación de las formas resonantes Mo=CH-NR<sub>2</sub> y Mo<sup>-</sup>-CH=NR<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Por último, cabe comentar que las distancias Mo(1)/(2)-P(1) y S(1)-P(1) y los ángulos del entorno de los átomos de P(1) y Mo(1) son análogos entre sí, y no difieren demasiado de los determinados en el complejo **syn-1b** (tabla 2.2), como era de esperar.

Los datos espectroscópicos de las especies de tipo **30**, **31** y **34** en disolución son coherentes con las correspondientes estructuras moleculares en estado sólido que acabamos de comentar. Los más significativos son los que conciernen a los grupos OCH o NCH de dichas especies, procedentes de los espectros de R.M.N. <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (tabla 2.50). En concreto, las resonancias del grupo CH de la función aldimina en los complejos de tipo **30** se muestran respectivamente como un singlete a  $\delta_{\text{C}}$  próximos a 180 ppm, y como un doblete a  $\delta_{\text{H}}$  cercanos a 7.8 ppm ( $^3J_{\text{HH}} \approx 3$  Hz), el cual muestra un débil acoplamiento de dicho átomo de H con el H<sup>2</sup> del anillo de 6 eslabones (figura 2.38-a), siendo dichos valores comparables a los encontrados en otros complejos aldimino, como es el caso del complejo [Tp'(CO)(PhC<sub>2</sub>Me)W(NH=CHPh)][BF<sub>4</sub>] [ $\delta_{\text{H}}(\text{NHCHPh}) = 6.77$  ppm,  $\delta_{\text{C}}(\text{NHCHPh}) = 172.9$  ppm].<sup>118</sup> Sin embargo, en los complejos de tipo **31** las resonancias de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, correspondientes a la función aminocarbeno, se muestran como un singlete y un doblete respectivamente, este último por

<sup>117</sup> Schubert, U. "Transition Metal Carbene Complexes", Ed. Dötz, K.H.; Fischer, H.; Hofmann, P.; Kreissl, F.R.; Schubert, U.; Weiss, K. Verlag Chemie, Weinheim, Germany, **1983**, p.73.

<sup>118</sup> Gunnoe, T.B.; White, P.S.; Templeton, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6916.

acoplamiento con el átomo de fósforo de la molécula ( ${}^2J_{\text{CP}} \approx 10$  Hz), a desplazamientos químicos sustancialmente más altos que en el caso anterior y similares a los que se muestran en los espectros de otros complejos aminoalquil-carbeno.<sup>119</sup> Por último, las resonancias del grupo *CH* de la función formilo en el complejo **34** ( $\delta_{\text{H}} = 9.42$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 215.7$  ppm) se muestran ligeramente más desapantalladas que en los complejos aldimina, siendo el valor de su desplazamiento químico comparable con el que presentan las resonancias de dichos átomos en complejos con un ligando  $\kappa^1_{\text{O}}\text{-CHO}$  tales como el compuesto  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}(\eta^1\text{-PhCHO})][\text{OTf}]$  [ $\delta_{\text{H}} = 9.89$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 214.1$  ppm].<sup>120</sup>

En lo que respecta al resto de la molécula en dichas especies, el espectro de R.M.N.  ${}^1\text{H}$  de los complejos de tipo **30**, **31** y **34** muestra tres resonancias para los hidrógenos del anillo de 6 eslabones, pudiéndose asignar, en todos los casos, la más desapantallada al átomo  $\text{H}^3$  (figura 2.47), como corresponde a su naturaleza aromática, y las dos más apantalladas a los hidrógenos enlazados a los átomos  $\text{C}^5$  y  $\text{C}^6$ , como corresponde a su naturaleza alifática, siendo la resonancia de este último hidrógeno la más apantallada. Además, en el espectro R.M.N.  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$  de todos estos complejos se observa que las resonancias correspondientes a los átomos  $\text{C}^5$  y  $\text{C}^6$ , determinadas mediante el espectro bidimensional HSQC ( ${}^{13}\text{C}/{}^1\text{H}$ ), se encuentran sustancialmente más apantalladas que en los espectros de los precursores de tipo **1** [*syn-1b*,  $\delta_{\text{C}}(\text{C}^{6,5}) = 151.5, 133.2$  ppm]. Todo ello nos permite confirmar que el anillo de 6 eslabones se coordina en modo  $\eta^4$  al centro metálico, y que los átomos de carbono no coordinados presentan una hibridación  $sp^3$ .

<sup>119</sup> Vignolle, J.; Cattoën, X.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333.

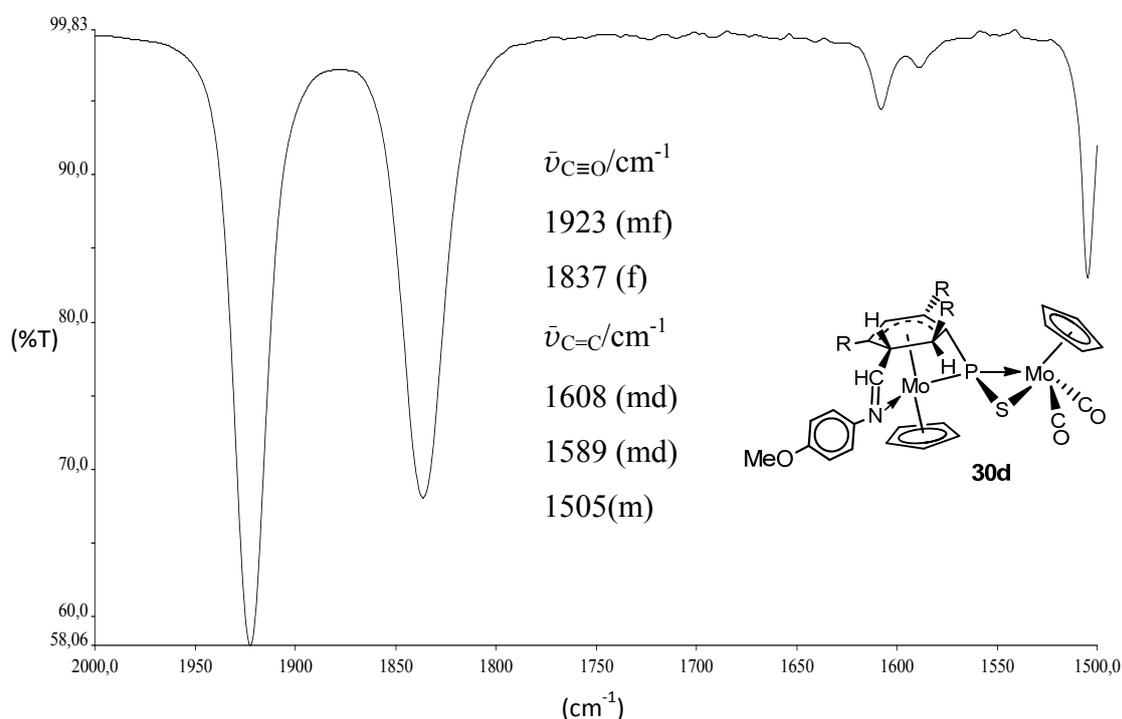
<sup>120</sup> Song, J.-S.; Szalda, D.J.; Bullock, R.M. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 161.

**Tabla 2.50.** Datos más relevantes de R.M.N.  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , t.a.) de los complejos de tipo **30**, **31** y **34** (E= S donde no se especifica).

	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}; [J_{\text{HH}}, J_{\text{HP}}]/\text{Hz}$	$\delta_{\text{C}}/\text{ppm}; [J_{\text{CP}}]/\text{Hz}$
<b>30b</b> R' = <i>t</i> -Bu	$C(H)NR'$ : 7.88[3] $C_6H_3$ : 5.31[10], 3.74[3,3], 1.45[7]	$CHNR'$ : 176.1 $^bC^{5,6}$ : 52.6, 44.6
<b>30b'</b> R' = <i>t</i> -Bu, E= Se	$C(H)NR'$ : 7.89[3] $C_6H_3$ : 5.37[10], 3.70[3,3], 1.58[7]	
<b>30c</b> R' = <i>o</i> -Xyl	$C(H)NR'$ : 7.84[3] $C_6H_3$ : 5.63[10], 3.82[3,3], 1.75[8]	$CHNR'$ : 187.0 $^bC^{5,6}$ : 52.9, 46.9
<b>30d</b> R' = <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe	$C(H)NR'$ : 7.68[2] $C_6H_3$ : 5.53[10], 3.92[2,2], 1.61[7]	$CHNR'$ : 177.0 $^bC^{5,6}$ : 53.3, 42.9
<b>30e</b> R' = Ph	$C(H)NR'$ : 7.75[2] $C_6H_3$ : 5.54[10], 3.96[2,3], 1.64[7]	$CHNR'$ : 178.0 $^bC^{5,6}$ : 53.5, 42.9
<b>30f</b> R' = <i>i</i> -Pr	$C(H)NR'$ : 7.76[3] $C_6H_3$ : 5.40[10], 3.71[3,3], 1.10[7]	$CHNR'$ : 173.8 $^bC^{5,6}$ : 52.7, 42.9
<b>30g</b> R' = Bu	$C(H)NR'$ : 7.57[2] $C_6H_3$ : 3.73[2,2], 1.14[7] <sup>a</sup>	$CHNR'$ : 176.8 $^bC^{5,6}$ : 53.2, 42.2
<b>34</b> L= CHO	$C(H)O$ : 9.42 $C_6H_3$ : 5.63[10], 4.03, 1.41[7]	$CHO$ : 215.7 $^bC^{5,6}$ : 58.4, 39.0
<b>31b</b> R' = <i>t</i> -Bu	$C(H)NR'$ : 11.33[2,2] $C_6H_3$ : 5.42[11], 5.26, 1.43[7]	$CHNR'$ : 260.3[10] $^bC^{5,6}$ : 73.7, 46.9
<b>31b'</b> R' = <i>t</i> -Bu, E=Se	$C(H)NR'$ : 11.18[2,2] $C_6H_3$ : 5.47[11], 5.24, 1.52[7]	$CHNR'$ : 260.3[10] $^bC^{5,6}$ : 73.6, 48.0
<b>31d</b> R' = <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe	$C(H)NR'$ : 11.37[2,2] $C_6H_3$ : 5.51, 5.48[10], 1.36[7]	$CHNR'$ : 265.9[10] $^bC^{5,6}$ : 76.7, 46.4
<b>31e</b> R' = Ph	$C(H)NR'$ : 11.59[2,2] $C_6H_3$ : 5.59, 5.51[10], 1.41[7]	$CHNR'$ : 268.7[10] $^bC^{5,6}$ : 76.2, 46.6
<b>31f</b> R' = <i>i</i> -Pr	$C(H)NR'$ : 10.99[2,2] $C_6H_3$ : 5.38[11], 4.85, 1.39[7]	$CHNR'$ : 257.7[10] $^bC^{5,6}$ : 77.7, 45.8

<sup>a</sup>La resonancia de H<sup>2</sup> no ha sido identificada.<sup>b</sup>Resonancias correspondientes los átomos C<sup>5</sup> y C<sup>6</sup> del anillo de 6 eslabones.

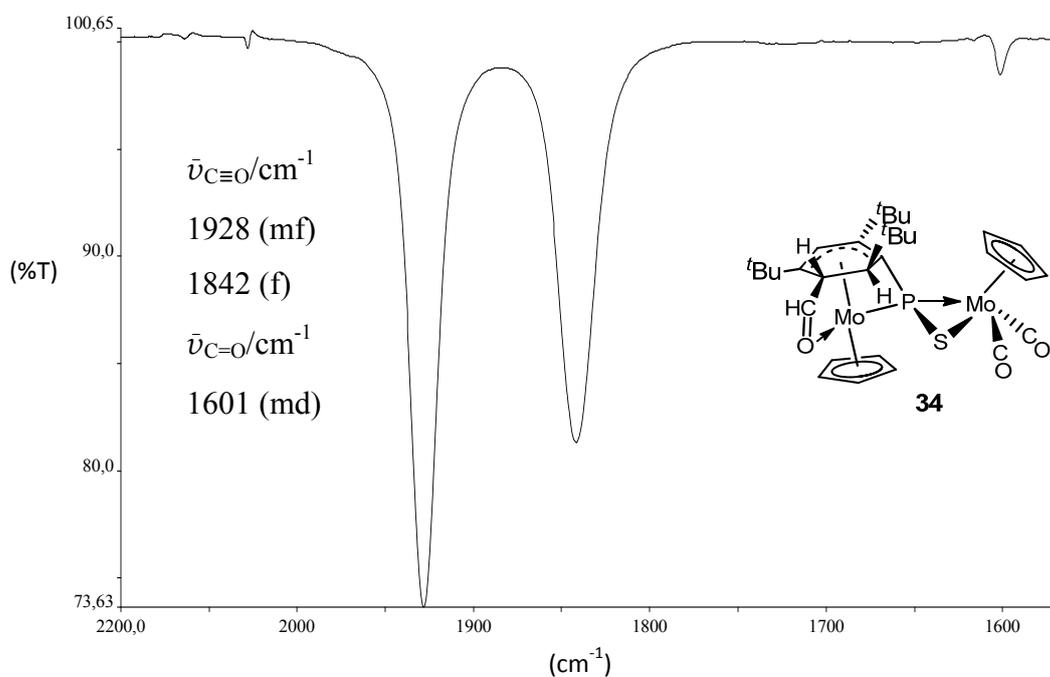
En lo referente al espectro I.R. de todos estos complejos (tabla 2.51), en la zona comprendida entre 2200-1500  $\text{cm}^{-1}$  muestra dos bandas de tensión  $\text{C}\equiv\text{O}$ , de intensidad adecuada para un fragmento *cis*-dicarbonilo, siendo las frecuencias de absorción de las mismas muy similares en todas estas especies, y casi idénticas a las del fragmento dicarbonilo de los correspondientes precursores de tipo *syn-1* (tabla 2.3) (*syn-1b*,  $\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{O}} = 1922, 1833 \text{ cm}^{-1}$ ). Además, para las especies **30d** y **31d**, en las que se encuentra presente un grupo *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  enlazado al átomo de carbono de la función imino o aminocarbeno, se observan también, dentro de este intervalo de frecuencias, algunas de las bandas de tensión  $\text{C}=\text{C}$  de dicho grupo aromático, las cuales presentan intensidades que van desde muy débil, las de mayor frecuencia, a media, las de menor frecuencia (figura 2.48). Así, parece que la conjugación electrónica que presenta este sistema hace que dichas bandas sean más intensas que en sistemas no conjugados.<sup>121a</sup>



**Figura 2.48.** Espectro de I.R. en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  del complejo **30d**.

<sup>121</sup> a) Bellamy, L.J. “*The Infrared Spectra of Complex Molecules*”, Ed. Chapman and Hall LTd, London, Vol 1, 3<sup>a</sup> Ed., **1975**, p.82. b) *Ibíd.* p.299. c) *Ibíd.* p.175.

Por su parte, en lo referente a las bandas de tensión C=N o C=O, correspondientes a la función aldimina en los compuestos de tipo **30**, o formilo en el complejo **34**, cabe comentar que son muy poco intensas, por lo que en muchos de los casos se encuentran enmascaradas por la señal del ruido de fondo y, por lo tanto, no se pueden asignar con fiabilidad. Sin embargo, en los espectros de los complejos **30b** y **34** se ha conseguido identificar dichas bandas, las cuales se encuentran situada a  $\bar{\nu}_{\text{C=N}} = 1611 \text{ cm}^{-1}$  en los espectros en hexano y en KBr del primer complejo, y a  $\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1604 \text{ cm}^{-1}$  o  $\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1601 \text{ cm}^{-1}$  en los espectros en hexano y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  respectivamente del complejo **34**. Estos valores de número de onda son sustancialmente más bajos que los determinados en los espectros en disolución de las moléculas libres de diferentes iminas [ $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ :  $1659\text{-}1635 \text{ cm}^{-1}$ ],<sup>121b</sup> o aldehidos  $\alpha,\beta$ -insaturados [ $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ :  $1677\text{-}1664 \text{ cm}^{-1}$ ],<sup>121c</sup> lo cual se puede atribuir previsiblemente a la alta conjugación electrónica de dicho sistema y a la coordinación de dichas funciones al átomo de Mo del fragmento metaloceno.



**Figura 2.49.** Espectro de I.R. en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  del complejo **34**.

**Tabla 2.51.** Datos más relevantes de I.R.(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) y de R.M.N. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a.) de los complejos de tipo **30**, **31** y **34**.

	$\delta_p/\text{ppm}; [J_{\text{PSe}}]/\text{Hz}$	$\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{O}}/\text{cm}^{-1}$
<b>30b</b> (R' = <sup>t</sup> Bu, E= S)	115.0	1921 (mf), 1833 (f)
<b>30b'</b> (R' = <sup>t</sup> Bu, E= Se)	139.2[412]	1921 (mf), 1836 (f)
<b>30c</b> (R' = <i>o</i> -Xyl, E= S)	105.7	1926 (mf), 1839 (m)
<b>30d</b> (R' = <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe, E= S)	118.5	1923 (mf), 1837 (f)
<b>30e</b> (R' = Ph, E= S)	118.6	1923 (mf), 1837 (f)
<b>30f</b> (R' = <sup>i</sup> Pr, E= S)	113.2	1921 (mf), 1833 (f)
<b>30g</b> (R' = Bu, E= S)	117.0	1922 (mf), 1834 (f)
<b>34</b> (L= CHO, E= S)	117.8	1928 (mf), 1842 (f)
<b>31b</b> (R' = <sup>t</sup> Bu, E= S)	118.5	1921 (mf), 1834 (f)
<b>31b'</b> (R' = <sup>t</sup> Bu, E= Se)	141.0[421]	1921 (mf), 1835 (f)
<b>31d</b> (R' = <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe, E= S)	121.1	1925 (mf), 1837 (f)
<b>31e</b> (R' = Ph, E= S)	120.1	1925 (mf), 1838 (f)
<b>31f</b> (R' = <sup>i</sup> Pr, E= S)	121.9	1922 (mf), 1834 (f)

Por último, el espectro de R.M.N. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de dichos complejos (tabla 2.51) muestra en cada caso una única señal a desplazamientos químicos similares entre sí y análogos a los de las correspondientes especies precursoras de tipo **25** (tabla 2.40). Ello confirma la presencia, en estos derivados, de un ligando calcogenofosfindeno coordinado en modo similar  $[\mu-\kappa^2_{\text{P,E}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4-$

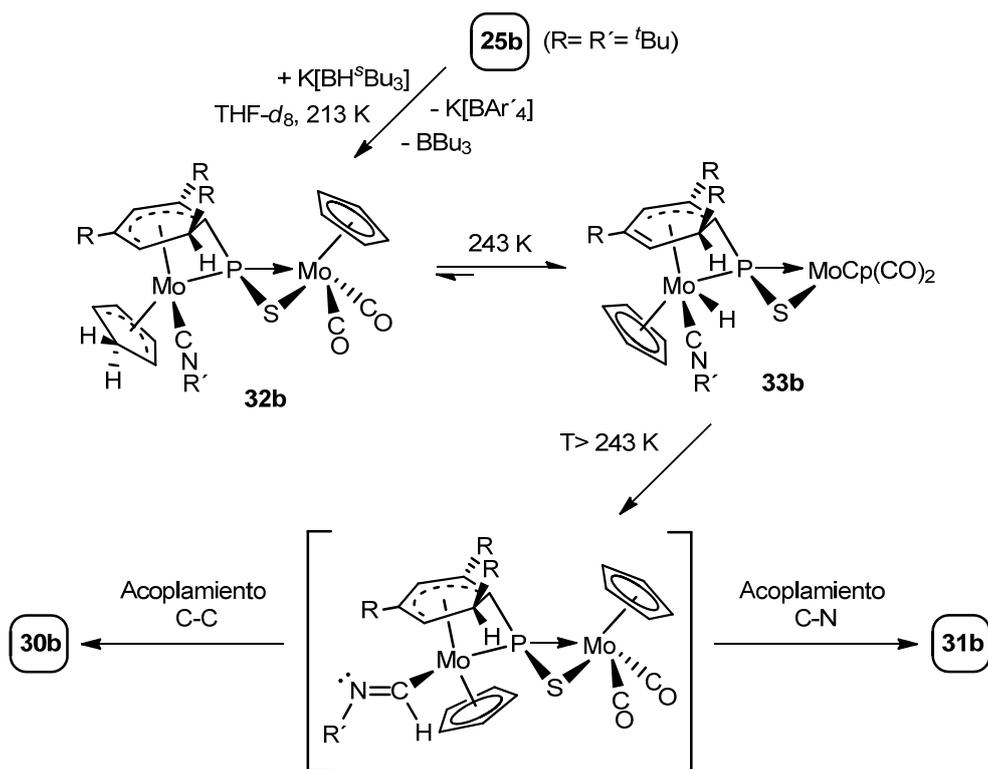
EP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>R)]. Además, para los compuestos **30b'** y **31b'**, en los que E= Se, el valor de la constante de acoplamiento <sup>77</sup>Se-<sup>31</sup>P, de 412 y 421 Hz respectivamente, es similar al que presenta el compuesto **syn-1b'** [*J*<sup>77</sup><sub>SeP</sub>= 430 Hz]. Dicho valor es adecuado para una unión directa P-Se, e indicativo de la similitud en el entorno del P(1) en estos complejos.

#### ***2.4.2.2. Monitorización de la reacción de los compuestos de tipo 25 con K-selectride, y caracterización espectroscópica de los intermedios correspondientes.***

Con el fin de obtener más información acerca del mecanismo de formación de los compuestos de tipo **30** y **31**, se monitorizaron algunas de las correspondientes reacciones mediante espectroscopia de R.M.N., siguiendo la evolución de las mismas desde su inicio y a diferentes temperaturas (en el intervalo que va desde 213 K hasta 298 K). En todos los casos dichas reacciones se llevaron a cabo en tubos de resonancia con válvula de cierre Young y en disolución de THF-*d*<sub>8</sub>.

Una de las monitorizaciones que se llevaron a cabo con mayor detalle fue la de la reacción del complejo **25b** con K-selectride. La evolución de dicha reacción, examinada por R.M.N de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>1</sup>H, se encuentra recogida en las figuras 2.50 y 2.51 y, de forma resumida, en el esquema 2.42.

Los espectros realizados a 213 K, inmediatamente después de adicionar 1 equivalente de K-selectride a una disolución del complejo **25b** (figuras 2.50a y 2.51a), pusieron de manifiesto la presencia exclusiva de un primer intermedio en dicha reacción. Éste, lejos de ser el esperado complejo formimidoilo, que surgiría tras el ataque directo del hidruro al átomo de carbono del ligando isocianuro, resultó ser el compuesto ciclopentadieno [Mo<sub>2</sub>Cp{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>5</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)}(η<sup>4</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)(CN<sup>t</sup>Bu)(CO)<sub>2</sub>] (**32b**). Así, de manera inesperada, el primer paso de dicha reacción es el ataque del H<sup>-</sup> al ligando Cp del fragmento metaloceno.

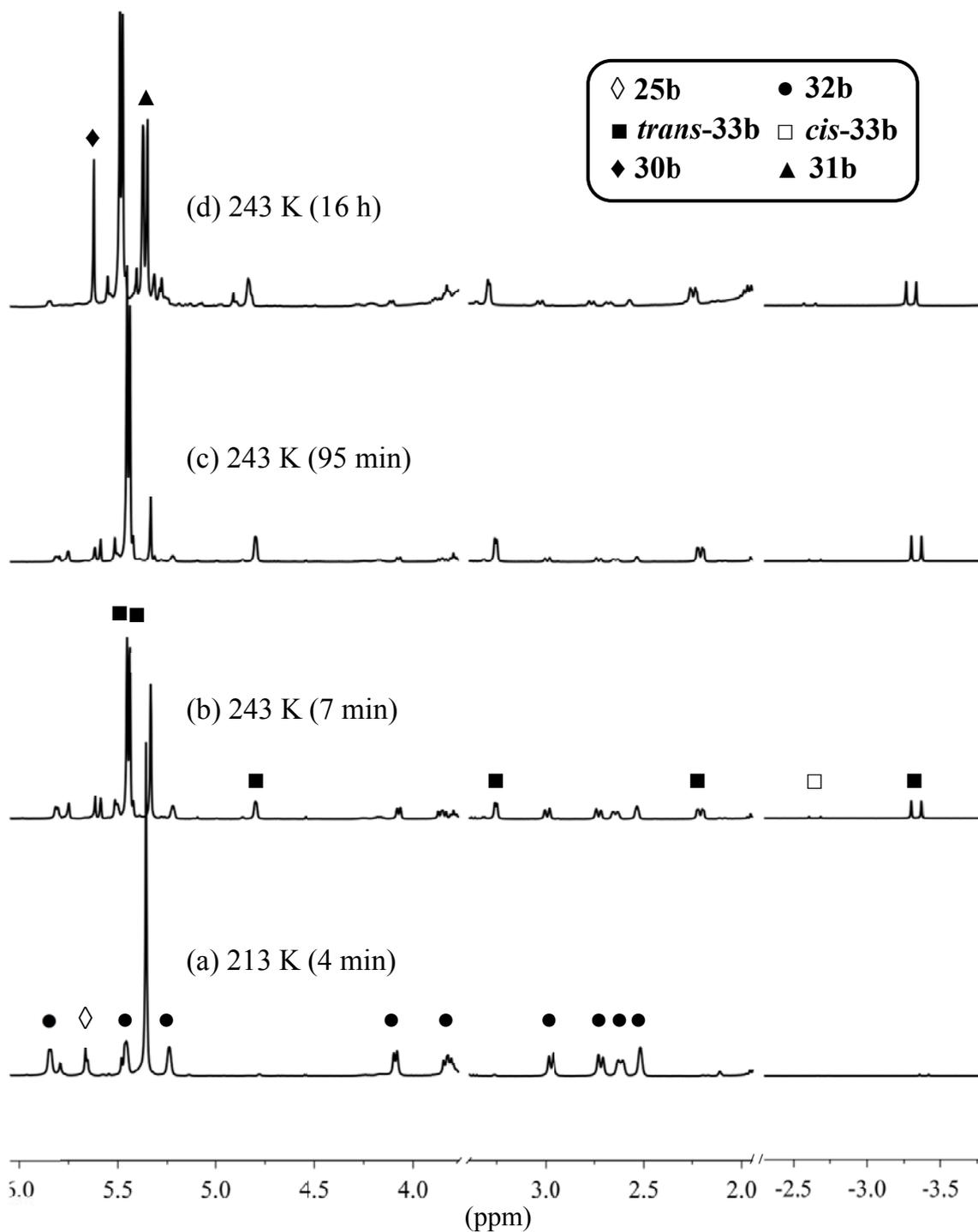


**Esquema 2.42.** Mecanismo de formación de los complejos de tipo **30b** y **31b**.

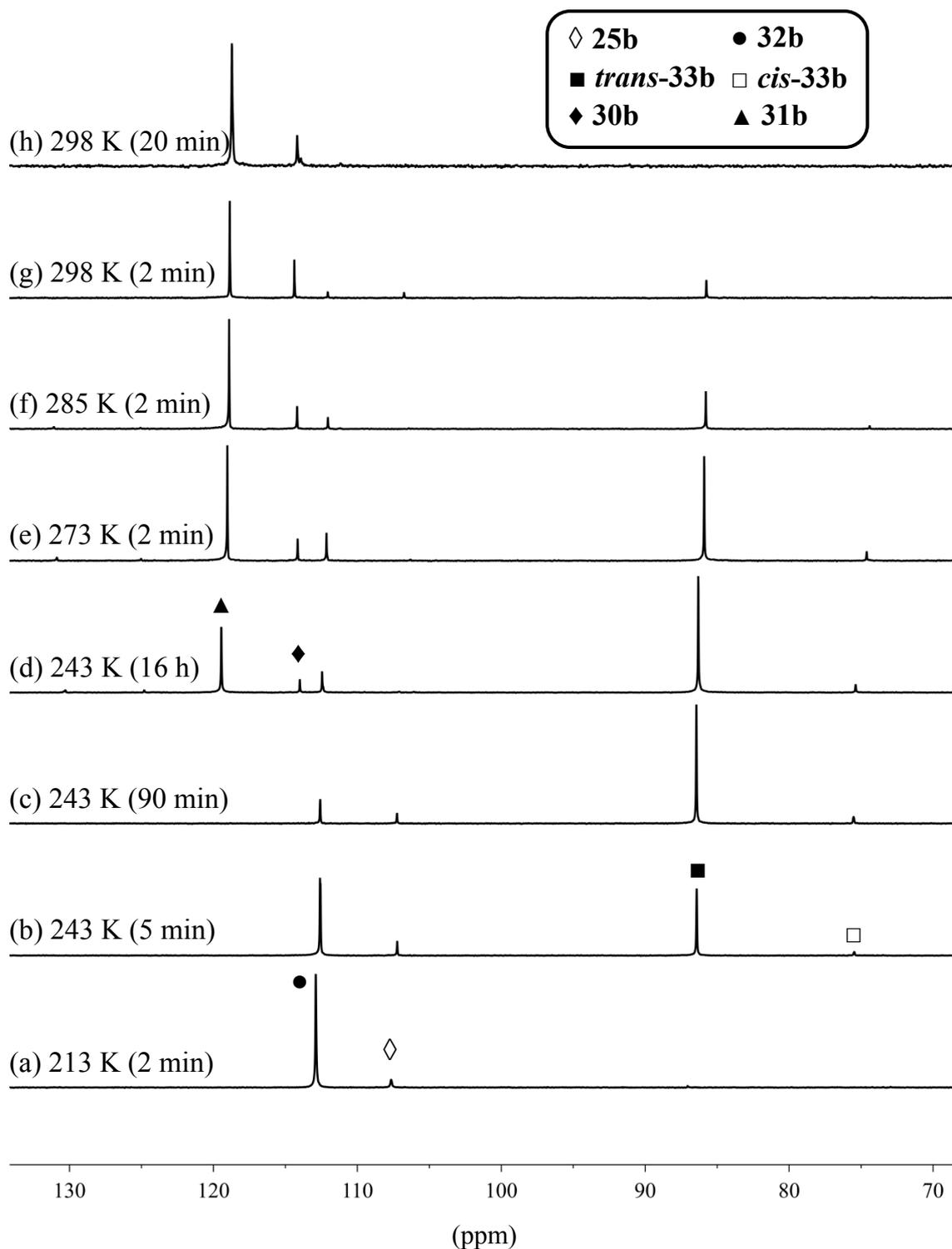
Seguidamente, al aumentar la temperatura de la disolución hasta  $243\text{ K}$ , se observa que el compuesto **32b** evoluciona de manera rápida, aunque no completa, hacia la formación del complejo hidruro  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}};\kappa^1_{\text{P}},\eta^3\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}\text{(H)}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]$  (**33b**), siendo la relación **33b/32b** cercana a 1 a los 7 minutos de alcanzar dicha temperatura (figuras 2.50b y 2.51b), e idéntica tras 95 minutos y 16 horas a esa temperatura (próxima a 5 en ambos casos) [figuras 2.40(c,d) y 2.41(c,d)]. Esta última observación pone de manifiesto la relación de equilibrio que presentan ambas especies en disolución, encontrándose dicho equilibrio desplazado hacia la formación del hidruro **33b**. En este punto cabe destacar que, aunque en la bibliografía se encuentran descritas reacciones de transferencia de hidrógeno desde un átomo de carbono a un fragmento metálico,<sup>122</sup> no existe precedente alguno para el

<sup>122</sup> a) Liu, R.; Zhou, X. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3171. b) Basato, M.; Biffis, A.; Buscemi, G.; Callegaro, E.; Polo, M.; Tubaro, C.; Venzo, A.; Vianini, C.; Graiff, C.; Tiripicchio, A.; Benetollo, F. *Organometallics*, **2007**, *26*, 4265. c) Liu, C.W.; Wen, Y.-S.; Liu, L.-K. *Organometallics*, **1997**, *16*, 155.

equilibrio entre un complejo  $\eta^4$ -ciclopentadieno y el correspondiente isómero ciclopentadienil hidruro, como el que se observa en este caso.

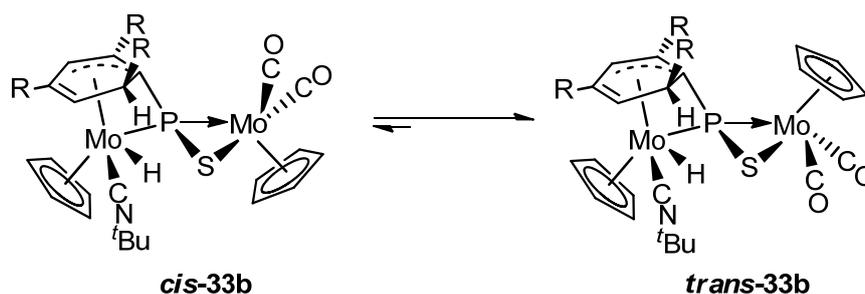


**Figura 2.50.** Monitorización, por espectroscopia de R.M.N.  $^1\text{H}$ , de la reacción del complejo **25b** con K-selectride. En cada espectro se especifica la temperatura a la que fue realizado el experimento y, entre paréntesis, el tiempo que transcurrió desde que la disolución alcanzó dicha temperatura.



**Figura 2.51.** Monitorización, por espectroscopia de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , de la reacción del complejo **25b** con K-selectride. En cada espectro se especifica la temperatura a la que fue realizado el experimento y, entre paréntesis, el tiempo que transcurrió desde que la disolución alcanzó dicha temperatura.

Por otra parte, cabe comentar que el hidruro **33b** se encuentra en disolución como una mezcla de dos isómeros en equilibrio que, análogamente a los conformeros **A** y **B** propuestos para los compuestos de tipo *syn-1* (esquema 2.4), se diferenciarían en la disposición relativa de los ligando Cp en la molécula: *trans* en el isómero mayoritario y *cis* en el minoritario, siendo la proporción de equilibrio a diferentes temperaturas ente ambos isómeros (*cis-33b:trans-33b*) de 1:10 (esquema 2.43).

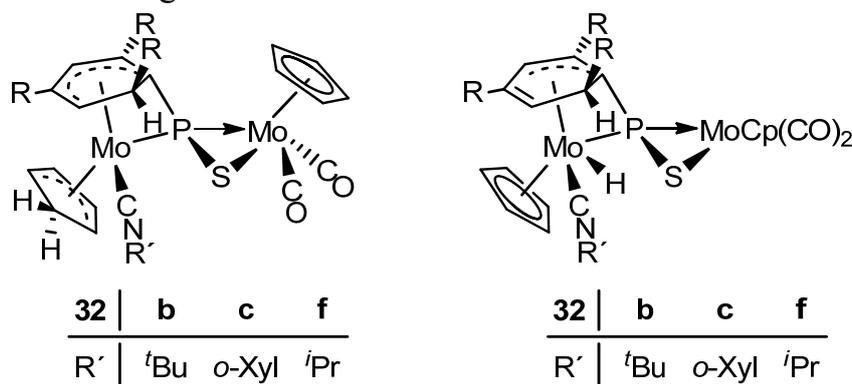


**Esquema 2.43.** Isómeros propuestos para el hidruro **33b**, extensible para todos los demás complejos de tipo **33**. (R= <sup>t</sup>Bu).

Por último, como se puede observar en las figuras 2.50d y 2.51(d-h), la transformación final del hidruro **33b** en los complejos **30b** y **31b** ocurre lentamente a 243 K o en pocos minutos a 298 K, sin que en el transcurso de dicha transformación se logre detectar otros intermedios. Sin embargo, como se refleja en el esquema 2.42, dada la estructura de los productos finales, se presupone la presencia, al menos, de un intermedio adicional en dicho mecanismo, que contendría una función formimidoilo, y que surgiría tras la migración del hidruro al átomo de carbono del ligando isocianuro. Esta hipótesis viene avalada por los estudios teóricos que serán discutidos en la sección 2.4.2.3.1.

Las reacciones de los complejos **25c** y **25f** con K-selectride se monitorizaron de forma análoga a la de **25b**, identificándose en ambos casos los correspondientes intermedios ciclopentadieno e hidruro (figura 2.52). Además, al igual que ocurre en el complejo **33b**, se ha comprobado que los hidruros **33c** y **33d** también se encuentran en disolución como una mezcla de

dos isómeros, siendo la proporción *syn:anti* en disolución de 1:10 en el primer caso, y 1:15 en el segundo.



**Figura 2.52.** Estructura de los intermedios detectados espectroscópicamente en las reacciones de los complejos **25(b, c, f)** con K-selectride. (R= *t*Bu).

Los datos espectroscópicos que avalan la propuesta estructural de todas las especies intermedias de estas reacciones se encuentran recogidos en las tablas 2.52 y 2.53. Además, dada la complejidad de los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  [DEPT-135] de los compuestos de tipo **32**, en el apartado 2.4.2.2.1. se exponen los argumentos empleados para la asignación de las distintas resonancias.

Como se puede observar en la tabla 2.52, y tal como era de esperar, el espectro R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de las especies de tipo **32** y **33** muestra, en todos los casos, una única resonancia cuyo desplazamiento químico, del orden de 115 y 90 ppm respectivamente, no difiere sustancialmente del de los precursores de tipo *syn-1* {*syn-1b* [ $\delta_{\text{P}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 73.6$  ppm]}}, siendo adecuado para la presencia de un ligando tiofosfinideno con el mismo tipo de coordinación.

Por su parte, el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  (tabla 2.52) pone de manifiesto las notables diferencias estructurales entre los complejos de tipo **32** y las especies de tipo **33**. Así, mientras que en el registro correspondiente de los compuestos *trans-33b* se identifican dos resonancias independientes, cuyo desplazamiento químico e intensidad relativa son adecuados para la presencia de dos ligandos  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  en la molécula, en el espectro de los intermedios de tipo **32** sólo se identifica una única señal que cumple dichas características,

mostrándose además las resonancias propias de un ligando  $\eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>. En lo relativo a este último anillo, en los espectros de R.M.N. <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}[DEPT-135] (tablas 2.52 y 2.53) se observan respectivamente 6 y 5 señales independientes, como corresponde para un entorno altamente asimétrico, cuyos desplazamientos químicos, análogos a los registrados para el mismo ligando en los compuestos con entorno simétrico [IndMo( $\eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)(dppe)][BF<sub>4</sub>] [ $\delta_H$ {CH(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)}= 5.03 (2H), 3.37 (2H) ppm;  $\delta_H$ {CH<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)}= 3.29 (H<sub>exo</sub>), 2.80 (H<sub>endo</sub>) ppm],<sup>123</sup> y [Mo<sub>2</sub>Cp( $\mu$ -P)(CO)<sub>2</sub>( $\eta^6$ -HMes\*)( $\eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)] [ $\delta_H$ {CH(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)}= 5.46 (2H), 4.22 (2H) ppm;  $\delta_C$ {CH(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)}= 87.1 (2 x C), 79.5, 78.2 ppm;  $\delta_C$ {CH<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)}= 47.9 ppm],<sup>14a</sup> son indicativos del modo de coordinación  $\eta^4$  del mismo.

