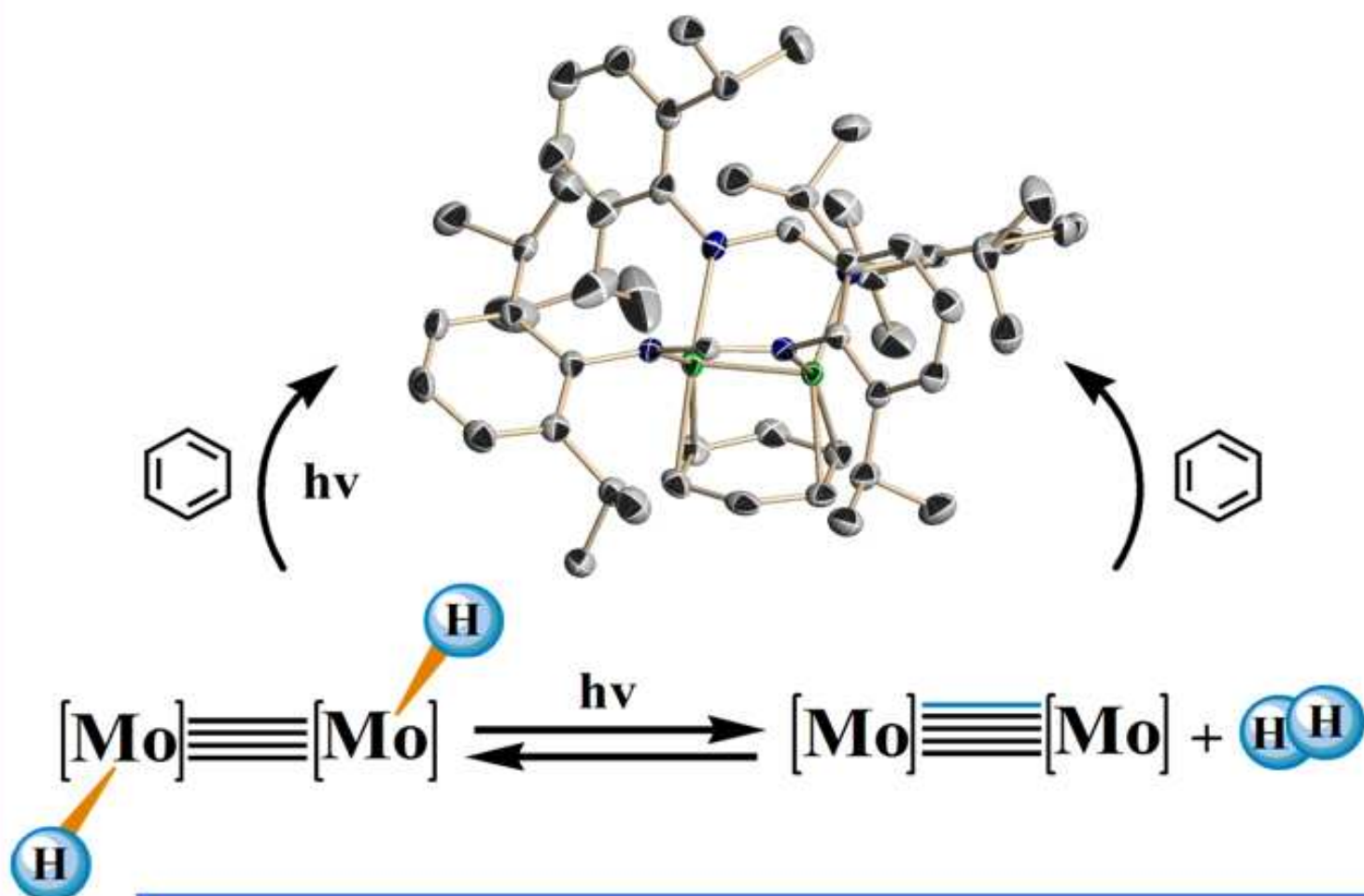


## Complejos de molibdeno con enlace cuádruple y quíntuple metal-metal



Mario Carrasco Delgado  
Sevilla 2013





**Tesis Doctoral:**

**Complejos de molibdeno  
con enlace cuádruple y  
quíntuple metal-metal**

**Mario Carrasco Delgado**

**Sevilla, 2013**



Instituto de Investigaciones Químicas  
Departamento de Química Inorgánica



# Complejos de molibdeno con enlace cuádruple y quíntuple metal-metal

Mario Carrasco Delgado

Sevilla, 2013



# Complejos de molibdeno con enlace cuádruple y quíntuple metal-metal

por

Mario Carrasco Delgado

Trabajo presentado para aspirar al  
Título de Doctor en Química  
Sevilla, 2013



Fdo: Mario Carrasco Delgado

Los Directores:



Ernesto Carmona Guzmán  
Catedrático de Química Inorgánica  
(Universidad de Sevilla)



Amor Rodríguez Iglesias  
Científico Titular  
(CSIC)





**A mis padres José y Margarita**

**A mi hermana Sonia**



**A la memoria de mi amigo Salvori  
Conseguimos el “quíntuple enlace” y algún día  
la fórmula mágica de la vida**

**A su esposa y amiga mía, Carmen**

**A su hija Lucía**







---

## Contenido

---

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| Consideraciones Generales.....  | 1                             |
| Abreviaturas.....   | 13                            |
| <b>CAPÍTULO I</b>   | <b>Introducción</b>           |
| I. Introducción.....  | 19                            |
| I.1 Complejos de los metales de transición con enlace metal-metal.....  | 19                            |
| I.2 Naturaleza del enlace cuádruple metal-metal en el anión $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ .....                   | 22                            |
| I.3 Compuestos con enlace quíntuple metal-metal.....  | 25                            |
| I.3.1 El descubrimiento pionero del grupo de Power y la naturaleza del<br>enlace $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$ ..... | 25                            |
| I.3.2 Elementos metálicos y ligandos en compuestos con enlace<br>quíntuple $\text{M}-\text{M}$ .....              | 28                            |
| I.3.3 Compuestos de Cr y Mo con enlace $\text{M}\equiv\text{M}$ .....   | 32                            |
| I.3.4 Reactividad química del enlace $\text{M}\equiv\text{M}$ .....   | 45                            |
| II. Bibliografía.....   | 51                            |
| <b>CAPÍTULO II</b>  | <b>Resultados y Discusión</b> |
| I. Introducción.....  | 59                            |
| I.1 Estrategia de síntesis para estabilizar enlaces quíntuple $\text{Mo}-\text{Mo}$ .....                         | 60                            |
| <b>II. Complejos de molibdeno estabilizados mediante ligandos aminopiridinato</b>                                 |                               |
| II.1 Ligandos de tipo aminopiridinato.....  | 62                            |