Por otra parte, en lo referente al anillo de 6 eslabones presente en los complejos de tipo **32** y **33**, la diferencia sustancial en el valor de  $\delta_H$  de las resonancias de los hidrógenos de dicho grupo en ambas especies evidencia su diferente modo de coordinación al centro metálico. Así, en los registros de R.M.N. <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}[DEPT-135] de los compuestos de tipo **32**, para los que se propone una coordinación  $\eta^5$  de dicho anillo, se observa la presencia de tres resonancias, cuyos valores de  $\delta_H$  y  $\delta_C$  (tablas 2.52 y 2.53) no difieren sustancialmente de los registrados para el anillo C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> en los precursores de tipo **25** [**25b**,  $\delta_H$ (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)= 6.26, 5.03, 3.66 ppm;  $\delta_C$ {CH(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}= 89.5, 89.4, 58.3 ppm], lo cual evidencia su modo de coordinación  $\eta^5$ . Sin embargo, en comparación con estas señales, las resonancias de los hidrógenos análogos en el espectro de R.M.N. <sup>1</sup>H de los hidruros de tipo **33** se encuentran sustancialmente más apantalladas, siendo los valores de  $\delta_H$  del hidrógeno olefínico ( $\delta_H \approx 4.8$  ppm) y aromático ( $\delta_H \approx 3.0$  ppm) del anillo, sustancialmente más bajos que en los complejos de tipo **1**, donde se encuentran hidrógenos de idéntica naturaleza [**syn-1b**,  $\delta_H$ (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)= 5.96, 5.52 ppm].

<sup>123</sup> Gonçalves, I.S.; Pereira, C.C.L.; Gamelas, C.A.; Hazell, A.; Romão, C.C. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1593.

**Tabla 2.52.** Selección de datos espectroscópicos de R.M.N.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  de los complejos de tipo **32** y *cis/trans*-**33** disueltos en THF- $d_8$ .

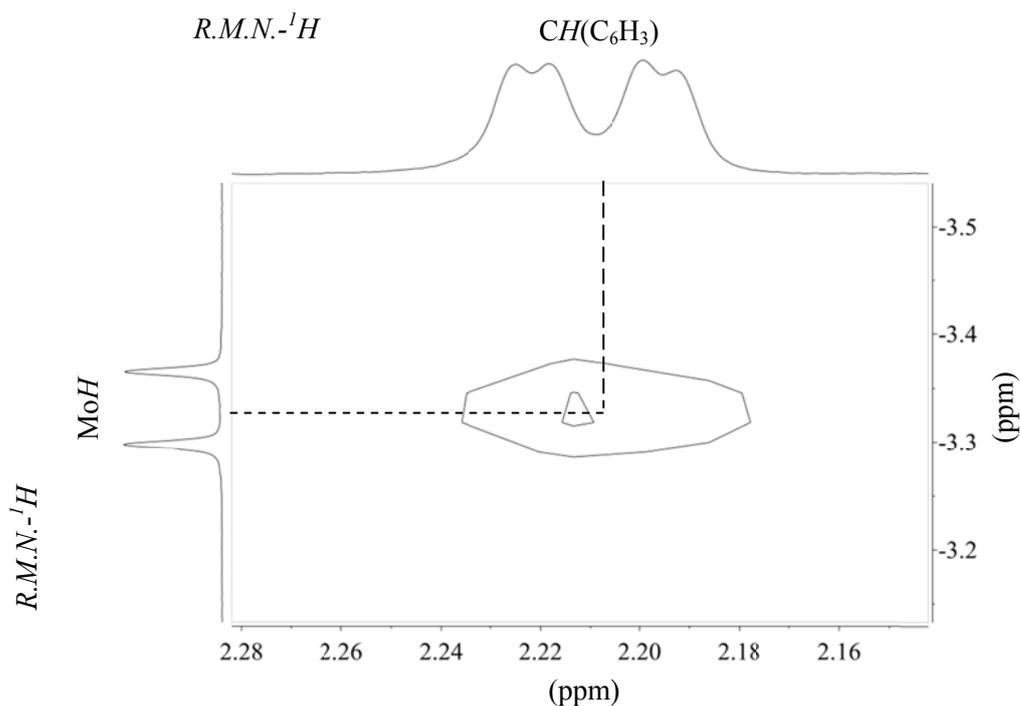
	$\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}; [J_{\text{HH}}, \underline{J}_{\text{HP}}]/\text{Hz}$
<sup>a</sup> <b>32b</b>	112.9	5.84[3], 4.09[6], 3.82[6,9] ( $C_6H_3$ ) 5.36 (Cp) 5.46, 5.24, 2.62[9], 2.52 {CH ( $C_5H_6$ )} 2.97[9], 2.72[9] {CH <sub>2</sub> ( $C_5H_6$ )}
<sup>a</sup> <b>32c</b>	115.4	6.09[4], 4.39[7], 3.83[7,9] ( $C_6H_3$ ) 5.37 (Cp) 5.63, 5.39, 2.79 {CH ( $C_5H_6$ )} <sup>e</sup> 3.03[9], 2.90[9] {CH <sub>2</sub> ( $C_5H_6$ )}
<sup>a</sup> <b>32f</b>	113.4	5.85[4], 4.11[6], 3.81[6,9] ( $C_6H_3$ ) 5.37 (Cp) 5.46, 5.25, 2.62[9], 2.53 {CH ( $C_5H_6$ )} 2.97[9], 2.73[9] {CH <sub>2</sub> ( $C_5H_6$ )}
<sup>b</sup> <i>trans</i> - <b>33b</b>	86.4	5.45, 5.44 (Cp) 4.80, 3.25[3], 2.21[3,10] ( $C_6H_3$ ) -3.33 [27](MoH)
<sup>b</sup> <i>cis</i> - <b>33b</b>	75.5	-2.65[31] (MoH)
<sup>c</sup> <i>trans</i> - <b>33c</b>	89.6	5.60, 5.49 (Cp) 4.83, 2.66[3,11] ( $C_6H_3$ ) <sup>e</sup> -3.13[24] (MoH)
<sup>c</sup> <i>cis</i> - <b>33c</b>	77.1	-2.50[28] (MoH)
<sup>d</sup> <i>trans</i> - <b>33f</b>	87.4	5.47, 5.45 (Cp) 4.78[2], 3.27[4], 2.21[4,11] ( $C_6H_3$ ) -3.37[27](MoH)
<sup>d</sup> <i>cis</i> - <b>33f</b>	75.7	-2.70[32] (MoH)

<sup>a</sup>213 K, <sup>b</sup>243 K, <sup>c</sup>253 K, <sup>d</sup>233 K. <sup>e</sup>Una de las señales no pudo ser identificada en el espectro.

**Tabla 2.53.** Selección de datos espectroscópicos de R.M.N.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [DEPT-135] de los complejos **32(b, c)** disueltos en THF- $d_8$  y a 213 K.

	$\delta_{\text{C}}/\text{ppm}; [J_{\text{CP}}]/\text{Hz}$
<b>32b</b> (R' = <i>t</i> -Bu)	CH ( $\text{C}_6\text{H}_3$ ): 90.8[6], 62.4, 56.3
	Cp: 94.2
	CH ( $\text{C}_5\text{H}_6$ ): 79.5, 70.9, 58.5, 54.3
	CH <sub>2</sub> ( $\text{C}_5\text{H}_6$ ): 44.8
<b>32c</b> (R' = <i>o</i> -Xyl)	CH ( $\text{C}_6\text{H}_3$ ): 93.3[5], 59.9, 56.6
	Cp: 94.3
	CH ( $\text{C}_5\text{H}_6$ ): 80.5, 71.0, 60.3, 56.3
	CH <sub>2</sub> ( $\text{C}_5\text{H}_6$ ): 45.2

Por último, cabe señalar que en el espectro de los complejos *cis/trans*-**33** (tabla 2.43) se observa la presencia de una resonancia muy apantallada, cuyo desplazamiento químico, del orden de -3 ppm en todos estos complejos, es análogo al encontrado en una de las resonancias del espectro del hidruro  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{H})(\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$  [ $\delta_{\text{H}} = -3.62$  ppm],<sup>25b</sup> y por lo tanto indicativo de la presencia de un ligando hidruro coordinado en modo terminal. Dicha señal se muestra en todos los complejos como un doblete, cuyo valor de constante de acoplamiento, cercano a 30 Hz tanto en los compuestos *cis* como en los *trans*, es adecuado para una  $^2J_{\text{HP}}$ . La similitud en el valor de la constante de acoplamiento de dicha señal en los isómeros *cis* y *trans* indica, además, que la posición relativa del hidruro respecto al fósforo es esencialmente la misma en ambos isómeros. La localización de dicho ligando hidruro en el fragmento metaloceno se ha realizado sobre la base de los datos que proporciona el espectro bidimensional NOESY( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) pues, para el complejo *trans*-**33b**, se observa en dicho registro un pico de cruce, de poca intensidad, entre la resonancia del ligando hidruro y la del hidrógeno enlazado al C<sup>6</sup> ( $\delta_{\text{H}} = 2.21$  ppm) (figura 2.53), como cabe esperar dada la disposición de este último átomo de hidrógeno en la cara *endo* del anillo.



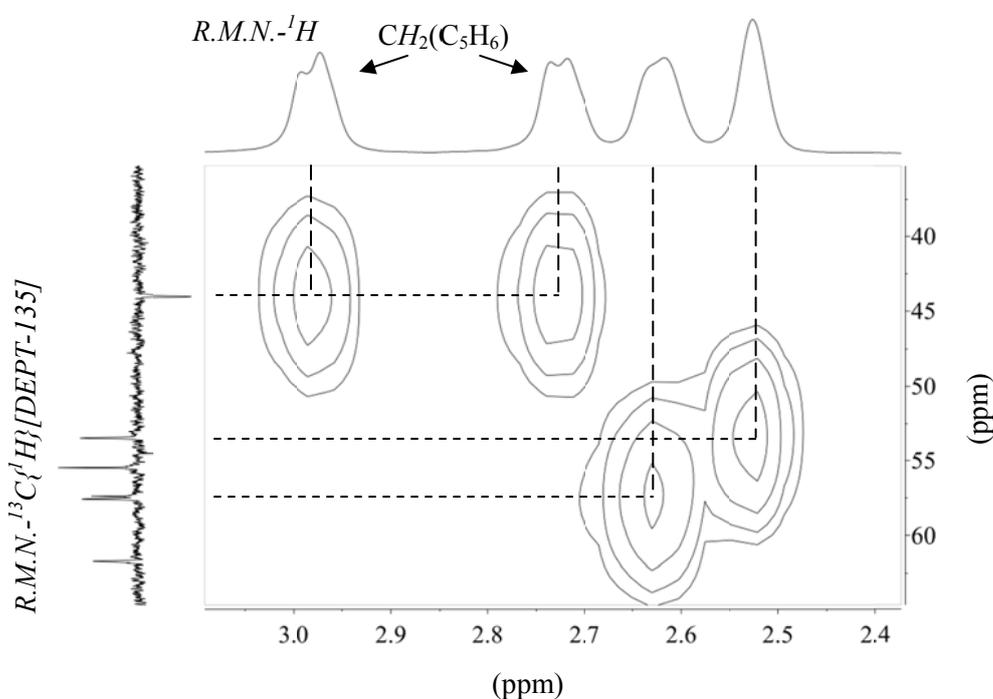
**Figura 2.53.** Ampliación del espectro bidimensional NOESY( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) del complejo **33b**. Las señales especificadas corresponden al isómero *trans*.

#### 2.4.2.2.1. Asignación de señales en los espectros R.M.N. $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [DEPT-135] de los complejos de tipo **32**.

La asignación de las resonancias correspondientes a los anillos 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3$  y  $\text{C}_5\text{H}_6$ , en los espectros de R.M.N.  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [DEPT-135] de los intermedios de tipo **32** no ha resultado ser una tarea sencilla ya que, al tratarse de anillos con deslocalización electrónica situados en un entorno muy asimétrico, todos sus átomos son inequivalentes, siendo los desplazamientos químicos de las señales que generan no muy diferentes entre sí. Por ello, con el fin de completar la asignación espectroscópica de dichos intermedios, se registraron una serie de espectros monodimensionales [R.M.N.  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -{DEPT-135}] y bidimensionales [COSY( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ), NOESY( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ), HSQC( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) y HMBC( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ )], siendo la combinación de la información que de ellos se extrae la que nos ha permitido realizar dicha asignación. Ésta

se expone a continuación para el complejo **32b**, aunque es extensible para los demás compuestos isoestructurales:

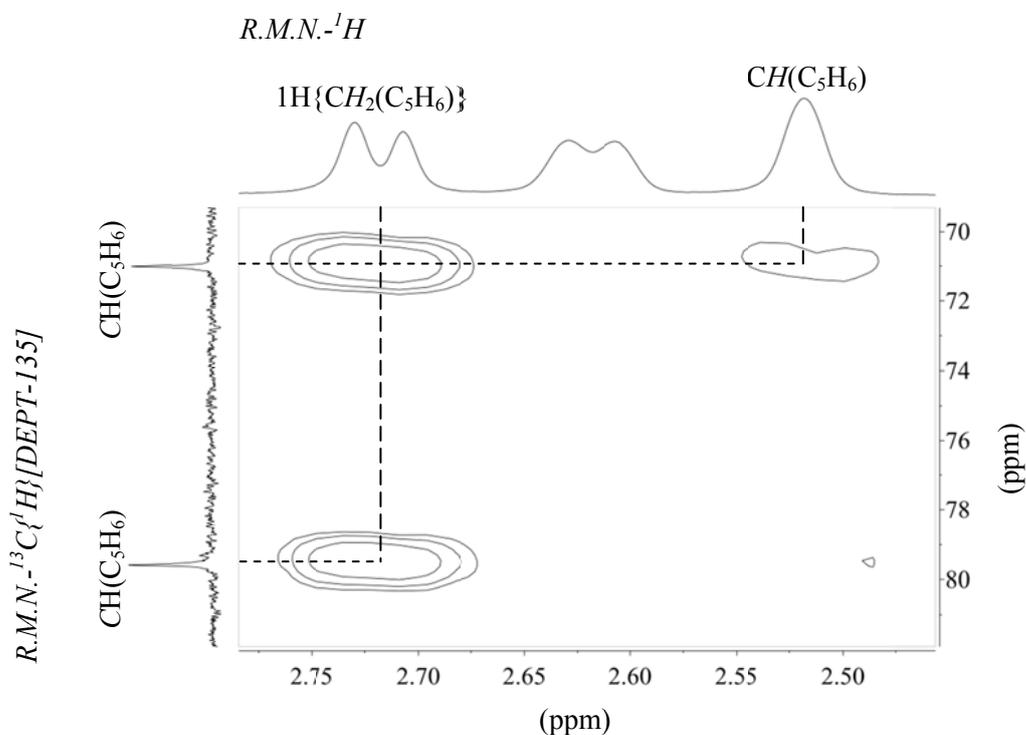
Así, una vez identificada la señal del grupo  $CH_2$  del anillo  $C_5H_6$  en el registro de  $^{13}C\{^1H\}$ [DEPT-135] de **32b** (la única con fase diferente;  $\delta_C=44.8$  ppm), su correlación  $^1H-^{13}C$  en el espectro HSQC (figura 2.54) posibilita la localización de las resonancias de los protones enlazados a dicho carbono ( $\delta_H=2.97, 2.72$  ppm). Estos hidrógenos, que son diastereotópicos, se acoplan entre sí, siendo el valor de dicha constante (9 Hz) adecuado para un grupo metileno.



**Figura 2.54.** Ampliación del espectro bidimensional HSQC( $^1H-^{13}C$ ) del complejo **32b**.

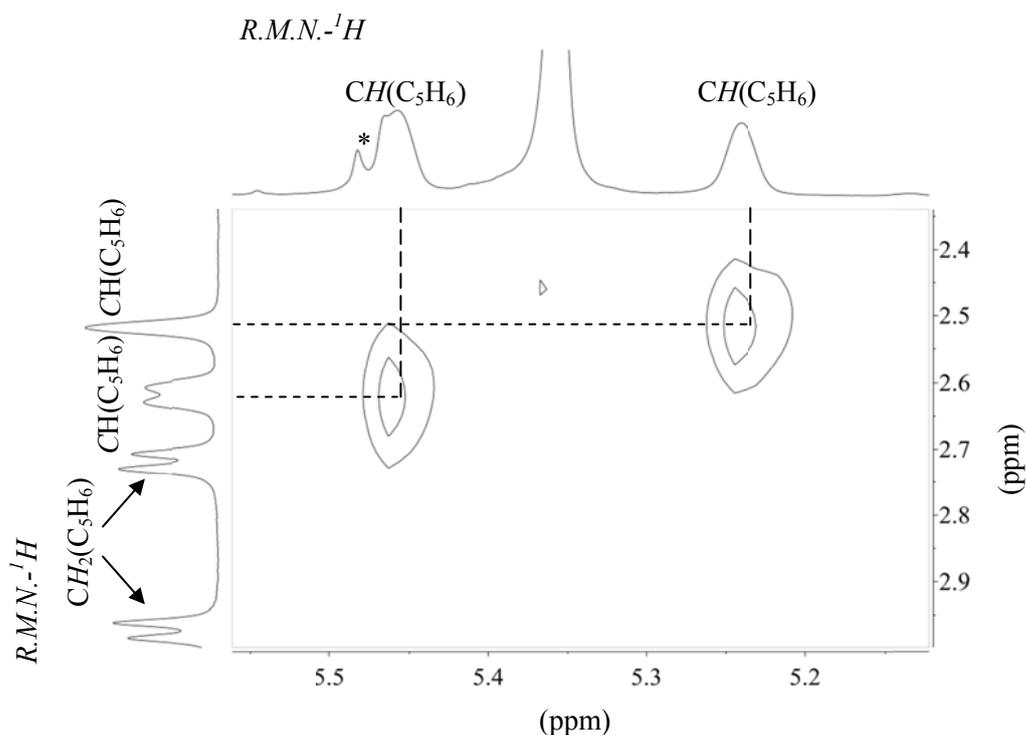
Por su parte, el mapa de contorno del espectro HMBC( $^1H-^{13}C$ ) pone de manifiesto la existencia de acoplamientos directos a larga distancia [ $^nJ_{H^{13}C}$  ( $4 > n > 1$ )] entre las señales a  $\delta_C=79.5, 70.9$  ppm del espectro de R.M.N.  $^{13}C\{^1H\}$ [DEPT-135] y las resonancias del registro de R.M.N.  $^1H$  situadas a  $\delta_H=2.52, 2.72$  ppm (figura 2.55). Así, dado que esta última resonancia había sido asignada previamente como perteneciente al fragmento  $CH_2$  del ligando

$\eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, se pueden situar, con alta probabilidad, al resto de las señales que acabamos de especificar, y a las que correlacionan con ellas en el espectro HSQC(<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) [ $\delta_{\text{H}}= 5.24, 5.46$  ppm y  $\delta_{\text{C}}= 54.3$  ppm respectivamente], como pertenecientes al mismo ligando ciclopentadieno.



**Figura 2.55.** Ampliación del espectro HMBC(<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) del complejo **32b** disuelto en THF-*d*<sub>8</sub>.

La resonancia del último átomo de hidrógeno del ligando C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> que queda por identificar se asignó a la situada a  $\delta_{\text{H}}= 2.62$  ppm, dado que en el espectro bidimensional COSY (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) se observa que dicha señal correlaciona, aunque de forma muy débil, con la posicionada a  $\delta_{\text{H}}= 5.46$  ppm (figura 2.53), que habíamos identificado anteriormente como perteneciente a dicho anillo. Dicha señal se muestra en el espectro de <sup>1</sup>H como un doblete, por acoplamiento con el átomo de fósforo de la molécula, como indica el correspondiente espectro de <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}, siendo el valor de la constante de acoplamiento (9 Hz) adecuado para un acoplamiento P-H a través de tres enlaces.



**Figura 2.56.** Ampliación del espectro COSY( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) del complejo **32b** disuelto en THF- $d_8$ . \* Señal correspondiente al precursor **25b**.

Por último, las tres señales restantes cuyo valor relativo de la integral es adecuado para 1H se asignan a los hidrógenos del anillo de 6 eslabones, correspondiendo la más apantallada de las tres ( $\delta_{\text{H}} = 3.82$  ppm) al hidrógeno alquílico de dicho anillo. Ésta se muestra como un doblete de dobletes, por acoplamiento con el fósforo de la molécula ( $^3J_{\text{HP}} = 9$  Hz) y con el hidrógeno a  $\delta_{\text{H}} = 4.09$  ppm enlazado al carbono contiguo ( $\text{C}^5$ ) ( $^3J_{\text{HH}} = 6$  Hz).

### 2.4.2.3. Mecanismo de formación de los complejos de tipo 30, 31 y 34.

#### 2.4.2.3.1. Estudio teórico de la reacción de los complejos de tipo 25 con K-selectride.

Con el propósito de alcanzar un mayor conocimiento acerca de mecanismo de la reacción de los complejos de tipo **25** con K-selectride, y en

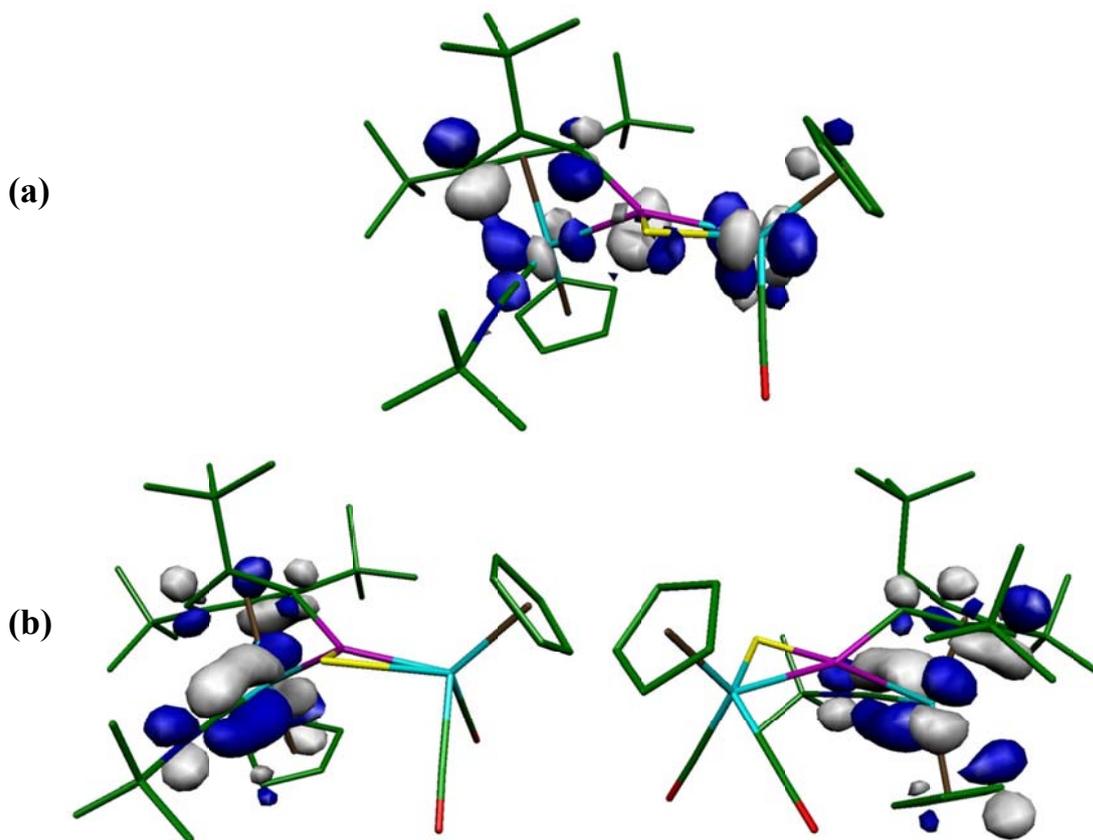
base al resultado del seguimiento espectroscópico a baja temperatura realizado para la misma (apartado 2.4.2.2.), se decidió llevar a cabo un estudio teórico de algunas de las transformaciones implicadas empleando métodos D.F.T.

En primer lugar, con la finalidad de explicar el ataque inicial del hidruro al ligando Cp del fragmento metalloceno, se analizó la estructura electrónica de los precursores de tipo **25**. En concreto, para el complejo **25b** las cargas Mulliken y N.P.A calculadas (tabla 2.54) localizan la mayor carga positiva de la molécula en el átomo de fósforo. Ello identifica a dicho átomo como la posición más electrofílica de este complejo bajo condiciones de control de carga. Por otro lado, el análisis de los orbitales vacíos de menor energía revela la presencia en dicha especie de una gran variedad de posiciones electrofílicas desde el punto de vista orbital [Mo(1)/(2), 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>, CN<sup>t</sup>Bu y Cp] (figura 2.57). En este sentido cabe destacar las contribuciones moderadas en el LUMO+1 y LUMO respectivamente de un orbital “p” no enlazante en uno de los átomos de carbono del ligando Cp<sub>Mo(1)</sub>, y del C<sup>5</sup> del anillo del ligando puente, siendo esta última posición la más favorecida de las dos para el ataque del nucleófilo según las reglas de Davies-Green-Mingos.<sup>124</sup> Así, teniendo en cuenta que el resultado de los cálculos D.F.T. no determina claramente que el ligando Cp del fragmento metalloceno sea la posición más electrofílica de dicha especie (tanto desde el punto de vista electrónico como desde el orbital), el ataque del hidruro al mismo se podría argumentar teniendo en cuenta la menor congestión estérica del entorno del Cp con respecto a las demás posiciones electrofílicas de la molécula, cuyo entorno se encuentra más impedido.

<sup>124</sup> Davies, S.G.; Green, M.L.H.; Mingos, D.M.P. *Tetrahedron*, **1978**, *34*, 3047.

**Tabla 2.54.** Distribución de cargas Mulliken y N.P.A. en el catión del complejo **25b**. Los datos relativos al ligando Cp corresponden a la media ponderada de los valores de cada uno de sus átomos de carbono, siendo  $\pm 0.05$  la desviación máxima de dichos valores con respecto a su media.

Átomo	N.P.A.	Mulliken
Mo(1)	-0.30	-0.31
Mo(2)	0.04	-0.33
P(1)	0.79	0.49
C[CN <sup>t</sup> Bu]	0.39	0.08
C[Cp <sub>metaloceno</sub> ]	-0.25	-0.12

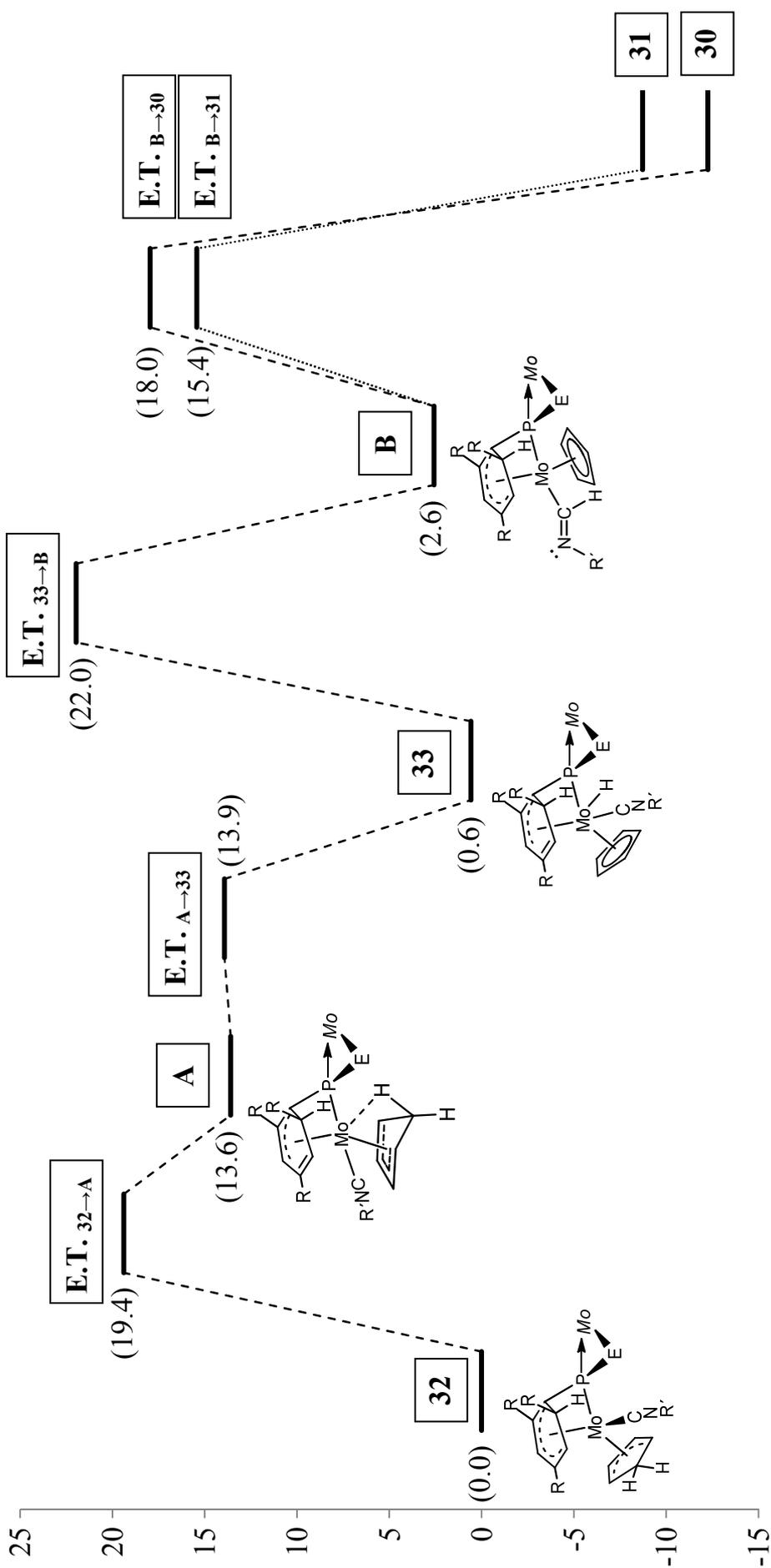


**Figura 2.57.** Representación del LUMO (a) y LUMO+1 (b) del complejo **25b**. De este último O.M. se representan dos vistas diferentes de la molécula. El átomo de Mo(2) es el que tiene coordinado el ligando CN<sup>t</sup>Bu.

En una segunda fase se analizó el perfil completo de la reacción de formación de los compuestos de tipo **30** y **31** a partir del complejo **32b**. Tal como se había determinado espectroscópicamente, el complejo ciclopentadieno se transforma en el hidruro **33**, por lo que debe experimentar la adición oxidante de uno de los enlaces C-H al átomo de molibdeno. Sin embargo, de acuerdo con los cálculos realizados (figura 2.58), dicha transformación transcurre en dos etapas consecutivas a través de un intermedio **A**, de alta energía, cuya estructura presenta una interacción agóstica Mo-H, y un cambio en la hapticidad del anillo de 6 eslabones ( $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ ). A pesar de la considerable reorganización estructural, la energía relativa del hidruro **33b** es análoga a la del compuesto **32b**, superándola solamente en 0.6 Kcal/mol, lo cual está de acuerdo con el equilibrio en disolución observado experimentalmente entre estas dos especies.

La siguiente etapa de dicho mecanismo implicaría la inserción migratoria del ligando CNR' del complejo **33b** en el enlace M-H. Ello daría lugar a la formación del correspondiente intermedio formimidoilo (**B**), no detectado espectroscópicamente, siendo dicho proceso análogo al descrito en la bibliografía para la formación de complejos acilo o iminoacilo por inserción de los correspondientes ligandos CO o CNR' en enlaces metal-alquilo.<sup>125</sup> La energía del estado de transición (**E.T.**<sub>33→B</sub>), de dicha transformación permite estimar una barrera energética de 21.4 Kcal/mol, que es perfectamente consistente con la aparición lenta de los productos de tipo **30** y **31** a 253 K, pero muy rápida a temperatura ambiente, constituyendo dicho proceso la etapa limitante del mecanismo global de la reacción.

<sup>125</sup> Durfee, L.D.; Rothwell, I.P. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1059.



**Figura 2.58.** Perfil de reacción calculado en disolución de THF para la formación de los compuestos **30b** y **31b** [ $E = S$ ,  $R = R' = 'Bu$ ,  $Mo = MoCp(CO)_2$ ]. Los valores energía de cada especie, relativos al complejo **32b**, se expresan en Kcal/mol y se recogen entre paréntesis.

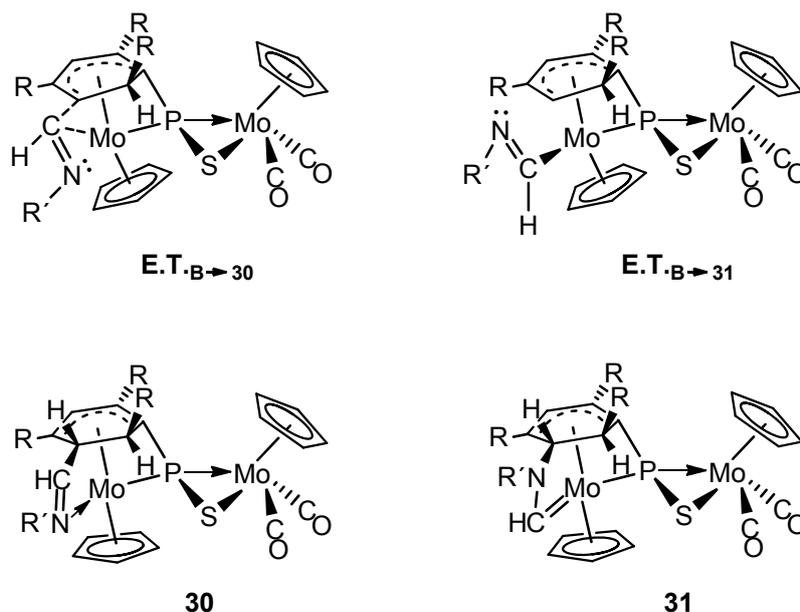
Por último, la transformación del intermedio **B** en los productos finales de la reacción (figura 2.58) se produce como consecuencia del acoplamiento del ligando formimidoilo con el anillo del ligando puente, lo que puede ocurrir de dos formas distintas. Por un lado, el acoplamiento C-C entre el átomo de carbono del ligando CNR' y el C<sup>5</sup> de dicho anillo da lugar a la formación del derivado aldimina (**30b**) mientras que, por el otro, el acoplamiento del átomo de N del ligando formimidoilo al mismo átomo de carbono conduce a la formación del complejo aminocarbeno (**31b**). Ambas transformaciones son altamente inusuales. En relación con el primer proceso debe señalarse que, aunque en la bibliografía existen ejemplos conocidos para la síntesis de complejos organometálicos con ligandos imino por inserción de un ligando iminoacilo en enlaces metal-alquilo,<sup>125,126</sup> la síntesis de este tipo de complejos mediante procesos de acoplamiento C-C en los que se encuentran involucrados enlaces M-C(*sp*<sup>2</sup>) parece no tener precedentes. Por su parte, en lo relativo al acoplamiento C-N, cabe comentar que no existen en la bibliografía precedentes de síntesis de este tipo de ligandos carbeno mediante el ataque del átomo de nitrógeno de un ligando formimidoilo (o iminoacilo) a polienos coordinados a metales, por lo que podemos considerar esta última tipología de reacción como una ruta sintética novedosa y tal vez generalizable para la síntesis de ligandos aminocarbeno enlazados a polienos.

Por otro lado, con el objeto de explicar la influencia de la naturaleza del grupo R' en la proporción de los complejos de tipo **30** y **31** obtenida en cada caso, se llevó a cabo también el estudio teórico de esta última etapa de la reacción a partir de los complejos isoestructurales con el intermedio **B** que presentan grupos R' diferentes a <sup>t</sup>Bu (*o*-Xyl, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe, Ph). En todos los casos el grupo aldimina presente en los complejos de tipo **30** se genera mediante inserción migratoria del carbono del ligando formimidoilo en el enlace Mo-C(5) del grupo arilo (intermedio **ET<sub>B</sub>-30**), seguida de una rápida coordinación del nitrógeno al átomo metálico. En cambio, la formación del

<sup>126</sup> De Angelis, F.; Fantacci, S.; Sgamellotti, A. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1497.

grupo aminocarbeno presente en los complejos de tipo **31** no requiere debilitamiento del enlace Mo-C del formimidoilo, sino la rotación del ligando alrededor de este enlace, lo que permite acercar, en todos los casos, el átomo de nitrógeno al C<sup>5</sup> del grupo arilo (intermedio **ET<sub>B</sub>-31**). El análisis de las energías relativas de estos estados de transición, respecto a las de reactivos y productos (tabla 2.55), permite extraer las siguientes conclusiones:

- ✓ Desde el punto de vista termodinámico, la formación del ligando aldimina es siempre el proceso más favorable. La formación del complejo carbeno es en general viable salvo para el caso en el que R' = *o*-Xyl.
- ✓ En general, las barreras cinéticas para el proceso de inserción (formación de aldimina) o rotación (formación de carbeno) del grupo formimidoilo son similares, lo que justifica la obtención de los complejos de tipo **30** y **31** en proporciones próximas a 1:1 en la mayoría de los casos (tabla 2.48), independientemente de su estabilidad termodinámica relativa.
- ✓ El proceso de rotación está particularmente desfavorecido para sustituyentes muy voluminosos, como *o*-Xyl, lo que en sí mismo impediría la formación del complejo carbeno en este caso.
- ✓ El proceso de migración parece estar algo más favorecido (respecto al de rotación) cuando los sustituyentes R' son arílicos, lo que justificaría la prevalencia de la formación de los carbenos de tipo **31** con los isocianuros alquílicos.

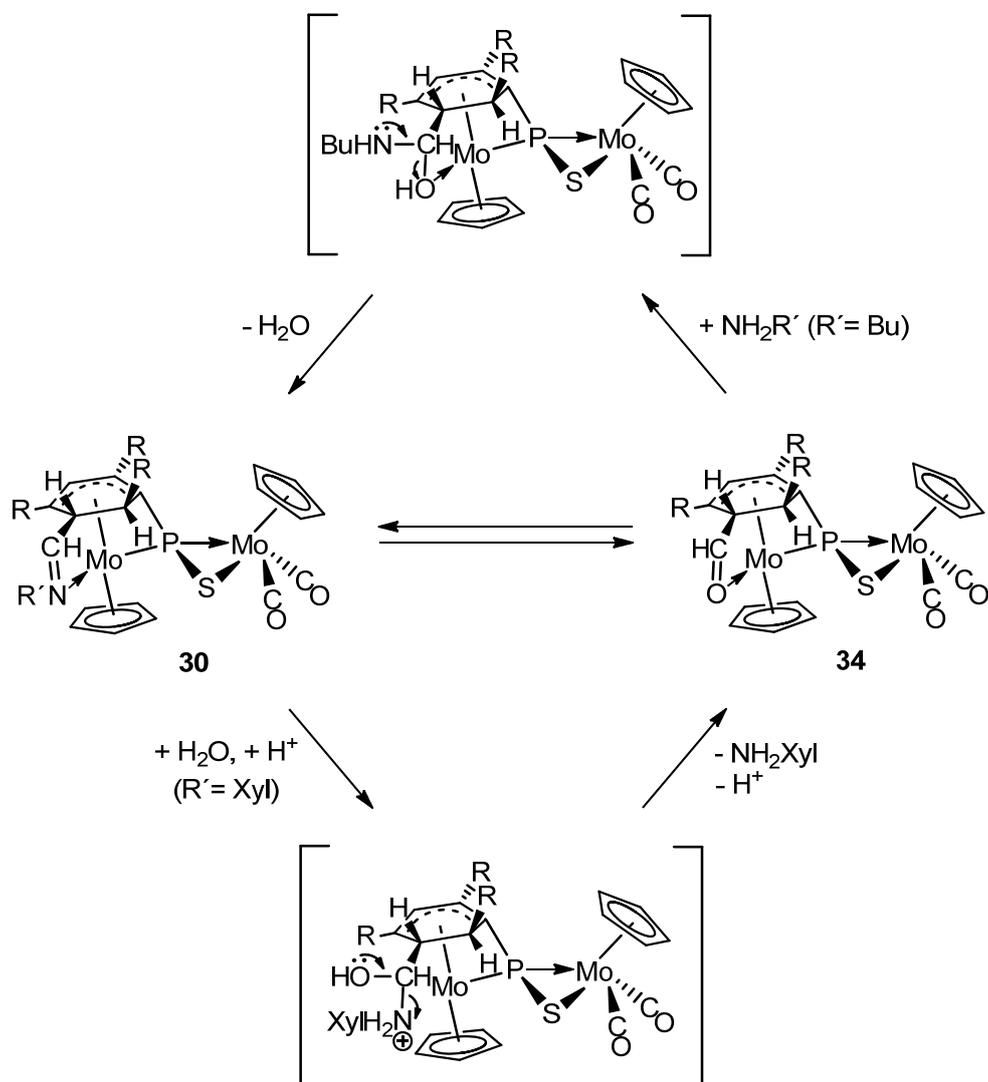


**Figura 2.59.** Representación gráfica de la estructura optimizada de los complejos **E.T.<sub>B→30</sub>**, **E.T.<sub>B→31</sub>**, **30** y **31**. [R= <sup>t</sup>Bu, R'= <sup>t</sup>Bu (**b**), *o*-Xyl (**c**), *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe (**d**), Ph (**e**)].

**Tabla 2.55.** Energías calculadas (en Kcal/mol) de los complejos **E.T.<sub>B→30</sub>**, **E.T.<sub>B→31</sub>**, **30** y **31**, disueltos en THF, relativas a las de los respectivos precursores de tipo **B** con igual sustituyente R'. E= S y R= <sup>t</sup>Bu en todos los casos.

Cpto.	R'	$\Delta G_{\text{dion-THF}}$ (Kcal/mol)			
		<sup>t</sup> Bu	<i>o</i> -Xyl	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe	Ph
<b>E.T.<sub>B→30</sub></b>		15.38	16.75	10.98	11.79
<b>E.T.<sub>B→31</sub></b>		12.85	25.00	10.47	10.77
<b>30</b>		-14.83	-6.44	-21.30	-20.42
<b>31</b>		-11.29	5.25	-12.76	-12.98

### 2.4.2.3.2. Mecanismo de formación del complejo formilo **34**, y del compuesto imino **30g**.



**Esquema 2.44.** Mecanismo de formación de las especies **30g** y **35**. ( $R = {}^tBu$ ).

La realización de una propuesta mecanística para la transformación entre complejos con ligandos formilo y compuestos formimidoilo resulta relativamente sencilla si tomamos como referencia las reacciones bien conocidas de adición de nucleófilos a iminas, aldehidos o cetonas. Así, como podemos observar en el esquema 2.44, ambas reacciones pueden transcurrir a través de intermedios análogos, con una función hemiaminal en el caso de la transformación de complejo **34** en **30g** ( $R' = Bu$ ), o hemiaminal catiónica en la

transformación de complejo **30c** ( $R' = \text{Xyl}$ ) en **34**. En el segundo caso, las trazas de ácido presentes en el medio actuarían de catalizador de la reacción adicionándose en un primer paso al átomo de nitrógeno del formimidoilo. Ello provoca un aumento sustancial de la electrofilia del carbono de este ligando, favoreciendo el ataque de una molécula de agua al mismo.

-----

Como hemos visto en esta sección, las especies catiónicas de tipo **25** presentan un comportamiento químico ambifílico, reaccionando tanto con fragmentos ácidos (carbonilos metálicos insaturados) como con bases ( $R^-$ ). La reacción con diferentes carbonilos metálicos da lugar a la formación de diversos agregados heterometálicos catiónicos, cuyo esqueleto no difiere demasiado del de otras especies heterometálicas generadas a partir de los precursores neutros de tipo **1** o **III** (sección 2.2), siendo éstas consecuencia de la adición de uno o varios fragmentos metálicos a la molécula, y de la ruptura de enlaces Mo-P, P-E y E-M. Por otra parte, en relación al comportamiento electrofílico de dichas especies, debemos señalar que los procesos de adición de hidruro se producen inicialmente en el ligando ciclopentadienilo del fragmento metaloceno, y conducen finalmente a la formación de nuevas especies binucleares de molibdeno donde el ligando puente presenta ahora una función adicional (aldimina o aminocarbeno) enlazada a uno de los carbonos del anillo arílico del fosfinideno.



### ***3. PARTE EXPERIMENTAL***



### **3.1. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.**

#### **3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo.**

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en los espectrofotómetros PERKIN-ELMER PARAGON 1000 y PERKIN ELMER SPECTRUM 100, del departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

Los espectros de infrarrojo en disolución se registraron en la zona del espectro comprendida entre  $2200\text{ cm}^{-1}$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ , donde aparecen las absorciones debidas a la tensión C-O de los ligandos carbonilo y C-N del ligando isocianuro. Para ello se utilizaron ventanas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm. Los espectros de compuestos en estado sólido se registraron en la zona comprendida entre  $4000$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  y fueron efectuados en dispersión de nujol utilizando como soporte dos monocristales de fluoruro de calcio. El número de onda ( $\bar{\nu}$ ), correspondiente a las absorciones presentes en los espectros, ha sido expresado en  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, cuando no se especifica la asignación, las absorciones corresponden a la tensión  $\text{C}\equiv\text{O}$ .

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

Los espectros de R.M.N. fueron realizados en los espectrómetros Bruker AV-400, Bruker AV-300 y Bruker DPX-300 de los Servicios Comunes de Investigación de la Universidad de Oviedo. En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm de diámetro (con válvula de cierre tipo Young

para los experimentos realizados a baja temperatura), y la señal del deuterio del disolvente para el mantenimiento y homogeneidad del campo magnético. Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en los espectros de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los valores positivos indican desplazamientos a frecuencias más altas o campos más bajos. Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se expresan en hertzios (Hz). En los datos correspondientes a las constantes de acoplamiento  $J_{\text{CB}}$ , se refiere a la correspondiente con el isótopo  $^{11}\text{B}$ . Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en los espectros de  $^{31}\text{P}$  se expresan en partes por millón (ppm), tomándose como referencia externa la señal de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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 los espectros de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Todos los espectros de  $^{31}\text{P}$  y de  $^{13}\text{C}$  que se hayan efectuado con desacoplamiento total de protón se expresan como  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N. y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N. respectivamente. Cuando no se especifica la temperatura del experimento, fueron realizados a temperatura ambiente.

### **3.1.3. Análisis elemental.**

Los análisis elementales de C, H, N y S se determinaron con un analizador FISIONS EA-1108 del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico de la Universidad de Vigo. El criterio de concordancia seguido ha sido, en general, la admisión de un error relativo máximo de un 1% en el tanto por ciento de carbono, respecto al teórico. En los casos en los que no se aportan datos de análisis elemental, se debe a la baja estabilidad térmica, elevada sensibilidad al aire o dificultad para purificar los productos.

### 3.1.4. Difracción de rayos X.

La toma de datos de difracción de rayos X, reducción y corrección de absorción para los monocristales de los compuestos **syn-1b**, **2a**, **4**, **5b**, **6a**, **7b**, **14**, **20a**, **22a**, **23a-A** y **26b** fue realizada en la unidad de Servicios Comunes de Investigación de la Universidad de Santiago de Compostela empleando el difractómetro Bruker Kappa APEX II. Por su parte, la de los compuestos **3**, **8**, **9**, **10**, **15**, **16**, **17**, **19**, **25b**, **26b**, **28b**, **29a**, **30b**, **31b** y **34** fue llevada a cabo en la unidad de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, empleando el difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur Nova. La resolución de todas estas estructuras fue llevada a cabo por la Dra. M<sup>a</sup> Ángeles Álvarez Fidalgo (Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo). En los diagramas ORTEP que se representan a lo largo de esta Memoria se han omitido para mayor claridad, los grupos *Me* presentes en el anillo de 6 eslabones. Además, también se han omitido hidrógenos presentes en las mismas, exceptuando en las estructuras de los complejos **25b**, **26b**, **28b**, **29a**, **30b**, **31b** y **34**, en las que únicamente se incluyeron en la representación ORTEP los hidrógenos más relevantes de su estructura, relativos al anillo de 6 eslabones, al ligando  $\mu$ -H, o a las funciones de tipo imino, carbeno o formilo. Los datos de distancias y ángulos en los que no se especifica su desviación estándar fueron determinados usando el programa Mercury (Cambridge Crystallographic Data Centre).

### 3.1.5. Estudios teóricos.

Los cálculos de la estructura geométrica y electrónica de los compuestos de tipo **1**, **25**, **30** y **31**, así como de las especies intermedias implicadas en el proceso de formación de estas tres últimas tipologías de complejos han sido llevados a cabo por el Dr. Daniel García-Vivó

(Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo), empleando el paquete de programas Gaussian03,<sup>127</sup> en donde el método híbrido B3LYP fue aplicado con los tres parámetros Becke de intercambio funcional,<sup>128</sup> y la correlación funcional Lee-Yang-Parr.<sup>129</sup> Los átomos metálicos se describen mediante el potencial efectivo de “core” de Hay y Wadt en combinación con la base doble- $\xi$  LANL2DZ.<sup>130</sup> Para el resto de elementos (P, O, C, S e H) se empleó la base 6-31G\*.<sup>131</sup> La geometría fue optimizada completamente mediante técnicas de gradiente sin ninguna restricción de simetría, partiendo de las coordenadas obtenidas del correspondiente análisis difractométrico, y comprobando mediante un cálculo de frecuencias que, efectivamente, se alcanzó un mínimo de energía potencial en la superficie. El programa Molekel se utilizó para representar los orbitales moleculares.

---

<sup>127</sup> Gaussian 03, Revision B.02, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr., J.A.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; González, C.; and Pople, J.A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

<sup>128</sup> Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

<sup>129</sup> Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

<sup>130</sup> Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

<sup>131</sup> a) Hariharan, P.C.; Pople, J.A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213. b) Petersson, G.A.; Al-Laham, M.A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081. c) Petersson, G.A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T.G.; Al-Laham, M.A.; Shirley, W.A.; Mantzaris, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193.

### 3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.

Todas las reacciones se han llevado a cabo en matraces tipo Schlenk de 100 mL, o en matraces de 50 mL dotados de válvula de cierre tipo Young, bajo atmósfera de N<sub>2</sub> (99.995%). Se ha evitado en todo momento el contacto con el aire (salvo que se especifique lo contrario). Los reactivos sólidos se desoxigenaron a vacío antes de ser empleados. Los disolventes se purificaron previamente de acuerdo con los procedimientos establecidos,<sup>132</sup> y se destilaron bajo atmósfera de nitrógeno inmediatamente antes de ser utilizados. El término éter se refiere a éter dietílico y el término hexano hace referencia a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en el rango 60-65 °C.

Las reacciones que necesitan tratamiento térmico se llevaron a cabo en baños termostataados, para garantizar una mayor homogeneidad térmica en la mezcla de reacción. En las condiciones experimentales no se especifica la temperatura de la reacción cuando se ha realizado a temperatura ambiente. Cuando ha sido necesario enfriar por debajo de 0 °C se han utilizado baños criogénicos con regulación de temperatura.

Las operaciones de purificación habituales (filtración, cromatografía, cristalización, etc.) se han efectuado bajo atmósfera de nitrógeno. Las cromatografías, a no ser que se especifique lo contrario, se han efectuado utilizando columnas provistas de camisa externa con circulación de agua (T≈ 15 °C), empleando alúmina de actividad IV (15 x 2.5 cm) empaquetada con éter de petróleo. La desactivación de la alúmina se consigue previa adición de la cantidad necesaria de agua destilada y desoxigenada sobre alúmina comercial (Scharlau, Actividad I, 150 mesh) previamente desoxigenada a vacío. Cuando se realizan cromatografías en frío se utiliza un circuito cerrado

---

<sup>132</sup> Armarego, W.L.F.; Chai, C.L.L.; *“Purification of Laboratory Chemicals”*. 5ª edición, Ed. Elsevier, Oxford **2003**.

con una corriente de isopropanol, a la temperatura deseada regulada por un criostato. Los disolventes utilizados tanto como medio de reacción, o como eluyentes en las cromatografías se eliminaron a vacío. Por ello, los sólidos aislados de cada fracción separada en las cromatografías, se generan tras llevar a sequedad la disolución correspondiente mediante tratamiento a vacío.

La preparación de disoluciones para R.M.N. fue realizada bajo atmósfera de nitrógeno y los disolventes deuterados empleados fueron desoxigenados antes de su uso.

En la siguiente tabla se recogen las referencias correspondientes para la preparación de los compuestos de partida. El resto de los reactivos, fueron adquiridos de fuentes comerciales convencionales, y utilizados sin ulterior purificación.

**Tabla 3.1.** Métodos preparativos de los precursores y reactivos utilizados

COMPUESTO	REFERENCIA
$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$ ( <b>I</b> )	16
$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^4\text{-PMes}^*)(\text{CO})_3]$ ( <b>IIa</b> )	16
$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^4\text{-PMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ ( <b>IIb</b> )	16
$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}}, \eta^6\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_2]$ ( <b>III</b> )	52b
$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}}, \eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_3]$ ( <i>syn/anti-1a</i> )	52b
$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}}, \eta^5\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}(\text{CO})_3][\text{BAr}'_4]$ ( <b>25a</b> )	109
$[\text{AuCl}(\text{THT})]$	133
$[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ (R= Me, <i>p</i> -tol)	134
$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}'_4]$	135
$[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$	136

<sup>133</sup> Kaesz, H.D. *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 86.

<sup>134</sup> Braunstein, P.; Lehner, H.; Matt, D. *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 218.

<sup>135</sup> Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe Jr., A.F. *Organometallics* **1992**, 11, 3920.

<sup>136</sup> Strohmeier, W. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 873.

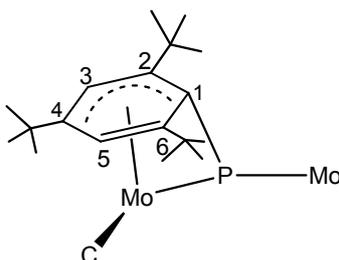
### 3.3. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.

#### 3.3.1. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (*syn* y *anti-1b*).

**Método A:** A una disolución de 70 mg (0.107 mmol) del compuesto **I** en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se adicionan 13  $\mu\text{L}$  (0.112 mmol) de  $\text{CN}^t\text{Bu}$  (98%) y 1 mL de una disolución 0.125 M de azufre en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y se agita 2 horas. La disolución cambia de color (del pardo anaranjado al naranja). Tras llevar a sequedad, el sólido naranja se redisuelve en la mínima cantidad de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:4, y se cromatografía. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:2 se eluye una fracción de color naranja que origina 68 mg (83%) del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]$  (*syn-1b*), como un sólido microcristalino de color naranja. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión a baja temperatura en éter y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Método B:** A una disolución de 100 mg (0.136 mmol) del compuesto **IIb** en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se adiciona 1 mL de una disolución 0.144 M de azufre en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y se agita durante 20 min., tras los cuales se observa que la disolución presenta un color naranja. Posteriormente se filtra a través de una cánula y se lleva a sequedad, generándose 91 mg (87%) de una mezcla de 2 isómeros  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]$  (*syn/anti-1b*) en proporción 1:1. La mezcla de isómeros se puede separar cuando se reduce la

escala de la reacción al 20%. Así, dicha alícuota del residuo sólido de la mezcla de reacción se disuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:5 y se cromatografía. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:9 se eluye una fracción de color amarillo que origina 8,5 mg (41%) del isómero **anti-1b** como un sólido microcristalino de color naranja-amarillo, y con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:2 se eluye una fracción de color naranja que da lugar a 9 mg (43%) del isómero **syn-1b**.



Datos espectroscópicos de la especie **syn-1b**:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2133 (m),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1922 (mf), 1833 (f).

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2129 (d),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1939 (mf), 1858 (f).

**I.R.** (THF):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2134 (d),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1926 (mf), 1843 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (121.49 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  73.6 (s,  $\mu$ -SPMes\*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (161.99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  73.8 (s,  $\mu$ -SPMes\*).

$^1\text{H}$  **R.M.N.**: (300.09 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  5.96 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.52 (d,  $J_{\text{HP}}=6$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.41 (s, 5H, Cp), 5.00 (d,  $J_{\text{HP}}=1$ , 5H, Cp), 1.55, 1.39, 1.03, 0.99 (4 x s, 4 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^1\text{H}$  **R.M.N.**: (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.99 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.37 (d,  $J_{\text{PH}}=5$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.27 (s, 5H, Cp), 4.95 (d,  $J_{\text{HP}}=1$ , 5H, Cp), 1.41, 1.24, 1.18, 0.95 (4 x s, 4 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (75.47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  257.3 (d,  $J_{\text{CP}}=27$ , CO), 244.1 (s, CO), 171.7 (d,  $J_{\text{CP}}=12$ , CN), 151.5 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 133.2 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 99.4 [d,  $J_{\text{CP}}=14$ ,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 95.6 [d,  $J_{\text{CP}}=1$ ,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 92.9, 89.1 (2 x s, 2 x Cp), 84.5 [d,  $J_{\text{CP}}=6$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 61.6 [d,  $J_{\text{CP}}=35$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 57.7 [s,  $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ] 39.4,

35.3, 35.2 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.1, 32.8, 31.7 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.8 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Análisis elemental:

Calculado para C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>Mo<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>PS      54.62%C, 6.29%H, 1.82%N, 4.17%S

Encontrado      54.97%C, 6.28%H, 1.82%N, 4.15%S

Datos espectroscópicos de la especie *anti-1b*:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}$ (CN) 2120 (m),  $\bar{\nu}$ (CO) 1927 (mf), 1839 (f).

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}$ (CN) 2115 (d),  $\bar{\nu}$ (CO) 1941 (mf), 1851 (m).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (161.99 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  98.4 (s,  $\mu$ -SPMes\*).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  97.5 (s,  $\mu$ -SPMes\*).

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  5.86 (d,  $J_{HP}$ = 2, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.77 (d,  $J_{HP}$ = 5, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.43 (s, 5H, Cp), 4.80 (d,  $J_{HP}$ = 2, 5H, Cp), 1.60, 1.55, 1.01, 0.98 (4 x s, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  5.81 (d,  $J_{HP}$ = 5, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.76 (d,  $J_{HP}$ = 2, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.26 (s, 5H, Cp), 4.79 (d,  $J_{HP}$ = 2, 5H, Cp), 1.81, 1.27, 1.07, 0.94 (4 x s, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (75.47 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  254.4 (d,  $J_{CP}$ = 29, CO), 244.0 (s, CO), 171.2 (d,  $J_{CP}$ = 14, CN), 152.4 [d,  $J_{CP}$ = 4, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 130.0 [d,  $J_{CP}$ = 6, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 102.2 [d,  $J_{CP}$ = 2, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 95.3 [d,  $J_{CP}$ = 2, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 93.4, 91.2 (2 x s, 2 x Cp), 90.3 [d,  $J_{CP}$ = 4, C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 57.9 [d,  $J_{CP}$ = 43, C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 57.9 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 37.2 [d,  $J_{CP}$ = 2, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 36.5 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.0, 34.5 [2 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.8, 30.9 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.6 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Análisis elemental:

Calculado para C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>Mo<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>PS      54.62%C, 6.29%H, 1.82%N, 4.17%S

Encontrado      54.97%C, 6.28%H, 1.82%N, 4.15%S

### 3.3.2. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,Se}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SePMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (*syn-1b'*).

**Método A:** A una disolución de 75 mg (0.115 mmol) del compuesto **I** en 5 mL de THF, se adicionan 35  $\mu\text{L}$  (0.31 mmol) de  $\text{CN}^t\text{Bu}$  (98%) y 20 mg (0.25 mmol) de selenio, y se agita durante 8 horas a 60 °C. La disolución adquiere un color naranja. Tras llevar a sequedad, el sólido naranja se redissuelve en la mínima cantidad de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:4, y se cromatografía. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:1 se eluye una fracción de color naranja que origina 78 mg (83%) del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,Se}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SePMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]$  (*syn-1b'*) como un sólido microcristalino de color naranja.

**Método B:** A una disolución de 20 mg del compuesto **Ib** (0.027 mmol) en 5 mL de THF se adicionan 7 mg (0.087 mmol) de selenio y se agita durante 2 horas a 40 °C. Tras llevar a sequedad, el sólido anaranjado resultante se purifica siguiendo el procedimiento descrito en el método A, obteniéndose 19 mg (86%) del compuesto *syn-1b'*.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2134 (m),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1921 (mf), 1836 (f).

**I.R.** (THF):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2134 (d),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1926 (mf), 1844 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.:** (121.51 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  88.3 (s,  $J_{\text{PSe}} = 430$ ,  $\mu\text{-SePMes}^*$ ).

$^1\text{H}$  **R.M.N.:** (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  5.99 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.56 (d,  $J_{\text{HP}} = 4$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.38, 5.01 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.58, 1.40 (2 x s, 2 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ), 1.03 (s, 18H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.:** (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  255.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 26$ , CO), 243.2 (s, CO), 171.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 11$ , CN), 151.7 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 133.5 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 100.3 [d,  $J_{\text{CP}} = 12$ ,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 96.0 [d,  $J_{\text{CP}} = 1$ ,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 92.5, 89.4 (2 x s, 2 x Cp),

84.6 [d,  $J_{CP}= 5$ ,  $C^3(C_6H_2)$ ], 64.9 [d,  $J_{CP}= 38$ ,  $C^1(C_6H_2)$ ], 57.9 [s,  $CNC(CH_3)_3$ ], 39.4, 35.4, 35.1 [3 x s,  $C(CH_3)_3$ ], 34.2, 33.1, 31.8 [3 x s,  $C(CH_3)_3$ ], 30.8 [s,  $CNC(CH_3)_3$ ].

Análisis elemental:

Calculado para $C_{35}H_{48}Mo_2NO_2PSe$	51.48%C, 5.92%H, 1.72%N
Encontrado	51.23%C, 5.96%H, 1.71%N

### 3.3.3. Síntesis del compuesto $[Mo_2Cp_2(\mu-\kappa^2_{P,S}:\kappa^1_P,\eta^4-SPMes^*)\{CN(o-Xyl)\}(CO)_2]$ (*syn-1c*).

A una disolución de 35 mg (0.053 mmol) del compuesto **I** en 3 mL de  $CH_2Cl_2$ , se adicionan 11 mg (0.084 mmol) de  $CN(o-Xyl)$  y 1 mL de una disolución 0.063 M de azufre en  $CH_2Cl_2$ , y se agita durante 2 horas. La disolución resultante, de color naranja, se lleva a sequedad, y el producto de la reacción se purifica por cromatografía de modo análogo al descrito para el compuesto *syn-1b'* (sección 3.3.2). Con una mezcla  $CH_2Cl_2$ /éter de petróleo 1:2 se eluye una fracción de color naranja que origina 39 mg (89%) del compuesto  $[Mo_2Cp_2(\mu-\kappa^2_{P,S}:\kappa^1_P,\eta^4-SPMes^*)\{CN(o-Xyl)\}(CO)_2]$  (*syn-1c*) como un sólido microcristalino de color naranja.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $CH_2Cl_2$ ):  $\bar{\nu}(CN)$  2074 (f),  $\bar{\nu}(CO)$  1925 (mf), 1838 (f).

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}(CN)$  2071 (m),  $\bar{\nu}(CO)$  1939 (mf), 1859 (f).

$^{31}P\{^1H\}$  **R.M.N.:** (121.51 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  75.5 (s,  $\mu-SPMes^*$ ).

$^1H$  **R.M.N.:** (300.13 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  7.07 (s, 3H, Xyl), 6.04 (s, 1H,  $C_6H_2$ ), 5.62 (d,  $J_{PH}= 5$ , 1H,  $C_6H_2$ ), 5.40 (s, 5H, Cp), 5.21 (d,  $J_{HP}= 1$ , 5H, Cp), 2.51 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.43, 1.06, 0.98 (3 x s, 3 x 9H,  $tBu$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  257.5 (d,  $J_{\text{CP}}=26$ , CO), 242.8 (s, CO), 192.4 (d,  $J_{\text{CP}}=12$ , CN), 150.9 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 134.7 [s,  $\text{C}^{2,6}(\text{Xyl})$ ], 133.5 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 129.8 [s,  $\text{C}^1(\text{Xyl})$ ], 128.2, 127.5 [2 x s,  $\text{C}^{3,4,5}(\text{Xyl})$ ], 101.1 [d,  $J_{\text{CP}}=13$ ,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 99.2 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 92.9, 90.0 (2 x s, 2 x Cp), 85.3 [d,  $J_{\text{CP}}=6$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 63.9 [d,  $J_{\text{CP}}=34$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 39.7, 35.8, 35.2 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.9, 32.6, 31.9 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 20.3 (s, 2 x  $\text{CH}_3$ ).

#### Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{Mo}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{S}$	57.28%C, 5.92%H, 1.71%N, 3.92%S
Encontrado	57.52%C, 5.96%H, 1.71%N, 3.93%S

### 3.3.4. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)\{\text{CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}(\text{CO})_2]$ (*syn-1d*).

A una disolución de 35 mg (0.053 mmol) del compuesto **I** en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se adicionan 8 mg (0.060 mmol) de  $\text{CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})$  y 0.5 mL de una disolución 0.125 M de azufre en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y se agita durante 3 horas. La disolución resultante, de color naranja, se lleva a sequedad, y el producto de la reacción se purifica por cromatografía de modo análogo al descrito para el compuesto *syn-1b'* (sección 3.3.2). Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:1 se eluye una fracción de color naranja que origina 42 mg (96%) del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)\{\text{CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}(\text{CO})_2]$  (*syn-1d*) como un sólido microcristalino de color naranja.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2103 (f),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1925 (mf), 1838 (f),  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$  1505(m).

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2101 (m),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1940 (mf), 1859 (f),  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$  1505(d).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (121.51 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  75.0 (s,  $\mu\text{-SPMes}^*$ ).

$^1\text{H R.M.N.}$ : (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.54 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.88 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.97 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.61 (d,  $J_{\text{HP}}=5$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.42 (s, 5H, Cp), 5.13 (d,  $J_{\text{HP}}=2$ , 5H, Cp), 3.80 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.43, 1.07, 0.92 (3 x s, 3 x 9H,  $t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  257.1 (d,  $J_{\text{CP}}=27$ , CO), 243.6 (s, CO), 187.6 (da,  $J_{\text{CP}}=10$ , CN), 159.6 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_4)$ ], 152.9 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 132.7 [d,  $J_{\text{CP}}=2$ ,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 127.5 [s,  $\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_4)$ ], 123.6 [s,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$ ], 114.7 [s,  $\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_4)$ ], 100.6 [d,  $J_{\text{CP}}=13$ ,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 98.7 [d,  $J_{\text{CP}}=1$ ,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 93.0, 89.7 (2 x s, 2 x Cp), 84.5 [d,  $J_{\text{CP}}=6$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 62.3 [d,  $J_{\text{CP}}=35$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 55.9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 39.5, 35.6, 35.2 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.1, 32.8, 31.7 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].

#### Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{Mo}_2\text{NO}_3\text{PS}$	55.68%C, 5.66%H, 1.71%N, 3.91%S
Encontrado	55.97%C, 5.69%H, 1.70%N, 3.88%S

### 3.3.5. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CNPh})(\text{CO})_2]$ (*syn-1e*).

A una disolución de 50 mg (0.076 mmol) del compuesto **I** en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se adicionan 10 mg (0.096 mmol) de CNPh y 1 mL de una disolución 0.081 M de azufre en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y se agita durante 2 horas. La disolución resultante, de color naranja, se lleva a sequedad, y el producto de la reacción se purifica por cromatografía de modo análogo al descrito para el compuesto *syn-1b'* (sección 3.3.2). Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$  1:2 se eluye una fracción de color naranja que da lugar a 58 mg (96%) del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CNPh})(\text{CO})_2]$  (*syn-1e*) como un sólido microcristalino de color naranja.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}$ (CN) 2096 (f),  $\bar{\nu}$  (CO) 1926 (mf), 1838 (f).

**I.R.** (THF):  $\bar{\nu}$ (CN) 2095 (m),  $\bar{\nu}$  (CO) 1929 (mf), 1845 (f).

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}$ (CN) 2094 (m),  $\bar{\nu}$  (CO) 1941 (mf), 1860 (f).

**I.R.** (tolueno):  $\bar{\nu}$ (CN) 2096 (m),  $\bar{\nu}$  (CO) 1926 (mf), 1838 (f).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} **R.M.N.**: (121.51 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  75.0 (s,  $\mu$ -SPMes\*).

<sup>1</sup>H **R.M.N.**: (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  7.60-7.26 (m, 5H, Ph), 5.99 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.63 (d,  $J_{HP}$ = 5, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.42 (s, 5H, Cp), 5.15 (d,  $J_{HP}$ = 2, 5H, Cp), 1.44, 1.07, 0.94 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} **R.M.N.**: (75.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  257.1 (d,  $J_{CP}$ = 27, CO), 243.5 (s, CO), 190.9 (da,  $J_{CP}$ = 12, CN), 153.0 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 132.7 [d,  $J_{CP}$ = 2, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 130.5 [s, C<sup>1</sup>(Ph)], 129.6 [s, C<sup>2,6</sup>(Ph)], 128.3 [s, C<sup>4</sup>(Ph)], 126.0 [s, C<sup>3,5</sup>(Ph)], 101.1 [d,  $J_{CP}$ = 13, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 99.4 [d,  $J_{CP}$ = 1, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 93.0, 89.9 (2 x s, 2 x Cp), 84.6 [d,  $J_{CP}$ = 6, C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 62.7 [d,  $J_{CP}$ = 36, C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 39.5, 35.7, 35.3 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.1, 32.8, 31.7 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Análisis elemental:

Calculado para C<sub>37</sub>H<sub>44</sub>Mo<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>PS      56.28%C, 5.62%H, 1.77%N, 4.06%S

Encontrado      56.30%C, 5.65%H, 1.76%N, 4.10%S

### 3.3.6. Síntesis del compuesto [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>( $\mu$ - $\kappa^2_{P,S}:\kappa^1_P,\eta^4$ -SPMes\*)(CN<sup>*i*</sup>Pr)(CO)<sub>2</sub>] (*syn-1f*).

A una disolución de 50 mg (0.076 mmol) del compuesto **I** en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se adicionan 8  $\mu$ L (0.085 mmol) de CN<sup>*i*</sup>Pr y 1 mL de una disolución 0.081 M de azufre en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y se agita durante 2 horas. La disolución resultante, de color naranja, se lleva a sequedad, y el producto de la reacción se purifica por cromatografía de modo análogo al descrito para el compuesto

**syn-1b'** (sección 3.3.2). Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:1 se eluye una fracción de color naranja que origina 55 mg (95%) del compuesto [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>4</sup>-SPMes\*)(CN<sup>*i*</sup>Pr)(CO)<sub>2</sub>] (**syn-1f**) como un sólido microcristalino de color naranja.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}$ (CN) 2142 (m),  $\bar{\nu}$  (CO) 1923 (mf), 1835 (f).

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}$ (CN) 2131 (d),  $\bar{\nu}$  (CO) 1940 (mf), 1859 (f).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (121.49 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  74.9 (s, μ-SPMes\*).

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (300.09 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  5.95 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.52 (d,  $J_{HP}$ = 5, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.40 (s, 5H, Cp), 5.02 (d,  $J_{HP}$ = 2, 5H, Cp), 4.26 [sp,  $J_{HH}$ = 7, 1H, CH(<sup>*i*</sup>Pr)], 1.46 [d,  $J_{HH}$ = 7, 3H, CH<sub>3</sub>(<sup>*i*</sup>Pr)], 1.43 [d,  $J_{HH}$ = 7, 3H, CH<sub>3</sub>(<sup>*i*</sup>Pr)], 1.39, 1.02, 0.99 (3 x s, 3 x 9H, <sup>*t*</sup>Bu).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (75.47 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  257.2 (d,  $J_{CP}$ = 27, CO), 244.2 (s, CO), 151.9 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 133.1 [d,  $J_{CP}$ = 2, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 99.4 [d,  $J_{CP}$ = 13, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 96.3 [d,  $J_{CP}$ = 1, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 93.0, 89.2 (2 x s, 2 x Cp), 84.3 [d,  $J_{CP}$ = 6, C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 61.6 [d,  $J_{CP}$ = 35, C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 49.8 [s, CH(<sup>*i*</sup>Pr)], 39.4, 35.3, 35.2 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.0, 32.8, 31.6 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 23.5, 23.2 [2 x s, CH<sub>3</sub>(<sup>*i*</sup>Pr)].<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> La resonancia correspondiente al grupo CN no ha podido ser identificada en el espectro.

Análisis elemental:

Calculado para C <sub>34</sub> H <sub>46</sub> Mo <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> PS	54.04%C, 6.14%H, 1.85%N, 4.24%S
Encontrado	54.22%C, 6.11%H, 1.86%N, 4.21%S

### 3.3.7. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{CO})_2]$ (*syn-1h*).

A una disolución de 70 mg (0.102 mmol) del compuesto **III** en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se adicionan 15  $\mu\text{L}$  (0.127 mmol) de  $\text{P}(\text{OMe})_3$ . La reacción es instantánea y la disolución resultante de color naranja, en la que se identifica únicamente la especie  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{CO})_2]$  (*syn-1h*), se filtra a través de una cánula. El complejo *syn-1h* sólo existe en disolución en presencia de exceso de  $\text{P}(\text{OMe})_3$ , y no se puede aislar puro.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1933 (mf), 1849 (f).

**I.R.** (hexano): 1934 (mf), 1855 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (121.51 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  171.9 [d,  $J_{\text{PP}}=41$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ], 70.0 (d,  $J_{\text{PP}}=41$ ,  $\mu\text{-SPMes}^*$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  172.6 [d,  $J_{\text{PP}}=40$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ], 68.9 (d,  $J_{\text{PP}}=40$ ,  $\mu\text{-SPMes}^*$ ).

$^1\text{H}$  **R.M.N.**: (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  5.82 (d,  $J_{\text{HP}}=2$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.37 (s, 5H, Cp), 5.02 (dd,  $J_{\text{HP}}=1$ ,  $J_{\text{HP}}=1$ , 5H, Cp), 3.69 [d,  $J_{\text{HP}}=10$ , 9H,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ], 1.43, 1.00, 0.98 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).<sup>(\*)</sup>

$^1\text{H}$  **R.M.N.**: (300.09 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.95 (d,  $J_{\text{HP}}=2$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.33 (d,  $J_{\text{HP}}=5$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.24 (s, 5H, Cp), 4.97 (dd,  $J_{\text{HP}}=1$ ,  $J_{\text{HP}}=1$ , 5H, Cp), 3.48 [d,  $J_{\text{HP}}=10$ , 9H,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ], 1.40, 1.22, 1.03 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  257.7 (d,  $J_{\text{CP}}=27$ , CO), 243.1 (s, CO), 147.7 [d,  $J_{\text{CP}}=7$ ,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 134.3 [dd,  $J_{\text{CP}}=2$ ,  $J_{\text{CP}}=4$ ,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 98.5 [d,  $J_{\text{CP}}=14$ ,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 96.5 [dd,  $J_{\text{CP}}=1$ ,  $J_{\text{CP}}=7$ ,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 92.8, 88.6 (2 x s, 2 x Cp), 85.3 [d,  $J_{\text{CP}}=6$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 64.3 [dd,  $J_{\text{CP}}=4$ ,  $J_{\text{CP}}=26$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 54.0 [d,  $J_{\text{CP}}=9$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ], 41.0, 35.1, 34.7 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.6, 33.1, 31.7 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].

(\*) La señal de un protón del grupo Mes\* no ha podido ser identificada con exactitud al encontrarse solapada con una resonancia del compuesto **III**.

### 3.3.8. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{PMe}_3)(\text{CO})_2]$ (*syn-1i*).

A una disolución de 75 mg (0.109 mmol) del compuesto **III** en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se adicionan 13  $\mu\text{L}$  (0.127 mmol) de  $\text{PMe}_3$ . La reacción es instantánea y la disolución resultante de color naranja, correspondiente al complejo  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{PMe}_3)(\text{CO})_2]$  (*syn-1i*), se filtra a través de una cánula. El complejo *syn-1i* sólo existe en disolución en presencia de exceso de  $\text{PMe}_3$ , y no se puede aislar puro.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1921 (mf), 1836 (f).

**I.R.** (hexano): 1937 (mf), 1858 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.:** (161.99 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  70.0 (d,  $J_{\text{PP}}=32$ ,  $\mu\text{-SPMes}^*$ ), 5.53 (d,  $J_{\text{PP}}=32$ ,  $\text{PMe}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.:** (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  69.2 (d,  $J_{\text{PP}}=31$ ,  $\mu\text{-SPMes}^*$ ), 4.45 (d,  $J_{\text{PP}}=31$ ,  $\text{PMe}_3$ ).

$^1\text{H}$  **R.M.N.:** (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  5.87 (sa, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.39 (s, 6H, Cp +  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 4.96 (dd,  $J_{\text{HP}}=1$ ,  $J_{\text{HP}}=1$ , 5H, Cp), 1.59 (da,  $J_{\text{HP}}=8$ , 9H,  $\text{PMe}_3$ ), 1.41, 1.03, 0.98 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^1\text{H}$  **R.M.N.:** (300.09 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.87 (d,  $J_{\text{HP}}=1$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.23 (s, 5H, Cp), 5.15 (dd,  $J_{\text{HP}}=1$ ,  $J_{\text{HP}}=5$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 4.77 (dd,  $J_{\text{HP}}=1$ ,  $J_{\text{HP}}=1$ , 5H, Cp), 1.50-1.20 (a, 9H,  $\text{PMe}_3$ ), 1.37, 1.23, 0.85 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.:** (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  257.6 (d,  $J_{\text{CP}}=28$ , CO), 242.5 (s, CO), 146.7 [d,  $J_{\text{CP}}=6$ ,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 134.8 [d,  $J_{\text{CP}}=2$ ,  $J_{\text{CP}}=5$ ,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 96.1 [d,  $J_{\text{CP}}=14$ ,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 92.9 (s, Cp), 91.5 [d,  $J_{\text{CP}}=6$ ,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 88.5 (s, Cp), 86.5

[d,  $J_{CP}=6$ ,  $C^3(C_6H_2)$ ], 65.3 [dd,  $J_{CP}=3$ ,  $J_{CP}=24$ ,  $C^1(C_6H_2)$ ], 41.1, 35.9, 34.2 [3 x s,  $C(CH_3)_3$ ], 33.7, 33.1, 32.4 [3 x s,  $C(CH_3)_3$ ], 27.0-15.0 (a,  $PMe_3$ ).

### 3.3.9. Síntesis del compuesto $[Mo_2Cp_2(\mu-\kappa^2_{P,S}:\kappa^1_P,\eta^4-SPMes^*)(PH_2Cy)(CO)_2]$ (*syn-1j*).

A una disolución de 75 mg (0.109 mmol) del compuesto **III** en 3 mL de  $CH_2Cl_2$  se adicionan 17  $\mu L$  (0.128 mmol) de  $PH_2Cy$ . La reacción es instantánea sin cambio aparente del color de la disolución. Tras proceder de modo análogo al descrito para la purificación de la especie *syn-1b'* (sección 3.3.2), con una mezcla  $CH_2Cl_2$ /éter de petróleo 1:4 se eluye una fracción de color naranja que origina 87 mg (99%) del compuesto  $[Mo_2Cp_2(\mu-\kappa^2_{P,S}:\kappa^1_P,\eta^4-SPMes^*)(PH_2Cy)(CO)_2]$  (*syn-1j*) como un sólido microcristalino de color naranja.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $CH_2Cl_2$ ): 1923 (mf), 1837 (f).