|   |  |     |
|---|--|-----|
| II.2  | Preparación del complejo $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{Ap})_2$ , <b>1</b> .....   | 65  |
| II.3  | Reacción de $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{Ap})_2$ ( <b>1</b> ) con alquilos de litio, LiR .....   | 68  |
| II.3.1  | Reacción del complejo <b>1</b> con metil litio.....  | 68  |
| II.3.2  | Otras reacciones de alquilación.....   | 79  |
| II.4  | Reacción de los complejos <b>1</b> y <b>2</b> con agentes reductores.....  | 80  |
| II.5  | Intentos de eliminación de acetato de litio del complejo <b>2</b> .....  | 81  |
| <b>III. Complejos de molibdeno que contienen ligandos amidinato</b> |  |     |
| III.1   | Ligandos de tipo amidinato, $[\text{R}^1\text{NC}(\text{R}^2)\text{NR}^3]^-$ .....   | 83  |
| III.2   | Los complejos <i>bis</i> (amidinato) <i>bis</i> (carboxilato) de molibdeno, <b>3a</b> y <b>3b</b> .....  | 85  |
| III.3   | Complejos de la unidad $[\text{Mo}_2(\text{amidinato})_2]$ con ligandos metilo.....  | 89  |
| III.3.1   | Reacción del complejo <b>1</b> con metil litio.....  | 90  |
| III.3.2   | Intentos de reducción del complejo <b>4</b> .....  | 98  |
| III.3.3   | Síntesis de los complejos de dimetilo neutro, <b>5·THF</b> y <b>5·PMe<sub>3</sub></b> ,<br>$[\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2(\text{CH}_3)_2(\text{L})]$ ..... | 98  |
| III.3.4   | Síntesis y caracterización mediante cristalografía de rayos X del<br>complejo $[\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2(\text{CH}_3)_2]$ , <b>5</b> .....             | 115 |
| III.4   | Síntesis de complejos de dimolibdeno de tipo <i>bis</i> (hidruro) <i>bis</i> (amidinato)..   | 120 |
| III.4.1   | Síntesis del complejo $[\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2(\text{H})_2(\text{THF})_2]$ , <b>6·THF</b> ...  | 120 |
| III.4.2   | Reacción del dihidruro <b>6·THF</b> con piridina y con trimetilfosfina.<br>Síntesis de los complejos análogos <b>6·py</b> y <b>6·PMe<sub>3</sub></b> .....               | 126 |
| III.5   | Interconversión de los enlaces cuádruple y quíntuple Mo–Mo mediante<br>eliminación reductora y adición oxidante de dihidrógeno.....                                      | 132 |
| III.6   | Complejo de dimolibdeno de composición $\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2(\text{areno})$ ...  | 139 |



|  |     |
|--|-----|
| <b>IV. Complejos de molibdeno estabilizados por coordinación a ligandos de tipo terfenilo</b>  |     |
| IV.1 Ligandos de tipo terfenilo $[C_6H_3-2,6-Ar_2]^-$ .....  | 153 |
| IV.2 Complejos de molibdeno con ligandos terfenilo. Moléculas de composición $Mo_2(Ar')(O_2CMe)_3$ .....   | 157 |
| IV.3 Complejos de la agrupación $Mo_2^{2+}$ con ligandos terfenilo y formiato.....   | 165 |
| IV.4 Reacción de los compuestos <b>9·Xyl</b> y <b>9·Mes</b> con $MgI_2$ . Aductos formados por estos productos con diversas bases de Lewis.....                                      | 170 |
| IV.4.1 Complejos con ligandos fosforados.....  | 176 |
| IV.4.2 Reacciones de los compuestos <b>11·Xyl·OEt<sub>2</sub></b> y <b>11·Mes·OEt<sub>2</sub></b> con CO y con CNXyl (Xyl= 2,6-Me <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )..... | 185 |
| IV.4.4 Reacción del complejo <b>11·Xyl·OEt<sub>2</sub></b> con un ligando carbeno N-heterocíclico.....   | 189 |
| IV.4.3 Espectros electrónicos de los complejos de dimolibdeno que contienen ligandos terfenilo.....  | 191 |
| V. Bibliografía.....   | 199 |

### **CAPÍTULO III                      Parte Experimental**

|  |     |
|--|-----|
| I. Parte Experimental.....                               | 211 |
| I.1 Materiales y métodos. Consideraciones Generales..... | 211 |
| I.2 Susceptibilidad magnética.....                       | 213 |
| I.2 Sistema de carga de dihidrógeno.....                 | 215 |

|             |   |            |
|-------------|---|------------|
| <b>II.</b>  | <b>Síntesis de materiales de partida</b>  |            |
| II.1        | Preparación de precursores metálicos.....   | 217        |
| II.2        | Síntesis de 2,6-diisopropilfenil formamidina y (2,6-diisopropylphenyl)-[6-(2,6-dimetilfenil)-piridin-2-il]-amina. Preparación de las sales de litio, [Li{HC(NDipp) <sub>2</sub> }(THF) <sub>2</sub> ] y [(LiAp) <sub>2</sub> ·OEt <sub>2</sub> ]..... | 218        |
| II.3        | Síntesis de ligandos terfenilo (2,6-Ar' <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> I) y preparación de las sales de litio (Li{C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6-Ar' <sub>2</sub> } ).....  | 220        |
| <b>III.</b> | <b>Síntesis de complejos de molibdeno con ligandos nitrogenados aminopiridinato y amidinato.....</b>  | <b>225</b> |
| <b>IV.</b>  | <b>Síntesis de complejos de molibdeno con ligandos terfenilo.....</b>   | <b>253</b> |
| <b>V.</b>   | <b>Conclusiones.....</b>  | <b>281</b> |

---

## Consideraciones Generales

---

Según una definición clásica, la Química Organometálica estudia la síntesis, estructura y reactividad de los compuestos moleculares de los elementos metálicos que contienen uno o más enlaces metal-carbono. El término "metal" se utiliza en su significado más amplio, e incluye por ello no sólo a los metales típicos (alcalinos, alcalino-térreos, elementos de las series de transición *d* y *f* y otros de postransición como los del grupo 12, el aluminio, etc.), sino también a los *semimetales*, quedando únicamente excluidos los no metales, es decir, los elementos más ligeros de los grupos 14–16, así como los halógenos y los gases nobles. Por tanto, esta disciplina engloba un campo tan amplio que comprende la mayor parte de la Química Inorgánica Molecular.

Por otra parte, la noción de *enlace químico* es un concepto esencial, de importancia extraordinaria, sobre el que se fundamentan las bases de la Ciencia Química. A pesar de su omnipresencia en lo que se podría considerar el universo químico, y de su conocimiento desde hace alrededor de un siglo, continúa teniendo

una importancia capital, y siendo objeto de intensas investigaciones que se han traducido en avances muy notables en las últimas décadas.

El desarrollo de la Química Organometálica durante la segunda mitad del pasado siglo amplió de forma significativa el conocimiento de los *estados de valencia* de los elementos químicos, sobre todo de los que componen las series de transición *d*. Haciendo referencia sólo a dos situaciones que podrían considerarse extremas, los estados de oxidación +5 y +6 de los elementos Nb, Ta, Mo, W y Re se pueden estabilizar en alquilos neutros de composición  $M(CH_3)_6$  ( $M = Mo, W, Re$ ), o aniónicos,  $[M(CH_3)_6]^-$  (Nb, Ta),  $[M(CH_3)_7]^-$  (Mo, W), y  $[Re(CH_3)_8]^{2-}$  (refer. 1–6), mientras que, por otro lado, los estados de oxidación negativos (por ejemplo, -2, -3, o incluso -4) se encuentran en los denominados *carbonilos superreducidos* preparados por Ellis y col., de los que forman parte especies tan singulares como  $Na_4[M(CO)_4]$  (Cr, Mo, W),  $Na_3[M(CO)_4]$  (Mn, Re), entre otras.<sup>7,8</sup>

De los innumerables avances que se produjeron en la química de los metales de transición en estados de oxidación intermedios destacan los que dieron lugar al desarrollo de la química de los compuestos con enlace múltiple metal-metal.<sup>9,10</sup> Como se describirá con detalle en la sección siguiente, la búsqueda de los más elevados órdenes de enlace accesibles ha llevado al empleo de ligandos muy voluminosos, de demostrada utilidad en otras áreas de la Química Organometálica, y con ellos de los primeros complejos con enlace quintuple cromo-cromo. El

<sup>1</sup> Shortland, A. J.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 8, 872.

<sup>2</sup> Mertis, K.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1488.

<sup>3</sup> Kleinhenz, S.; Pfennig, V.; Seppelt, K., *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1687.

<sup>4</sup> Pfennig, V.; Robertson, N.; Seppelt, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1350.