**I.R.** (hexano): 1938 (mf), 1858 (f).

**I.R.** (nujol): 1934 (mf), 1839 (f).

$^{31}P\{^1H\}$  **R.M.N.**: (161.99 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  64.2 (d,  $J_{PP}=30$ ,  $\mu$ -SPMes\*), 28.3 (d,  $J_{PP}=30$ ,  $PH_2Cy$ ).

$^{31}P$  **R.M.N.**: (121.49 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  64.1 (d,  $J_{PP}=29$ ,  $\mu$ -SPMes\*), 28.2 (ddd,  $J_{PH}=353$ ,  $J_{PH}=333$ ,  $J_{PP}=29$ ,  $PH_2Cy$ ).

$^1H$  **R.M.N.**: (400.13 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  5.86 (s, 1H,  $C_6H_2$ ), 5.47 (d,  $J_{HP}=6$ , 1H,  $C_6H_2$ ), 5.38 (s, 5H, Cp), 4.99 (dd,  $J_{HP}=1$ ,  $J_{HP}=1$ , 5H, Cp), 4.87 (dm,  $J_{HP}=333$ , 1H,  $PH_2$ ), 4.35 (dm,  $J_{HP}=353$ , 1H,  $PH_2$ ), 2.30-1.20 (m, 11H, Cy), 1.46, 0.97, 0.95 (3 x s, 3 x 9H,  $tBu$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  **R.M.N.**: (100.63 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  257.7 (d,  $J_{CP}=27$ , CO), 243.1 (s, CO), 151.0 [d,  $J_{CP}=11$ ,  $C^6(C_6H_2)$ ], 132.6 [d,  $J_{CP}=12$ ,  $C^5(C_6H_2)$ ], 95.9 [d,  $J_{CP}=$

13, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 93.1 (s, Cp), 91.1 [d, J<sub>CP</sub>= 6, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 87.4 (s, Cp), 85.5 [d, J<sub>CP</sub>= 7, C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 61.9 [dd, J<sub>CP</sub>= 3, J<sub>CP</sub>= 33, C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 40.2 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.6 [d, J<sub>CP</sub>= 24, C<sup>1</sup>(Cy)], 35.6 [d, J<sub>CP</sub>= 5, C<sup>2</sup>(Cy)], 35.4 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.0 [d, J<sub>CP</sub>= 4, C<sup>2</sup>(Cy)], 34.5 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.0, 32.5, 32.2 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 27.9, 27.7 [2 x d, J<sub>CP</sub>= 10, 2 x C<sup>3</sup>(Cy)], 26.2 [s, C<sup>4</sup>(Cy)].

#### Análisis elemental:

Calculado para C <sub>36</sub> H <sub>52</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S	53.87%C, 6.53%H, 3.99%S
Encontrado	54.03%C, 6.55%H, 4.02%S

### 3.3.10. Reacción del compuesto III con dmpm.

A una disolución de 75 mg (0.109 mmol) del compuesto **III** en 3 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se adicionan 20 μL (0.126 mmol) de dmpm. La reacción es instantánea generándose una disolución de color naranja donde sólo se identifica la especie [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>4</sup>-SPMes\*)(κ<sup>1</sup>-dmpm)(CO)<sub>2</sub>] (**syn-1k**), que sólo es estable en disolución en presencia de exceso de dmpm, y que no se puede aislar en estado puro. En las disoluciones de esta especie en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 213 K se identifican tres isómeros (**A**, **B** y **C**) en una proporción relativa 4:3:1 (**A**:**B**:**C**).

#### Datos espectroscópicos correspondientes a la mezcla de isómeros del complejo **syn-1k**:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1923 (mf), 1838 (f).

**I.R.** (hexano): 1935 (mf), 1858 (f).

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 213 K) δ 5.41 [sa, 5H (Cp) + 1H (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 4.98 (sa, 5H, Cp), 1.80-0.90 [m, 1H (CH<sub>2</sub>) + 12H (PMe) + 27H (<sup>t</sup>Bu)].

Señales independientes no solapadas de los isómeros A, B y C:Isómero A:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (161.99 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 193 K)  $\delta$  71.6 (d,  $J_{\text{PP}}= 32$ ,  $\mu$ -SPMes\*), 13.2 [dd,  $J_{\text{PP}}= 32$ ,  $J_{\text{PP}}= 16$ ,  $\kappa^1$ -P(dmpm)], -57.5 [d,  $J_{\text{PP}}= 16$ , P(dmpm)].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K)  $\delta$  5.87 (sa, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 2.73 [ddd,  $J_{\text{HP}}= 4$ ,  $J_{\text{HP}}= 6$ ,  $J_{\text{HH}}= 15$ , 1H, ( $\text{CH}_2$ )].

Isómero B:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (161.99 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 193 K)  $\delta$  72.3 (d,  $J_{\text{PP}}= 32$ ,  $\mu$ -SPMes\*), 17.0 [dd,  $J_{\text{PP}}= 32$ ,  $J_{\text{PP}}= 13$ ,  $\kappa^1$ -P(dmpm)], -55.0 [d,  $J_{\text{PP}}= 13$ , P(dmpm)].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K)  $\delta$  5.88 (sa, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 3.00 [ddd,  $J_{\text{HP}}= 3$ ,  $J_{\text{HP}}= 6$ ,  $J_{\text{HH}}= 14$ , 1H, ( $\text{CH}_2$ )].

Isómero C:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (161.99 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 193 K)  $\delta$  69.9 (d,  $J_{\text{PP}}= 31$ ,  $\mu$ -SPMes\*), 17.6 [dd,  $J_{\text{PP}}= 14$ ,  $J_{\text{PP}}= 31$ ,  $\kappa^1$ -P(dmpm)], -55.1 [d,  $J_{\text{PP}}= 14$ , P(dmpm)].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K)  $\delta$  5.86 (sa, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 2.26 [dma,  $J_{\text{HP}}= 15$ , 1H, ( $\text{CH}_2$ )].

### 3.3.11. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{NCCH}_3)(\text{CO})_2]$ (*syn-11*).

Al disolver 75 mg (0.109 mmol) del compuesto **III** en 3 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , en el espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}$ , se identifica la mezcla de los compuestos **III** y

[Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>4</sup>-SPMes\*)(NCCH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>] (**syn-11**). Este último no puede aislarse puro ya que al llevar a sequedad evoluciona al complejo **III**.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** de la mezcla de **III** + **syn-11** (CH<sub>3</sub>CN): 1930 (mf, h), 1923 (mf), 1844 (f, h), 1836 (f).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} **R.M.N.**: (121.49 MHz, NCCH<sub>3</sub>/Capilar D<sub>2</sub>O) δ 73.6 (s, μ-SPMes\*).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} **R.M.N.**: (161.99 MHz, tol-*d*<sub>8</sub>/NCCH<sub>3</sub>, 233 K) δ 73.1 (s, μ-SPMes\*).

<sup>1</sup>H **R.M.N.**: (400.13 MHz, tol-*d*<sub>8</sub>/NCCH<sub>3</sub>, 233 K) δ 6.03 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.51 (d, *J*<sub>HP</sub>= 5, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.32 (s, 5H, Cp), 4.91 (d, *J*<sub>HP</sub>= 1, 5H, Cp).<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> El resto de resonancias no han podido ser identificadas en el espectro debido a solapamientos con las correspondientes de la especie **III**.

### 3.3.12. Síntesis del compuesto [FeMo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>4</sup>-SPMes\*)(CO)<sub>6</sub>] (**2a**).

**Método A:** A una disolución de 80 mg (0.112 mmol) del compuesto **syn-1a** en 5 mL de tolueno se adicionan 120 mg (0.330 mmol) de [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>], y la suspensión se agita a 40 °C durante 15 min. La disolución resultante, de color marrón, se lleva a sequedad, y el sólido resultante se redisuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:2 y se cromatografía. Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:4 se eluye una fracción de color marrón que origina 77 mg (80%) del compuesto [FeMo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>4</sup>-SPMes\*)(CO)<sub>6</sub>] (**2a**) como un sólido microcristalino de color pardo amarillento. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X se obtuvieron por difusión a baja temperatura en tolueno y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Método B:** A una disolución 36 mg (0.052 mmol) del compuesto **III** en 5 mL de THF, se adicionan 120 mg (0.330 mmol) de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ . Tras 20min agitando a temperatura ambiente, se obtiene una disolución de color marrón que contiene mayoritariamente la especie **2a** y trazas de otras especies, entre las que se identifica el complejo  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_7]$ . El procedimiento de purificación del producto mayoritario es análogo al descrito en el método **A**, y se obtienen 35 mg (80%) del compuesto **2a**.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2011 (mf), 1981 (ma), 1947 (mfa), 1887 (ma), 1809 (ma).

**I.R.** (hexano): 2015 (mf), 1993 (f), 1956 (mf), 1948 (m), 1899 (m), 1827 (m).

**I.R.** (THF): 2008 (mf), 1983 (f), 1946 (mf), 1891 (f), 1818 (m).

**I.R.** (nujol): 2010 (f), 1993 (f), 1958 (mfa), 1931 (f), 1878 (fa), 1808 (fa).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.16 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{capilar D}_2\text{O}$ )  $\delta$  167.4 (s,  $\mu_3\text{-SPMes}^*$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  165.5 (s,  $\mu_3\text{-SPMes}^*$ ).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6.00 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.10 (d,  $J_{\text{HP}}= 4$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.03 (d,  $J_{\text{HP}}= 1$ , 5H, Cp), 4.87 (s, 5H, Cp), 1.35, 1.23, 0.73 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (100.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  251.0 (s, CO), 246.8 (d,  $J_{\text{CP}}= 2$ , CO), 230.2 (d,  $J_{\text{CP}}= 13$ , CO), 216.2 (s, CO), 155.0 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 133.4 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 106.3 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 106.0 [d,  $J_{\text{CP}}= 11$ ,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 93.4, 92.3 (2 x s, 2 x Cp), 84.1 [d,  $J_{\text{CP}}= 5$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 70.9 [d,  $J_{\text{CP}}= 46$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 39.1, 36.0, 35.3 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.3, 33.0, 31.1 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].

Análisis elemental:

Calculado para  $\text{C}_{34}\text{FeH}_{39}\text{Mo}_2\text{O}_6\text{PS}$  47.79%C, 4.60%H, 3.75%S

Encontrado 47.73%C, 4.57%H, 3.70%S

### 3.3.13. Síntesis del compuesto $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_5]$ (**2b**).

A una disolución de 80 mg (0.104 mmol) del compuesto *syn-1b* o *anti-1b* en 5 mL de THF, se adicionan 120 mg (0.330 mmol) de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  y la suspensión se agita a 40 °C durante 15 min. Mediante un procedimiento de purificación por cromatografía, análogo al descrito para la especie **2a** (sección 3.3.12), con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:7 se eluye una fracción de color marrón que da lugar a 73 mg (77%) del compuesto  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_5]$  (**2b**), que se aísla como un sólido de color marrón.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2143 (m),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  2005 (mf), 1941 (fa), 1879 (m), 1802 (m).

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2140 (d),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  2014 (mf), 1954 (f), 1942 (m), 1893 (m), 1812 (m).

**I.R.** (THF):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2142 (d),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  2004 (mf), 1942 (f), 1931 (m, h), 1884 (m), 1808 (m).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (161.99 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  166.5 (s,  $\mu_3\text{-SPMes}^*$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (121.51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  165.4 (s,  $\mu_3\text{-SPMes}^*$ ).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  6.02 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.46 (d,  $J_{\text{HP}}=5$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.23 (s, 5H, Cp), 5.07 (d,  $J_{\text{HP}}=1$ , 5H, Cp), 1.60, 1.36, 1.14, 1.02 (4 x s, 4 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.94 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.19 (d,  $J_{\text{HP}}=4$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 4.98, 4.97 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.41 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ), 1.34 (s, 18H,  $^t\text{Bu}$ ), 0.85 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (100.62 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  251.4, 246.8 (2 x s, CO), 216.6 (s, CO), 166.1 (d,  $J_{\text{CP}}=14$ , CN), 151.1 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 135.2 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 99.3 [d,  $J_{\text{CP}}=12$ ,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 98.2 [s,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 93.5, 90.7 (2 x s, 2 x Cp), 84.9 [d,  $J_{\text{CP}}=4$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 67.8 [d,  $J_{\text{CP}}=39$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 58.4 [s,  $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ], 39.8, 35.6, 35.5 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.5, 33.3, 31.7 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 30.6 [s,  $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (75.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  251.0, 244.4 (2 x s, CO), 215.3 (s, CO), 210.8 (s, CO), 165.9 (d,  $J_{\text{CP}}=14$ , CN), 150.1 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 133.4 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 98.0 [d,  $J_{\text{CP}}=12$ ,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 95.5 [s,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 91.9, 89.3 (2 x s, 2 x Cp), 83.2 [d,  $J_{\text{CP}}=5$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 66.8 [d,  $J_{\text{CP}}=40$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 56.4 [s,  $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ], 38.1, 34.3, 33.8 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.2, 32.1, 30.2 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 28.9 [s,  $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ].

#### Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{38}\text{FeH}_{48}\text{Mo}_2\text{NO}_5\text{PS}$	50.18%C, 1.54%N, 5.32%H, 3.53%S
Encontrado	50.23%C, 1.53%N, 5.31%H, 3.50%S

### 3.3.14. Síntesis del compuesto $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2_{\text{P,Se}}\cdot\kappa^1_{\text{Se}}\cdot\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SePMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_5]$ (**2b'**).

A una disolución de 40 mg (0.049 mmol) del compuesto **syn-1b'** en 5 mL de tolueno, se adicionan 70 mg (0.192 mmol) de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ . La suspensión se agita a 40 °C durante 40 min, observándose que adquiere un color pardo. Mediante un procedimiento de purificación por cromatografía, análogo al descrito para la especie **2a** (sección 3.3.12), con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo 1:4}$  se eluye una fracción de color marrón rojizo que da lugar a 35 mg (75%) del compuesto  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^2_{\text{P,Se}}\cdot\kappa^1_{\text{Se}}\cdot\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SePMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_5]$  (**2b'**), que se aísla como un sólido de color marrón.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}$ (CN) 2142 (d),  $\bar{\nu}$ (CO) 2003 (mf), 1940 (fa), 1878 (m), 1802 (da).

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}$ (CN) 2139 (d),  $\bar{\nu}$ (CO) 2012 (mf), 1953 (f), 1940 (d), 1892 (d), 1812 (m).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (121.51 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  192.3 (s,  $J_{\text{PSe}} = 348$ ,  $\mu_3$ -SePMes\*).

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  6.04 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.50 (d,  $J_{\text{HP}} = 4$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.21, 5.11 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.59, 1.35, 1.13, 1.02 (4 x s, 4 x 9H, 'Bu).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (75.47 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  252.0, 247.0 (2 x s, CO), 216.8, 214.6 (2 x s, CO), 151.0 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 135.7 [s, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 100.8 [d,  $J_{\text{CP}} = 11$ , C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 98.2 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 92.6, 90.9 (2 x s, 2 x Cp), 85.3 [d,  $J_{\text{CP}} = 4$ , C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 70.8 [d,  $J_{\text{CP}} = 40$ , C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 58.5 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.7 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.5 [s, 2 x C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.5 [s, 2 x C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.8 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.7 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup>La señal correspondiente a CN no ha podido ser identificada en el espectro.

Análisis elemental:

Calculado para C <sub>38</sub> FeH <sub>48</sub> Mo <sub>2</sub> NO <sub>5</sub> PSe	47.72%C, 5.06%H, 1.46%N
Encontrado	47.90%C, 5.11%H, 1.47%N

### 3.3.15. Síntesis del compuesto [Fe<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>( $\mu_3$ - $\kappa^1$ <sub>P</sub>: $\kappa^1$ <sub>P</sub>: $\kappa^1$ <sub>P</sub>-PMes\*)( $\mu_3$ -S)(CO)<sub>7</sub>] (3).

**Método A:** A una disolución de 75 mg (0.105 mmol) del compuesto *syn-1a* en 5 mL de tolueno, se adicionan 170 mg (0.467 mmol) de [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>]. La suspensión se agita a 100 °C durante 60 min tras los cuales adquiere un color pardo-grisáceo. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido se disuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:4, y se

cromatografía. Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:3 se eluye una fracción de color gris que da lugar a 29 mg (29%) del compuesto [Fe<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>-PMes\*)(μ<sub>3</sub>-S)(CO)<sub>7</sub>] (**3**) como un sólido microcristalino de color gris oscuro. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X se obtuvieron por difusión a baja temperatura en éter y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Método B:** A una disolución de 80 mg (0.104 mmol) del compuesto *syn-1b* en 5 mL de tolueno, se adicionan 170 mg (0.467 mmol) de [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] y la suspensión se agita a 100 °C durante 60 min. Mediante un procedimiento análogo al descrito en el método **A** se obtienen 33 mg (34%) del compuesto **3**.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2011 (f), 1983 (mf), 1955 (fa), 1804 (da), 1736 (da).

**I.R.** (hexano): 2018 (mf), 1994 (mf), 1977 (m), 1962 (m), 1948 (f), 1865 (m), 1728 (da).

**I.R.** (THF): 2008 (mf), 1982 (f), 1951 (f), 1812 (da), 1735 (da).

**I.R.** (tolueno): 2010 (mf), 1984 (f), 1948 (f), 1890 (f), 1817 (m).

**I.R.** (nujol): 2002 (f), 1976 (m), 1960 (mf), 1943 (m), 1937 (m, h), 1809 (m), 1747 (da).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} **R.M.N.:** (121.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 429.1 (s, μ<sub>3</sub>-PMes\*).

<sup>1</sup>H **R.M.N.:** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.39 (sa, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.07, 5.03 (2 x sa, 2 x 5H, Cp), 1.55 (s, 18H, *o*-<sup>t</sup>Bu), 1.36 (s, 9H, *p*-<sup>t</sup>Bu).

Análisis elemental:

Calculado para C <sub>35</sub> Fe <sub>2</sub> H <sub>39</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> PS	44.80%C, 4.19%H, 3.42%S
Encontrado	44.87%C, 4.23%H, 3.40%S

### 3.3.16. Síntesis del compuesto $[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7]$ (**4**).

**Método A:** A una disolución de 40 mg (0.047 mmol) del compuesto **2a** en 5 mL de tolueno, se adicionan 68 mg (0.188 mmol) de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  y la suspensión se agita a 100 °C durante 90 min. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido de color pardo se disuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$  1:6, y se cromatografía. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$  2:1 se eluye una fracción de color morado oscuro que da lugar a 21 mg (48%) del compuesto  $[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7]$  (**4**) como un sólido microcristalino de color morado muy oscuro. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X se obtuvieron por difusión a baja temperatura en éter y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Método B:** A una disolución de 20 mg (0.022 mmol) del compuesto **2b** en 5 mL de tolueno, se adicionan 32 mg (0.088 mmol) de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  y la suspensión se agita a 100 °C durante 90 min. Mediante un procedimiento análogo al descrito en el Método A se obtienen 9 mg (44%) del compuesto **4**.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2019 (f), 1961 (mfa), 1946 (m, h), 1931 (d, h), 1890 (mda), 1846 (mda), 1766 (mda).

**I.R.** (THF): 2018 (f), 1963 (mf), 1949 (m, h), 1934 (m, h), 1891 (md), 1859 (md).

**I.R.** (nujol): 2016 (mf), 1957 (f), 1948 (f), 1924 (m), 1908 (d), 1892 (md, h), 1888 (d), 1867 (da).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (121.56 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  614.9 (s,  $\mu\text{-PMes}^*$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.06 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  599.2 (s,  $\mu\text{-PMes}^*$ ).

$^1\text{H R.M.N.}$ : (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  5.78 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.46 (d,  $J_{\text{CP}} = 1$ , 5H, Cp), 1.24 (s, 18H, *o*- $t$ Bu), 1.22 (s, 9H, *p*- $t$ Bu).<sup>(\*)</sup>

$^1\text{H R.M.N.}$ : (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.33 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.04, 4.92 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.21 (s, 18H, *o*- $t$ Bu), 0.69 (s, 9H, *p*- $t$ Bu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (75.47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  223.0 (sa, CO), 119.2 [s,  $\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 104.7 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 91.1, 90.2 (2 x s, 2 x Cp), 83.4 [s,  $\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 35.9 [s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.2 [s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.9 [s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.5 [s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].<sup>(\*\*)</sup>

<sup>(\*)</sup>El valor del  $\delta$  correspondiente a de uno de los ligandos Cp no se puede asignar con exactitud porque la resonancia se solapa con la del disolvente.

<sup>(\*\*)</sup>La señal correspondiente a  $\text{C}^1(\text{Mes}^*)$  no ha podido ser identificada en el espectro.

#### Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{35}\text{Fe}_2\text{H}_{39}\text{Mo}_2\text{O}_7\text{PS}$	44.80%C, 4.19%H, 3.42%S
Encontrado	44.78%C, 4.19%H, 3.45%S

### 3.3.17. Síntesis del compuesto $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7]$ (**5a**).

A una disolución de 20 mg (0.028 mmol) del compuesto **syn-1a** en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se adicionan 19 mg (0.056 mmol) de  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  y se agita durante 10 min. Tras llevar a sequedad la disolución de color morado oscuro, el residuo sólido se disuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:1, y se cromatografía en una columna rellena de alúmina de actividad II. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:9 se eluye una fracción de color morado que da lugar a 24 mg (91%) del compuesto  $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7]$  (**5a**) como un sólido microcristalino de color morado oscuro. En las disoluciones de esta especie a

temperatura ambiente se identifica la mezcla de dos isómeros (**A** y **B**) en una proporción relativa 3:1 (**A**:**B**) tanto en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  como en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2027 (m), 1991 (mfa), 1977 (f, h), 1957 (m, h), 1938 (d, h), 1888 (mda).

**I.R.** (hexano): 2032 (m), 1997 (mf), 1985 (m), 1965 (d), 1955 (d), 1946 (d), 1907 (mda).

Isómero A:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.04 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  389.3 (sa,  $\mu_3$ -PMes\*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.04 MHz, tol- $d_8$ )  $\delta$  386.0 (sa,  $\mu_3$ -PMes\*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.04 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  386.3 (sa,  $\mu_3$ -PMes\*).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (300.09 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  5.96, 5.81 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.33 (s, 5H, Cp), 5.27 (d,  $J_{\text{HP}}=1$ , 5H, Cp), 1.53, 1.19, 1.00 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz, tol- $d_8$ )  $\delta$  5.94, 5.47 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 4.91, 4.69 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.43, 1.37, 0.81 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.96, 5.46 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 4.91, 4.65 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.43, 1.42, 0.80 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  235.7 (d,  $J_{\text{CP}}=11$ , CO), 233.9, 225.7 (2 x s, CO), 213.0, 211.4, 208.6, 203.1 (4 x sa, CO), 157.1 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 129.9 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 114.5 [s,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 109.1 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 92.7, 88.3 (2 x s, Cp), 87.1 [s,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 81.4 [d,  $J_{\text{CP}}=65$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 40.4, 35.5, 34.7 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.7, 32.0, 31.1 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].

Isómero B:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.04 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  404.2 (sa,  $\mu_3$ -PMes\*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.04 MHz, tol- $d_8$ )  $\delta$  402.6 (sa,  $\mu_3$ -PMes\*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.04 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  403.2 (sa,  $\mu_3$ -PMes\*).

$^1\text{H R.M.N.}$ : (300.09 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  6.07, 5.78 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.37, 5.36 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.53, 1.09, 1.05 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^1\text{H R.M.N.}$ : (400.13 MHz,  $\text{tol-}d_8$ )  $\delta$  6.06, 5.43 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.00, 4.68 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.44, 1.29, 0.85 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^1\text{H R.M.N.}$ : (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6.08, 5.42 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.01, 4.64 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.45, 1.33, 0.83 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  234.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 7$ , CO), 229.5, 227.4 (2 x s, CO), 153.6 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 132.3 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 113.1 [s,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 107.8 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 92.3, 88.8 (2 x s, Cp), 86.4 [s,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 40.3, 35.8, 35.6 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.2, 32.4, 31.4 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup>La señal correspondiente al átomo de carbono  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$  no ha podido ser identificada.

#### Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{35}\text{Co}_2\text{H}_{39}\text{Mo}_2\text{O}_7\text{PS}$	44.51%C, 4.16%H, 3.40%S
Encontrado	44.75%C, 4.20%H, 3.36%S

### 3.3.18. Reacción del compuesto *syn-1b* con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .

A una disolución de 80 mg (0.104 mmol) del compuesto *syn-1b* en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se adicionan 70 mg (0.205 mmol) de  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , y se agita durante 40 minutos. Tras llevar a sequedad la disolución pardo-grisácea, el residuo sólido resultante se disuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:7, y se cromatografía. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:9 se eluye una fracción de color verde constituida por una mezcla de los compuestos  $[\text{CoMoCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_5]$  (**6a**),  $[\text{CoMoCp}(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})_2(\text{CO})_3]$  (**6b**) en proporción 1:1. Tras varias cristalizaciones fraccionadas en éter de petróleo puro a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  se asilaron 11 mg (17%) del compuesto **6a** puro. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo

1:6 se eluye una fracción de color azul que origina 19 mg (20%) del compuesto  $[\text{Co}_3\text{MoCp}(\mu_3\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^4\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_7]$  (**7b**) como un sólido microcristalino de color azul, y con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:3 se eluye una fracción de color morado que da lugar a 24 mg (23%) del compuesto  $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^4\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_6]$  (**5b**). Los cristales de los compuestos **5b**, **6a** y **7b**, empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal, se generaron por difusión a baja temperatura: **5b** por difusión en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , **7b** por difusión en éter y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y **6a** en éter de petróleo puro. En las disoluciones a temperatura ambiente y a 183 K del compuesto **5b** se identifica la mezcla de dos isómeros (**A** y **B**) en una proporción relativa 7:1 (**A**:**B**) en  $\text{C}_6\text{D}_6$  y 10:1 en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

**Método B de síntesis del complejo 6a:** A una disolución de 20 mg (0.029 mmol) del compuesto **IIa** en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se adicionan 35 mg (0.102 mmol) de  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , y se agita durante 10 minutos a t.a., obteniéndose una disolución de color pardo. Tras llevar a sequedad dicha disolución, el residuo sólido resultante se disuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:4, y se cromatografía en una columna rellena de alúmina de actividad II a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Con una mezcla tolueno/éter de petróleo 1:10 se eluye una fracción de color verde, que origina 8 mg (43%) del compuesto **6a**, y con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:1 se eluye una fracción de color gris que origina 2 mg (8%) del compuesto  $[\text{Co}_3\text{MoCp}(\mu_3\text{-PMes}^*)(\text{CO})_9]$  (**9**). En la mezcla de reacción también se identificaron dos compuestos adicionales en proporción minoritaria, cuyas resonancias de fósforo se sitúan a  $\delta_{\text{p}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{t.a.}) = 411.8$  y  $390.5$  ppm, los cuales se pierden y/o descomponen en el proceso de purificación. Los cristales del compuestos **9**, de calidad para un estudio de difracción de rayos X de

monocristal, se generan por difusión a baja temperatura en éter y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Método B de síntesis del complejo 6b:** A una disolución de 75 mg (0.101 mmol) del compuesto **IIb** en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se adiciona 110 mg (0.322 mmol) de [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]. Tras agitar durante 30 minutos a t.a. la disolución adquiere una tonalidad pardo-amarillenta. La mezcla de reacción es muy compleja, identificándose los compuestos **6a**, **6b**, y dos especies mayoritarias con resonancia a  $\delta_p = 327.6$  y  $380.1$  ppm entre otros. Tras llevar a sequedad dicha disolución, el residuo sólido resultante se disuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:4, y se cromatografía en una columna rellena de alúmina de actividad II a -20 °C. Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:8 se eluye una fracción de color verde, correspondiente a una mezcla de los complejos **6a** y **6b** en proporción aproximada 1:10. La posterior difusión a baja temperatura en éter y éter de petróleo de una disolución concentrada de dicha mezcla en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, permite aislar 11mg (15%) de cristales del complejo **6b**, los cuales no tuvieron la calidad suficiente para llevar a cabo un estudio de difracción de rayos X de monocristal.

**Datos espectroscópicos de 5b:**

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2121 (d),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  2012 (m), 1974 (mf), 1962 (f), 1935 (m), 1921 (d, h), 1873 (mda).

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2116 (da),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  2017 (m), 1997 (md), 1983 (mf), 1967 (f), 1945 (m), 1937 (da, h), 1926 (da, h), 1894 (mda).

**I.R.** (THF):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2120 (d),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  2010 (m), 1974 (mf), 1961 (f), 1936 (m), 1921 (d, h), 1881 (mda).

**I.R.** (Nujol):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2120 (m),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  2007 (f), 1968 (fa), 1956 (mf), 1926 (f), 1918 (f, h), 1905 (f), 1870 (fa).

Isómero A:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K)  $\delta$  433.5 (sa,  $\mu_3$ -PMes\*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.22 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  421.0 (sa,  $\mu_3$ -PMes\*).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K)  $\delta$  6.02, 5.82 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.35, 5.16 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.55, 1.49, 1.04, 1.03 (4 x s, 4 x 9H,  $t\text{Bu}$ ).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.54 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6.00, 5.61 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.04, 4.73 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.60, 1.35, 1.24, 0.88 (4 x s, 4 x 9H,  $t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  231.0, 228.9 (2 x s, CO), 213.4, 208.6 (2 x sa, CO), 168.7 (sa, CN), 151.5 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 134.2 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 106.2 [s,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 99.1 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 91.2, 88.4 (2 x s, 2 x Cp), 88.1 [s,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 83.3 [d,  $J_{\text{CP}} = 58$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 58.3 [s,  $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ] 40.4 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 36.1 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.3, 35.2 [2 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.7, 31.9, 30.5 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].

Isómero B:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K)  $\delta$  441.2 (sa,  $\mu_3$ -PMes\*).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K)  $\delta$  5.92, 5.77 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.36, 5.02 (2 x s, 2 x 5H, Cp).<sup>(\*)</sup>

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.54 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.91, 5.56 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ).<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> El resto de resonancias no han podido ser identificadas en el espectro, debido a solapamientos con las correspondientes al isómero mayoritario A.

Análisis elemental:

Calculado para  $\text{C}_{39}\text{Co}_2\text{H}_{48}\text{Mo}_2\text{NO}_6\text{PS}$  46.86%C, 4.84%H, 1.40%N, 3.21%S

Encontrado 47.05%C, 4.85%H, 1.41%N, 3.19%S

Datos espectroscópicos de 6a:

I.R. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2031 (f), 1972 (f), 1958 (mf), 1910 (da).

I.R. (hexano): 2037 (f), 1987 (f), 1968 (mf), 1964 (mf), 1922 (m).

**I.R.** (THF): 2029 (f), 1973 (f), 1958 (mf), 1913 (d).

**I.R.** (Nujol): 2036 (f), 1990 (f), 1988 (f, h), 1974 (mf), 1962 (mf), 1948 (fa), 1933 (f), 1895 (f), 1889 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  653.7 (sa,  $\mu$ -PMes\*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (121.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  651.5 (sa,  $\mu$ -PMes\*).

$^1\text{H}$  **R.M.N.**: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  7.48 [d,  $J_{\text{HP}} = 2$ , 2H, *m*-H(Mes\*)], 5.48 (s, 5H, Cp), 1.53 (s, 18H, *o*-<sup>*t*</sup>Bu), 1.34 (s, 9H, *p*-<sup>*t*</sup>Bu).

$^1\text{H}$  **R.M.N.**: (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7.53 [d,  $J_{\text{HP}} = 3$ , 2H, *m*-H(Mes\*)], 4.86 (s, 5H, Cp), 1.54 (s, 18H, *o*-<sup>*t*</sup>Bu), 1.25 (s, 9H, *p*-<sup>*t*</sup>Bu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 183 K)  $\delta$  230.7 (sa, CO), 207.4 (s, CO), 152.9 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 151.4 [s,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 145.3 [d,  $J_{\text{CP}} = 31$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 123.8 [s,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 93.5 (s, Cp), 39.1 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.5 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.0 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.0 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

#### Análisis elemental:

Calculado para  $\text{C}_{28}\text{CoH}_{34}\text{MoO}_5\text{P}$  52.84%C, 5.38%H

Encontrado 53.05%C, 5.41%H

#### Datos espectroscópicos de **6b**:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2178 (d), 2086 (d),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  2043 (mf), 2016 (d), 1845 (ma).

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}(\text{CN}/\text{CO})$  2171 (md), 2085 (d), 2045 (mf), 2041 (mf), 2020 (d), 2012 (d), 1858 (m), 1849 (m).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (162.07 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  653.8 (sa,  $\mu$ -PMes\*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (162.22 MHz, *tol-d*<sub>8</sub>)  $\delta$  651.4 (sa,  $\mu$ -PMes\*).

$^1\text{H}$  **R.M.N.**: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  7.48 [d,  $J_{\text{HP}} = 1$ , 2H, *m*-H(Mes\*)], 5.49 (s, 5H, Cp), 1.53, 1.45 (2 x s, 2 x 18H, <sup>*t*</sup>Bu), 1.34 (s, 9H, *p*-<sup>*t*</sup>Bu).

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (400.54 MHz, tol-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  7.49 [s, 2H, *m*-H(Mes\*)], 4.90 (s, 5H, Cp), 1.51 (s, 18H, <sup>t</sup>Bu), 1.25 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 0.80 (s, 18H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (100.63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K)  $\delta$  230.7 (d,  $J_{CP}$ = 15, CO), 207.4 (sa, CO), 198.2, 191.8 (2 x sa, 2 x CN), 153.0 [s, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 151.4 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 145.5 [d,  $J_{CP}$ = 31, C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 123.7 [d,  $J_{CP}$ = 7, C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 93.4 (s, Cp), 59.4 [sa, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.1 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.5 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.2 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.0 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 29.9 [sa, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

**Datos espectroscópicos de 7b:**

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}$ (CN) 2122 (d),  $\bar{\nu}$ (CO) 2055 (f), 2012 (mf), 1995 (m), 1986 (d), 1963 (md), 1955 (md).

**I.R.** (Nujol):  $\bar{\nu}$ (CN) 2130 (da),  $\bar{\nu}$ (CO) 2053 (f), 2018 (m), 1999 (m), 1991 (m), 1982 (mf), 1958 (m, h), 1955 (m), 1951 (m).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (162.06 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K)  $\delta$  415.2 (s,  $\mu_3$ -PMes\*).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (162.06 MHz, tol-*d*<sub>8</sub>, 213 K)  $\delta$  411.2 (s,  $\mu_3$ -PMes\*).

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K)  $\delta$  6.01, 5.92 (2 x s, 2 x 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.25 (s, 5H, Cp), 1.58, 1.47, 1.06, 1.03 (4 x s, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (400.13 MHz, tol-*d*<sub>8</sub>, 213 K)  $\delta$  5.83, 5.48 (2 x s, 2 x 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 4.79 (s, 5H, Cp), 1.34, 1.21, 1.04, 0.71 (4 x s, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (100.63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 213 K)  $\delta$  210.8, 204.2 (2 x sa, CO), 151.5 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 134.6 [s, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 107.2 [s, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 98.7 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 91.7 (s, Cp), 88.1 [s, C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 58.7 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 40.4 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.9 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.4, 35.3 [2 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.7, 31.8, 30.4 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> Las resonancias correspondientes a los carbonos: CN y C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), no han podido ser identificadas en el espectro.

Análisis elemental:

Calculado para C <sub>35</sub> Co <sub>3</sub> H <sub>43</sub> MoNOPS <sub>7</sub>	45.42%C, 1.51%N, 4.68%H, 3.46%S
Encontrado	45.65%C, 1.48%N, 4.70%H, 3.43%S

**3.3.19. Reacción del compuesto *syn-1b'* con [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>].**

A una disolución de 20 mg (0.024 mmol) del compuesto *syn-1b'* en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se adicionan 20 mg (0.059 mmol) de [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] y se agita durante 60 minutos. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido pardo-grisáceo se disuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:4, y se cromatografía. Con éter de petróleo se eluye una fracción de color verde en la que se identifica la mezcla de los compuestos **6a** y **6b** en proporción 5:2. Por cristalización fraccionada en éter de petróleo puro se aíslan 2 mg (13%) de cristales de la especie **6a**. Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:7 se eluye una fracción de color azul que origina 8 mg (34%) del compuesto [Co<sub>3</sub>MoCp(μ<sub>3</sub>-κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>, η<sup>4</sup>-PMes\*)(μ<sub>3</sub>-Se)(CN<sup>t</sup>Bu)(CO)<sub>7</sub>] (**7b'**) como un sólido microcristalino de color azul, y con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:3 se eluye una fracción de color morado que da lugar a 6 mg (23%) del compuesto [Co<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>, η<sup>4</sup>-PMes\*)(μ<sub>3</sub>-S)(CN<sup>t</sup>Bu)(CO)<sub>6</sub>] (**5b'**). En las disoluciones del compuesto **5b'** se identifica la mezcla de dos isómeros (**A** y **B**) en una proporción relativa 5:1 (**A**:**B**) en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a temperatura ambiente y 9:1 en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 183 K.

Datos espectroscópicos de **5b'**:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}$ (CN) 2122 (m),  $\bar{\nu}$ (CO) 2007 (m), 1965 (mf), 1959 (mf), 1930 (m), 1915 (m, h), 1873 (d).

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}$ (CN) 2116 (d),  $\bar{\nu}$ (CO) 2013 (m), 1993 (md), 1978 (mf), 1965 (f, h), 1961 (f), 1940 (d), 1935 (d, h), 1921 (d), 1892 (md).

**I.R.** (Nujol):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2122 (m),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  2004 (f), 1968 (f), 1965 (f, h), 1954 (mf), 1924 (f), 1903 (m), 1870 (m).

Isómero A:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  458.4 (sa,  $\mu_3\text{-PMes}^*$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (121.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  442.7 (sa,  $\mu_3\text{-PMes}^*$ ).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  6.00, 5.83 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.32, 5.16 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.56, 1.49, 1.02, 1.01 (4 x s, 4 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.99, 5.63 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.07, 4.66 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.62, 1.32, 1.26, 0.88 (4 x s, 4 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  230.1, 229.9 (2 x s, CO), 212.1, 210.8, 208.7 (3 x sa, CO), 168.2 (d,  $J_{\text{CP}}= 5$ , CN), 151.5 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 134.0 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 106.4 [s,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 99.1 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 91.2 (s, Cp), 88.0 [s,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 87.4 (s, Cp), 84.4 [d,  $J_{\text{CP}}= 59$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 58.2 [s,  $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ], 40.2 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.9 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.4, 35.3 [2 x s,  $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.7, 31.8 [2 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 30.5 [s,  $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ].

Isómero B:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  456.1 (sa,  $\mu_3\text{-PMes}^*$ ).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K)  $\delta$  5.95, 5.75 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ).<sup>(\*)</sup>

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.52 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.94, 5.55 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ).<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> El resto de resonancias no han podido ser identificadas en el espectro debido a solapamientos con las correspondientes del isómero mayoritario A.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{39}\text{Co}_2\text{H}_{48}\text{Mo}_2\text{NO}_6\text{PSe}$	44.76%C, 4.62%H, 1.34%N
Encontrado	44.80%C, 4.60%H, 1.33%N

Datos espectroscópicos de **7b'**:

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2121 (d),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  2052 (f), 2009 (mf), 1992 (m), 1983 (d), 1969 (md), 1960 (md), 1953 (md), 1930 (md), 1920 (md).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (121.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  424.4 (s,  $\mu_3\text{-PMes}^*$ ).