<sup>5</sup> Thomas, P. V.; Adam, S. V.; Emil, B. L.; Wingfield V. G.; Peter, T. W.; Louise, M. L.; Arnold, L. R.; Thomas, R. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10067.

<sup>6</sup> Beatrice, R.; Konrad, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1259.

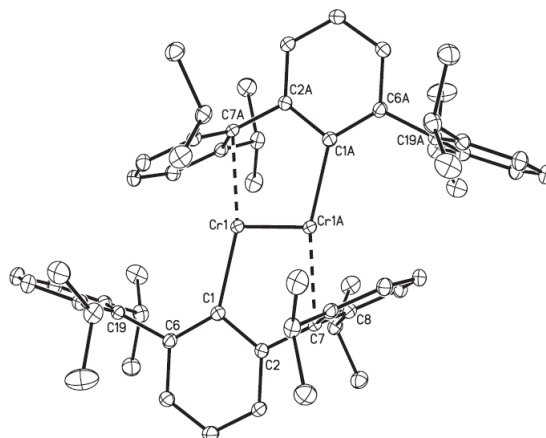
<sup>7</sup> Garry, F. P.; Warnock, L. C. M.; Ellis, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2131.

<sup>8</sup> Ellis, J. E., *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 31, 1.

<sup>9</sup> Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Walton, R. A., *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3rd ed., Springer Science and Business Media, New York, **2005**.

<sup>10</sup> Cotton, F. A.; Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, **1988** (véase también la sexta edición de este texto).

hallazgo por el grupo de Power<sup>11</sup> del primero de estos compuestos (Figura 1), sirvió de hecho de motivación para el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

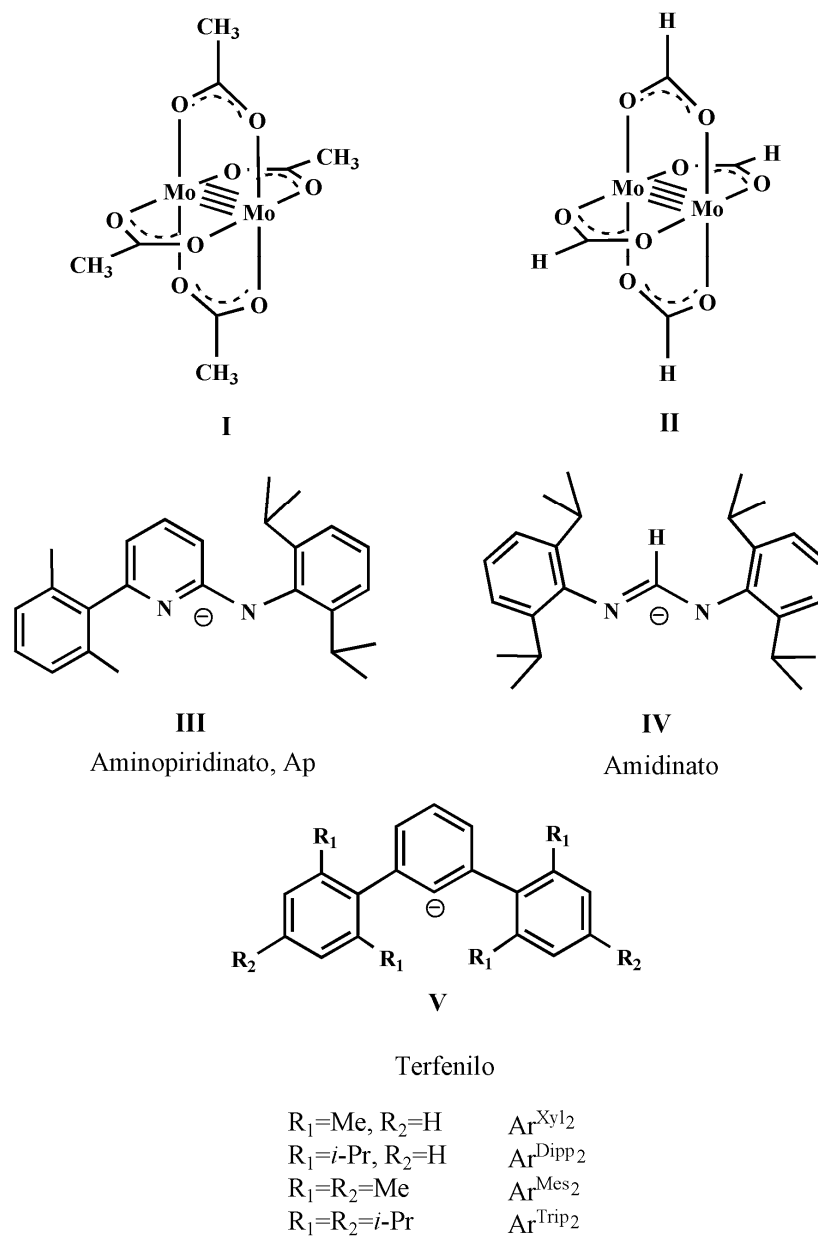


**Figura 1.** Representación ORTEP del complejo Ar'CrCrAr'.

Como objetivos originales de nuestros trabajos se plantearon la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de Mo y W con enlace cuádruple y quintuple metal-metal. La complejidad de esta tarea obligó a concentrar los esfuerzos en el elemento molibdeno, del que se escogió como material precursor el tetraacetato de dimolibdeno (Figura 2, estructura **I**), y también, aunque en menor medida, el tetraformiato de dimolibdeno (estructura **II**). Estos compuestos contienen un enlace cuádruple entre los átomos de molibdeno, de tal forma que la sustitución de dos ligandos carboxilato por otros apropiados, asimismo monoaniónicos aunque más voluminosos que ellos (como se analizará de inmediato), debería producir compuestos similares, igualmente con enlace  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ , de composición  $\text{Mo}_2(\text{carboxilato})_2(\text{L})_2$ . Como ligandos se han estudiado en este trabajo los que se muestran en la Figura 2, es decir, ligandos de tipo aminopiridinato (**III**), amidinato (en nuestro caso formamidinato, estructura **IV**) y finalmente diversos ligandos terfenilo (**V**). Aunque estos últimos son formalmente

<sup>11</sup> Nguyen, T.; Sutton, A. D.; Brynda, M.; Fettingter, J. C.; Long, G. J.; Power, P. P., *Science* **2005**, *310*, 884.

monodentados, los trabajos del grupo de Power han demostrado que en realidad ocupan dos posiciones de coordinación, puesto que uno de los grupos arilos laterales participa en una interacción secundaria de naturaleza metal-areno ( $\eta^1$ ) a través de su átomo de carbono *ipso*.



**Figura 2.** Complejos precursores de molibdeno y ligandos voluminosos utilizados en esta Tesis Doctoral.

En el planteamiento inicial, la síntesis y caracterización estructural de estos compuestos  $\text{Mo}_2(\text{carboxilato})_2(\text{L})_2$  con enlace cuádruple Mo–Mo, iba seguida de su reducción, en principio con eliminación de los dos grupos carboxilatos, para generar las moléculas deseadas,  $\text{Mo}_2\text{L}_2$ , con enlace quintuple entre los átomos de molibdeno. Como con frecuencia ocurre, la realidad resultó más compleja que nuestras previsiones, de tal forma que en la práctica los complejos con ligandos aminopiridinato y terfenilo no se han podido reducir desde el estado inicial de Mo(II) (agrupación  $\text{Mo}_2^{4+}$ ) hasta Mo(I) (es decir,  $\text{Mo}_2^{2+}$ ). No obstante, tanto en un caso como en el otro se han obtenido diversos complejos con propiedades estructurales de interés, que se describirán en los apartados correspondientes (II y IV, respectivamente).

La eliminación de los grupos acetato de los complejos de composición  $\text{Mo}_2(\text{OAc})_2(\text{amidinato})_2$  tampoco ha sido factible empleando los agentes reductores habituales en este campo de trabajo ( $\text{KC}_8$ , KH, Na, K, Mg, etc.). No obstante, mediante una ruta no convencional, que implica la formación de especies intermedias con grupos  $[\text{Mo}_2](\text{CH}_3)_2$  y  $[\text{Mo}_2](\text{H})_2$ , se consiguió el aislamiento de un compuesto de  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  que había sido descrito por Tsai y col. durante el curso de nuestro trabajo<sup>12</sup> mediante un procedimiento de síntesis completamente diferente (véase la parte III.5 del capítulo II de esta Memoria). Nuestro estudio de este compuesto y de sus propiedades ha demostrado por primera vez la interconversión de la agrupación  $\text{Mo}_2^{4+}$  de un complejo de composición  $[\text{Mo}_2(\text{H})_2(\text{amidinato})_2]$  con enlace  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  y de la  $\text{Mo}_2^{2+}$  con enlace quintuple metal-metal,  $[\text{Mo}_2(\text{amidinato})_2]$ , mediante eliminación reductora y adición oxidante de dihidrógeno, transformaciones inéditas en la química de los complejos con enlace múltiple entre átomos metálicos. Asimismo, se ha demostrado que el complejo de Tsai  $[\text{Mo}_2(\text{formamidinato})_2]$ <sup>12</sup> reacciona de forma reversible con los hidrocarburos aromáticos benceno y tolueno, con formación de aductos de

<sup>12</sup> Tsai, Y.-C.; Chen, H.-Z.; Chang, C.-C.; Yu, J.-S. K.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Kuo, T.-S., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12534.

composición  $[\text{Mo}_2(\text{formamidinato})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{R})]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) en los que la molécula del areno actúa como puente entre los dos átomos de Mo(I). En un sentido formal los compuestos anteriores contienen un enlace quintuple Mo–Mo. Sin embargo, los estudios teóricos ponen de manifiesto un orden de enlace efectivo inferior como consecuencia de la interacción electrónica entre los orbitales  $\delta$  y  $\delta^*$  de la agrupación  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  y el sistema  $\pi$  deslocalizado del hidrocarburo aromático.

Todos los nuevos complejos que se describen en esta memoria se han caracterizado mediante difracción de rayos X, en estudios desarrollados de forma independiente por la Dra. Celia Maya o por el Dr. Eleuterio Álvarez. La estructura electrónica de un número significativo de nuestros complejos de  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  y  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  se ha investigado mediante métodos computacionales gracias a los trabajos de los Profesores Santiago Álvarez y Eliseo Ruiz de la Universitat de Barcelona, y del Profesor Joaquín López de la Universidad de Sevilla.

La descripción que de nuestro trabajo se presenta en esta Memoria se estructura de la forma clásica, dividiéndose en tres capítulos: **Introducción, Resultados y Discusión y Parte Experimental**). En el capítulo II, apartado II, se discuten los complejos que contienen ligandos aminopiridinato, mientras que el apartado III se dedica al estudio de los complejos estabilizados mediante ligandos formamidinato. Finalmente el apartado IV contiene los complejos de la agrupación  $\text{Mo}_2^{4+}$  con ligandos terfenilo. El capítulo III, **Parte Experimental**, describe los métodos de síntesis y la caracterización estructural de todos los compuestos investigados.

Para facilitar la lectura de esta obra, la bibliografía aparece a pie de página y también al final de cada capítulo. La numeración de las ecuaciones, los esquemas, las figuras y las tablas es independiente en cada uno de los bloques. La numeración de los compuestos es única para todo el escrito y su identificación se ha realizado mediante números arábigos consecutivos.



Hasta el presente sólo se ha publicado una parte pequeña de los resultados obtenidos en forma de dos comunicaciones preliminares. A continuación se especifican los detalles de estas publicaciones y se relacionan también otros artículos científicos sobre compuestos con enlace Zn–Zn que no son parte de esta Memoria. A esta relación le sigue la de los nuevos compuestos que se han obtenido y caracterizado y la de las abreviaturas empleadas.

---

## Artículos publicados

---

- "*Quadruply Bonded Dimolybdenum Complexes with Highly Unusual Geometries and Vacant Coordination Sites*". Carrasco, M.; Faust, M.; Peloso, R.; Rodríguez, A.; López-Serrano, J.; Álvarez, E.; Maya, C.; Power, P.P.; Carmona, E. (*Chem. Commun.* **2012**, 48, 3954).
- "*Interconversion of Quadruply- and Quintuply-Bonded Molybdenum Complexes by Reductive Elimination and Oxidative Addition of Dihydrogen*". Carrasco, M.; Curado, N.; Maya, C.; Peloso, R.; Rodríguez, A.; Ruíz, E.; Álvarez, S.; Carmona, E. (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, DOI: 10.1002/anie.201209064).

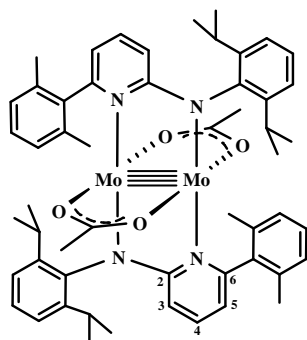
### Otras publicaciones sobre compuestos con enlace metal-metal que no están directamente relacionadas con esta Tesis Doctoral

- "*Zn-Zn Bonded Compounds that Contain Monoanionic Oxygen-Donor Ligands*". Carrasco, M.; Peloso, R.; Rodríguez, A.; Álvarez, E.; Maya, C.; Carmona, E. (*Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9754).
- "*Chemical Reactivity and Electrochemistry of Metal-Metal Bonded Zincocenes*". Carrasco, M.; Peloso, R.; Resa, I.; Rodríguez, A.; Sánchez, L.; Álvarez, E.; Maya, C.; Andreu, R.; Calvente, J. J.; Galindo, A.; Carmona, E. (*Inorg. Chem.* **2011**, 50, 6361).

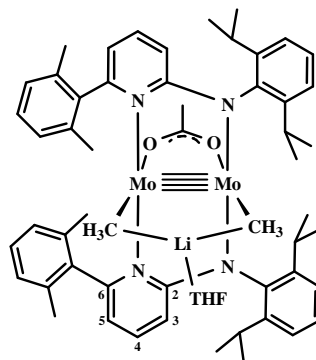
### Otros artículos publicados

- "*Determination of the electrostatic potential difference between DNA and the solution containing it: A kinetic approach*". Carrasco, M.; Coca, R.; Cruz, I.; Daza, I.; Espina, M.; García, E. F.; Guerra, F. J.; León, R.; Marchena, M. J.; Pérez, I.; Puente, M.; Suárez, E.; Valencia, I.; Villalba, I.; Jiménez, R. (*Chem. Phys. Letters*, **2007**, 441, 148).