$^1\text{H}$  **R.M.N.**: (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.88, 5.59 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 4.93 (s, 5H, Cp), 1.42, 1.18, 1.12, 0.79 (4 x s, 4 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{35}\text{Co}_3\text{H}_{43}\text{MoNO}_7\text{PSe}$	43.23%C, 4.46%H, 1.44%N
Encontrado	43.30%C, 4.48%H, 1.45%N

**3.3.20. Reacción del compuesto III con  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .**

En un matraz provisto de válvula de cierre tipo Young se prepara una disolución de 75 mg (0.109 mmol) del compuesto **III** en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se congela a 177 K. A continuación se adicionan 56 mg (0.164 mmol) de  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  y, a dicha temperatura, se hace vacío. Con la llave cerrada, se deja que la disolución alcance temperatura ambiente lentamente mientras se agita durante 45 minutos. Tras llevar a sequedad la disolución de color morado parduzco, el residuo sólido se disuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$  1:4, y se cromatografía en una columna rellena de alúmina de actividad II a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Con una mezcla tolueno/éter de petróleo 1:10 se eluye una fracción de color verde que origina 11 mg (16%) del compuesto **6a** como un sólido microcristalino de color verde. Con una mezcla tolueno/éter de petróleo 1:2 se eluye una fracción de color malva que da lugar a 14 mg (15%) del compuesto  $[\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}, \eta^4\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_8]$  (**7a**) como un sólido microcristalino de color malva. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$  1:4 se eluye una fracción de color morado que origina 18 mg (17%) del compuesto **5a**. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de}$

petróleo 1:3 se eluye una fracción de color rosa que da lugar a 11 mg (17%) del compuesto  $[\text{CoMoCp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_3]$  (**8**), y, finalmente, con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$  de petróleo 1:1 se eluye una fracción de color gris que origina 28 mg (30%) del compuesto **9**. Los cristales del compuestos **8**, de calidad para un estudio de difracción de rayos X de monocristal, se generan por difusión a baja temperatura en éter y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

#### Datos espectroscópicos de **7a**:

**I.R.** (hexano): 2067 (m), 2023 (mf), 2006 (d), 1996 (md, h), 1979 (md), 1967 (md).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  388.2 (sa,  $\mu_3\text{-PMes}^*$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.06 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  382.2 (sa,  $\mu_3\text{-PMes}^*$ ).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  5.97, 5.86 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.30 (s, 5H, Cp), 1.49, 1.17, 0.99 (3 x s, 3 x 9H,  $t\text{Bu}$ ).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.85, 5.37 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 4.72 (s, 5H, Cp), 1.28, 1.26, 0.89 (3 x s, 3 x 9H,  $t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  232.1, 220.2, 208.8, 200.7 (4 x sa, CO), 155.3 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 129.1 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 112.5 [s,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 108.7 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 92.7 (s, Cp), 85.4 [s,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 77.7 [d,  $J_{\text{CP}} = 60$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 39.2, 34.6 [2 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.5 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.3 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 30.9, 29.9 [2 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].

#### Análisis elemental:

Calculado para  $\text{C}_{31}\text{Co}_3\text{H}_{34}\text{MoO}_8\text{PS}$  42.78%C, 3.94%H, 3.68%S

Encontrado 42.68%C, 3.92%H, 3.65%S

#### Datos espectroscópicos de **8**:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1996 (mf), 1930 (f).

**I.R.** (hexano): 2013 (mf), 1955 (m), 1948 (m).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  627.8 (sa,  $\mu$ -PMes\*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.06 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  609.0 (sa,  $\mu$ -PMes\*).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  5.75 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.23 (s, 5H, Cp), 1.28 (s, 18H, *o*-<sup>t</sup>Bu), 1.20 (s, 9H, *p*-<sup>t</sup>Bu).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.31 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 4.79 (s, 5H, Cp), 1.24 (s, 18H, *o*-<sup>t</sup>Bu), 0.73 (s, 9H, *p*-<sup>t</sup>Bu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  211.3 (sa, CO), 116.8 [s,  $\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 103.8 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 90.9 (s, Cp), 83.6 [d,  $J_{\text{CP}} = 77$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 82.3 [s,  $\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 35.8 [s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.8 [s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.6 [s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.5 [s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].

#### Análisis elemental:

Calculado para  $\text{C}_{26}\text{CoH}_{34}\text{MoO}_3\text{P}$  53.80%C, 5.90%H

Encontrado 54.01%C, 5.97%H

#### Datos espectroscópicos de 9:

I.R. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2059 (m), 2030 (mf), 2015 (f), 2001 (m), 1881 (da), 1845 (da), 1788 (mda).

I.R. (nujol): 2050 (m), 2016 (mf), 1995 (f), 1960 (d), 1954 (d), 1877 (m), 1848 (m), 1826 (d), 1808 (d).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  466.4 (s,  $\mu_3$ -PMes\*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (121.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  463.0 (s,  $\mu_3$ -PMes\*).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.41 (d,  $J_{\text{HP}} = 3$ , 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.66 (d,  $J_{\text{HP}} = 1$ , 5H, Cp), 1.60 (s, 18H, *o*-<sup>t</sup>Bu), 1.32 (s, 9H, *p*-<sup>t</sup>Bu).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7.30 (d,  $J_{\text{HP}} = 3$ , 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 4.88 (s, 5H, Cp), 1.40 (s, 18H, *o*-<sup>t</sup>Bu), 1.17 (s, 9H, *p*-<sup>t</sup>Bu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K)  $\delta$  255.1, 237.2 (2 x sa, CO), 203.7, 195.0 (2 x s, CO), 157.3 [d,  $J_{\text{CP}} = 4$ ,  $\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 154.8 [d,  $J_{\text{CP}} = 4$ ,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 138.4 [d,  $J_{\text{CP}} = 10$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 124.0 [d,  $J_{\text{CP}} = 11$ ,  $\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 95.9

(s, Cp), 40.2 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.3 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.6 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.7 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Análisis elemental:

Calculado para C<sub>32</sub>Co<sub>3</sub>H<sub>34</sub>MoO<sub>9</sub>P 44.36%C, 3.93%H

Encontrado 44.19%C, 3.90%H

**3.3.21. Síntesis del compuesto [Co<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>, η<sup>6</sup>-PMes\*)(μ<sub>3</sub>-S)(CO)<sub>6</sub>] (10).**

En un matraz de vidrio de 100 mL dotado de refrigeración externa se disuelven 25 mg (0.026 mmol) del compuesto **5a** en 5 mL de tolueno. La disolución se somete a radiación vis-UV, mientras se borbotea una ligera corriente de N<sub>2</sub> a través de la misma. Tras 40 minutos agitando en esas condiciones,<sup>a</sup> se obtiene una suspensión, debido a la formación de un precipitado azul que se decanta a -60 °C. Tras extraer el líquido, el sólido resultante se lava con 5 x 3 mL de éter de petróleo a esa temperatura. Después de secar a vacío, se aíslan 17 mg (70%) de la especie [Co<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>, η<sup>6</sup>-PMes\*)(μ<sub>3</sub>-S)(CO)<sub>6</sub>] (**10**).

<sup>a</sup>Mayor tiempo de irradiación no aumenta el rendimiento de la reacción.

Datos espectroscópicos de 10:

**I.R.** (hexano): 2029 (m), 1991 (mf), 1978 (f), 1953 (m), 1944 (d, h), 1923 (md), 1900 (mda), 1888 (md).

**I.R.** (nujol): 2022 (m), 1981 (mf), 1967 (f), 1944 (m), 1923 (m), 1888 (m).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} **R.M.N.**: (162.06 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K) δ 416.6 (s, μ<sub>3</sub>-PMes\*).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} **R.M.N.**: (162.06 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 420.7 (s, μ<sub>3</sub>-PMes\*).

<sup>1</sup>H **R.M.N.**: (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 5.64 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.32 (s, 5H, Cp), 5.23 (d, *J*<sub>HP</sub> = 2, 5H, Cp), 1.47 (s, 18H, *o*-<sup>t</sup>Bu), 1.20 (s, 9H, *p*-<sup>t</sup>Bu).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.37 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.08 (d,  $J_{\text{HP}} = 1$ , 5H, Cp), 4.69 (s, 5H, Cp), 1.58 (s, 18H,  $o$ - $t$ Bu), 0.81 (s, 9H,  $p$ - $t$ Bu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  229.5 (s, CO), 221.3, 203.9 (2 x sa, CO), 117.7 [s,  $\text{C}^{2,6}(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 97.4 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 87.8 (sa, Cp), 87.1 (s, Cp), 80.2 [s,  $\text{C}^{3,5}(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 35.0 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.6, 33.2 [2 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 30.2 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> La señal correspondiente al  $\text{C}^1(\text{Mes}^*)$  no ha podido ser identificada en el espectro.

#### Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{34}\text{Co}_2\text{H}_{39}\text{Mo}_2\text{O}_6\text{PS}$	44.56%C, 4.29%H, 3.50%S
Encontrado	44.19%C, 4.26%H, 3.48%S

### 3.3.22. Reacción del complejo III con $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ .

Irradiando con luz vis-UV y a temperatura ambiente una disolución de 44 mg (0.120 mmol) de  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  en 4 mL de THF, contenida en un matraz de vidrio, se obtiene una disolución del complejo  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ . Tras llevar a sequedad, se genera un sólido amarillo sobre el cual se adiciona una disolución de 15 mg (0.022 mmol) del compuesto **III** en 2 mL de tolueno. La mezcla se agita durante 30 minutos, tras los cuales se obtiene una mezcla (1:3) de los complejos  $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^6\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_7]$  (**11**) y  $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{S}},\eta^4\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_8]$  (**12**). Un tratamiento posterior de 30 minutos a 60 °C, produce un cambio de color del naranja inicial a rojo, como consecuencia de la formación de los complejos  $[\text{Mo}_2\text{W}_3\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-PMes}^*)(\mu_4\text{-S})(\text{CO})_{14}]$  (**13**) y  $[\text{Mo}_2\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9]$  (**14**). Esta mezcla, se transforma selectivamente en este último, tras agitar durante 10 minutos en presencia de exceso de  $\text{PPh}_3$  (50 mg, 0.191 mmol). Después de eliminar todos los volátiles a vacío, el sólido rojo que se

obtiene, se redisuelve en la mínima cantidad de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:2, y se cromatografía. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:2 se eluye una fracción de color morado que origina 15 mg (55%) del compuesto **14** como un sólido microcristalino de color rojo oscuro. Este complejo existe en disolución como una mezcla de dos isómeros en equilibrio (**A** y **B**) con una proporción relativa aproximada 3:5 y 1:1 en  $\text{tol-}d_8$  a 253 K, y 233 K respectivamente, y 2:1, 3:1 y 5:1 en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 253 K, 233 K y 213 K respectivamente. Los cristales del compuesto **14**, empleados en el estudio de difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión a baja temperatura en éter y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

#### Datos espectroscópicos de **11**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (121.50 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  138.3 (s,  $\mu_3$ -SPMes\*).

#### Datos espectroscópicos de **12**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (121.50 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  94.8 (s,  $\mu_3$ -SPMes\*).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (300.09 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  6.08 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.71 (d,  $J_{\text{HP}} = 5$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.52 (s, 5H, Cp), 5.41 (d,  $J_{\text{HP}} = 2$ , 5H, Cp), 1.42, 1.09, 1.05 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

#### Datos espectroscópicos de **13**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K)  $\delta$  487.2 (sa,  $J_{\text{PW}} = 291$ ,  $\mu$ -PMes\*).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  5.99, 5.82 (2 x sa, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.69 (sa, 5H, Cp), 5.57 (s, 5H, Cp).<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> El resto de resonancias no han podido ser identificadas en el espectro debido a solapamientos con las correspondientes del compuesto **14**.

Datos espectroscópicos de 14:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2074 (md), 2031 (m), 2004 (mf, h), 1996 (mf), 1949 (fa), 1931 (f, h), 1886 (fa), 1866 (m, h), 1813 (mda).

**I.R.** (nujol): 2072 (d), 2025 (m), 1996 (mfa), 1943 (mfa), 1927 (f, h), 1881 (fa), 1863 (m, h).

Isómero A:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (162.06 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K) δ 477.7 (s, *J*<sub>PW</sub>= 290, μ<sub>2</sub>-PMes\*).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (162.06 MHz, tol-*d*<sub>8</sub>, 233 K) δ 473.5 (sa, μ<sub>3</sub>-PMes\*).

<sup>1</sup>H R.M.N.: (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K) δ 5.96, 5.75 (2 x sa, 2 x 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.68, 5.40 (2 x sa, 2 x 5H, Cp), 1.31 (sa, 9H, <sup>t</sup>Bu), 1.27 (sa, 18H, <sup>t</sup>Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (100.63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K) δ 234.6, 227.8 (2 x s, CO), 226.5 (sa, CO), 221.3, 214.7, 212.2, 210.8, 198.5 (5 x s, CO), 195.9 (sa, CO), 120.0, 117.3 [2 x s, C<sup>2,6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 102.8 [s, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 94.0, 88.6 (2 x s, Cp), 83.9, 83.5 [s, C<sup>3,5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 80.9 [d, *J*<sub>CP</sub>= 54, C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 36.8 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 36.3 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.2 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.9 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.8 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.3 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Isómero B:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (162.06 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K) δ 465.7 (s, *J*<sub>PW</sub>= 413, μ<sub>2</sub>-PMes\*).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (162.06 MHz, tol-*d*<sub>8</sub>, 233 K) δ 459.5 (sa, μ<sub>2</sub>-PMes\*).

<sup>1</sup>H R.M.N.: (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K) δ 5.82, 5.65 (2 x sa, 2 x 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.40 (s, 10H, Cp), 1.36, 1.32, 1.20 (3 x sa, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (100.63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K) δ 116.8, 114.7 [2 x s, C<sup>2,6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 102.1 [s, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 93.5, 88.4 (2 x s, Cp), 83.1, 82.7 [s, C<sup>3,5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 37.2 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 36.2 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.8 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.7 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.3 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].<sup>(\*)</sup>

(\*) El resto de resonancias no han podido ser identificadas en el espectro debido a solapamientos con las correspondientes del isómero mayoritario A.

Análisis elemental:

Calculado para  $C_{37}H_{39}Mo_2O_9PSW_2$  35.54%C, 3.14%H, 2.56%S

Encontrado 35.72%C, 3.16%H, 2.48%S

**3.3.23. Síntesis de los compuestos  $[MnMoCp(\mu-\kappa^1_P:\kappa^1_P,\eta^6-PMes^*)(CO)_4]$  (15),  $[MnMoCp(\mu-\kappa^2_{P,S}:\kappa^1_P,\eta^4-SPMes^*)(CO)_5]$  (16) y  $[Mn_2Mo_2Cp_2(\mu-\kappa^1_P:\kappa^1_P,\eta^6-PMes^*)(\mu_3-S)(CO)_8]$  (17).**

En un matraz de vidrio de 100 mL, dotado refrigeración externa, se disuelven 25 mg (0.026 mmol) del compuesto **III** y 40 mg (0.103 mmol) de  $[Mn_2(CO)_{10}]$  en 8 mL de tolueno. La disolución se somete a radiación vis-UV, mientras se borbotea una ligera corriente de  $N_2$  a través de la misma. Tras 2 horas y media, se obtiene una disolución pardo-anaranjada, que se lleva a sequedad. El sólido resultante se redisuelve en la mínima cantidad de una mezcla  $CH_2Cl_2$ /éter de petróleo 1:2, y se cromatografía. Con una mezcla  $CH_2Cl_2$ /éter de petróleo 1:6 se eluye una fracción de color naranja rojizo que origina 11 mg (63%) del compuesto  $[MnMoCp(\mu-\kappa^1_P:\kappa^1_P,\eta^6-PMes^*)(CO)_4]$  (15), con una mezcla  $CH_2Cl_2$ /éter de petróleo 1:5 se eluye una fracción de color amarillo anaranjado que da lugar a 3 mg (15%) del compuesto  $[MnMoCp(\mu-\kappa^2_{P,S}:\kappa^1_P,\eta^4-SPMes^*)(CO)_5]$  (16), y con una mezcla  $CH_2Cl_2$ /éter de petróleo 2:1 se eluye una fracción de color azul turquesa que da lugar a 7 mg (17%) del compuesto  $[Mn_2Mo_2Cp_2(\mu-\kappa^1_P:\kappa^1_P,\eta^6-PMes^*)(\mu_3-S)(CO)_8]$  (17). Los cristales de los compuestos **15** y **16**, de color rojo anaranjado y amarillo anaranjado respectivamente, empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal, fueron obtenidos por difusión a baja temperatura en

éter y éter de petróleo de una disolución concentrada del respectivo complejo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y los cristales del complejo **17**, de color azul, fueron obtenidos por difusión a baja temperatura en tolueno y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Datos espectroscópicos de **15**:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2018 (mf), 1945 (m, h), 1930 (f), 1908 (m).

**I.R.** (hexano): 2029 (mf), 1960 (m), 1940 (mf), 1932 (f).

**I.R.** (nujol): 2018 (mf), 1945 (f), 1938 (f), 1916 (mf), 1921 (mf, h).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} **R.M.N.**: (162.06 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 522.5 (sa, μ-PMes\*).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} **R.M.N.**: (121.57 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 514.5 (s, μ-PMes\*).

<sup>1</sup>H **R.M.N.**: (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 5.67 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.30 (d, *J*<sub>HP</sub>= 2, 5H, Cp), 1.32 (s, 18H, *o*-<sup>t</sup>Bu), 1.20 (s, 9H, *p*-<sup>t</sup>Bu).

<sup>1</sup>H **R.M.N.**: (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 5.30 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 4.83 (d, *J*<sub>HP</sub>= 2, 5H, Cp), 1.28 (s, 18H, *o*-<sup>t</sup>Bu), 0.76 (s, 9H, *p*-<sup>t</sup>Bu).

Análisis elemental:

Calculado para C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>MnMoO<sub>4</sub>P 53.65%C, 5.67%H

Encontrado 53.52%C, 5.62%H

Datos espectroscópicos de **16**:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2062 (f), 1975 (mfa), 1938 (m).

**I.R.** (hexano): 2063 (m), 1992 (m), 1979 (mf), 1943 (m).

**I.R.** (tolueno): 2061 (m), 1987 (m, h), 1974 (mf), 1937 (f).

**I.R.** (nujol): 2058 (f), 1973(mf), 1966 (f), 1933 (f).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} **R.M.N.**: (162.01 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 107.6 (sa, μ-SPMes\*).

<sup>1</sup>H **R.M.N.**: (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 6.07 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.71 (d, *J*<sub>HP</sub>= 5, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.28 (d, *J*<sub>HP</sub>= 2, 5H, Cp), 1.47, 1.061, 1.059 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6.02 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.27 (d,  $J_{\text{HP}}= 5$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 4.67 (d,  $J_{\text{HP}}= 2$ , 5H, Cp), 1.27, 1.26, 0.81 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{MnMoO}_5\text{PS}$	50.61%C, 5.16%H, 4.83%S
Encontrado	50.45%C, 5.13%H, 4.79%S

Datos espectroscópicos de 17:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2012 (f), 1976 (f), 1946 (mf), 1920 (m, h), 1897 (d), 1872 (d), 1828 (mda).

**I.R.** (hexano): 2022 (mf), 1974 (f), 1960 (f), 1952 (m, h), 1925 (d), 1907 (d), 1896 (md), 1831 (mda).

**I.R.** (nujol): 2012 (f), 1967 (f), 1939 (mf), 1933(f, h), 1905 (f), 1890(m), 1872 (d), 1843 (d).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  559.9 (sa,  $\mu_3\text{-PMes}^*$ ).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  5.78 (d,  $J_{\text{HH}}= 1$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.69 (d,  $J_{\text{HH}}= 1$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.47 (sa, 5H, Cp), 5.24 (s, 5H, Cp), 1.42, 1.23, 1.16 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{Mn}_2\text{Mo}_2\text{O}_8\text{PS}$	44.83%C, 4.08%H, 3.32%S
Encontrado	44.62%C, 4.05%H, 3.35%S

### 3.3.24. Síntesis del compuesto $[\text{MnMoCp}(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^6\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_4]$ (18).

A una disolución de 10 mg (0.017 mmol) del compuesto **15** en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se adiciona 1 mL de una disolución 0.188 M de azufre en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La disolución se agita 35 minutos y se lleva a sequedad. El sólido naranja

resultante, se redisuelve en la mínima cantidad de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:4, y se cromatografía. Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:9 se eluye una fracción de color naranja que origina 9 mg (86%) del compuesto [MnMoCp( $\mu$ - $\kappa^2_{P,S}:\kappa^1_P,\eta^6$ -SPMes\*)(CO)<sub>4</sub>] (**18**) como un sólido microcristalino de color naranja.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2062 (mf), 1986 (f), 1976 (f), 1936 (m).

**I.R.** (hexano): 2065 (f), 1995 (f), 1977 (mf), 1946 (mf).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} **R.M.N.**: (161.99 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  126.9 (sa,  $\mu$ -SPMes\*).

<sup>1</sup>H **R.M.N.**: (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  5.75 (dd,  $J_{HH}$ = 1,  $J_{HP}$ = 3, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.67 (d,  $J_{HH}$ = 1, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.10 (d,  $J_{HP}$ = 3, 5H, Cp), 1.47, 1.43, 1.24 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

Análisis elemental:

Calculado para C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> MnMoO <sub>4</sub> PS	50.95%C, 5.38%H, 5.04%S
Encontrado	50.67%C, 5.35%H, 4.99%S

### 3.3.25. Síntesis del complejo [Mn<sub>2</sub>MoCp{ $\mu_3$ - $\kappa^1_P:\kappa^1_P:\kappa^1_P,\eta^5$ -P(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)}(CO)<sub>8</sub>] (**19**).

En un matraz de vidrio de 100 mL dotado de refrigeración externa, se disuelven 15 mg (0.022 mmol) del compuesto **III** y 40 mg (0.103 mmol) de [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] en 8 mL de THF. La disolución se somete a radiación vis-UV, mientras se borbotea una ligera corriente de N<sub>2</sub> a través de la misma. Tras 2 horas, se obtiene una disolución de color marrón, que se lleva a sequedad. El sólido resultante se disuelve en la mínima cantidad de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:2, y se cromatografía. Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:7 se eluye una fracción de color verde que origina 12 mg (71%) del

compuesto  $[\text{Mn}_2\text{MoCp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{'Bu}_3)\}(\text{CO})_8]$  (**19**). Los cristales verdes de esta especie, utilizados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal, fueron obtenidos por difusión a baja temperatura en éter y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2052 (mf), 1998 (f), 1963 (f), 1945 (d), 1918 (d).

**I.R.** (hexano): 2055 (f), 2002 (f), 1985 (d), 1968 (mf), 1954 (d), 1947 (md), 1927 (d).

**I.R.** (THF): 2049 (mf), 1996 (mf), 1973 (d), 1962 (f), 1944 (d), 1937 (d, h), 1919 (d), 1874 (mda).

**I.R.** (nujol): 2052 (m), 2048 (f), 2000 (f), 1996 (m, h), 1991(d, h), 1984 (m), 1976 (f), 1963 (f), 1954 (m), 1941 (f), 1939 (f), 1924 (f), 1920 (mf), 1914 (f), 1909 (f, h), 1898 (d, h), 1889 (d, h), 1875 (md, h).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.:** (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  471.3 (sa,  $\mu_3\text{-PMes}^*$ ).

$^1\text{H}$  **R.M.N.:** (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  5.65 (sa, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.24 (s, 5H, Cp), 5.04 (dd,  $J_{\text{HH}}= 2$ ,  $J_{\text{HP}}= 6$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 2.08 (dd,  $J_{\text{HH}}= 6$ ,  $J_{\text{HP}}= 11$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.38, 1.29, 0.70 (3 x s, 3 x 9H, 'Bu).

Análisis elemental:

Calculado para  $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{Mn}_2\text{MoO}_8\text{P}$  48.20%C, 4.57%H

Encontrado 48.60%C, 4.60%H

### 3.3.26. Síntesis del compuesto $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)(\text{CO})_7]$ (**20a**).

A una disolución de 30 mg (0.044 mmol) del compuesto **IIa** en 5 mL de THF, se adicionan 64 mg (0.176 mmol) de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  y se agita durante 2 horas, tras las cuales se observa que la disolución presenta un color pardo-

verdoso. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido resultante se disuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:8, y se cromatografía. Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:8 se eluye una fracción de color pardo anaranjada que origina 20 mg (53%) del compuesto [FeMo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>, η<sup>4</sup>-PMes\*)(CO)<sub>7</sub>] (**20a**) como un sólido microcristalino de color pardo amarillento. Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:7 se eluye una fracción minoritaria de color amarillo correspondiente a trazas de la especie [FeMo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-PMes\*)(CO)<sub>7</sub>].<sup>59</sup> Los cristales del compuesto **20a**, empleados en el estudio de difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión a baja temperatura en tolueno y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2056 (f), 2013 (md, h), 1999 (d), 1980 (mf), 1943 (da), 1909 (m), 1830 (da).

**I.R.** (hexano): 2058 (f), 2004 (m), 1989 (f), 1979 (mf), 1955 (d), 1911 (mf), 1853 (m).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (161.99 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 176.2 (s, μ<sub>3</sub>-PMes\*).

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 6.17, 5.53 (2 x s, 2 x 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.28, 5.27 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.49, 1.12, 1.06 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

Análisis elemental:

Calculado para C<sub>35</sub>FeH<sub>39</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>P 49.43%C, 4.62%H

Encontrado 49.39%C, 4.65%H

### 3.3.27. Síntesis del compuesto $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_6]$ (**20b**).

En condiciones {20 mg (0.027 mmol) del compuesto **IIb** y 41 mg (0.113 mmol) de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  en 5 mL de THF} y tiempo de reacción análogos a lo descrito para la síntesis del complejo **20a** (sección 3.3.26), se genera una mezcla de compuestos en la que la especie  $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_6]$  (**20b**) es muy mayoritaria. Este producto, es el único de dicha mezcla que se aísla por cromatografía, eluyéndose con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo 1:8}$ . Tras evaporar los disolventes, se aíslan 15 mg (61%) del compuesto **20b** como un sólido microcristalino de color pardo amarillento.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2098 (d),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  2046 (m), 1991 (f), 1974 (mf), 1964 (f), 1914 (mf), 1847 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.:** (161.99 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  181.5 (s,  $\mu_3\text{-PMes}^*$ ).

$^1\text{H}$  **R.M.N.:** (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  6.12 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.42 (d,  $J_{\text{HP}}=2$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.25 (s, 5H, Cp), 5.04 (d,  $J_{\text{HP}}=1$ , 5H, Cp), 1.55, 1.44, 1.10, 1.06 (4 x s, 4 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

#### Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{39}\text{FeH}_{48}\text{Mo}_2\text{NO}_6\text{P}$	51.73%C, 5.34%H, 1.55%N
Encontrado	51.42%C, 5.33%H, 1.56%N

### 3.3.28. Síntesis del compuesto $[\text{AuMo}_2\text{ClCp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ (**21b**).

A una disolución que contiene 14 mg (0.019 mmol) del compuesto **Ib** en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se añaden 6 mg (0.019 mmol) de  $\text{AuCl}(\text{THT})$ , observándose instantáneamente un cambio de color del naranja al rojo fucsia. Esta disolución se filtra a través de una cánula obteniéndose, tras llevar a sequedad, 17 mg (92%) del compuesto  $[\text{AuMo}_2\text{ClCp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_3]$  (**21b**) como un sólido microcristalino de color rojo.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2133 (m),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1928 (mf), 1854 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.:** (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  371.6 (s,  $\mu_3\text{-PMes}^*$ ).

$^1\text{H}$  **R.M.N.:** (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  6.02 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.89 (sa, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.52, 5.17 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.61, 1.35, 1.21, 1.02 (4 x s, 4 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.:** (100.62 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  246.1 (d,  $J_{\text{CP}}=23$ , CO), 241.5 (s, CO), 165.5 (da,  $J_{\text{CP}}=7$ , CN), 153.2 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 133.7 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 102.6 [d,  $J_{\text{CP}}=5$ ,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 100.0 [s,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 92.8, 90.9 (2 x s, 2 x Cp), 86.6 [s,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 75.2 [d,  $J_{\text{CP}}=35$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 59.1 [s,  $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ], 41.0, 35.6, 35.3 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.3, 32.8, 31.8, 30.5 [4 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].

#### Análisis elemental:

Calculado para $\text{AuC}_{35}\text{ClH}_{48}\text{Mo}_2\text{NO}_2\text{P}$	43.34%C, 4.99%H, 1.44%N
Encontrado	43.67%C, 5.02%H, 1.44%N

### 3.3.29. Síntesis del compuesto $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$ (**22a**).

Una disolución que contiene aproximadamente 0.029 mmol de  $[\text{Au}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}(\text{THT})][\text{PF}_6]$  en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se filtra, mediante una cánula, sobre una disolución de 20 mg (0.029 mmol) del compuesto **IIa** en 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , que instantáneamente adquiere un color rojo. La disolución generada se filtra a través de una cánula y, tras llevar a sequedad, el sólido rojo resultante se lava con éter de petróleo (4 x 2 mL). Tras secar el sólido a vacío se aíslan 32 mg (82%) del compuesto  $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$  (**22a**) como un sólido microcristalino de color rojo.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1962 (m, h), 1943 (mf), 1876 (m).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  420.8 (d,  $J_{\text{PP}}=59$ ,  $\mu_3\text{-PMes}^*$ ), 57.2 [d,  $J_{\text{PP}}=59$ ,  $\text{P}(p\text{-tol})_3$ ], -144.6 (sp,  $J_{\text{PF}}=711$ ,  $\text{PF}_6$ ).

$^1\text{H}$  **R.M.N.**: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.46-7.20 (m, 3 x 4H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Me}$ ), 6.12, 6.03 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.62, 5.42 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 2.45 (s, 3 x 3H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Me}$ ), 1.40, 1.08, 1.02 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

#### Análisis elemental:

Calculado para $\text{AuC}_{52}\text{F}_6\text{H}_{60}\text{Mo}_2\text{O}_3\text{P}_3$	47.00%C, 4.55%H
Encontrado	47.07%C, 4.59%H

### 3.3.30. Síntesis del compuesto $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{S}}:\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$ (**23a-A**).

Una disolución que contiene aproximadamente 0.028 mmol de  $[\text{Au}\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}(\text{THT})][\text{PF}_6]$  en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se filtra, mediante una cánula, sobre una disolución de 20 mg (0.028 mmol) del compuesto **syn-1a** en 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , que instantáneamente adquiere un color naranja más oscuro. Todo ello se filtra a través de una cánula y, tras llevar a sequedad, el sólido naranja resultante se lava con éter de petróleo (4 x 2 mL), generándose 33 mg (87%) del compuesto  $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{S}}:\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-SPMes}^*)\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$  (**23a-A**) como un sólido microcristalino de color naranja. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X se obtuvieron por difusión a baja temperatura en éter y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1968 (f, h), 1957 (mfa), 1881 (ma).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.:** (161.99 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  91.9 (s,  $\mu_3\text{-SPMes}^*$ ), 31.6 [s,  $\text{P}(p\text{-tol})_3$ ], -144.6 (sp,  $J_{\text{PF}} = 711$ ,  $\text{PF}_6$ ).

**$^1\text{H}$  R.M.N.:** (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  7.70-7.20 (m, 3 x 4H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Me}$ ), 6.16, 5.69 (2 x s, 2 x 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.65, 5.00 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 2.43 (s, 3 x 3H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Me}$ ), 1.38, 1.07, 0.98 (3 x s, 3 x 9H,  $t\text{Bu}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.:** (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  249.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 29$ , CO), 241.5 (s, CO), 233.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 3$ , CO), 154.7 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 143.3 [s,  $\text{C}(p\text{-tol})_3$ ], 134.1 [d,  $J_{\text{CP}} = 14$ ,  $\text{CH}(p\text{-tol})_3$ ], 132.7 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 130.6 [d,  $J_{\text{CP}} = 12$ ,  $\text{CH}(p\text{-tol})_3$ ], 124.3 [d,  $J_{\text{CP}} = 63$ ,  $\text{C}(p\text{-tol})_3$ ], 108.9 [s,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 106.6 [d,  $J_{\text{CP}} = 13$ ,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 94.6, 91.6 (2 x s, 2 x Cp), 83.5 [d,  $J_{\text{CP}} = 6$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 67.7 [d,  $J_{\text{CP}} = 41$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_2)$ ], 39.3, 35.8, 35.0 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.4, 32.4, 31.0 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 21.8 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Me}$ ).

Análisis elemental:

Calculado para	45.89%C, 4.44%H, 2.36%S
AuC <sub>52</sub> F <sub>6</sub> H <sub>60</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub> S	
Encontrado	46.00%C, 4.47%H, 2.34%S

### 3.3.31. Síntesis del compuesto [AuMo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-κ<sup>1</sup><sub>S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>4</sup>-SPMes\*){P(Me)<sub>3</sub>}(CO)<sub>3</sub>][BAr'<sub>4</sub>] (23a-B).

Mediante un procedimiento análogo al descrito en el apartado anterior, y partiendo de 20 mg (0.028 mmol) del compuesto **syn-1a** disueltos en 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sobre los que se adiciona una disolución de 0.028 mmol de [Au{P(Me)<sub>3</sub>}(THT)][BAr'<sub>4</sub>] en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se aíslan 47 mg (91%) del compuesto [AuMo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-κ<sup>1</sup><sub>S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>4</sup>-SPMes\*){P(Me)<sub>3</sub>}(CO)<sub>3</sub>][BAr'<sub>4</sub>] (**23a-B**) como un sólido microcristalino de color naranja.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1969 (m, h), 1957 (mf), 1881 (m).

**I.R.** (nujol): 1963 (f, h), 1958 (mf), 1890 (f).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} **R.M.N.**: (161.99 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 92.9 (s, μ<sub>3</sub>-SPMes\*), -4.7 [s, P(Me)<sub>3</sub>].

<sup>1</sup>H **R.M.N.**: (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.72 (m, 8H, *o*-BAr'<sub>4</sub>), 7.56 (m, 4H, *p*-BAr'<sub>4</sub>), 6.15 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.73 (d, *J*<sub>HP</sub>= 5, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.59 (s, 5H, Cp), 5.39 (d, *J*<sub>HP</sub>= 1, 5H, Cp), 1.61 (d, *J*<sub>HP</sub>= 11, 3 x 3H, PMe<sub>3</sub>), 1.40, 1.09, 0.98 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} **R.M.N.**: (100.62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a.) δ 249.1 (d, *J*<sub>CP</sub>= 37, CO), 240.6 (d, *J*<sub>CP</sub>= 22, CO), 232.7 (d, *J*<sub>CP</sub>= 6, CO), 156.6 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 133.0 [s, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 110.2 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 107.4 [d, *J*<sub>CP</sub>= 11, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 94.5, 92.3 (2 x s, 2 x Cp), 84.4 [s, C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 39.5, 36.0, 35.4 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.8, 32.5, 31.2 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 15.4 (d, *J*<sub>CP</sub>= 41, 3 x Me).<sup>(\*)</sup>

(\*)La resonancia del átomo de C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) no ha podido ser identificada.

Análisis elemental:

Calculado para AuBC <sub>66</sub> F <sub>24</sub> H <sub>60</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S	42.83%C, 3.27%H, 1.73%S
Encontrado	43.05%C, 3.30%H, 1.72%S

### 3.3.32. Síntesis del compuesto [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>4</sup>-Mes\*PS(CH<sub>3</sub>)}(CN<sup>t</sup>Bu)(CO)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (**24b**).

A una disolución que contiene 70 mg (0.091 mmol) del compuesto *syn-1b*, o del isómero *anti-1b*, en 3 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le añade exceso de Me<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub>. Se observa que la reacción es instantánea, y la disolución adquiere un color marrón-naranja. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo se lava con éter de petróleo (3 x 5 mL), se extrae con 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se filtra a través de una cánula. Tras llevar dicha disolución a sequedad se obtienen 75 mg (95%) del compuesto [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>4</sup>-Mes\*PS(CH<sub>3</sub>)}(CN<sup>t</sup>Bu)(CO)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (**24b**) como un sólido microcristalino de color marrón anaranjado.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}$ (CN) 2130 (m),  $\bar{\nu}$ (CO) 1971 (mf), 1901 (f).

**I.R.** (THF):  $\bar{\nu}$ (CN) 2137 (m),  $\bar{\nu}$ (CO) 1971 (mf), 19893 (mf).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (121.49 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  129.4 [s, μ-Mes\*PS(CH<sub>3</sub>)].

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (300.09 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  6.10 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.75 (d,  $J_{HP}$ = 5, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.63 (s, 5H, Cp), 5.31 (d,  $J_{HP}$ = 1, 5H, Cp), 2.26 (d,  $J_{HP}$ = 3, 3H, SCH<sub>3</sub>), 1.56, 1.35, 1.12, 0.93 (4 x s, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (75.47 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  243.1 (d,  $J_{CP}$ = 33, CO), 238.6 (s, CO), 163.7 (d,  $J_{CP}$ = 7, CN), 151.6 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 134.4 [s, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 102.1 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 97.5 [d,  $J_{CP}$ = 15, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)], 94.7, 90.6 (2 x s, 2 x Cp), 85.4 [d,

$J_{CP} = 6$ ,  $C^3(C_6H_2)$ ], 64.0 [d,  $J_{CP} = 42$ ,  $C^1(C_6H_2)$ ], 60.2 [s,  $CNC(CH_3)_3$ ] 39.4, 35.9, 35.3 [3 x s,  $C(CH_3)_3$ ], 34.3, 31.9, 31.8 [3 x s,  $C(CH_3)_3$ ], 30.5 [s,  $CNC(CH_3)_3$ ], 26.8 (s,  $SCH_3$ ).

#### Análisis elemental:

Calculado para $BC_{36}F_4H_{51}Mo_2NO_2PS$	49.61%C, 1.61%N, 5.90%H, 3.68%S
Encontrado	49.35%C, 1.64%N, 5.93%H, 3.67%S

### 3.3.33. Síntesis del compuesto $[Mo_2Cp_2\{\mu-\kappa^2_{P,Se}:\kappa^1_P,\eta^4-Mes^*PSe(CH_3)\}(CN^tBu)(CO)_2][BF_4]$ (**24b'**).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del compuesto **24b** (sección 3.3.32), pero en este caso utilizando 40 mg (0.049 mmol) del precursor **syn-1b'**, se aíslan 42 mg (93%) del complejo  $[Mo_2Cp_2\{\mu-\kappa^2_{P,Se}:\kappa^1_P,\eta^4-Mes^*PSe(CH_3)\}(CN^tBu)(CO)_2][BF_4]$  (**24b'**) como un sólido microcristalino de color marrón anaranjado.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $CH_2Cl_2$ ):  $\bar{\nu}(CN)$  2130 (m),  $\bar{\nu}(CO)$  1969 (mf), 1898 (f).

**$^{31}P\{^1H\}$  R.M.N.:** (121.49 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  168.9 [s,  $J_{PSe} = 284$ ,  $\mu-Mes^*PSe(CH_3)$ ].