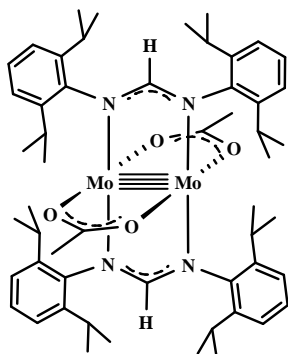
## Relación de compuestos preparados con ligandos nitrogenados (aminopiridinato y amidinato)



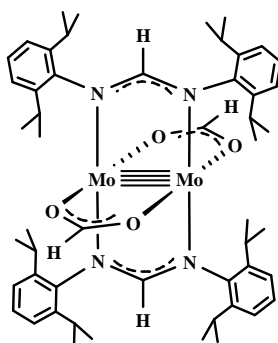
1



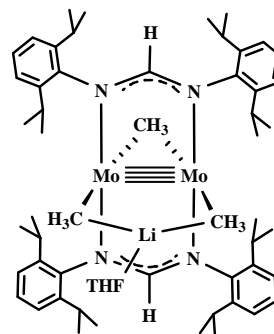
2



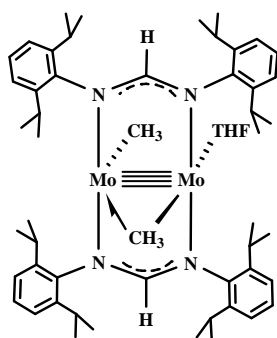
3a



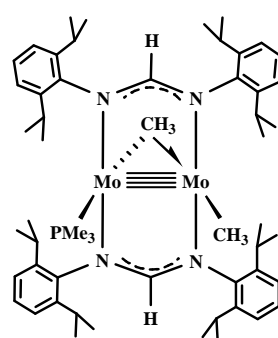
3b



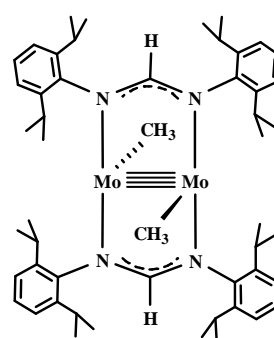
4



4·THF

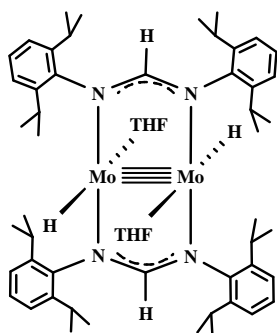


4·PMe<sub>3</sub>

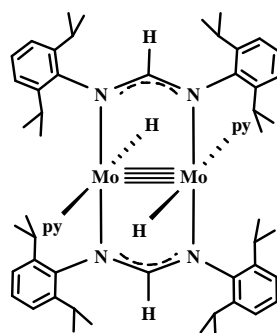


5

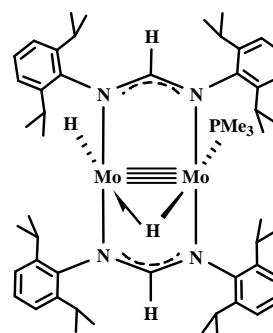
## Relación de compuestos preparados con ligandos nitrogenados (aminopiridinato y amidinato)



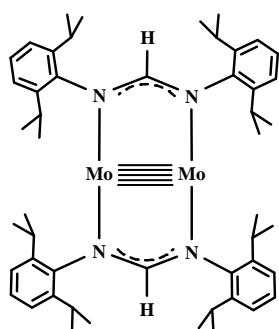
6·THF



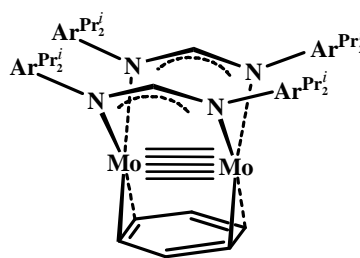
6·py



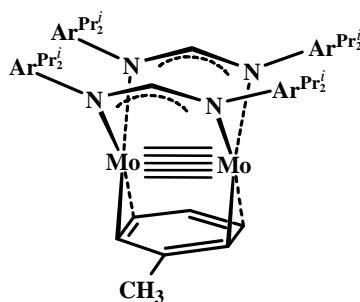
6·PMe<sub>3</sub>



7

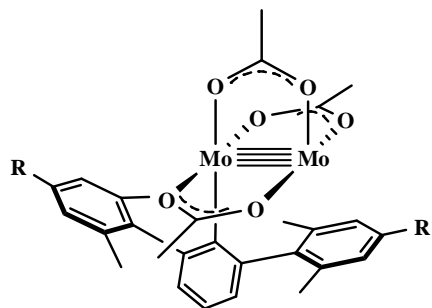


8·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

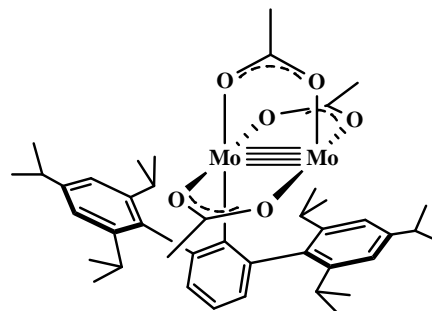


8·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>

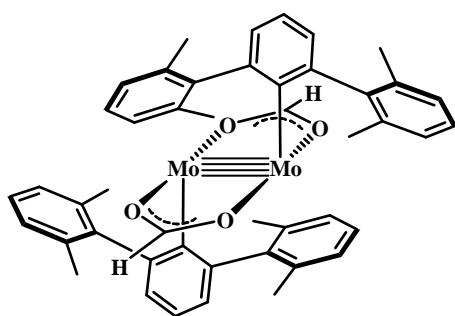
## Relación de compuestos preparados con ligandos terfenilo



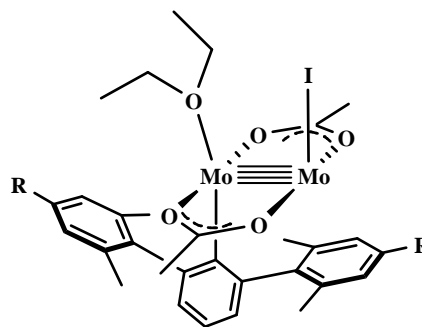
9·Xyl (R=H)  
9·Mes (R=Me)



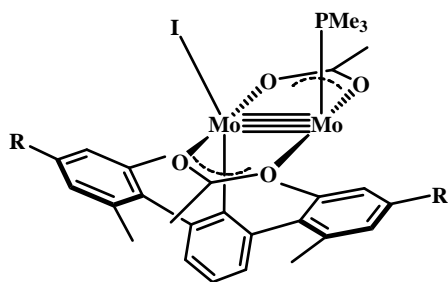
9·Trip



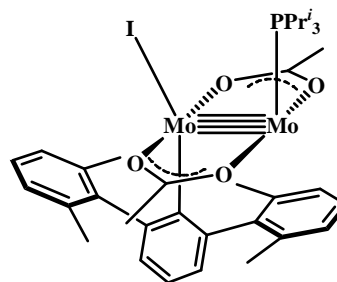
10



11·Xyl·OEt<sub>2</sub> (R=H)  
11·Mes·OEt<sub>2</sub> (R=Me)

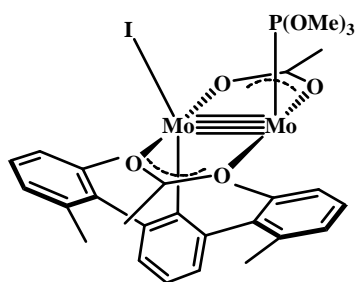


12·Xyl·PMe<sub>3</sub> (R=H)  
12·Mes·PMe<sub>3</sub> (R=Me)

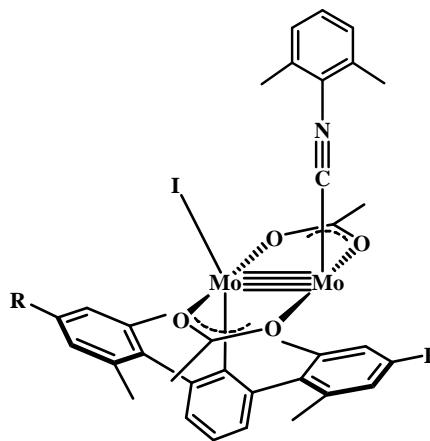


13·Xyl·PPr<sup>i</sup><sub>3</sub>

## Relación de compuestos preparados con ligandos terfenilo

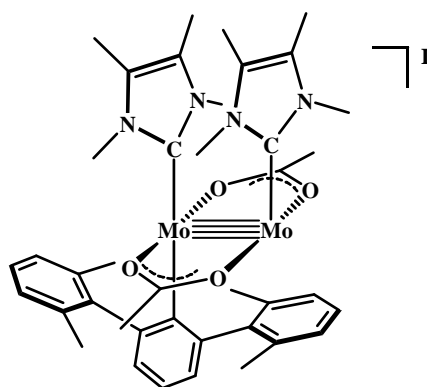


14·Xyl·P(OMe)<sub>3</sub>



15·Xyl·OEt<sub>2</sub> (R=H)