**$^1H$  R.M.N.:** (300.09 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  6.13 (s, 1H,  $C_6H_2$ ), 5.78 (d,  $J_{HP} = 5$ , 1H,  $C_6H_2$ ), 5.59 (s, 5H, Cp), 5.30 (d,  $J_{HP} = 1$ , 5H, Cp), 2.08 (d,  $J_{HP} = 2$ , 3H,  $SCH_3$ ), 1.57, 1.35, 1.12, 0.92 (4 x s, 4 x 9H,  $^tBu$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$  R.M.N.:** (75.47 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  242.4 (d,  $J_{CP} = 32$ , CO), 238.7 (s, CO), 164.3 (sa, CN), 151.4 [s,  $C^6(C_6H_2)$ ], 134.6 [s,  $C^5(C_6H_2)$ ], 102.4 [s,  $C^2(C_6H_2)$ ], 98.5 [d,  $J_{CP} = 14$ ,  $C^4(C_6H_2)$ ], 94.2, 90.8 (2 x s, 2 x Cp), 85.7 [d,  $J_{CP} = 5$ ,  $C^3(C_6H_2)$ ], 65.8 [d,  $J_{CP} = 45$ ,  $C^1(C_6H_2)$ ], 60.3 [s,  $CNC(CH_3)_3$ ] 39.4,

35.9, 35.4 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.3, 32.0, 31.8 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.5 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 16.4 (s, SCH<sub>3</sub>).

Análisis elemental:

Calculado para BC <sub>36</sub> F <sub>4</sub> H <sub>51</sub> Mo <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> PSe	47.08%C, 5.60%H, 1.53%N
Encontrado	47.40%C, 5.62%H, 1.52%N

**3.3.34. Síntesis del compuesto [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>5</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)}(CN<sup>t</sup>Bu)(CO)<sub>2</sub>][BAr'<sub>4</sub>] (25b).**

A una disolución en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL) a -60 °C del compuesto *syn-1b* o del isómero *anti-1b* [70 mg (0.091 mmol)] se adicionan 93 mg (0.091 mmol) de [H(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BAr'<sub>4</sub>]. Se deja que alcance gradualmente temperatura ambiente, tras lo cual adquiere un color marrón-rojizo. Tras llevar a sequedad, se cromatografía en una columna rellena de alúmina de actividad IV empaquetada con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se eluye una fracción de color marrón que da lugar a 136 mg (92%) del compuesto [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>5</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)}(CN<sup>t</sup>Bu)(CO)<sub>2</sub>][BAr'<sub>4</sub>] (**25b**) como un sólido microcristalino de color marrón. Los cristales del compuesto, empleados en el estudio de difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión a baja temperatura en éter y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}$ (CN) 2176 (m),  $\bar{\nu}$  (CO) 1955 (mf), 1876 (f).

**I.R.** (THF):  $\bar{\nu}$ (CN) 2179 (d),  $\bar{\nu}$  (CO) 1952 (mf), 1873 (f).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (121.51 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  108.1 [s, μ-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)].

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  7.74 (m, 8H, BAr'<sub>4</sub>), 7.58 (s, 4H, BAr'<sub>4</sub>), 6.26 (dd,  $J_{HH}$  = 2,  $J_{HP}$  = 4, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.50 (s, 5H, Cp), 5.47 (d,  $J_{HP}$  = 1,

5H, Cp), 5.03 (dd,  $J_{HH}=2$ ,  $J_{HH}=6$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.66 (dd,  $J_{HH}=6$ ,  $J_{HP}=10$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.57, 1.27, 1.21, 0.77 (4 x s, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (75.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 254.6 (d,  $J_{CP}=26$ , CO), 236.4 (s, CO), 162.2 [m,  $J_{C^{11}B}=50$ , C<sup>1</sup>(Ar')], 162.2 [m,  $J_{C^{10}B}=17$ , C<sup>1</sup>(Ar')], 151.7 (sa, CN), 135.3 [s, C<sup>2</sup>(Ar')], 129.4 [cm,  $J_{C^{11}B}=3$ ,  $J_{CF}=32$ , C<sup>3,5</sup>(Ar')], 125.1 [c,  $J_{CF}=272$ , CF<sub>3</sub>(Ar')], 124.7 [s, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 119.0 [d,  $J_{CP}=11$ , C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 118.0 [m, C<sup>4</sup>(Ar')], 95.1, 92.6 (2 x s, 2 x Cp), 89.5 [d,  $J_{CP}=10$ , C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 89.4 [d,  $J_{CP}=4$ , C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 61.8 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 58.3 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 54.7 [d,  $J_{CP}=48$ , C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 40.6, 40.3, 36.0 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.5 [d,  $J_{CP}=2$ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.1 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 29.7 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 25.4 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

#### Análisis elemental:

Calculado para BC<sub>67</sub>F<sub>24</sub>H<sub>61</sub>Mo<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>PS 49.25%C, 3.76%H, 0.86%N, 1.96%S

Encontrado 48.32%C, 3.78%H, 0.85%N, 1.95%S

### 3.3.35. Síntesis del compuesto [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,Se</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>5</sup>-SeP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)}(CN<sup>t</sup>Bu)(CO)<sub>2</sub>][BAr'<sub>4</sub>] (25b').

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del compuesto **25b** (sección 3.3.34), pero en este caso utilizando 40 mg (0.049 mmol) del compuesto *syn-1b*, y 49 mg (0.048 mmol) de [H(OEt)<sub>2</sub>][BAr'<sub>4</sub>], se aíslan 77 mg (94%) del compuesto [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,Se</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>5</sup>-SeP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)}(CN<sup>t</sup>Bu)(CO)<sub>2</sub>][BAr'<sub>4</sub>] (**25b'**) como un sólido microcristalino de color marrón anaranjado.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}$ (CN) 2176 (m),  $\bar{\nu}$  (CO) 1954 (mf), 1877 (f).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (161.99MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 125.0 [s,  $J_{PSe}=450$ , μ-SeP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (300.09 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.73 (m, 8H,  $\text{BAr}'_4$ ), 7.58 (s, 4H,  $\text{BAr}'_4$ ), 6.26 (dd,  $J_{\text{HP}}=4$ ,  $J_{\text{HH}}=2$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.49 (d,  $J_{\text{HP}}=1$ , 5H, Cp), 5.47 (s, 5H, Cp), 5.02 (dd,  $J_{\text{HH}}=7$ ,  $J_{\text{HP}}=2$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.67 (dd,  $J_{\text{HP}}=10$ ,  $J_{\text{HH}}=7$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.59, 1.28, 1.22, 0.78 (4 x s, 4 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  253.0 (d,  $J_{\text{CP}}=25$ , CO), 235.3 (s, CO), 162.2 [m,  $J_{\text{C}^{11}\text{B}}=49$ ,  $\text{C}^1(\text{Ar}')$ ], 162.2 [m,  $J_{\text{C}^{10}\text{B}}=17$ ,  $\text{C}^1(\text{Ar}')$ ], 152.3 (sa, CN), 135.3 [s,  $\text{C}^2(\text{Ar}')$ ], 129.3 [cm,  $J_{\text{C}^{11}\text{B}}=3$ ,  $J_{\text{CF}}=32$ ,  $\text{C}^{3,5}(\text{Ar}')$ ], 125.1 [c,  $J_{\text{CF}}=273$ ,  $\text{CF}_3(\text{Ar}')$ ], 124.0 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 120.1 [d,  $J_{\text{CP}}=10$ ,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 117.9 [m,  $\text{C}^4(\text{Ar}')$ ], 94.7, 92.9 (2 x s, 2 x Cp), 90.1 [d,  $J_{\text{CP}}=4$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 89.6 [d,  $J_{\text{CP}}=8$ ,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 61.9 [s,  $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ], 60.4 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 58.1 [d,  $J_{\text{CP}}=46$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 40.7, 40.2, 35.9 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.8 [d,  $J_{\text{CP}}=2$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.2, 29.8, 25.5 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].

#### Análisis elemental:

Calculado para $\text{BC}_{67}\text{F}_{24}\text{H}_{61}\text{Mo}_2\text{NO}_2\text{PSe}$	47.88%C, 3.66%H, 0.83%N
Encontrado	47.62%C, 3.44%H, 0.82%N

### 3.3.36. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}\{\text{CN}(o\text{-Xyl)}\}(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**25c**).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del complejo **25b** (sección 3.3.34), pero en este caso utilizando 25 mg (0.031 mmol) del compuesto *syn-1c*, y 33 mg (0.033 mmol) de  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}'_4]$ , se aíslan 48 mg (93%) del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}\{\text{CN}(o\text{-Xyl)}\}(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$  (**25c**) como un sólido microcristalino de color marrón.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2144 (m),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1956 (mf), 1878 (f).

**I.R.** (THF):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2144 (m),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1952 (mf), 1874 (f).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.:** (121.51 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  111.1 [s,  $\mu\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)$ ].

**$^1\text{H}$  R.M.N.:** (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.73 (m, 8H,  $o\text{-BAr}'_4$ ), 7.56 (s, 4H,  $p\text{-BAr}'_4$ ), 7.28, 7.18 ( $\text{AB}_2$ ,  $J_{\text{AB}} = 8$ , 3H, Xyl), 6.41 (dd,  $J_{\text{HH}} = 2$ ,  $J_{\text{HP}} = 4$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.63 (d,  $J_{\text{HP}} = 1$ , 5H, Cp), 5.49 (s, 5H, Cp), 5.41 (dd,  $J_{\text{HH}} = 2$ ,  $J_{\text{HH}} = 6$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.78 (dd,  $J_{\text{HH}} = 6$ ,  $J_{\text{HP}} = 10$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 2.44 (s, 6H, Me), 1.33, 1.29, 0.78 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.:** (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  254.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 26$ , CO), 236.3 (s, CO), 168.6 (sa, CN), 162.2 [m,  $J_{\text{CB}} = 50$ ,  $\text{C}^1(\text{Ar}')$ ], 153.8 [sa,  $\text{C}^1(\text{Xyl})$ ], 135.9 [s,  $\text{C}^{2,6}(\text{Xyl})$ ], 135.2 [s,  $\text{C}^2(\text{Ar}')$ ], 133.5 [sa,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 131.0 [s,  $\text{C}^4(\text{Xyl})$ ], 129.3 [cm,  $J_{\text{CB}} = 3$ ,  $J_{\text{CF}} = 32$ ,  $\text{C}^{3,5}(\text{Ar}')$ ], 129.1 [s,  $\text{C}^{3,5}(\text{Xyl})$ ], 125.0 [c,  $J_{\text{CF}} = 273$ ,  $\text{CF}_3(\text{Ar}')$ ], 125.3 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 117.9 [m,  $\text{C}^4(\text{Ar}')$ ], 95.2, 92.8 (2 x s, 2 x Cp), 90.9 [d,  $J_{\text{CP}} = 10$ ,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 84.5 [d,  $J_{\text{CP}} = 4$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 58.1 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 56.1 [d,  $J_{\text{CP}} = 43$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 40.8, 40.5, 36.2 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.7 [d,  $J_{\text{CP}} = 3$ ,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 31.4, 25.4 [2 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 19.4 (s, 2 x Me).

Análisis elemental:

Calculado para  $\text{BC}_{71}\text{F}_{24}\text{H}_{61}\text{Mo}_2\text{NO}_2\text{PS}$  50.70%C, 3.66%H, 0.83%N, 1.90%S

Encontrado 51.10%C, 3.68%H, 0.84%N, 1.87%S

**3.3.37. Síntesis del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}\{\text{CN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$  (25d)**

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del complejo **25b** (sección 3.3.34), pero en este caso utilizando 70 mg (0.085 mmol) del compuesto **syn-1d**, y 87 mg (0.086 mmol) de  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}'_4]$ , se aíslan 136 mg (95%) del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-}$

SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>) {CN(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)}(CO)<sub>2</sub> [BAr'<sub>4</sub>] (**25d**) como un sólido microcristalino de color marrón.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}$ (CN) 2151 (d),  $\bar{\nu}$  (CO) 1955 (mf), 1877 (f).

**I.R.** (THF):  $\bar{\nu}$ (CN) 2155 (d),  $\bar{\nu}$  (CO) 1952 (mf), 1873 (f).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (121.51 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  109.3 [s,  $\mu$ -SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)].

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  7.74 (m, 8H, *o*-BAr'<sub>4</sub>), 7.57 (s, 4H, *p*-BAr'<sub>4</sub>), 7.55 (d,  $J_{\text{HH}}=9$ , 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.96 (d,  $J_{\text{HH}}=9$ , 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.36 (sa, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.58, 5.52 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 5.23 (da,  $J_{\text{HH}}=6$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.82 (s, 3H, Me), 3.71 (dda,  $J_{\text{HH}}=6$ ,  $J_{\text{HP}}=10$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.31, 1.27, 0.76 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (75.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  254.4 (d,  $J_{\text{CP}}=26$ , CO), 236.5 (s, CO), 162.2 [m,  $J_{\text{CB}}=50$ , C<sup>1</sup>(Ar')], 162.3 [s, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)], 135.3 [s, C<sup>2</sup>(Ar')], 129.4 [cm,  $J_{\text{CB}}=3$ ,  $J_{\text{CF}}=32$ , C<sup>3,5</sup>(Ar')], 128.5 [s, C<sup>2,6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)], 124.7 [s, C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)], 125.1 [c,  $J_{\text{CF}}=273$ , CF<sub>3</sub>(Ar')], 124.7 [s, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 120.0 [d,  $J_{\text{CP}}=11$ , C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 117.9 [m, C<sup>4</sup>(Ar')], 115.6 [s, C<sup>3,5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)], 95.2, 93.0 (2 x s, 2 x Cp), 90.5 [d,  $J_{\text{CP}}=9$ , C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 88.6 [d,  $J_{\text{CP}}=4$ , C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 58.4 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 56.2 (s, Me), 55.2 [d,  $J_{\text{CP}}=44$ , C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 40.7, 40.3, 36.1 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.7 [d,  $J_{\text{CP}}=3$ , C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.3, 25.5 [2 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> La señal del CN no ha podido ser identificada en el espectro.

Análisis elemental:

Calculado para BC<sub>70</sub>F<sub>24</sub>H<sub>59</sub>Mo<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>PS 49.93%C, 3.53%H, 0.83%N, 1.90%S

Encontrado 50.21%C, 3.50%H, 0.85%N, 1.87%S

### 3.3.38. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}(\text{CNPh})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$ (**25e**).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del complejo **25b** (sección 3.3.34), pero en este caso utilizando 58 mg (0.073 mmol) del compuesto *syn-1e*, y 75 mg (0.074 mmol) de  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}'_4]$ , se aíslan 117 mg (96%) del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}(\text{CNPh})(\text{CO})_2][\text{BAr}'_4]$  (**25e**) como un sólido microcristalino de color marrón.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2151 (m),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1956 (mf), 1877 (f).

**I.R.** (THF):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2154 (d),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1952 (mf), 1873 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (161.99 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  109.2 [s,  $\mu\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)$ ].

$^1\text{H}$  **R.M.N.**: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.74 (m, 8H, *o*- $\text{BAr}'_4$ ), 7.57 (s, 4H, *p*- $\text{BAr}'_4$ ), 7.60-7.44 (m, 5H, Ph), 6.39 (dd,  $J_{\text{HH}}=2$ ,  $J_{\text{HP}}=4$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.60 (d,  $J_{\text{HP}}=1$ , 5H, Cp), 5.52 (s, 5H, Cp), 5.24 (dd,  $J_{\text{HH}}=2$ ,  $J_{\text{HH}}=6$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.75 (dd,  $J_{\text{HP}}=10$ ,  $J_{\text{HH}}=6$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.32, 1.27, 0.77 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  254.3 (d,  $J_{\text{CP}}=26$ , CO), 236.4 (s, CO), 165.3 (sa, CN), 162.3 [m,  $J_{\text{CB}}=50$ ,  $\text{C}^1(\text{Ar}')$ ], 135.3 [s,  $\text{C}^2(\text{Ar}')$ ], 132.0 [s,  $\text{C}^4(\text{Ph})$ ], 130.5 [s,  $\text{C}^{2,6}(\text{Ph})$ ], 129.5 [cm,  $J_{\text{CB}}=3$ ,  $J_{\text{CF}}=32$ ,  $\text{C}^{3,5}(\text{Ar}')$ ], 127.7 [s,  $\text{C}^1(\text{Ph})$ ], 126.6 [s,  $\text{C}^{3,5}(\text{Ph})$ ], 125.1 [c,  $J_{\text{CF}}=273$ ,  $\text{CF}_3(\text{Ar}')$ ], 124.9 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 120.5 [d,  $J_{\text{CP}}=12$ ,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 118.0 [m,  $\text{C}^4(\text{Ar}')$ ], 95.2, 93.0 (2 x s, 2 x Cp), 90.7 [d,  $J_{\text{CP}}=9$ ,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 88.2 [d,  $J_{\text{CP}}=4$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 58.6 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 55.6 [d,  $J_{\text{CP}}=44$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 40.8, 40.4, 36.1 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.7 [d,  $J_{\text{CP}}=3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.3, 25.6 [2 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].

Análisis elemental:

Calculado para BC <sub>69</sub> F <sub>24</sub> H <sub>57</sub> Mo <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> PS	50.11%C, 3.47%H, 0.85%N, 1.94%S
Encontrado	50.22%C, 3.48%H, 0.85%N, 1.92%S

### 3.3.39. Síntesis del compuesto [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>5</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)}(CN<sup>i</sup>Pr)(CO)<sub>2</sub>][BAr'<sub>4</sub>] (**25f**).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del compuesto **25b** (sección 3.3.34), pero en este caso utilizando 55 mg (0.073 mmol) del compuesto **syn-1f**, y 75 mg (0.074 mmol) de [H(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BAr'<sub>4</sub>], se aíslan 116 mg (98%) del compuesto [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>5</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)}(CN<sup>i</sup>Pr)(CO)<sub>2</sub>][BAr'<sub>4</sub>] (**25f**) como un sólido microcristalino de color marrón.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}$ (CN) 2182 (m),  $\bar{\nu}$  (CO) 1955 (mf), 1875 (f).

**I.R.** (THF):  $\bar{\nu}$ (CN) 2186 (d),  $\bar{\nu}$  (CO) 1951 (mf), 1872 (f).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (121.49 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  108.4 [s, μ-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)].

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (162.16 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  107.0 [s, μ-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)].

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (300.09 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  7.74 (m, 8H, *o*-BAr'<sub>4</sub>), 7.58 (s, 4H, *p*-BAr'<sub>4</sub>), 6.26 (dd,  $J_{HH}$  = 2,  $J_{HP}$  = 4, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.50 (s, 5H, Cp), 5.48 (d,  $J_{HP}$  = 1, 5H, Cp), 5.05 (dd,  $J_{HH}$  = 2,  $J_{HH}$  = 6, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.31 [spd,  $J_{HP}$  = 1,  $J_{HH}$  = 7, CH(<sup>i</sup>Pr)], 3.63 (dd,  $J_{HH}$  = 6,  $J_{HP}$  = 10, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.53 (d,  $J_{HH}$  = 7, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.49 (d,  $J_{HH}$  = 7, 3H, CH<sub>3</sub>) 1.28, 1.21, 0.77 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (400.54 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  7.79 (sa, 8H, *o*-BAr'<sub>4</sub>), 7.57 (s, 4H, *p*-BAr'<sub>4</sub>), 6.46 (dd,  $J_{HH}$  = 2,  $J_{HP}$  = 4, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.71 (d,  $J_{HP}$  = 1, 5H, Cp), 5.58 (s, 5H, Cp), 5.26 (dd,  $J_{HH}$  = 2,  $J_{HH}$  = 6, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.39 [sp,  $J_{HH}$  = 6, CH(<sup>i</sup>Pr)], 3.70 (dd,  $J_{HH}$  = 6,  $J_{HP}$  = 10, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.57 (d,  $J_{HH}$  = 6, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.53 (d,  $J_{HH}$  = 6, 3H, CH<sub>3</sub>) 1.34, 1.30, 0.82 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (75.47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  254.6 (d,  $J_{\text{CP}}=26$ , CO), 236.6 (s, CO), 162.2 [m,  $J_{\text{CB}}=49$ ,  $\text{C}^1(\text{Ar}')$ ], 153.7 (sa, CN), 135.3 [s,  $\text{C}^2(\text{Ar}')$ ], 129.4 [cm,  $J_{\text{CB}}=3$ ,  $J_{\text{CF}}=32$ ,  $\text{C}^{3,5}(\text{Ar}')$ ], 125.1 [c,  $J_{\text{CF}}=272$ ,  $\text{CF}_3(\text{Ar}')$ ], 124.8 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 119.0 [d,  $J_{\text{CP}}=11$ ,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 118.0 [m,  $\text{C}^4(\text{Ar}')$ ], 95.1, 92.7 (2 x s, 2 x Cp), 89.7 [d,  $J_{\text{CP}}=9$ ,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 88.9 [d,  $J_{\text{CP}}=4$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 58.2 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 54.6 [d,  $J_{\text{CP}}=44$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 52.9 [s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 40.6, 40.3, 36.0 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.6 [d,  $J_{\text{CP}}=2$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.2, 25.5 [2 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 22.4 [s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ].

#### Análisis elemental:

Calculado para $\text{BC}_{66}\text{F}_{24}\text{H}_{59}\text{Mo}_2\text{NO}_2\text{PS}$	48.94%C, 3.67%H, 0.86%N, 1.98%S
Encontrado	49.01%C, 3.65%H, 0.86%N, 2.00%S

### 3.3.40. Síntesis del compuesto $[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}(\mu_3\text{-S})(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_7][\text{BAr}'_4]$ (**26b**).

A una disolución de 83 mg (0.047 mmol) del compuesto **25b** en 10 mL de tolueno, se adicionan 80 mg (0.220 mmol) de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ . La suspensión se agita durante 3 horas a 100 °C, tras las cuales se obtiene una disolución color pardo. Tras llevar a sequedad, el residuo sólido resultante se disuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:2, y se cromatografía. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 3:1 se eluye una fracción de color roja que, tras llevar a sequedad, da lugar a 62 mg (65%) del compuesto  $[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}(\mu_3\text{-S})(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_7][\text{BAr}'_4]$  (**26b**) como un sólido microcristalino de color rojo. Los cristales del compuesto empleados en el estudio de difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión a baja temperatura en éter y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}$ (CN) 2154 (d),  $\bar{\nu}$  (CO) 2026 (m), 1992 (mf), 1982 (f, h), 1955 (m), 1933(d), 1917 (md, h), 1832 (mda).

**I.R.** (Nujol):  $\bar{\nu}$ (CN) 2155 (d),  $\bar{\nu}$  (CO) 2026 (m), 1992 (mf), 1979 (f), 1960 (f), 1935(m), 1923 (m), 1839 (da).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (162.06 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K)  $\delta$  330.3 [s,  $\mu_3$ -P(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)].

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (121.50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  331.9 [s,  $\mu_3$ -P(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)].

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K)  $\delta$  7.77 (s, 8H, *o*-BAr'<sub>4</sub>), 7.60 (s, 4H, *p*-BAr'<sub>4</sub>), 6.36 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.65, 5.59 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 4.96 (d,  $J_{HH}$ = 6, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.58 (dd,  $J_{HH}$ = 6,  $J_{HP}$ = 7, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.67, 1.52, 1.23, 0.80 (4 x s, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (300.09 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  8.38 (s, 8H, *o*-BAr'<sub>4</sub>), 7.72 (s, 4H, *p*-BAr'<sub>4</sub>), 5.74 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.86 (s, 5H, Cp), 4.62 (dd,  $J_{HP}$ = 2,  $J_{HH}$ = 6, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.53 (s, 5H, Cp), 3.49 (dd,  $J_{HH}$ = 6,  $J_{HP}$ = 10, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.21 (sa, 9H, <sup>t</sup>Bu), 1.10 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 0.71, 0.67 (2 x sa, 2 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (100.63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K)  $\delta$  224.9 (s, CO), 223.2 (d,  $J_{CP}$ = 17, CO), 214.6 (d,  $J_{CP}$ = 9, CO), 210.1 (d,  $J_{CP}$ = 19, CO), 162.1 [m,  $J_{C^{11}B}$ = 50, C<sup>1</sup>(Ar')], 153.3 (sa, CN), 135.0 [s, C<sup>2</sup>(Ar')], 129.0 [cm,  $J_{C^{11}B}$ = 3,  $J_{CF}$ = 32, C<sup>3,5</sup>(Ar')], 127.9 [s, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 124.8 [c,  $J_{CF}$ = 272, CF<sub>3</sub>(Ar')], 123.9 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 117.9 [m, C<sup>4</sup>(Ar')], 94.8, 94.5 (2 x s, 2 x Cp), 91.8 [d,  $J_{CP}$ = 6, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 87.3 [s, C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 71.9 [d,  $J_{CP}$ = 57, C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 62.9 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 54.4 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 40.9, 38.2 [2 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 36.8 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.8 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.0, 29.7, 25.2 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Análisis elemental:

Calculado para 45.51%C, 3.28%H, 0.75%N, 1.71%S

BC<sub>71</sub>F<sub>24</sub>Fe<sub>2</sub>H<sub>61</sub>Mo<sub>2</sub>NO<sub>7</sub>PS

Encontrado 45.99%C, 3.29%H, 0.73%N, 1.68%S

### 3.3.41. Reacción del compuesto **25b** con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ .

A una disolución de 50 mg (0.031 mmol) del compuesto **25b** en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se adicionan 30 mg (0.088 mmol) de  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  y se agita durante 2 horas. Tras llevar a sequedad la disolución de color morado, el residuo sólido resultante se disuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:1, y se cromatografía en una columna rellena de alúmina de actividad IV, empaquetada con tolueno. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /tolueno 1:1 se eluye una fracción de color pardo-violeta que origina 44 mg (76%) del compuesto  $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\eta^5\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}(\mu_3\text{-S})(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_6][\text{BAr}'_4]$  (**27b**) como un sólido de color violeta-rojizo. Con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se eluye una fracción de color malva que da lugar a 10 mg (18%) del compuesto  $[\text{Co}_3\text{MoCp}\{\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\eta^5\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}(\mu_3\text{-S})(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_7][\text{BAr}'_4]$  (**28b**). En las disoluciones del compuesto **27b** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 233 K, y 298 K se identifica la mezcla de dos isómeros (**A** y **B**) en una proporción relativa 10:1 (**A**:**B**). Los cristales del compuesto **28b**, empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal, fueron obtenidos por difusión a baja temperatura en tolueno y éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

#### Datos espectroscópicos de la especie **27b**:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\bar{\nu}(\text{CN})$  2148 (d),  $\bar{\nu}(\text{CO})$  2033 (m), 2004 (mf), 1984 (f), 1960 (d), 1910 (mda), 1875 (mda, h).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (162.19 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  324.3 [sa,  $\mu_3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)$ ].

$^1\text{H}$  **R.M.N.**: (400.54 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.72 (sa, 8H, *o*- $\text{BAr}'_4$ ), 7.56 (s, 4H, *p*- $\text{BAr}'_4$ ), 6.35 (sa, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.49, 5.47 (2 x sa, 2 x 5H, Cp), 4.74 (dd,  $J_{\text{HH}}=1$ ,  $J_{\text{HH}}=6$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.04 (dd,  $J_{\text{HH}}=6$ ,  $J_{\text{HP}}=10$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.63, 1.46, 1.22, 0.85 (4 x sa, 4 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

Isómero A:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.02 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  326.7 [sa,  $\mu_3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)$ ].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  7.76 (sa, 8H, *o*-BAr'<sub>4</sub>), 7.60 (s, 4H, *p*-BAr'<sub>4</sub>), 6.34 (d,  $J_{\text{HH}}=1$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.51, 5.50 (2 x sa, 2 x 5H, Cp), 4.72 (dd,  $J_{\text{HH}}=1$ ,  $J_{\text{HH}}=6$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 2.96 (dd,  $J_{\text{HH}}=6$ ,  $J_{\text{HP}}=9$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.63, 1.44, 1.21, 0.82 (4 x sa, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  232.0, 222.7 (2 x s, CO), 204.0 (sa, CO), 162.0 [m,  $J_{\text{CB}}=50$ ,  $\text{C}^1(\text{Ar}')$ ], 155.7 (da,  $J_{\text{CP}}=12$ , CN), 135.0 [s,  $\text{C}^2(\text{Ar}')$ ], 129.0 [cm,  $J_{\text{CB}}=3$ ,  $J_{\text{CF}}=31$ ,  $\text{C}^{3,5}(\text{Ar}')$ ], 127.5 [s,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 124.8 [c,  $J_{\text{CF}}=273$ ,  $\text{CF}_3(\text{Ar}')$ ], 123.7 [d,  $J_{\text{CP}}=11$ ,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 117.8 [m,  $\text{C}^4(\text{Ar}')$ ], 94.3 (s, Cp), 91.9 [d,  $J_{\text{CP}}=6$ ,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 89.0 (s, Cp), 84.0 [s,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 76.9 [d,  $J_{\text{CP}}=69$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 62.6 [s,  $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ], 56.4 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 40.6, 38.4 [2 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 36.3 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.7 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.1, 30.0, 25.5 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].

Isómero B:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.02 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  375.5 [sa,  $\mu_3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)$ ].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  6.28 (d,  $J_{\text{HH}}=2$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.52, 5.43 (s, Cp), 4.36 (dd,  $J_{\text{HH}}=2$ ,  $J_{\text{HH}}=7$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 2.64 (dd,  $J_{\text{HH}}=7$ ,  $J_{\text{HP}}=15$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ).<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> El resto de señales no han podido ser identificadas en el espectro.

Análisis elemental:

Calculado para 45.75%C, 3.30%H, 0.75%N, 1.72%S

$\text{BC}_{71}\text{Co}_2\text{F}_{24}\text{H}_{61}\text{Mo}_2\text{NO}_6\text{PS}$

Encontrado 46.03%C, 3.27%H, 0.77%N, 1.71%S

Datos espectroscópicos de la especie **28b**:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}$ (CN) 2154 (d),  $\bar{\nu}$  (CO) 2076 (f), 2032 (mf), 2018 (m, h), 2008 (m, h), 1985 (da), 1976 (d, h).

**I.R.** (Nujol):  $\bar{\nu}$ (CN) 2150 (d),  $\bar{\nu}$  (CO) 2074 (f), 2037 (f), 2027 (mf), 2014 (f, h), 2008 (f), 1991 (d, h), 1983 (d), 1967 (md).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (162.02 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K)  $\delta$  334.5 [sa,  $\mu_3$ -P(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)].

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (162.02 MHz, Acetona-*d*<sub>6</sub>, 203 K)  $\delta$  351.8 [sa,  $\mu_3$ -P(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)].

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K)  $\delta$  7.74 (sa, 8H, *o*-BAr'<sub>4</sub>), 7.58 (s, 4H, *p*-BAr'<sub>4</sub>), 6.42 (sa, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.59 (sa, 5H, Cp), 4.89 (da,  $J_{\text{HH}}=6$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.96 (dd,  $J_{\text{HH}}=6$ ,  $J_{\text{HP}}=10$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.68, 1.41, 1.23, 0.84 (4 x s, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (400.13 MHz, Acetona-*d*<sub>6</sub>, 203 K)  $\delta$  7.89 (sa, 8H, *o*-BAr'<sub>4</sub>), 7.81 (s, 4H, *p*-BAr'<sub>4</sub>), 7.02 (sa, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.24 (s, 5H, Cp), 5.76 (dd,  $J_{\text{HH}}=1$ ,  $J_{\text{HH}}=6$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.09 (sa, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.84, 1.50, 1.37, 0.92 (4 x s, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

Análisis elemental:

Calculado para	44.96%C, 3.15%H, 0.78%N, 1.79%S
BC <sub>67</sub> Co <sub>3</sub> F <sub>24</sub> H <sub>56</sub> MoNO <sub>7</sub> PS	
Encontrado	45.19%C, 3.18%H, 0.77%N, 1.80%S

### 3.3.42. Síntesis del compuesto [Co<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>( $\mu_3$ - $\kappa^1_P:\kappa^1_P:\kappa^1_P,\eta^4$ -PMes\*)( $\mu_3$ -S)( $\mu$ -H)(CO)<sub>7</sub>][BAr'<sub>4</sub>] (**29a**).

A una disolución a -40 °C que contiene 20 mg (0.021 mmol) del compuesto **5a** en 4 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se le añaden 21 mg (0.021 mmol) de [H(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BAr'<sub>4</sub>]. Sin cambio aparente de color, mediante espectroscopia de I.R., se observa que la reacción es instantánea. Tras evaporar el disolvente a vacío, el sólido morado se lava con hexano (2 x 5 mL), y posteriormente se

extrae con 5 mL de tolueno y se filtra a través de una cánula. Tras llevar a sequedad se obtienen 35 mg (91%) del complejo  $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-H})(\text{CO})_7][\text{BAr}'_4]$  (**29a**). Los cristales del compuesto, empleados en el estudio de difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión a baja temperatura en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . En las disoluciones del compuesto **29a** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 233 K, se identifica la mezcla de tres isómeros (**A**, **B** y **C**) en una proporción relativa 5:10:1 (**A**:**B**:**C**).

Datos espectroscópicos correspondientes a la mezcla de isómeros en equilibrio del compuesto **29a**:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2074 (d), 2053 (mf), 2030 (f), 1984 (da), 1954 (mda).

**I.R.** (nujol): 2076 (f), 2050 (mf), 2028 (f), 2007 (m), 1994 (d, h), 1989 (md, h), 1976 (d), 1956 (ma).

**$^1\text{H}$  R.M.N.:** (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  7.78 (m, 8H,  $\text{BAr}'_4$ ), 7.60 (s, 4H,  $\text{BAr}'_4$ ), 6.20-5.60 [(2H)  $\text{C}_6\text{H}_2$ ], 5.65-5.40 [(10H) Cp].

Análisis elemental:

Calculado para $\text{BC}_{67}\text{Co}_2\text{F}_{24}\text{H}_{52}\text{Mo}_2\text{O}_7\text{PS}$	44.49%C, 2.90%H, 1.77%S
Encontrado	42.15%C, 2.88%H, 1.75% S

Señales independientes no solapadas de los isómeros **A**, **B** y **C**:

Isómero **A**:

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.:** (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  409.3 (sa,  $\mu_3\text{-PMes}^*$ ).

**$^1\text{H}$  R.M.N.:** (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  -14.79 (da,  $J_{\text{HP}} = 25$ , 1H,  $\mu\text{-H}$ ).

Isómero **B**:

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.:** (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  407.4 (sa,  $\mu_3\text{-PMes}^*$ ).

$^1\text{H R.M.N.}$ : (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  5.61, 5.43 (2 x s, 2 x 5H, Cp), -14.83 (da,  $J_{\text{HP}}=23$ , 1H,  $\mu\text{-H}$ ).

Isómero C:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.06 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  403.5 (sa,  $\mu_3\text{-PMes}^*$ ).

$^1\text{H R.M.N.}$ : (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)  $\delta$  -15.23 (da,  $J_{\text{HP}}=21$ , 1H,  $\mu\text{-H}$ ).

**3.3.43. Síntesis de los compuestos  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,N}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3'\text{Bu}_3(\text{CHN}'\text{Bu}))\}(\text{CO})_2]$  (30b) y  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,C}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3'\text{Bu}_3(\text{N}'\text{BuCH}))\}(\text{CO})_2]$  (31b).**

A una disolución a  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  que contiene 95 mg (0.058 mmol) del compuesto **25b** en 6 mL de THF, se le añaden 60  $\mu\text{L}$  de K-selectride (1.0 M en THF). Se observa un cambio instantáneo de color de granate a naranja y, tras dejar que la disolución alcance gradualmente temperatura ambiente, se lleva a sequedad. El sólido naranja resultante se redisuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$  de petróleo 1:4, y se cromatografía. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$  de petróleo 1:7 se eluye una fracción de color naranja oscuro que origina 17 mg (38%) del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,N}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3'\text{Bu}_3(\text{CHN}'\text{Bu}))\}(\text{CO})_2]$  (**30b**) como un sólido microcristalino de color naranja. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$  de petróleo 1:1 se eluye una fracción de color naranja que da lugar a 26 mg (58%) del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,C}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3'\text{Bu}_3(\text{N}'\text{BuCH}))\}(\text{CO})_2]$  (**31b**). Los cristales del compuesto **30b** empleados en el estudio de difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión a  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en éter. Los cristales del compuesto **31b** empleados en el estudio de difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión a  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Datos espectroscópicos de la especie 30b:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1921 (mf), 1833 (f).

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1938 (mf), 1859 (f),  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$  1611 (md).

**I.R.** (KBr):  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1921 (mf), 1841 (f), 1832 (f), 1828 (f, h),  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$  1611 (md).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (161.99 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  115.0 [s,  $\mu$ -SP{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(CHN<sup>t</sup>Bu)}].

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (161.99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  115.5 [s,  $\mu$ -SP{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(CHN<sup>t</sup>Bu)}].

<sup>1</sup>H R.M.N.: (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  7.88 (d,  $J_{\text{HH}}=3$ , 1H, CHN), 5.38 (s, 5H, Cp), 5.31 (da,  $J_{\text{HP}}=10$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.20 (d,  $J_{\text{HP}}=1$ , 5H, Cp), 3.74 (dd,  $J_{\text{HH}}=3$ ,  $J_{\text{HP}}=3$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.45 (d,  $J_{\text{HP}}=7$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.25, 1.21, 1.05, 0.97 (4 x s, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

<sup>1</sup>H R.M.N.: (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  7.44 (d,  $J_{\text{HH}}=3$ , 1H, CHN), 5.25 (s, 5H, Cp), 5.11 (d,  $J_{\text{HP}}=1$ , 5H, Cp), 5.07 (d,  $J_{\text{HP}}=9$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.51 (dd,  $J_{\text{HH}}=3$ ,  $J_{\text{HP}}=3$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.63 (d,  $J_{\text{HP}}=7$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.16, 1.07, 1.04, 0.83 (4 x s, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (100.63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  257.6 (d,  $J_{\text{CP}}=29$ , CO), 243.0 (s, CO), 176.1 (s, CHN), 104.6 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 93.5 (s, Cp), 92.3 [d,  $J_{\text{CP}}=10$ , C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 91.2 [d,  $J_{\text{CP}}=13$ , C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 89.8 (s, Cp), 63.7 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 55.5 [d,  $J_{\text{CP}}=30$ , C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 52.6 [s, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 44.6 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 40.7, 37.1, 35.3 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.8, 31.5, 31.1 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 29.1 [sa, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (100.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  256.6 (d,  $J_{\text{CP}}=28$ , CO), 240.3 (s, CO), 173.9 (s, CHN), 101.8 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 91.9 (s, Cp), 90.2 [d,  $J_{\text{CP}}=8$ , C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 89.5 [d,  $J_{\text{CP}}=12$ , C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 88.3 (d,  $J_{\text{CP}}=1$ , Cp), 61.9 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 53.9 [d,  $J_{\text{CP}}=29$ , C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 50.8 [s, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 43.3 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 39.0, 35.3, 33.8 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.4, 30.0, 29.5 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 27.7 [sa, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Análisis elemental:

Calculado para C <sub>35</sub> H <sub>50</sub> Mo <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> PS	54.47%C, 6.53%H, 1.82%N, 4.16%S
Encontrado	54.62%C, 6.58%H, 1.83%N, 4.12%S

Datos espectroscópicos de la especie 31b:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1921 (mf), 1834 (f).

**I.R.** (hexano): 1939 (mf), 1858 (f).

**I.R.** (nujol): 1935 (m), 1918 (mf), 1854 (m), 1835 (mf).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (121.49 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 118.5 [s, μ-SP{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(N<sup>t</sup>BuCH)}].

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (121.51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 119.8 [s, μ-SP{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(N<sup>t</sup>BuCH)}].