15·Mes·OEt<sub>2</sub> (R=Me)



16·Xyl

## Relación de abreviaturas

|                              |  |
|------------------------------|--|
| Ar                           | arilo  |
| Me                           | metilo, $-\text{CH}_3$   |
| Et                           | etilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$   |
| Pr                           | propilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  |
| Pr <sup>i</sup>              | isopropilo, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  |
| Ph                           | fenilo, $-\text{C}_6\text{H}_5$  |
| Dipp                         | 2,6-diisopropilfenilo, $2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$                                       |
| Xyl                          | 2,6 dimetilfenilo (xililo), $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$                                    |
| Mes                          | 2,4,6-trimetilfenilo (mesitilo), $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$                             |
| Trip                         | 2,4,6-tri(isopropil)fenilo, $2,4,6\text{-Pr}^i_3\text{C}_6\text{H}_2$                                |
| Ar <sup>Xyl2</sup>           | $2,6\text{-Xyl}_2\text{C}_6\text{H}_3$   |
| Ar <sup>Mes2</sup>           | $2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$   |
| Ar <sup>Dipp2</sup>          | $2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3$  |
| Ar <sup>Trip2</sup>          | $2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$  |
| Ap                           | ligando aminopiridinato, $(2\text{-NDipp})\text{-6}\text{-}(\text{Xyl})\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ |
| $\widehat{\text{N}}\text{N}$ | ligando nitrogenado quelato (aminopiridinato, Ap o amidinato)  |
| <sup>t</sup> Bu              | <i>tert</i> -butilo, $-\text{CMe}_3$   |
| THF                          | tetrahidrofurano, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$   |
| Et <sub>2</sub> O            | éter etílico   |
| THP                          | tetrahidropirano, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  |
| dmap                         | 4-dimetilaminopiridina   |
| L                            | ligando donador de $2 e^-$   |
| $\eta$                       | indicador del número de átomos implicados en el enlace de un ligando con un metal.                   |
| $\bar{\nu}$                  | número de ondas de la vibración de tensión de un enlace (en $\text{cm}^{-1}$ ).                      |
| CNXyl                        | 2,6-dimetilfenilisonitrilo (2,6-xililisonitrilo)   |
| h                            | horas  |
| equiv.                       | equivalentes   |

|                   |   |
|-------------------|---|
| atm.              | atmósferas  |
| $K_{eq}$          | constante de equilibrio   |
| Anal. Calc.       | Análisis Calculado  |
| Exp.              | Experimental  |
| Rdto.             | Rendimiento   |
| $d_n$             | n átomos de deuterio  |
| g                 | gramos  |
| mmol              | milimol   |
| mL                | mililitro   |
| cm                | centímetro  |
| Å                 | Amstrong  |
| °C                | grado centígrado  |
| K                 | Kelvin  |
| ref.              | referencia  |
| pág.              | página  |
| vol               | volumen   |
| ORTEP             | tipo de representación gráfica de los datos cristalográficos (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program). |
| IR                | Infrarrojo  |
| $e^-$             | electrones  |
| EMAR              | Espectro de Masas de Alta Resolución  |
| 1 <sup>ario</sup> | primario  |
| 2 <sup>ario</sup> | secundario  |
| 3 <sup>ario</sup> | terciario   |

### Abreviaturas para RMN

|          |  |
|----------|--|
| RMN      | Resonancia Magnética Nuclear                 |
| $\delta$ | Desplazamiento químico en partes por millón  |
| ppm      | partes por millón                            |
| NOESY    | Espectroscopía de efecto nuclear Overhauser. |



|              |  |
|--------------|--|
| HETCOR       | Espectroscopía de correlación heteronuclear $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ .         |
| COSY         | Espectroscopía de correlación $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ .                          |
| s            | singulete  |
| d            | doblete  |
| t            | triplete   |
| q            | cuartete   |
| sept         | septete  |
| m            | multiplete   |
| <i>o</i> -   | <i>orto</i>  |
| <i>m</i> -   | <i>meta</i>  |
| <i>p</i> -   | <i>para</i>  |
| a            | ancho  |
| $^nJ_{AB}$   | constante de acoplamiento (en Hz) entre los núcleos A y B separados por $n$ enlaces. |
| Hz           | hercios  |
| $\text{C}_q$ | átomo de carbono cuaternario   |
| ar           | aromático  |
| resp.        | respectivamente  |



# **CAPÍTULO I**

## **Introducción**



## Introducción

---

### I. Introducción

En esta sección se presenta una visión general, actualizada, del enlace múltiple metal-metal en los complejos de los metales de transición. En primer lugar se recogen de forma breve, algunos de los aspectos más importantes de la química de los enlaces cuádruple metal-metal (M–M) descritos por primera vez por F. A. Cotton y sus colaboradores en 1964. A continuación se describen los resultados de investigaciones más recientes que han culminado en el descubrimiento de un enlace quíntuple metal-metal en diversos complejos binucleares de cromo y de molibdeno. Por último se presentan los diferentes complejos que se conocen de esta clase y se discute su reactividad.

#### I.1 Complejos de los metales de transición con enlace metal-metal

Durante más de la mitad del siglo pasado, desde los tiempos de Alfred Werner (1866-1919; Premio Nobel de Química en 1913) hasta la década de los años 1950, la química de los metales de transición se concentraba de forma

principal en los complejos que hoy se denominan *clásicos*, constituidos por un ión metálico, unido a un conjunto de ligandos tales como H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup> y otros halogenuros, etilendiamina, etc.<sup>1</sup> En aquellos años la importancia de estos complejos residía fundamentalmente en sus propiedades termodinámicas y cinéticas, en el estudio de sus espectros electrónicos y de sus propiedades magnéticas, en el de sus características de enlace, etc.

Aunque en estas décadas se produjeron avances muy destacables, tales innovaciones se podían enmarcar dentro de lo que representaba una lógica evolución de este campo de trabajo, y no llevaron consigo un cambio de paradigma, ni siquiera con el desarrollo de la química de los carbonilos metálicos (en muchos de los cuales el ión metálico no es tal sino un átomo en estado de oxidación cero), o con el importantísimo hallazgo de la actividad biológica de los metales de transición.

El descubrimiento accidental del ferroceno, Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, por Kealy y Pauson<sup>2</sup> en 1951, el reconocimiento por Fischer<sup>3</sup> y Wilkinson<sup>4</sup> de su peculiar estructura de tipo sandwich, y el subsiguiente desarrollo de la química de los metalocenos y otros compuestos organometálicos por los grupos de Fischer, Wilkinson y otros investigadores, propiciaron un desarrollo espectacular de la Química Inorgánica moderna, considerado por Nyholm como un auténtico *Renacimiento* (acepción artística del término) de la Química Inorgánica,<sup>5</sup> no sólo en el área de la Química Organometálica sino también en otros muchos campos de trabajo, entre los que

---

<sup>1</sup> (a) Kauffman, G. B., *Inorganic Coordination Compounds*, Heyden, London, **1981**; (b) *Nobel Prize Topics in Chemistry* (A Series of Historical Monographs on Fundamental of Chemistry); (c) Wilkinson, G.; Gillard, R.; Mc Cleverterty, J. A., *Compreh. Coord. Chem.* Volume 1, *1st ed.* **1987**.

<sup>2</sup> (a) Kealy, T. J.; Pauson, P. L., *Nature* **1951**, *168*, 1039; (b) Samuel, A. M.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F., *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.

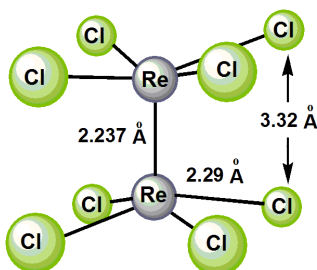
<sup>3</sup> (a) Fischer, E. O.; Pfab, W., *Z. Naturforsch* **1952**, *7b*, 377; (b) Fischer, E. O.; Hafner, W., *Z. Naturforsch* **1955**, *10b*, 665; (c) Fischer, E. O.; Fritz, H. P., *Avd. Inorg. Chem.* **1959**, *1*, 56.

<sup>4</sup> (a) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125; (b) Wilkinson, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6146; (c) Wilkinson, G.; Cotton, F. A., *Progress Inorg. Chem.* **1959**, *1*, 3.

<sup>5</sup> Nyholm, R. S., "The Renaissance of Inorganic Chemistry", Inaugural Lecture, University College London (1-3-**1956**), published by H. K. Lewis & Co. Ltd. London.

destaca de forma muy especial el estudio de los compuestos de tipo *cluster*, que poseen enlaces directos entre átomos metálicos (en la definición original de Cotton<sup>6</sup>: *group of two or more metal atoms where direct and substantial metal-metal bonding is present*).

Desde los estudios iniciales sobre la naturaleza del enlace químico,<sup>7</sup> se creía de forma general que el máximo orden de enlace alcanzable en una molécula estable era tres, es decir, el que se presenta, por ejemplo, en las moléculas de los alquinos ( $-C\equiv C-$ ), en otras moléculas orgánicas, y en general de los elementos de los grupos 13 a 17. Citando de nuevo a Cotton,<sup>8</sup> el orden de enlace debe entenderse en sentido ordinal y no métrico, y puede definirse como<sup>8</sup>: *the net number of electron pairs (or halves thereof) that serve to bind the two atoms together*. En estas circunstancias, el descubrimiento por Cotton y col. en 1964 de la existencia de un enlace Re–Re muy corto, de tan sólo 2.24 Å en la sal  $K_2[Re_2Cl_8]\cdot 2H_2O$ ,<sup>3a,3b,9</sup> para el que puede proponerse un orden de enlace cuádruple, supuso una auténtica revelación que despertó un extraordinario interés en la comunidad científica (Figura 1). Este hallazgo fue seguido por la caracterización



**Figura 1.** Estructura cristalográfica para el anión  $[Re_2Cl_8]^{2-}$ .

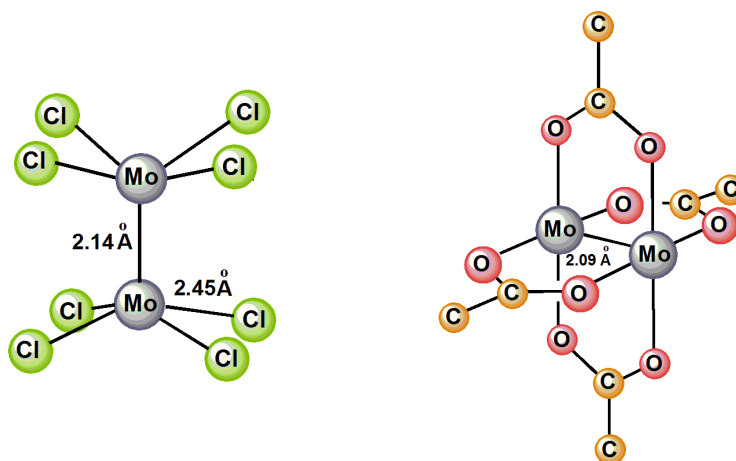
<sup>6</sup> Cotton, F. A.; Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, Chapter 23, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, **1988**.

<sup>7</sup> Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press: Ithaca, NY, **1960**.

<sup>8</sup> Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Walton, R. A., *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3rd ed., Springer Science and Business Media, New York, **2005**.

<sup>9</sup> (a) Cotton, F. A.; Curtis, N. F.; Harris, C. B.; Johnson, B. F.; Lippard, S. L.; Mague, J. T.; Robinson, W. R.; Word, J. S. *Science* **1964**, *145*, 1305; (b) Cotton, F. A.; Harris, C. B., *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 330.

de otros complejos con enlace cuádruple metal-metal, entre ellos  $\text{K}_4[\text{Mo}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ ,<sup>4,5</sup> estrechamente relacionados entre sí y con los objetivos de esta Tesis Doctoral (Figura 2).



**Figura 2.** Estructuras de  $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{2-}$  (izquierda)<sup>10</sup> y de  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$  (derecha)<sup>11</sup>.

## I.2 Naturaleza del enlace cuádruple metal-metal en el anión $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$

Mientras que los orbitales atómicos  $s$  forman enlaces de tipo  $\sigma$  y los  $p$  pueden además participar en interacciones  $\pi$ , los orbitales  $d$  poseen la simetría adecuada para originar solapamientos de tipo  $\delta$ , más débiles que los  $\pi$ , caracterizados por la existencia de dos planos nodales que contienen al eje del enlace M–M.

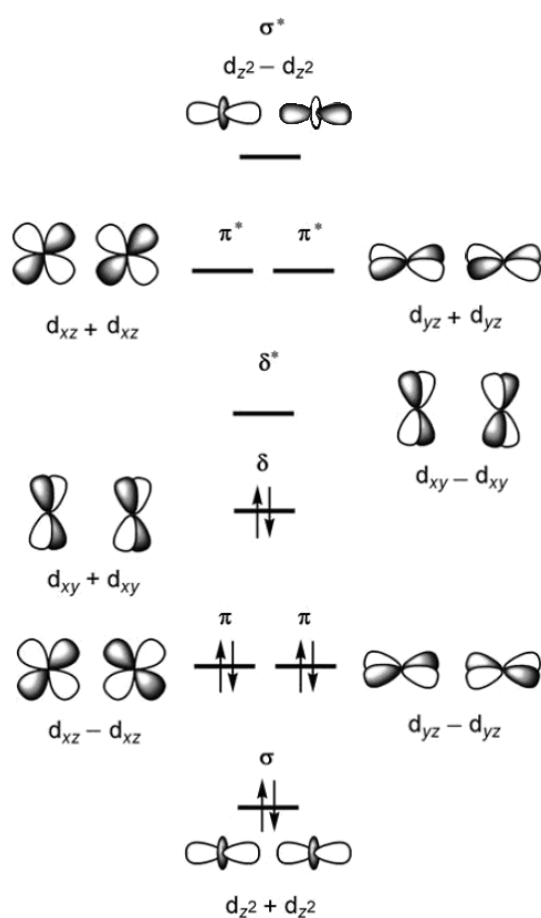
El anión  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  (y por extensión otros complejos análogos) presenta dos características estructurales dignas de mención: la corta distancia Re–Re de 2.24 Å, ya aludida, y la distribución eclipsada de las dos agrupaciones “ $\text{ReCl}_4$ ”, que fuerza a los átomos de cloro a situarse a una distancia de 3.32 Å, significativamente inferior al doble del radio de van der Waals del cloro (1.80 Å).<sup>7</sup> Ambas propiedades se pueden explicar de forma cualitativa mediante la propuesta inicial

<sup>10</sup> Brenic, J. V.; Cotton, F. A.; *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 7.

<sup>11</sup> Cotton, F. A., *Inorg. Synth.* **1972**, XIII, 87.