<sup>1</sup>H R.M.N.: (300.09 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 11.33 (dd, J<sub>HH</sub>= 2, J<sub>HP</sub>= 2, 1H, CHN), 5.42 (d, J<sub>HP</sub>= 11, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.33 (s, 5H, Cp), 5.28 (d, J<sub>HP</sub>= 2, 5H, Cp), 5.26 (sa, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.55 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 1.43 (d, J<sub>HP</sub>= 7, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.28, 1.05, 1.01 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

<sup>1</sup>H R.M.N.: (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 11.12 (dd, J<sub>HH</sub>= 2, J<sub>HP</sub>= 2, 1H, CHN), 5.22 (s, 5H, Cp), 5.21 (da, J<sub>HP</sub>= 10, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.16 (d, J<sub>HP</sub>= 2, 5H, Cp), 5.10 (da, J<sub>HH</sub>= 2, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.59 (d, J<sub>HP</sub>= 7, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.29, 1.28, 1.03, 0.83 (4 x s, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (75.47 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 260.3 (d, J<sub>CP</sub>= 10, CHN), 256.9 (d, J<sub>CP</sub>= 27, CO), 244.6 (s, CO), 105.3 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 94.7 [d, J<sub>CP</sub>= 13, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 93.4 (s, Cp), 92.4 [d, J<sub>CP</sub>= 11, C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 91.7 (s, Cp), 73.7 [s, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 63.2 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 46.9 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 38.0, 37.0, 35.3 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.2, 32.3, 30.8, 30.0 [4 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].<sup>(\*)</sup>

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (75.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 259.7 (d, J<sub>CP</sub>= 9, CHN), 256.2 (d, J<sub>CP</sub>= 27, CO), 241.6 (s, CO), 102.7 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 93.3 [d, J<sub>CP</sub>= 12, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 91.7, 90.4 (2 x s, 2 x Cp), 72.0 [s, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 61.0 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 51.4 [d, J<sub>CP</sub>= 34, C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 45.6 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 36.4, 35.1, 33.8 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.8, 30.8, 29.1, 28.6 [4 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].<sup>(\*\*)</sup>

(\*)La señal correspondiente al átomo de carbono C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) no ha podido ser identificada, debido al solapamiento con la señal del disolvente.

(\*\*)La señal correspondiente al átomo de carbono C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) no ha podido ser identificada, debido al solapamiento con otra resonancia más intensa del espectro.

#### Análisis elemental:

Calculado para C <sub>35</sub> H <sub>50</sub> Mo <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> PS	54.47%C, 6.53%H, 1.82%N, 4.16%S
Encontrado	54.32%C, 6.50%H, 1.81%N, 4.15%S

### 3.3.44. Monitorización de la reacción de **25b** con K-selectride por espectroscopia de R.M.N. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>1</sup>H a baja temperatura.

A una disolución a -70 °C que contiene 50 mg (0.031 mmol) del compuesto **25b** en 0.5 mL de THF-*d*<sub>8</sub>, se le añaden 30 μL de K-selectride 1M en THF (0.030 mmol). Se observa que la reacción es instantánea y la disolución a dicha temperatura adquiere inicialmente un color rojo, identificándose la formación de la especie [Mo<sub>2</sub>Cp{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>5</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)}(η<sup>4</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)(CN<sup>t</sup>Bu)(CO)<sub>2</sub>] (**32b**). Tras 2 minutos a -30 °C, se observa la evolución de esta especie a su isómero [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(H){μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>1</sup><sub>P</sub>,η<sup>3</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)}(CN<sup>t</sup>Bu)(CO)<sub>2</sub>] (*trans*-**33b**), y se llega a una proporción 1:1 entre ambos, además de trazas de otro isómero *cis*-**33b**, que también es un hidruro. La proporción relativa entre los dos hidruros (*trans*:*cis*) es de 10:1, y no varía con el tiempo ni con la temperatura. Después de 2 horas -30 °C los compuestos **32b** y *trans*-**33b** alcanzan una proporción de equilibrio 1:5, la cual se mantiene tras 16 horas. Al aumentar posteriormente la temperatura escalonadamente a intervalos de 10 °C cada 5 minutos, se observa progresivamente un aumento de la concentración de los productos finales **30b**

y **31b**, así como la disminución progresiva de los complejos **32b** y de los hidruros *trans*-**33b** y *cis*-**33b**, hasta su total desaparición después de 20 minutos a t.a.

Datos espectroscópicos de la especie **32b**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (161.99 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 213 K)  $\delta$  112.9 [s,  $\mu$ -SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 213 K)  $\delta$  5.84 (da,  $J_{\text{HP}}=3$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.46 (sa, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 5.36 (s, 5H, Cp), 5.24 (sa, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 4.09 (d,  $J_{\text{HH}}=6$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.82 (dd,  $J_{\text{HH}}=6$ ,  $J_{\text{HP}}=9$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.97, 2.72 [2 x d,  $J_{\text{HH}}=9$ , 2 x 1H, CH<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)], 2.62 (da,  $J_{\text{HP}}=9$ , 1H, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 2.52 (s, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 1.62, 1.22, 1.11, 0.70 (4 x s, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [DEPT-135] R.M.N.: (100.72 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 213 K)  $\delta$  94.2 (s, Cp), 90.8 [d,  $J_{\text{CP}}=6$ , CH(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 79.5, 70.9 [2 x s, 2 x CH(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)], 62.4 [s, CH(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 58.5 [s, CH(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)], 56.3 [s, CH(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 54.3 [s, CH(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)], 44.8 [s, CH<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)], 34.0, 31.1, 30.4, 25.4 [4 x s, 4 x C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Datos espectroscópicos de la especie *trans*-**33b**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (161.99 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 243 K)  $\delta$  86.4 [s,  $\mu$ -SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 243 K)  $\delta$  5.45, 5.44 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 4.80 (sa, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.25 (d,  $J_{\text{HH}}=3$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.21 (dd,  $J_{\text{HH}}=3$ ,  $J_{\text{HP}}=10$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.43, 1.24, 1.19, 0.99 (4 x s, 4 x 9H, <sup>t</sup>Bu), -3.33 (d,  $J_{\text{HP}}=27$ , 1H, MoH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [DEPT-135] R.M.N.: (100.62 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 253 K)  $\delta$  109.8 [s, CH(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 93.2, 91.2 (2 x s, 2 x Cp), 56.2 [s, CH(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 44.1 [d,  $J_{\text{CP}}=9$ , CH(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 30.4, 29.1, 29.0, 25.6 [4 x s, 4 x C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Datos espectroscópicos de la especie *cis*-**33b**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (161.99 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 243 K)  $\delta$  75.5 [s,  $\mu$ -SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz, thf-*d*<sub>8</sub>, 243 K)  $\delta$  -2.65 (d,  $J_{\text{HP}}=31$ , 1H, MoH).<sup>(\*)</sup>

(\*) El resto de señales no han podido ser identificadas en el espectro.

### 3.3.45. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,Se}}:\kappa^2_{\text{P,N}},\eta^4\text{-SeP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{CHN}^t\text{Bu}))\}(\text{CO})_2]$ (**30b'**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,Se}}:\kappa^2_{\text{P,C}},\eta^4\text{-SeP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{N}^t\text{BuCH}))\}(\text{CO})_2]$ (**31b'**).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de las especies **30b** y **31b** (sección 3.3.43), pero a partir de 90 mg (0.054 mmol) del compuesto **25b'** y 55  $\mu\text{L}$  de K-selectride (1.0 M en THF), se obtiene una mezcla de las especies  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,Se}}:\kappa^2_{\text{P,N}},\eta^4\text{-SeP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{CHN}^t\text{Bu}))\}(\text{CO})_2]$  (**30b'**) y  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,Se}}:\kappa^2_{\text{P,C}},\eta^4\text{-SeP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{N}^t\text{BuCH}))\}(\text{CO})_2]$  (**31b'**), que se separan por cromatografía. Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$  1:4 se eluye una fracción de color naranja oscuro que genera 14 mg (32%) del compuesto **30b'** como un sólido microcristalino de color naranja, y con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter de petróleo}$  1:1 se eluye una fracción de color naranja que origina 28 mg (64%) del compuesto **31b'**.

#### Datos espectroscópicos de la especie **30b'**:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1921 (mf), 1836 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  **R.M.N.**: (121.49 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  139.2 [s,  $J_{\text{PSe}} = 412$ ,  $\mu\text{-SeP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{CHN}^t\text{Bu}))$ ].

$^1\text{H}$  **R.M.N.**: (300.09 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.89 (da,  $J_{\text{HH}} = 3$ , 1H, CHN), 5.36 (s, 5H, Cp), 5.37 (da,  $J_{\text{HP}} = 10$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.22 (d,  $J_{\text{HP}} = 1$ , 5H, Cp), 3.70 (dd,  $J_{\text{HH}} = 3$ ,  $J_{\text{HP}} = 3$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.58 (d,  $J_{\text{HP}} = 7$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.28, 1.21, 1.05, 0.98 (4 x s, 4 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

Análisis elemental:

Calculado para C <sub>35</sub> H <sub>50</sub> Mo <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> PSe	51.35%C, 6.16%H, 1.71%N
Encontrado	51.62%C, 6.20%H, 1.69%N

Datos espectroscópicos de la especie **31b'**:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1921 (mf), 1835 (f).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (121.51 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  141.0 [s,  $J_{PSe} = 421$ ,  $\mu$ -SeP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(CHN<sup>t</sup>Bu))].

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  11.18 (dd,  $J_{HH} = 2$ ,  $J_{HP} = 2$ , 1H, CHN), 5.47 (d,  $J_{HP} = 11$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.31 (s, 5H, Cp), 5.30 (d,  $J_{HP} = 2$ , 5H, Cp), 5.24 (sa, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.58 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 1.52 (d,  $J_{HP} = 7$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.27, 1.05, 1.02 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (75.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  260.3 (d,  $J_{CP} = 10$ , CHN), 255.7 (d,  $J_{CP} = 26$ , CO), 243.2 (s, CO), 105.1 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 95.0 [d,  $J_{CP} = 12$ , C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 93.0 (s, Cp), 92.6 [d,  $J_{CP} = 10$ , C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 92.0 (s, Cp), 73.6 [s, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 63.3 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 56.0 [d,  $J_{CP} = 37$ , C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 48.0 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 38.0, 37.0, 35.3 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.4, 32.4, 30.9, 30.0 [4 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Análisis elemental:

Calculado para C <sub>35</sub> H <sub>50</sub> Mo <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> PSe	51.35%C, 6.16%H, 1.71%N
Encontrado	51.01%C, 6.11%H, 1.70%N

### 3.3.46. Síntesis del compuesto [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{ $\mu$ - $\kappa^2_{P,S}:\kappa^2_{P,N},\eta^4$ -SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>{CHN(*o*-Xyl))})}(CO)<sub>2</sub>] (**30c**).

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito en la sección 3.3.43, pero partiendo de 85 mg (0.051 mmol) del compuesto **25c** y 52  $\mu$ L de K-selectride (1.0 M en THF), se obtiene selectivamente la especie [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{ $\mu$ - $\kappa^2_{P,S}:\kappa^2_{P,N},\eta^4$ -SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>{CHN(*o*-Xyl))})}(CO)<sub>2</sub>] (**30c**). Tras llevar a

sequedad, el residuo sólido naranja resultante se disuelve en la mínima cantidad posible de una disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:4, y se purifica por cromatografía a -10 °C. Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:1 se eluye una fracción de color naranja que origina 38 mg (92%) del compuesto **30c** como un sólido microcristalino de color naranja.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1926 (mf), 1839 (m).

**I.R.** (THF): 1925 (mf), 1842 (f).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (121.51 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 105.7 [s, μ-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>{CHN(*o*-Xyl)}<sub>2</sub>)].

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.84 (d, *J*<sub>HH</sub>= 3, 1H, NCH), 7.08-6.96 (m, 3H, Xyl), 5.63 (d, *J*<sub>HP</sub>= 10, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.41 (s, 5H, Cp), 4.93 (d, *J*<sub>HP</sub>= 2, 5H, Cp), 3.82 (dd, *J*<sub>HH</sub>= 3, *J*<sub>HP</sub>= 3, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.58, 2.53 (2 x s, 2 x 3H, CH<sub>3</sub>), 1.75 (d, *J*<sub>HP</sub>= 8, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.21, 1.18, 1.07 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (75.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 257.9 (d, *J*<sub>CP</sub>= 26, CO), 244.2 (s, CO), 187.0 (s, NCH), 150.5 [s, C<sup>1</sup>(Xyl)], 130.8 [s, C<sup>2,6</sup>(Xyl)], 130.1, 128.9, 126.7 [3 x s, C<sup>3,4,5</sup>(Xyl)], 112.7 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 95.5 [d, *J*<sub>CP</sub>= 10, C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 93.8 (s, Cp), 91.1 [d, *J*<sub>CP</sub>= 14, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 90.9 (s, Cp), 52.9 [s, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 51.6 [d, *J*<sub>CP</sub>= 36, C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 46.9 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 40.5, 36.7, 35.6 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.4, 31.9 [2 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 29.0 [sa, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 23.6, 20.7 (2 x s, CH<sub>3</sub>).

Análisis elemental:

Calculado para C<sub>39</sub>H<sub>50</sub>Mo<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>PS      57.14%C, 6.14%H, 1.71%N, 3.91%S

Encontrado      57.28%C, 5.99%H, 1.71%N, 3.89%S

### 3.3.47. Monitorización de la reacción de **25c** con K-selectride por espectroscopia de R.M.N. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^1\text{H}$ a baja temperatura.

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito en la sección 3.3.44, pero partiendo de 50 mg (0.030 mmol) del compuesto **25c** disueltos en 0.5 mL de THF- $d_8$ , a los cuales se adiciona 30  $\mu\text{L}$  de K-selectride (1M en THF), inmediatamente se identifica a  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  la formación de la especie  $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)\{\text{CN}(o\text{-Xyl)}\}(\text{CO})_2]$  (**32c**), que también evoluciona al hidruro  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{H})\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^3\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)\}\{\text{CN}(o\text{-Xyl)}\}(\text{CO})_2]$  (**trans-33c**) y a trazas de otro hidruro isómero **cis-33c**. Al cabo de dos minutos a  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , la proporción entre los isómeros **32c:trans-33c** es 1:5, y la proporción entre los dos hidruros (**trans:cis**) de 10:1. Después de 5 minutos a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  se observa la evolución de las diferentes especies, alcanzándose la proporción 1:1:1 entre los compuestos **30c:32c:trans-33c**. Después de 3 horas a esa misma temperatura, la evolución al complejo **30c** es completa.

#### Datos espectroscópicos de la especie **32c**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (161.99 MHz, THF- $d_8$ , 213 K)  $\delta$  115.4 [s,  $\mu\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3)$ ].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz, THF- $d_8$ , 213 K)  $\delta$  7.20-7.10 (m, 3H, Xyl), 6.09 (da,  $J_{\text{HP}}=4$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.63 (sa, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_6$ ), 5.39 (sa, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_6$ ), 5.37 (s, 5H, Cp), 4.39 (d,  $J_{\text{HH}}=7$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.83 (dd,  $J_{\text{HH}}=7$ ,  $J_{\text{HP}}=9$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.03, 2.90 [2 x da, 2 x  $J_{\text{HH}}=9$ , 2 x 1H,  $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_6)$ ], 2.79 (sa, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_6$ ), 2.45 (s, 6H, 2 x  $\text{CH}_3$ ), 1.28, 1.18, 0.70 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).<sup>(\*)</sup>

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [DEPT-135] R.M.N.: (100.63 MHz, THF- $d_8$ , 213 K)  $\delta$  128.6 [s,  $\text{C}^{3,5}(\text{Xyl})$ ], 128.0 [s,  $\text{C}^4(\text{Xyl})$ ], 94.3 (s, Cp), 93.3 [d,  $J_{\text{CP}}=5$ ,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 80.5, 71.0 [2 x s, 2 x  $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_6)$ ], 60.3 [s,  $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_6)$ ], 59.9 [s,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 56.6 [s,

CH(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 56.3 [s, CH(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)], 45.2 [s, CH<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)], 34.0, 31.3, 25.2 [3 x s, 3 x C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 19.7 (s, 2 x CH<sub>3</sub>).

(\*) Una de las señales del grupo C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> no ha podido ser asignada con fiabilidad por encontrarse solapada con otra señal del espectro.

Datos espectroscópicos de la especie **trans-33c**:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (161.99 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 243 K) δ 89.6 [s, μ-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)].

<sup>1</sup>H R.M.N.: (400.13 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 253 K) δ 5.60, 5.49 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 4.83 (sa, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.66 (dd, *J*<sub>HH</sub>= 3, *J*<sub>HP</sub>= 11, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.37 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), -3.13 (d, *J*<sub>HP</sub>= 24, 1H, MoH).(\*)

(\*) El resto de señales no han podido ser asignadas con fiabilidad.

Datos espectroscópicos de la especie **cis-33c-B**:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.: (161.99 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 253 K) δ 77.1 [s, μ-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)].

<sup>1</sup>H R.M.N.: (400.13 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 243 K) δ -2.50 (d, *J*<sub>HP</sub>= 28, 1H, MoH).(\*)

(\*) El resto de señales no han podido ser identificadas en el espectro.

**3.3.48. Síntesis de los compuestos [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,N</sub>,η<sup>4</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>{CHN(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe))}] (CO)<sub>2</sub>] (30d) y [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,C</sub>,η<sup>4</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>{N(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)CH})}] (CO)<sub>2</sub>] (31d).**

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de las especies **30b** y **31b** (sección 3.3.43), pero en este caso utilizando 90 mg (0.053 mmol) del compuesto **25d**, y 55 μL de K-selectride (1.0 M en THF), se obtiene una mezcla de las especies [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,N</sub>,η<sup>4</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>{CHN(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe))}] (CO)<sub>2</sub>] (**30d**) y [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,C</sub>,η<sup>4</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>{N(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)CH})}] (CO)<sub>2</sub>] (**31d**), que se separan por cromatografía. Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:3 se eluye una

fracción de color naranja oscuro que, tras llevar a sequedad, origina 28 mg (64%) del compuesto **30d** como un sólido microcristalino de color naranja, y con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 2:1 se eluye una fracción de color naranja que, tras llevar a sequedad, origina 14 mg (32%) del compuesto **31d** como un sólido microcristalino de color naranja.

Datos espectroscópicos de la especie **30d**:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}$ (CO) 1923 (mf), 1837 (f),  $\bar{\nu}$ (C=C) 1608 (md), 1589 (md), 1505 (m).

**I.R.** (THF):  $\bar{\nu}$ (CO) 1925 (mf), 1843 (f),  $\bar{\nu}$ (C=C) 1508 (d).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (121.51 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  118.5 [s,  $\mu$ - SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>{CHN(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)}<sub>2</sub>)].

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  7.68 (d,  $J_{\text{HH}}= 2$ , 1H, CHN), 6.96 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.72 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.53 (da,  $J_{\text{HP}}= 10$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.43 (s, 5H, Cp), 4.89 (d,  $J_{\text{HP}}= 2$ , 5H, Cp), 3.92 (dd,  $J_{\text{HH}}= 2$ ,  $J_{\text{HP}}= 2$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.77 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.61 (d,  $J_{\text{HP}}= 7$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.22, 1.13, 0.99 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (75.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  257.3 (d,  $J_{\text{CP}}= 28$ , CO), 242.9 (s, CO), 177.0 (s, CHN), 159.0, 147.8 [2 x s, C<sup>1,4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)], 124.9 [sa, C<sup>2,6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)], 113.4 [s, C<sup>3,5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)], 109.9 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 93.6 (s, Cp), 93.4 [d,  $J_{\text{CP}}= 10$ , C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 92.6 [d,  $J_{\text{CP}}= 13$ , C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 91.4 (s, Cp), 55.9 (s, CH<sub>3</sub>), 54.9 [d,  $J_{\text{CP}}= 29$ , C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 53.3 [s, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 42.9 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 40.0, 37.2, 35.3 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.8, 31.3 [2 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 29.0 [sa, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Análisis elemental:

Calculado para C<sub>38</sub>H<sub>48</sub>Mo<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>PS      55.54%C, 5.89%H, 1.70%N, 3.90%S

Encontrado      55.69%C, 5.92%H, 1.71%N, 3.88%S

Datos espectroscópicos de la especie **31d**:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1925 (mf), 1837 (f),  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$  1508 (m).

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}(\text{CO})$  1941 (mf), 1859 (f),  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$  1509 (m).

**I.R.** (THF): 1925 (mf), 1843 (f), 1508 (d).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (121.51 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  121.1 [s,  $\mu\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3\{\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{CH}\})$ ].

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  11.37 (dd,  $J_{\text{HH}}=2$ ,  $J_{\text{HP}}=2$ , 1H, CHN), 7.49 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.86 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.51 (sa, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.48 (d,  $J_{\text{HP}}=10$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.39 (d,  $J_{\text{HP}}=2$ , 5H, Cp), 5.34 (s, 5H, Cp), 3.78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (d,  $J_{\text{HP}}=7$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.30, 1.13, 0.83 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} R.M.N.:** (75.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  265.9 (d,  $J_{\text{CP}}=10$ , CHN), 256.7 (d,  $J_{\text{CP}}=27$ , CO), 244.2 (s, CO), 158.3 [s, C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)], 136.1 [s, C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)], 123.5 [s, C<sup>2,6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)], 114.5 [s, C<sup>3,5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)], 105.3 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 97.2 [d,  $J_{\text{CP}}=12$ , C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 93.5, 92.3 (2 x s, 2 x Cp), 92.2 [d,  $J_{\text{CP}}=10$ , C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 76.7 [s, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 55.9 (s, CH<sub>3</sub>), 46.4 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 38.0, 36.9, 34.2 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.1, 32.0, 29.5 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup>La señal correspondiente al átomo de carbono C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) no ha podido ser identificada, debido al solapamiento con la señal del disolvente.

Análisis elemental:

Calculado para C <sub>38</sub> H <sub>48</sub> Mo <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> PS	55.54%C, 5.89%H, 1.70%N, 3.90%S
Encontrado	55.32%C, 5.85%H, 1.68%N, 3.89%S

**3.3.49. Síntesis de los compuestos [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,N</sub>,η<sup>4</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(CHNPh))}(CO)<sub>2</sub>] (30e) Y [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,C</sub>,η<sup>4</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(NPhCH))}(CO)<sub>2</sub>] (31e).**

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de las especies **30b** y **31b** (sección 3.3.43), pero en este caso utilizando 117 mg (0.071 mmol) del compuesto **25e**, y 75 μL de K-selectride (1.0 M en THF), se obtiene una mezcla de las especies [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,N</sub>,η<sup>4</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(CHNPh))}(CO)<sub>2</sub>] (**30e**) y [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,C</sub>,η<sup>4</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(NPhCH))}(CO)<sub>2</sub>] (**31e**), que se separan por cromatografía. Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:4 se eluye una fracción de color naranja oscuro que da lugar a 26 mg (47%) del compuesto **30e** como un sólido microcristalino de color naranja, y con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:1 se eluye una fracción de color naranja que, tras llevar a sequedad origina 27 mg (48%) del compuesto **31e** como un sólido microcristalino de color naranja.

Datos espectroscópicos de la especie **30e**:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1923 (mf), 1837 (f).

**I.R.** (hexano): 1938 (mf), 1859 (f).

**I.R.** (THF): 1927 (mf), 1844 (f).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** **R.M.N.:** (121.51 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 118.6 [s, μ-SP{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(CHNPh)}].

**<sup>1</sup>H R.M.N.:** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.75 (d, *J*<sub>HH</sub>= 2, 1H, CHN), 7.30-6.98 (m, 5H, Ph), 5.54 (da, *J*<sub>HP</sub>= 10, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.43 (s, 5H, Cp), 4.88 (d, *J*<sub>HP</sub>= 2, 5H, Cp), 3.96 (dda, *J*<sub>HH</sub>= 2, *J*<sub>HP</sub>= 3, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.64 (d, *J*<sub>HP</sub>= 7, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.23, 1.13, 1.00 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** **R.M.N.:** (75.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 257.4 (d, *J*<sub>CP</sub>= 29, CO), 242.8 (s, CO), 178.0 (s, CHN), 154.3 [s, C<sup>1</sup>(Ph)], 128.5 [2 x s, C<sup>2,6</sup>(Ph)], 127.5 [s, C<sup>4</sup>(Ph)], 123.9 [sa, C<sup>3,5</sup>(Ph)], 110.2 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 93.6 (s, Cp), 92.7 [d,

$J_{CP} = 12$ ,  $C^4(C_6H_3)$ ], 91.4 (s, Cp), 54.9 [d,  $J_{CP} = 29$ ,  $C^1(C_6H_3)$ ], 53.5 [s,  $C^5(C_6H_3)$ ], 42.9 [s,  $C^6(C_6H_3)$ ], 40.0, 37.2, 35.4 [3 x s,  $C(CH_3)_3$ ], 33.8, 31.3 [2 x s,  $C(CH_3)_3$ ], 29.0 [sa,  $C(CH_3)_3$ ].<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup>La señal correspondiente al átomo de carbono  $C^3(C_6H_2)$  no ha podido ser identificada, debido al solapamiento con otra resonancia más intensa del espectro.

#### Análisis elemental:

Calculado para $C_{37}H_{46}Mo_2NO_2PS$	56.13%C, 5.86%H, 1.77%N, 4.05%S
Encontrado	56.27%C, 5.90%H, 1.79%N, 4.07%S

#### Datos espectroscópicos de la especie 31e:

**I.R.** ( $CH_2Cl_2$ ): 1925 (mf), 1838 (f).

**I.R.** (hexano): 1942 (mf), 1860 (f).

**I.R.** (THF): 1927 (mf), 1844 (f).

**$^{31}P\{^1H\}$  R.M.N.:** (121.51 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  120.1 [s,  $\mu$ -SP{ $C_6H_3^tBu_3(NPhCH)$ }].

**$^1H$  R.M.N.:** (300.13 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  11.59 (dd,  $J_{HH} = 2$ ,  $J_{HP} = 2$ , 1H, CHN), 7.56-7.16 (m, 5H, Ph), 5.59 (sa, 1H,  $C_6H_3$ ), 5.51 (d,  $J_{HP} = 10$ , 1H,  $C_6H_3$ ), 5.42 (d,  $J_{HP} = 2$ , 5H, Cp), 5.34 (s, 5H, Cp), 1.41 (d,  $J_{HP} = 7$ , 1H,  $C_6H_3$ ), 1.30, 1.13, 0.85 (3 x s, 3 x 9H,  $^tBu$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$  R.M.N.:** (75.48 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  268.7 (d,  $J_{CP} = 10$ , CHN), 256.7 (d,  $J_{CP} = 27$ , CO), 244.0 (s, CO), 142.0 [s,  $C^1(Ph)$ ], 129.6 [2 x s,  $C^{2,6}(Ph)$ ], 126.5 [s,  $C^4(Ph)$ ], 122.1 [sa,  $C^{3,5}(Ph)$ ], 106.2 [s,  $C^2(C_6H_3)$ ], 97.5 [d,  $J_{CP} = 12$ ,  $C^4(C_6H_3)$ ], 93.5, 92.6 (2 x s, 2 x Cp), 92.6 [d,  $J_{CP} = 10$ ,  $C^3(C_6H_3)$ ], 76.2 [s,  $C^5(C_6H_3)$ ], 54.6 [d,  $J_{CP} = 34$ ,  $C^1(C_6H_3)$ ], 46.6 [s,  $C^6(C_6H_3)$ ], 38.0, 36.9, 34.2 [3 x s,  $C(CH_3)_3$ ], 34.1, 32.0, 29.5 [3 x s,  $C(CH_3)_3$ ].

Análisis elemental:

Calculado para C <sub>37</sub> H <sub>46</sub> Mo <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> PS	56.13%C, 5.86%H, 1.77%N, 4.05%S
Encontrado	56.59%C, 5.82%H, 1.76%N, 4.02%S

**3.3.50. Síntesis de los compuestos [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,N</sub>,η<sup>4</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(CHN<sup>i</sup>Pr))}(CO)<sub>2</sub>] (30f) y [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,C</sub>,η<sup>4</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(N<sup>i</sup>PrCH))}(CO)<sub>2</sub>] (31f).**

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de las especies **30b** y **31b** (sección 3.3.43), pero en este caso utilizando 116 mg (0.072 mmol) del compuesto **25f**, y 75 μL de K-selectride (1.0 M en THF), se obtiene una mezcla de las especies [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,N</sub>,η<sup>4</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(CHN<sup>i</sup>Pr))}(CO)<sub>2</sub>] (**30f**) y [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,C</sub>,η<sup>4</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(N<sup>i</sup>PrCH))}(CO)<sub>2</sub>] (**31f**), que se separan por cromatografía. Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:4 se eluye una fracción de color naranja oscuro que origina, tras evaporar los disolventes, 8 mg (15%) del compuesto **30f** como un sólido microcristalino de color naranja oscuro, y con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:2 se eluye una fracción de color naranja que, tras llevar a vacío genera 42 mg (77%) del compuesto **31f**, como un sólido microcristalino de color naranja.

Datos espectroscópicos de la especie 30f:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1921 (mf), 1833 (f).

**I.R.** (hexano): 1939 (mf), 1857 (f).

**I.R.** (THF): 1925 (mf), 1841 (f).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} **R.M.N.:** (121.51 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 113.2 [s, μ-SP{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(CHN<sup>i</sup>Pr)}].

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} **R.M.N.:** (161.99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 113.5 [s, μ-SP{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(CHN<sup>i</sup>Pr)}].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (162.16 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  112.5 [s,  $\mu$ -SP{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(CHN<sup>i</sup>Pr)}].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  7.76 (d,  $J_{\text{HH}}=3$ , 1H, CHN), 5.40 (d,  $J_{\text{HP}}=10$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.39 (s, 5H, Cp), 5.08 (d,  $J_{\text{HP}}=2$ , 5H, Cp), 3.71 (dd,  $J_{\text{HH}}=3$ ,  $J_{\text{HP}}=3$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.29 [sp,  $J_{\text{HH}}=7$ , 1H, CH(<sup>i</sup>Pr)], 1.45 (d,  $J_{\text{HH}}=7$ , 3H, CH<sub>3</sub>), 1.20 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 1.12 (d,  $J_{\text{HH}}=7$ , 3H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (d,  $J_{\text{HP}}=7$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.02, 0.97 (2 x s, 2 x 9H, <sup>t</sup>Bu).

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  7.24 (d,  $J_{\text{HH}}=2$ , 1H, CHN), 5.28 (s, 5H, Cp), 5.17 (d,  $J_{\text{HP}}=10$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.96 (d,  $J_{\text{HP}}=2$ , 5H, Cp), 3.46 (dd,  $J_{\text{HH}}=2$ ,  $J_{\text{HP}}=2$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.02 [sp,  $J_{\text{HH}}=6$ , 1H, CH(<sup>i</sup>Pr)], 1.26 (d,  $J_{\text{HP}}=7$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.25 (d,  $J_{\text{HH}}=6$ , 3H, CH<sub>3</sub>), 1.18, 1.01, 0.79 (3 x s, 3 x 9H, <sup>t</sup>Bu), 0.56 (d,  $J_{\text{HH}}=6$ , 3H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (75.47 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  257.4 (d,  $J_{\text{CP}}=28$ , CO), 244.7 (s, CO), 173.8 (s, CHN), 107.2 [s, C<sup>2</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 93.5 (s, Cp), 92.1 [d,  $J_{\text{CP}}=13$ , C<sup>4</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 91.9 [d,  $J_{\text{CP}}=10$ , C<sup>3</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 90.1 (s, Cp), 61.9 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 52.8 [d,  $J_{\text{CP}}=34$ , C<sup>1</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 52.7 [s, C<sup>5</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 42.9 [s, C<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)], 39.8, 37.0, 35.1 [3 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.9, 31.3 [2 x s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 29.2 [sa, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 24.8, 23.8 [2 x s, 2 x CH<sub>3</sub>].

#### Análisis elemental:

Calculado para C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>Mo<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>PS      53.90%C, 6.39%H, 1.85%N, 4.23%S

Encontrado      54.02%C, 6.58%H, 1.84%N, 4.21%S

#### Datos espectroscópicos de la especie 31f:

I.R. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1922 (mf), 1834 (f).

I.R. (hexano): 1940 (mf), 1858 (f).

I.R. (THF): 1925 (mf), 1841 (f).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (121.51 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  121.9 [s,  $\mu$ -SP{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(N<sup>i</sup>PrCH)}].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  10.99 (dd,  $J_{\text{HH}}=2$ ,  $J_{\text{HP}}=2$ , 1H, CHN), 5.38 (d,  $J_{\text{HP}}=11$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.33 (s, 5H, Cp), 5.28 (d,  $J_{\text{HP}}=2$ , 5H, Cp), 4.85 (sa, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.85 [sp,  $J_{\text{HH}}=7$ ,  $\text{CH}(\textit{i}\text{Pr})$ ], 1.42 (d,  $J_{\text{HH}}=7$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39 (d,  $J_{\text{HP}}=7$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.35 (d,  $J_{\text{HH}}=7$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27, 1.01, 0.98 (3 x s, 3 x 9H,  $\textit{t}\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  257.7 (d,  $J_{\text{CP}}=10$ , CHN), 256.8 (d,  $J_{\text{CP}}=27$ , CO), 244.5 (s, CO), 105.2 [s,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 95.5 [d,  $J_{\text{CP}}=12$ ,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 93.4 (s, Cp), 91.8 [d,  $J_{\text{CP}}=10$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 91.4 (s, Cp), 77.7 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 55.9 [s,  $\text{CH}(\textit{i}\text{Pr})$ ], 53.5 [d,  $J_{\text{CP}}=33$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 45.8 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 38.0, 36.8, 34.6 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.0, 32.0, 29.6 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 22.6, 22.4 (2 x s, 2 x  $\text{CH}_3$ ).

#### Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{Mo}_2\text{NO}_2\text{PS}$	53.90%C, 6.39%H, 1.85%N, 4.23%S
Encontrado	54.13%C, 6.42%H, 1.86%N, 4.20%S

### 3.3.51. Monitorización de la reacción de **25f** con K-selectride por espectroscopia de R.M.N. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^1\text{H}$ a baja temperatura.

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito en la sección 3.3.44, pero utilizando 50 mg (0.031 mmol) del compuesto **25f**, y 30  $\mu\text{L}$  de K-selectride 1M en THF (0.030 mmol) en 0.5 mL de THF- $d_8$ , inmediatamente se identifica la formación de la especie  $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu-\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^5\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3\textit{t}\text{Bu}_3)\}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)(\text{CN}\textit{i}\text{Pr})(\text{CO})_2]$  (**32f**) de color rojo intenso. Este complejo evoluciona a  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{H})\{\mu-\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^3\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3\textit{t}\text{Bu}_3)\}(\text{CN}\textit{i}\text{Pr})(\text{CO})_2]$  (**trans-33f**), y tras 3 horas 30 minutos a  $-70^\circ\text{C}$ , la proporción entre ambos es 1:5. Como en los otros casos, también se observan trazas de otro hidruro **33f-B**, siendo la proporción **trans-33f**: **cis-33f** a  $-40^\circ\text{C}$  15:1. Después de 5 minutos a  $25^\circ\text{C}$ , en el registro de R.M.N.  $^1\text{H}$ , se

observa una proporción 4:1:2 entre los compuestos **trans-33f:30f:31f**, y tras 20 minutos a esa misma temperatura la evolución a los complejos **30f** y **31f** es completa.

Datos espectroscópicos de la especie **32f**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (161.99 MHz, THF- $d_8$ , 213 K)  $\delta$  113.4 [s,  $\mu$ -SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>*t*</sup>Bu<sub>3</sub>)].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz, THF- $d_8$ , 213 K)  $\delta$  5.85 (da,  $J_{\text{HP}}= 4$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.46 (sa, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 5.37 (s, 5H, Cp), 5.25 (sa, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 4.32 [sp,  $J_{\text{HH}}= 7$ , 1H, CH(<sup>*i*</sup>Pr)], 4.11 (d,  $J_{\text{HH}}= 6$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.81 (dd,  $J_{\text{HH}}= 6$ ,  $J_{\text{HP}}= 9$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.97, 2.73 [2 x d, 2 x  $J_{\text{HH}}= 9$ , 2 x 1H, CH<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)], 2.62 (d,  $J_{\text{HP}}= 9$ , 1H, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 2.53 (sa, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 1.56, 1.51 [2 x d, 2 x  $J_{\text{HH}}= 7$ , 1H, CH<sub>3</sub>(<sup>*i*</sup>Pr)], 1.22, 1.10, 0.70 (3 x s, 3 x 9H, <sup>*t*</sup>Bu).

Datos espectroscópicos de la especie **trans-33f**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (161.99 MHz, THF- $d_8$ , 233 K)  $\delta$  87.4 [s,  $\mu$ -SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>*t*</sup>Bu<sub>3</sub>)].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz, THF- $d_8$ , 233 K)  $\delta$  5.47, 5.45 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 4.78 (d,  $J_{\text{HP}}= 2$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.09 [sp,  $J_{\text{HH}}= 6$ , 1H, CH(<sup>*i*</sup>Pr)], 3.27 (d,  $J_{\text{HP}}= 4$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.21 (dd,  $J_{\text{HH}}= 4$ ,  $J_{\text{HP}}= 11$ , 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.35, 1.33 (2 x d, 2 x  $J_{\text{HH}}= 6$ , 2 x 3H, CH<sub>3</sub>), 1.24, 1.18, 0.99 (3 x s, 3 x 9H, <sup>*t*</sup>Bu), -3.37 (d,  $J_{\text{HP}}= 27$ , 1H, MoH).

Datos espectroscópicos de la especie **cis-33f**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (161.99 MHz, THF- $d_8$ , 233 K)  $\delta$  75.7 [s,  $\mu$ -SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>*t*</sup>Bu<sub>3</sub>)].

$^1\text{H}$  R.M.N.: (400.13 MHz, THF- $d_8$ , 233 K)  $\delta$  -2.70 (d,  $J_{\text{HP}}= 32$ , 1H, MoH).<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> El resto de señales no han podido ser identificadas en el espectro.

### 3.3.52. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,O}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{CHO}))\}(\text{CO})_2]$ (34).

En un matraz provisto de válvula de cierre tipo Young se disuelven 38 mg (0.046 mmol) del compuesto **30c** en 4 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A continuación, se adicionan 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  y 1 mg (0.008 mmol) de  $\text{PhCOOH}$ . La mezcla se agita 24 horas a t.a. y, tras evaporar el disolvente a vacío, el sólido naranja resultante se redissuelve en la mínima cantidad de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 1:2, y se cromatografía a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ . Con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter de petróleo 2:1 se eluye una fracción de color naranja que, tras llevar a sequedad, origina 27 mg (81%) del compuesto  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,S}}:\kappa^2_{\text{P,O}},\eta^4\text{-SP}(\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{CHO}))\}(\text{CO})_2]$  (**34**) como un sólido microcristalino de color naranja. Los cristales del compuesto, empleados en el estudio de difracción de rayos X, se obtuvieron por difusión a  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  en éter de petróleo y tolueno de una disolución concentrada del complejo en diclorometano.

#### Datos espectroscópicos:

**I.R.** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{O})$  1928 (mf), 1842 (f),  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$  1601 (md).

**I.R.** (hexano):  $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{O})$  1944 (mf), 1862 (f),  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$  1604 (md).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.:** (161.99 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  117.8 [s,  $\mu\text{-SP}\{\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_3(\text{CHO})\}$ ].

**$^1\text{H}$  R.M.N.:** (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  9.42 (s, 1H, HCO), 5.63 [d,  $J_{\text{HP}}=10$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ], 5.41 (s, 5H, Cp), 5.22 (d,  $J_{\text{HP}}=2$ , 5H, Cp), 4.03 (sa, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.41 (d,  $J_{\text{HP}}=7$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.12, 1.03, 1.01 (3 x s, 3 x 9H,  $^t\text{Bu}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.:** (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  256.3 (d,  $J_{\text{CP}}=29$ , CO), 242.9 (s, CO), 215.7 (s, CHO), 108.6 [s,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 95.8 [d,  $J_{\text{CP}}=12$ ,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 93.6 [d,  $J_{\text{CP}}=10$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 93.5, 91.7 (2 x s, Cp), 58.4 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 53.2 [d,  $J_{\text{CP}}=34$ ,  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 39.3 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 39.0 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 36.6, 35.8 [2 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.6, 30.4 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 29.0 [sa,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].

Análisis elemental:

Calculado para C <sub>31</sub> H <sub>41</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	51.96%C, 5.77%H, 4.47%S
Encontrado	51.61%C, 5.62%H, 4.43%S

### 3.3.53. Síntesis del compuesto [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,N</sub>,η<sup>4</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(CHNBu))}(CO)<sub>2</sub>] (30g).

En un matraz provisto de válvula de cierre tipo Young que contiene una disolución de 15 mg (0.021 mmol) del compuesto **34** en 4 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se adiciona 1 mg de zeolitas y 20 μL (0.202 mmol) de NH<sub>2</sub>Bu. La mezcla se agita 60 horas a t.a., tras las cuales la disolución adquiere un color rojo anaranjado. Tras llevar a sequedad, el sólido se redisuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:4, y se cromatografía. Con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter de petróleo 1:4 se eluye una fracción de color naranja salmón que origina 12 mg (74%) del compuesto [Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>{μ-κ<sup>2</sup><sub>P,S</sub>:κ<sup>2</sup><sub>P,N</sub>,η<sup>4</sup>-SP(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(CHNBu))}(CO)<sub>2</sub>] (**30g**) como un sólido microcristalino de color rojo anaranjado.

Datos espectroscópicos:

**I.R.** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1922 (mf), 1834 (f).

**I.R.** (hexano): 1939 (mf), 1858 (f).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} **R.M.N.**: (121.51 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 117.0 [s, μ-SP{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>(CHNBu)}].

<sup>1</sup>H **R.M.N.**: (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.57 (sa, 1H, NCH), 5.39 (s, 5H, Cp), 5.09 (d, J<sub>HP</sub>= 2, 5H, Cp), 3.73 (dd, J<sub>HH</sub>= 2, J<sub>HP</sub>= 2, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.43, 2.96 (2 x m, 2 x 1H, Bu), 1.70-1.25 (ma, 6H, Bu), 1.19 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 1.14 (d, J<sub>HP</sub>= 7, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.21, 1.18, 1.07 (2 x s, 2 x 9H, <sup>t</sup>Bu), 0.92 (dd, J<sub>HH</sub>= 7, J<sub>HP</sub>= 7, 1H, CH<sub>3</sub>).<sup>(\*)</sup>

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  R.M.N.: (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  257.2 (d,  $J_{\text{CP}}= 28$ , CO), 244.4 (s, CO), 176.8 (s, NCH), 107.2 [s,  $\text{C}^2(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 93.5 (s, Cp), 92.6 [d,  $J_{\text{CP}}= 12$ ,  $\text{C}^4(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 91.7 [d,  $J_{\text{CP}}= 10$ ,  $\text{C}^3(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 90.4 (s, Cp), 65.1 [s,  $\text{CH}_2(\text{Bu})$ ], 53.2 [s,  $\text{C}^5(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 42.2 [s,  $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_3)$ ], 39.6, 37.0, 35.1 [3 x s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.8 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.0 [s,  $\text{CH}_2(\text{Bu})$ ], 31.2 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 29.2 [sa,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 20.7 [s,  $\text{CH}_2(\text{Bu})$ ], 14.2 [s,  $\text{CH}_3(\text{Bu})$ ].<sup>(\*\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> Una de las señales del anillo  $\text{C}_6\text{H}_3$  no ha podido ser asignada con fiabilidad debido al solapamiento parcial con otra señal del espectro.

<sup>(\*\*)</sup> La resonancia correspondiente al  $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_3)$  no ha podido ser identificada en el espectro.

#### Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{Mo}_2\text{NO}_2\text{PS}$	54.47%C, 6.53%H, 1.82%N, 4.16%S
Encontrado	54.22%C, 5.99%H, 1.81%N, 4.13%S



#### ***4. CONCLUSIONES***



En la presente Memoria se recoge el estudio de síntesis y reactividad de diferentes complejos dinucleares de molibdeno, tanto neutros como catiónicos, con ligandos fosfinideno o calcogenofosfinideno en coordinación puente asimétrica. El análisis de los resultados obtenidos nos ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

1. El complejo fosfinideno  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1, \eta^4\text{-PMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]$  (**IIb**) se comporta como una base, a través del enlace Mo-P de mayor multiplicidad, cuando reacciona con elementos del grupo 16. Dichas reacciones conducen a la formación de los compuestos  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1, \eta^4\text{-EPMes}^*)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]$  [E= S (*syn/anti-1b*), E= Se (*syn-1b'*)], siendo las exigencias estéricas de E las que determinan la isomería en el producto final. Así, cuando el elemento que se adiciona es azufre, se forman en la misma proporción los dos isómeros *syn/anti-1b*. Sin embargo, cuando se adiciona Se, que es más voluminoso, solamente se obtiene el correspondiente producto de adición por la cara menos impedida de la molécula (isómero *syn-1b'*), que es aquella por la que el ligando Mes\* se encuentra descoordinado del centro metálico.
2. La formación selectiva de los complejos  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2_{\text{P,E}}\text{:}\kappa^1_{\text{P}}, \eta^4\text{-EPMes}^*)(\text{L})(\text{CO})_2]$  [E= S, *syn-1(b-I)*], por reacción de la especie precursora  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1, \eta^6\text{-SPMes}^*)(\text{CO})_2]$  (**III**) con el ligando L correspondiente, refleja una clara preferencia de la adición de dicho ligando al molibdeno del fragmento metaloceno por el lado de la molécula en el que está situado el azufre. Ello se debe a que el anillo Mes\* por dicha cara ofrece menos impedimentos estéricos, lo que facilita su coordinación. La estabilidad de dichos productos, frente a procesos disociativos, depende de las características estéricas y

electrónicas de dicho ligando. Así, son más estables aquellos complejos en los que L tiene un ángulo cónico pequeño y características aceptoras.

3. Los complejos calcogenofosfinideno de tipo **1** y **III** y fosfinideno de tipo **II** y presentan un comportamiento básico en sus reacciones con fragmentos metálicos insaturados, debido a la presencia respectiva de pares de electrones libres y un enlace Mo-P con alta multiplicidad en su estructura. Dichas reacciones transcurren, en todos los casos, en condiciones suaves, y en ellas la naturaleza del ligando puente de las especies precursoras ejerce un papel determinante en la estructura de los nuevos complejos heterometálicos generados. Así, mientras que las reacciones a partir de los precursores de tipo **II** conducen casi exclusivamente a la formación de los correspondientes productos de adición al enlace Mo-P de mayor multiplicidad, las propias a partir de los complejos calcogenofosfinideno **III** y **syn-1** dan lugar a la formación de diferentes tipos de compuestos heterometálicos di- y polinucleares con ligandos puente fósforo-dadores, cuya formación requiere la activación de al menos uno de los enlaces del fosfocalcogenametalciclo presente en la especie precursora. Por último, cabe destacar que algunos de dichos procesos suponen un nuevo método de síntesis de especies heterodimetálicas con un ligando fosfinideno o calcogenofosfinideno puente.
4. La naturaleza del ligando terminal (L) unido al átomo de Mo del fragmento metaloceno determina la selectividad de las reacciones de las especies de tipo **syn-1** frente a  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ . Así, mientras que el proceso con el compuesto **syn-1a** (L= CO) genera selectivamente el complejo tetranuclear  $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-}\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}}:\kappa^1_{\text{P}},\eta^4\text{-PMes}^*)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7]$  (**5a**), la reacción con el precursor **syn-1b** (L= CN<sup>t</sup>Bu) conduce a una mezcla de tres productos de diferente nuclearidad.

5. Las reacciones de los complejos calcogenofosfinideno de tipo **1** con electrófilos sencillos ( $H^+$ ,  $AuPR_3^+$  y  $Me^+$ ) ponen de relieve la existencia de diferentes posiciones nucleófilas en dichos complejos precursores. Así, las reacciones con electrófilos más voluminosos, como los fragmentos  $AuPR_3^+$  y  $Me^+$ , conducen a la formación de los correspondientes productos de adición a uno de los pares de electrones no compartidos del calcógeno. Sin embargo, cuando el electrófilo que se adiciona es el protón, el producto cinético que surge tras la adición de dicho electrófilo al átomo de calcógeno, evoluciona rápidamente, hacia la formación de las especies de tipo  $[Mo_2Cp_2\{\mu-\kappa^2_{P,E};\kappa^1_P,\eta^5-EP(C_6H_3^tBu_3)\}(L)(CO)_2][BAr'_4]$  [**25 (b-f)** o **25b'**], como consecuencia de la migración del  $H^+$  hasta su posición final, unido al carbono  $C^6$  del anillo Mes\*.
6. La diferente naturaleza del átomo de calcógeno en los complejos isoestructurales **syn-1b** (E= S) y **syn-1b'** (E= Se) no afecta al resultado de sus reacciones con electrófilos sencillos ( $H^+$ ,  $Me^+$ ) y fragmentos metálicos insaturados  $\{[Fe_2(CO)_9], [Co_2(CO)_8]\}$ . Sin embargo, sí que influye en la velocidad de las reacciones con los carbonilos metálicos, (siendo ésta menor cuando E= Se). Ello es consecuencia de la diferencia de basicidad y de tamaño del calcógeno implicado.
7. El complejo catiónico **25b**, con pares de electrones libres en el átomo de azufre, se comporta como una base frente a carbonilos metálicos de Fe y Co. Ambas reacciones conducen a agregados heterometálicos catiónicos no accesibles por otras vías de síntesis.
8. La presencia de carga positiva en los complejos de tipo **25** favorece su reacción con diferentes fuentes de hidruro. La selectividad de estos procesos, que ocurren en condiciones muy suaves y de manera instantánea, depende de las características estéricas de dicha fuente.

Así, las reacciones con  $[\text{BR}_3\text{H}]^-$  ( $\text{R} = ^s\text{Bu}, \text{Et}$ ) son más selectivas que aquellas con nucleófilos de inferior demanda estérica ( $\text{KH}$ ). Por otro lado, la naturaleza del ligando terminal ( $\text{L}$ ) en el fragmento metalloceno juega un papel determinante en la estabilidad de los productos de la reacción. Así, mientras que las reacciones a partir de los complejos **25(b-l)** ( $\text{L} = \text{CNR}'$ ) generan productos estables, las propias a partir del complejo **25a** ( $\text{L} = \text{CO}$ ) conduce a mezclas complejas difíciles de separar.

9. La reacción de los complejos catiónicos de tipo **25** con  $[\text{K}(\text{HB}^s\text{Bu}_3)]$  conduce a la formación de una mezcla de los correspondientes isómeros de tipo **31** y/o **30**, con una función aminocarbeno o aldimina adicional unida al  $\text{C}^5$  del anillo del ligando puente. Ello es consecuencia del acoplamiento C-N o C-C entre un carbono  $sp^2$  del anillo de 6 eslabones y el C, o el N, de un ligando iminoacilo que se genera como intermedio en dicho proceso. El conjunto de reacciones en cascada que es necesario para tales acoplamiento carece de precedentes en la literatura científica, y la proporción de los productos finales de la reacción depende de la naturaleza del grupo  $\text{R}'$  del ligando isocianuro del complejo precursor.

## ***5. BIBLIOGRAFÍA***



1. a) Lammertsma, K.; Vlaar, M.J.M., *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127. b) Lammertsma, K., *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95. c) Mathey, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 1578.
2. Dillon, K.B.; Mathey, F.; Nixon, J.F. "Phosphorus: The carbon copy" John Willey & Sons, New York, **1998**.
3. Ehlers, A.W.; Lammerstma, K.; Baerends, E.J. *Organometallics* **1998**, 17, 2738.
4. a) Li, X.; Weissman, S.I.; Lin, T-S.; Gaspar P.P.; Cowley, A.H.; Smirnov, A.I. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7899. b) Bucher, G.; Borst, M.L.G.; Ehlers, A.W.; Lammertsma, K.; Ceola, S.; Huber, M.; Grote, D.; Sander, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3289. c) Glatthaar, J.; Maier, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1294. d) Harrison, J.J.; Williamson, B.E. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 1343.
5. a) Stephan, D.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 314. b) Schrock, R.R. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 9. c) Cowley, A.H. *Acc. Chem. Res* **1997**, 30, 445.
6. a) Aktas, H.; Slootweg, J.C.; Lammertsma, K, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2102. b) Wolf, R.; Hey-Hawkins, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1348. c) Compain, C.; Donnadieu, B.; Mathey, F. *Organometallics* **2006**, 25, 540. d) Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2005**, 5890. e) Borst, M.L.G.; Bulo, R.E.; Gibney, D.J.; Alem, Y.; de Kanter, F.J.J.; Ehlers, A.W.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16985. f) Mathey, F.; Huy, N.H.T.; Marinetti, A. *Helv. Chim. Acta.* **2001**, 84, 2938.
7. a) Castiglioni, M.; Deabate, S.; Giordano, R.; King, P.J.; Knox, S.A.R.; Sappa, E. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 571, 251. b) Alexiev, V.D.; Binsted, N.; Cook, S.L.; Evans, J.; Price, R.J.; Clayden, N.J.; Dobson,

- C.M.; Smith, D.J.; Greaves, G.N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2649.
8. a) Termaten, A.T.; Nijbacker, T.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Organometallics* **2002**, *21*, 3196. b) Termaten, A.T.; Nijbacker, T.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2200.
9. Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Zgierski, M.Z.; Carty, A.J. *Organometallics*, **2011**, *30*, 1382.
10. Marinetti, A.; Mathey, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484.
11. a) Basuli, F.; Tomaszeuski, J.; Huffman, J.C.; Mindiola, D.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10170. b) Cummins, C.C.; Schrock, R.R.; Davis, W.M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756. c) Cowley, A.H.; Pellerin, B.; Atwood, J.L.; Bott, S.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734.
12. Huttner, G.; Knoll, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 743.
13. a) Hirth U-A.; Malish, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, C16. b) Burt, J.C.; Schmid, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1385.
14. a) Amor, I.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2007**, *26*, 466. b) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6230. c) Huttner, G.; Evertz, K. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406. d) Huttner, G.; Lang, H. "Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry" Regitz, M.; Scherer, O.J.; Eds.; Georg. Thieme Verlag: Stuttgart, **1990**, p.48.
15. a) Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2005**, 4441. b) Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, *350*, 486.
16. Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4857.

17. a) Das, P.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétillon, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Muir, K.W. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8203. b) Kourkine, I.V.; Glueck, D.S. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5160. c) Maslennikov, S.V.; Glueck, D.S.; Yap, G.P.A.; Rheingold A.L. *Organometallics* **1996**, *15*, 2483. d) Lorenz, I.-P.; Pohl, W.; Nöth, H.; Schmidt, M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 211. e) Ho, J.; Drake, R.J.; Stephan, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3792. f) Ho, J.; Hou, Z.; Drake, R.J.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1993**, *12*, 3145.
18. a) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5503. b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 1875.
19. Cowley, A.H.; Giolando, D.M.; Nunn, C.M.; Pakulski, M.; Westmoreland, D.; Norman, N.C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2127.
20. a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2013**, *32*, 4601. b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14498. c) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 5140. d) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2008**, *27*, 1037.
21. Malisch, W.; Hirth, U.-A.; Bright, T.A.; Käß, H.; Ertel, T.S.; Hückmann, S.; Bertagnolli, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1525.
22. Blaurock, S.; Hey-Hawkins, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2975.
23. a) Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1267. b) Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Pakulski, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1707. c) Flynn, K.M.; Murray, B.D.; Olmstead, M.M.; Power, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7460. d) Silaghi-Dumitrescu, I.; Bitterwolf, T.E.; King, R.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 901.

24. Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *Organometallics* **1988**, *7*, 309.
25. a) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Falvello, L.R.; Soler, T.; Herson, P. *Dalton Trans.* **2004**, 4168. b) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C.; Riis-Johannessen, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13044. c) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304.
26. a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 34. b) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2012**, *31*, 2749. c) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 6383. d) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 4384.
27. Elmes, P.S.; Leverett, P.; West, B.O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 747.
28. a) Kakizawa, T.; Hashimoto, H.; Tobita, H. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 726. b) Arif, A.M.; Bright, T.A.; Heaton, D.E.; Jones, R.A.; Nunn, C.M. *Polyhedron* **1990**, *9*, 1573. c) Brown, S.C.; Evans, J.; Smart, L.E. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1021.
29. a) Bouherour, S.; Braunstein, P.; Rosé, J.; Toupet, L. *Organometallics* **1999**, *18*, 4908. b) Wang, W.; Corrigan, J.F.; Enright, G.D.; Taylor, N.J.; Carty, A.J. *Organometallics* **1998**, *17*, 427. c) Lang, H.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 23. d) Schneider, J.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 989. e) Müller, M.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2322.
30. Lindner, E.; Weiss, G.A.; Hiller, W.; Fawzi, R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 365.

31. a) Scheer, M.; Himmel, D.; Kuntz, C.; Zhan, S.; Leiner, E. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9020. b) Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *J. Clust. Sci.* **2004**, *15*, 151.
32. Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7894.
33. a) Corrigan, J.F.; Taylor, N.J.; Carty, A.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1769. b) Jaeger, J.T.; Powell, A.K.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1729. c) Knoll, K.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Orama, O. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 379. d) Knoll, K.; Huttner, G.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 237. e) Knoll, K.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Orama, O. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1119. f) Knoll, K.; Orama, O.; Huttner, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 976.
34. Williams, G.D.; Geoffroy, G.L.; Whittle, R.R.; Rheingold, A.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 729.
35. a) Yamamoto, J.H.; Scoles, L.; Udachin, K.A.; Enright, G.D.; Carty, A.J. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 84. b) Ang, H.G.; Ang, S.G.; Du, S.; Sow, B.H.; Wu, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2799. c) Gaede, P.E.; Johnson, B.F.G.; Nixon, J.F.; Nowotny, M.; Parsons, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1455. d) Müller, M.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2765.
36. a) Don, M.-J.; Richmond, M.G. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1703. b) Bruce, M.I.; Liddell, M.J.; Tiekink, E.R.T. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 81.
37. a) Borg-Breen, C.C.; Bautista, M.T.; Schauer, C.K.; White, P.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3952. b) Bautista, M.T.; Jordan, M.R.; White, P.S.; Schauer, C.K. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5429. c) Sunick, D.L.; White, P.S.; Schauer, C.K. *Organometallics* **1993**, *12*, 245. d) Scoles, L.; Yamamoto, J.H.; Brissieux, L.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6731. e) Scoles, L.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2766.

38. a) Keck, H.; Kuchen, W.; Renneberg, H.; Terlouw, J.K.; Visser, H.C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 318. b) Schnöckel, H.; Schunck, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 163. c) Schnöckel, H.; Schunck, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 155. d) Binnewies, M.; Borrmann, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 147. e) Binnewies, M.; Solouki, B.; Bock, H.; Becherer, R.; Ahlrichs, R. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 704. f) Binnewies, M.; Lakenbrink, M.; Schnöckel, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *497*, 7. g) Binnewies, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 66. h) Schnöckel, H.; Lakenbrink, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 70.
39. a) Gaspar, P.P.; Qian, H.; Beatty, A.M.; d'Avignon, D.A.; Kao, J.L.-F.; Watt, J.C.; Rath, N.P. *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 105. b) Cowley, A.H.; Gabbaï, F.P.; Corbelin, S.; Decken, A. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5931. c) Wang, K.; Emge, T.J.; Goldman, A.S. *Organometallics*, **1994**, *13*, 2135.
40. Nakayama, S.; Yoshifuji, M.; Okazaki, R.; Inamoto, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1975**, *48*, 546.
41. Quast, H.; Heuschmann, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 867.
42. Schoeller, W.W.; Niecke, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 569.
43. a) Alonso, M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15012. b) Hitchcock, P.B.; Johnson, J.A.; Lemos, M.A.N.D.A.; Meidine, M.F.; Nixon, J.F.; Pombeiro, A.J.L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 345. c) Niecke, E.; Engelmann, M.; Zorn, H.; Krebs, B.; Henkel, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 710.
44. a) Schmitt, G.; Ullrich, D.; Wolmershäuser, G.; Regitz, M.; Scherer, O.J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 702.
45. a) Alonso, M.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13610. b) Johnson, M.J.A.; Odom, A.L.; Cummins, C.C. *Chem. Commun.* **1997**, 1523.

46. a) Amor, I. *Tesis Doctoral*, Universidad de Oviedo, **2009**. b) Weng Z.; Leong, W.K.; Vittal, J.J.; Goh, L.Y. *Organometallics* **2003**, 22, 1645. c) Weng Z.; Leong, W.K.; Vittal, J.J.; Goh, L.Y. *Organometallics* **2003**, 22, 1657. d) Hirth, U.-A.; Malisch, W.; Käß, H. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C20.
47. Buchholz, D.; Huttner, G.; Imhof, W. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, 307.
48. Niecke, E.; Zorn, H.; Krebs, B.; Henkel, G. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 709.
49. a) Schulten, C.; von Frantzius, G.; Schnakenburg, G.; Espinosa, A.; Streubel, R. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 3526. b) Schulten, C.; von Frantzius, G.; Schnakenburg, G.; Streubel, R. *Heteroatom Chem.* **2011**, 22, 275.
50. Marinetti, A.; Mathey, F. *Organometallics* **1987**, 6, 2189.
51. Alonso, M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 11595.
52. a) Suárez, J. *Tesis Doctoral*, Universidad de Oviedo, **2012**. b) Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Suárez, J.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7810.
53. Lindner, E.; Auch, K.; Hiller, W.; Fawzi, R. *Organometallics* **1988**, 7, 402.
54. Burrows, A.; Holman, J.; Parsons, A.; Pilling, G.; Price, G. “*Chemistry*<sup>3</sup>: *Introducing inorganic, organic and physical chemistry*” 1<sup>a</sup> Ed., Oxford University Press Inc. **2009**, 1366.
55. Ver por ejemplo: (a) Hoskins, B.F.; Tiekink, E.R.T. *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 405. (b) Piccinni-Leopardi, C.; Reisse, J.; Germain, G.; Declercq, J.P.; Van Meerssche, M.; Jurkschat, K.; Mugge, C.; Zschunke, A.; Dutasta, J.-P.; Robert, J.-B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1986**, 2, 85.
56. Hussong, R.; Heydt, H.; Maas, G.; Regitz, M. *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1263.

57. Todd, L.J.; Wilkinson, J.R.; Hickey, J.P.; Beach, D.L.; Barnett, K.W. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 151.
58. Lorenz, I.-P.; Mürschel, P.; Pohl, W.; Polborn, K. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 413.
59. Sáez, D. *Tesis Doctoral*, Universidad de Oviedo, **2005**.
60. Adams, R.D.; Miao, S. *Organometallics* **2003**, *22*, 2492.
61. Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Graiff, C.; Tiripiccio, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 321.
62. a) Lukehart, C.M. “*Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*”, Brooks/Cole Publishing Company, **1995**, 10. b) Crabtree, R.H. “*The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*”, Ed. John Wiley & Sons, New York, 2<sup>a</sup> Ed., **1994**.
63. Mathur, P.; Hossain, Md.M.; Umbarkar S.B.; Satyanarayana, C.V.V.; Rheingold, A.L.; Liable-Sands, L.M.; Yap, G.P.A. *Organometallics* **1996**, *15*, 1898.
64. Álvarez, M.A.; García, M.E.; Martínez, M.E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 904.
65. Bogan, L.E.; Rauchfuss, T.B.; Rheingold, A.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3843.
66. (a) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2011**, *30*, 1102. (b) Aktas, H.; Slootweg, J.C.; Schakel, M.; Ehlers, A.W.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6666. (c) Jutzi, P.; Schmidt, H.; Neumann, B.; Stammler, H.-G. *Organometallics* **1996**, *15*, 741.
67. Bridgeman, A.J.; Mays, M.J.; Woods, A.D. *Organometallics* **2001**, *20*, 2076.
68. a) Weber, L.; Buchwald, S.; Lentz, D.; Preugschat, D.; Stammler, H.-G.; Neumann, B. *Organometallics* **1992**, *11*, 2351. b) Weber, L.; Frebel, M.; Boese, R. *New J. Chem.* **1989**, *13*, 303. c) Cowley, A.H.; Kemp, R.A.;

- Ebsworth, E.A.V.; Rankin, D.W.H.; Walkinshaw, M.D. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 265, C19.
69. Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Organometallics* **2003**, 22, 3927.
70. Richter, F.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.*, **1982**, 115, 3243.
71. Han, J.; Coucouvanis, D. *Dalton Trans.*, **2005**, 1234.
72. a) Song, L.-Ch.; Shen, J.-Y.; Hu, Q.-M.; Huang, X.-Y. *Organometallics*, **1995**, 14, 98. b) Williams, P.D.; Curtis, M.D.; Duffy, D.N.; Butler, W.M. *Organometallics*, **1983**, 2, 165. c) Sun, W.-H.; Yang, S.-Y.; Wang, H.-Q.; Zhou, Q.-F.; Yu, K.-B. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 465, 263. d) Mathur, P.; Sekar, P.; Rheingold, A.L.; Liable-Sands, L.M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2949.
73. Curtis, M.D.; Han, K.R.; Bulter, W.M. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2096.
74. a) Adams, H.; Guio, L.V.Y.; Morris, M.J.; Spey, S.E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2907. b) Bott, S.G.; Yang, K.; Richmond, M.G. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 3771. c) Huang, H.; Hughes, R.P.; Landis, C.R.; Rheingold, A.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7454. d) Dreher, C.; Zabel, M.; Bodensteiner, M.; Scheer, M. *Organometallics*, **2010**, 29, 5187.
75. Song, L.-C.; Luo, Ch.-Ch.; Hu, Q.-M.; Chen, J.; Wang, H.-G. *Organometallics*, **2001**, 20, 4510.
76. Adams, R.D.; Miao, Sh. *Organometallics*, **2003**, 22, 2492.
77. Herbst, K.; Dahlenburg, L.; Brorson, M. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3327.
78. Lang, H.; Eberle, U.; Leise, M.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 519, 137.
79. Baker, R.T.; Krusic, P.J.; Tulip, T.H.; Calabrese, J.C.; Wreford, S.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6763.
80. Porterfield W.W. *Inorganic Chemistry*, Addison Wesley: Reading, M.A. **1984**, 168.

81. Tsai., J.-Ch.; Wheeler, R.A.; Khan, M.A.; Nicholas, K.M. *Organometallics*, **1991**, *10*, 1344.
82. Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2404.
83. Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1149.
84. García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2009**, *28*, 4385.
85. Davies, J.E.; Mays, M.J.; Raithby, P.R.; Shields, G.P.; Tompkin, P.K.; Woods, A.D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1925.
86. Hossain, Md.M.; Lin, H.-M.; Shyu, S.-G. *Organometallics* **2004**, *23*, 3941.
87. Xu, F.; Chen, Y.-M.; Yang, S.-Y.; Sun, W.-H.; Yu, K.-B. *Transition Met. Chem.* **2000**, *25*, 108.
88. Xu, F.; Yang, S.-Y.; Sun, W.-H.; Yu, J.-Y.; Yu, K.-B. *Polyhedron* **1999**, *18*, 1541.
89. Williams, P.D.; Curtis, M.D. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 169.
90. Adams, R.D.; Babin, J.E.; Mathur, P.; Natarajan, K.; Wang, J.-G. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1440.
91. Braterman, P.S. "Metal Carbonyl Spectra", Academic Press Inc., Londres, 1975, p. 77.
92. Alonso, M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8962.
93. a) Prislw, D.A.; Vaida, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5097. b) Wegman, R.W.; Olsen, R.J.; Gard, D.R.; Faulkner, L.R.; Brown, T.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6089. c) Wrighton, M.S.; Ginley, D.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2065.
94. Kobayashi, T.; Yasufuku, K.; Iwa, J.; Yesaka, H.; Noda, H.; Ohtani, H. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 1.

- 
95. Huttner, G.; Müller, H.-D.; Frank, A.; Lorenz, H. *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 714.
96. Lindner, E.; Auch, K.; Hiller, W.; Fawzi, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 320.
97. Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1376.
98. Adams, D.M. "Metal-Ligand and Related Vibrations" Edward Arnold (publishers) Ltd, London, **1967**, p. 130.
99. Adams, R.D.; Kwon, O.-S.; Smith, M.D. *Organometallics* **2002**, *21*, 1960.
100. a) Begum, N.; Kabir, S.E.; Hossain, G.M.G.; Rahman, A.F.M.M.; Rosenberg, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 266. b) Adams, R.D.; Kwon, O.-S. *J. Clust. Sci.* **2003**, *14*, 367. c) Chung, H.-J.; Sheridan, J.B.; Coté, M.L.; Lalancette, R.A. *Organometallics* **1996**, *15*, 4575.
101. Herrmann, W.A.; Koumbouris, B.; Herdtweck, E.; Ziegler, M.L.; Weber, P. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 931.
102. Dahl, L.F.; Rundle, R.E. *Acta Cryst.* **1963**, 419.
103. Lindner, E.; Stängle, M.; Hiller, W.; Fawzi, R. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1421.
104. Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7963.
105. a) Shapiro, N.D.; Toste, F.D. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 2779.  
b) Schmidbaur, H.; Schier, A. "Comprehensive Organometallic Chemistry III". Mingos, D.M.P.; Crabtree, R.H., Ed. Elsevier, Oxford (U.K.), **2007**, Vol. 2, Cap. 5.
106. Carriedo, G.A.; Howard, J.A.K.; Stone, F.G.A.; Went, M.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2545.
107. Balch, A.L.; Noll, B.C.; Olmstead, M.M.; Toronto, D.V. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5226.

108. Vogel, U.; Sekar, P.; Ahlrichs, R.; Huniar, U.; Scheer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1518.
109. Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Suárez, J.; Ruiz, M.A. *Eur. J. Inorg. Chem.* Artículo en prensa. DOI:10.1002/ejic.201301292.
110. Broker, G.A.; Tiekink, E.R.T. *Acta Crystallogr. E* **2008**, *64*, m1582.
111. García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Lafranchi, M.; Marchio, L. *Organometallics* **2007**, *26*, 6197.
112. Mathur, P.; Srinivasu, C.; Mobin, S.M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *665*, 226.
113. Tsai, J.-Ch.; Khan, M.A.; Nicholas, K.M. *Organometallics* **1991**, *10*, 29.
114. Wadepohl, H.; Galm, W.; Pritzkow, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 570.
115. Blake, A.J.; Holder, A.J.; Schröder, M.; Stephenson, T.A. *Acta Crystallogr. Sect.C: Struct. Commun.* **1987**, *43*, 847.
116. Álvarez, C.M.; García-Rodríguez, R.; Miguel, D. *Dalton Trans.* **2007**, 3546.
117. Schubert, U. “*Transition Metal Carbene Complexes*”, Ed. Dötz, K.H.; Fischer, H.; Hofmann, P.; Kreissl, F.R.; Schubert, U.; Weiss, K. Verlag Chemie, Weinheim, Germany, **1983**, p.73.
118. Gunnoe, T.B.; White, P.S.; Templeton, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6916.
119. Vignolle, J.; Cattoën, X.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333.
120. Song, J.-S.; Szalda, D.J.; Bullock, R.M. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 161.
121. a) Bellamy, L.J. “*The Infrared Spectra of Complex Molecules*”, Ed. Chapman and Hall LTd, London, Vol 1, 3<sup>a</sup> Ed., **1975**, p.82. b) *Ibíd.* p.299. c) *Ibíd.* p.175.
122. a) Liu, R.; Zhou, X. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3171. b) Basato, M.; Biffis, A.; Buscemi, G.; Callegaro, E.; Polo, M.; Tubaro, C.; Venzo, A.; Vianini, C.; Graiff, C.; Tiripicchio, A.; Benetollo, F. *Organometallics*,

- 2007, 26, 4265. c) Liu, C.W.; Wen, Y.-S.; Liu, L.-K. *Organometallics*, **1997**, 16, 155.
123. Gonçalves, I.S.; Pereira, C.C.L.; Gamelas, C.A.; Hazell, A.; Romão, C.C. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1593.
124. Davies, S.G.; Green, M.L.H.; Mingos, D.M.P. *Tetrahedron*, **1978**, 34, 3047.
125. Durfee, L.D.; Rothwell, I.P. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1059.
126. De Angelis, F.; Fantacci, S.; Sgamellotti, A. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1497.
127. Gaussian 03, Revision B.02, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr., J.A.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; González, C.; and Pople, J.A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
128. Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
129. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
130. Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.

131. a) Hariharan, P.C.; Pople, J.A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213.  
b) Petersson, G.A.; Al-Laham, M.A. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6081.  
c) Petersson, G.A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T.G.; Al-Laham, M.A.; Shirley, W.A.; Mantzaris, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 2193.
132. Armarego, W.L.F.; Chai, C.L.L.; “*Purification of Laboratory Chemicals*”. 5ª edición, Ed. Elsevier, Oxford **2003**.
133. Kaesz, H.D. *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 86.
134. Braunstein, P.; Lehner, H.; Matt, D. *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 218.
135. Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe Jr., A.F. *Organometallics* **1992**, 11, 3920.
136. Strohmeier, W. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 873.

**6. ÍNDICE DE ESQUEMAS,  
FIGURAS Y TABLAS**



## *Índice de esquemas*

Esquema 1.1.	11	Esquema 1.29.	39
Esquema 1.2.	16	Esquema 1.30.	39
Esquema 1.3.	17	Esquema 1.31.	41
Esquema 1.4.	19	Esquema 1.32.	42
Esquema 1.5.	19	Esquema 1.33.	42
Esquema 1.6.	20	Esquema 1.34.	43
Esquema 1.7.	21	Esquema 2.1.	51
Esquema 1.8.	22	Esquema 2.2.	52
Esquema 1.9.	22	Esquema 2.3.	52
Esquema 1.10.	23	Esquema 2.4.	57
Esquema 1.11.	24	Esquema 2.5.	64
Esquema 1.12.	25	Esquema 2.6.	73
Esquema 1.13.	25	Esquema 2.7.	74
Esquema 1.14.	26	Esquema 2.8.	75
Esquema 1.15.	28	Esquema 2.9.	82
Esquema 1.16.	28	Esquema 2.10.	88
Esquema 1.17.	29	Esquema 2.11.	95
Esquema 1.18.	29	Esquema 2.12.	97
Esquema 1.19.	33	Esquema 2.13.	98
Esquema 1.20.	33	Esquema 2.14.	99
Esquema 1.21.	34	Esquema 2.15.	101
Esquema 1.22.	34	Esquema 2.16.	102
Esquema 1.23.	35	Esquema 2.17.	111
Esquema 1.24.	35	Esquema 2.18.	112
Esquema 1.25.	36	Esquema 2.19.	129
Esquema 1.26.	37	Esquema 2.20.	130
Esquema 1.27.	37	Esquema 2.21.	135
Esquema 1.28.	38	Esquema 2.22.	139

Esquema 2.23.	139	Esquema 2.34.	200
Esquema 2.24.	159	Esquema 2.35.	206
Esquema 2.25.	160	Esquema 2.36.	207
Esquema 2.26.	161	Esquema 2.37.	208
Esquema 2.27.	167	Esquema 2.38.	218
Esquema 2.28.	175	Esquema 2.39.	219
Esquema 2.29.	176	Esquema 2.40.	220
Esquema 2.30.	181	Esquema 2.41.	220
Esquema 2.31.	184	Esquema 2.42.	231
Esquema 2.32.	194	Esquema 2.43.	234
Esquema 2.33.	199	Esquema 2.44.	250

NOTA: En la mayoría de los esquemas se han omitido los átomos de hidrógeno de las moléculas representadas, a excepción de los esquemas 2.22, 2.28 y 2.30-2.44, donde solamente se han incluido los átomos de hidrógeno más representativos de las mismas.

## *Índice de figuras*

Figura 1.1.	6	Figura 2.15.	93
Figura 1.2.	7	Figura 2.16.	97
Figura 1.3.	9	Figura 2.17.	103
Figura 1.4.	10	Figura 2.18.	113
Figura 1.5.	11	Figura 2.19.	116
Figura 1.6.	12	Figura 2.20.	118
Figura 1.7.	13	Figura 2.21.	120
Figura 1.8.	14	Figura 2.22.	122
Figura 1.9.	15	Figura 2.23.	126
Figura 1.10.	30	Figura 2.24.	127
Figura 1.11.	31	Figura 2.25.	131
Figura 1.12.	40	Figura 2.26.	135
Figura 1.13.	44	Figura 2.27.	140
Figura 1.14.	45	Figura 2.28.	146
Figura 2.1.	53	Figura 2.29.	149
Figura 2.2.	58	Figura 2.30.	150
Figura 2.3.	63	Figura 2.31.	151
Figura 2.4.	64	Figura 2.32.	153
Figura 2.5.	65	Figura 2.33.	155
Figura 2.6.	66	Figura 2.34.	156
Figura 2.7.	68	Figura 2.35.	158
Figura 2.8.	75	Figura 2.36.	162
Figura 2.9.	81	Figura 2.37.	167
Figura 2.10.	82	Figura 2.38.	173
Figura 2.11.	85	Figura 2.39.	176
Figura 2.12.	86	Figura 2.40.	185
Figura 2.13.	88	Figura 2.41.	192
Figura 2.14.	92	Figura 2.42.	192

Figura 2.43.	196	Figura 2.52.	235
Figura 2.44.	201	Figura 2.53.	239
Figura 2.45.	204	Figura 2.54.	240
Figura 2.46.	209	Figura 2.55.	241
Figura 2.47.	221	Figura 2.56.	242
Figura 2.48.	227	Figura 2.57.	244
Figura 2.49.	228	Figura 2.58.	246
Figura 2.50.	232	Figura 2.59.	249
Figura 2.51.	233		

## ***Índice de tablas***

Tabla 2.1.	49	Tabla 2.29.	152
Tabla 2.2.	54	Tabla 2.30.	163
Tabla 2.3.	59	Tabla 2.31.	165
Tabla 2.4.	61	Tabla 2.32.	166
Tabla 2.5.	62	Tabla 2.33.	169
Tabla 2.6.	67	Tabla 2.34.	171
Tabla 2.7.	69	Tabla 2.35.	177
Tabla 2.8.	76	Tabla 2.36.	179
Tabla 2.9.	78	Tabla 2.37.	182
Tabla 2.10.	79	Tabla 2.38.	183
Tabla 2.11.	80	Tabla 2.39.	186
Tabla 2.12.	83	Tabla 2.40.	188
Tabla 2.13.	86	Tabla 2.41.	189
Tabla 2.14.	89	Tabla 2.42.	190
Tabla 2.15.	104	Tabla 2.43.	202
Tabla 2.16.	105	Tabla 2.44.	210
Tabla 2.17.	108	Tabla 2.45.	211
Tabla 2.18.	109	Tabla 2.46.	213
Tabla 2.19.	113	Tabla 2.47.	214
Tabla 2.20.	117	Tabla 2.48.	218
Tabla 2.21.	119	Tabla 2.49.	222
Tabla 2.22.	121	Tabla 2.50.	226
Tabla 2.23.	123	Tabla 2.51.	229
Tabla 2.24.	132	Tabla 2.52.	237
Tabla 2.25.	136	Tabla 2.53.	238
Tabla 2.26.	141	Tabla 2.54.	244
Tabla 2.27.	144	Tabla 2.55.	249
Tabla 2.28.	147	Tabla 3.1	258