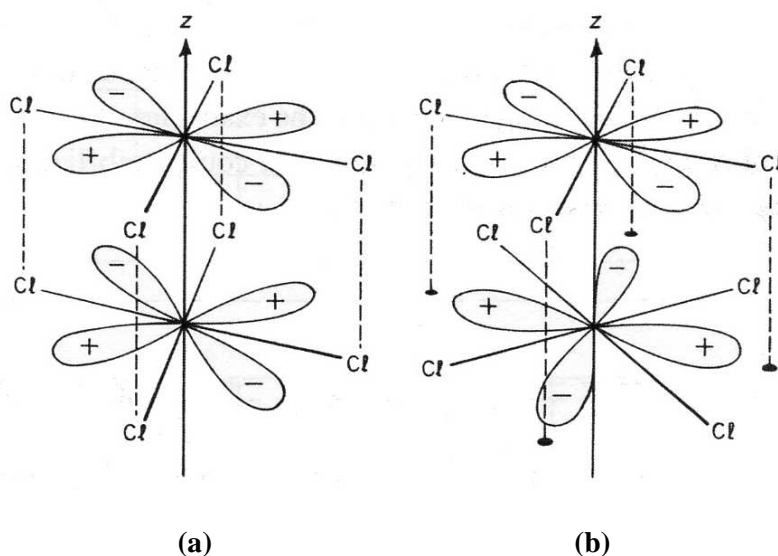


de Cotton,<sup>8</sup> que hoy día se puede considerar como “clásica” por su aplicabilidad a otras moléculas similares. En ella se postula una hibridación de tipo  $dsp^2$  ( $dx^2-y^2$ ;  $s$ ;  $p_x$  y  $p_y$ ) para los átomos de renio en la formación de los enlaces  $\sigma$  Re–Cl, quedando los restantes orbitales atómicos (o.a. en adelante)  $d$  para la unión de los dos átomos metálicos. Escogiendo, como suele ser habitual, el eje  $z$  del sistema cartesiano coincidente con el eje del enlace M–M, la combinación en fase de los dos o.a.  $d_z^2$  originaría la componente  $\sigma$  del enlace (Figura 3) mientras que las correspondientes combinaciones en fase  $d_{xz}-d_{xz}$  y  $d_{yz}-d_{yz}$  darían lugar a los orbitales moleculares (o.m.)  $\pi$  de enlace.



**Figura 3.** Diagrama de niveles energía y esquema de solapamiento para las interacciones  $\sigma$ ,  $2\pi$  y  $\delta$  de los orbitales  $d$  en moléculas del tipo  $M_2L_8$ .

El nuevo tipo de solapamiento orbital propuesto por Cotton y col.<sup>3a</sup> con simetría  $\delta$ , derivaría de la combinación en fase de los o.a.  $d_{xy}$  de ambos átomos de renio. Las correspondientes combinaciones en antifase de los o.a. anteriores originarían los o.m. de carácter antienlazante. Como en el anión  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  el metal se encuentra en el estado de oxidación formal +3, con configuración electrónica  $5d^4$ , hay en total ocho electrones para el enlace M–M, que llevan a la bien conocida configuración electrónica  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  y, en consecuencia, a un orden formal de cuatro. Esta descripción tan simple explica no sólo la corta distancia Re–Re (enlace cuádruple) sino también la distribución eclipsada de las agrupaciones “ $\text{ReCl}_4$ ”, atribuida a la importancia de la componente  $\delta$  del enlace. Como se puede apreciar en la Figura 4, el solapamiento eficaz de los o.a.  $d_{xy}$  de los átomos del metal requiere que las dos agrupaciones “ $\text{ReCl}_4$ ” adopten una distribución eclipsada



**Figura 4.** Solapamiento de tipo  $\delta$  de un orbital  $d_{xy}$  con el otro en una configuración eclipsada (a) y alternada (b) en moléculas del tipo  $L_4M-ML_4$ .

(ángulo de rotación interna,  $\chi = 0^\circ$ ), mientras que en la alternada, que evita las interacciones estéricas entre los átomos de Cl, el solapamiento  $\delta$ , proporcional a  $\cos 2\chi$  ( $\chi = 45^\circ$ ), se hace cero. En muchos compuestos de esta clase se encuentran

ángulos de rotación interna mayores que  $0^\circ$ , que evitan parcialmente las repulsiones estéricas al tiempo que mantienen buena parte del enlace  $\delta$ . Por ejemplo, una rotación de  $30^\circ$  de una agrupación respecto a la otra reduce el solapamiento  $\delta$  sólo a la mitad, a pesar de que supone una desviación de dos tercios desde la estructura eclipsada a la alternada.

### I.3 Compuestos con enlace quintuple metal-metal

#### I.3.1 El descubrimiento pionero del grupo de Power y la naturaleza del enlace $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$ .

Los trabajos del grupo de Cotton que se acaban de referir despertaron un enorme interés entre los químicos inorgánicos y se tradujeron en un crecimiento espectacular de la química de los compuestos de tipo *cluster*, no sólo los bimetálicos<sup>8,12</sup> sino también los de alta nuclearidad.<sup>13</sup> Refiriéndonos al primero de estos campos de trabajo, durante el último tercio del pasado siglo se prepararon centenares de compuestos con enlace múltiple metal-metal (doble, triple y cuádruple) y se investigaron de forma exhaustiva sus características estructurales y electrónicas y su reactividad química. En este tiempo se llevaron, asimismo, a cabo numerosos intentos para incrementar aún más el orden de enlace entre átomos, pero todos resultaron infructuosos, hasta que en 2005 Power y col. prepararon y caracterizaron la primera molécula estable con un enlace quintuple entre átomos de cromo, una especie de composición aparentemente sencilla,  $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$ , en la que el ligando arilo ( $\text{Ar}'$ ) es en realidad un grupo terfenilo,<sup>14</sup> consistente de un grupo fenilo central que contiene en las posiciones 2 y 6 del anillo sendos grupos 2,6-diisopropilfenilo ( $2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), abreviado en adelante como dipp.

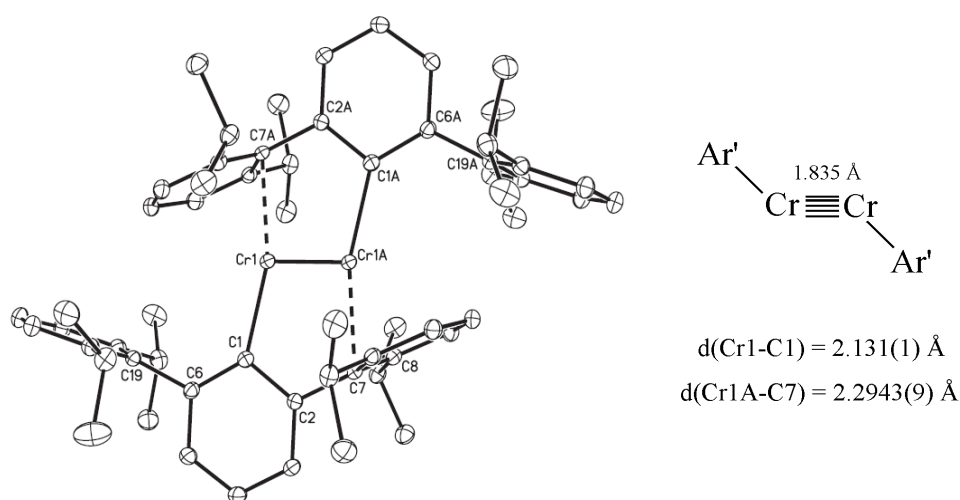
---

<sup>12</sup> Chisholm, M. H., in *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, ed. Chisholm, M. H., ACS Symposium Series, **1981**, 155.

<sup>13</sup> Johnson, B. F. G., *Transition Metal Clusters*, John Wiley & Sons, **1980**.

<sup>14</sup> Nguyen, T.; Sutton, A. D.; Brynda, M.; Fettingner, J. C.; Long, G. J.; Power, P. P., *Science* **2005**, *310*, 884.

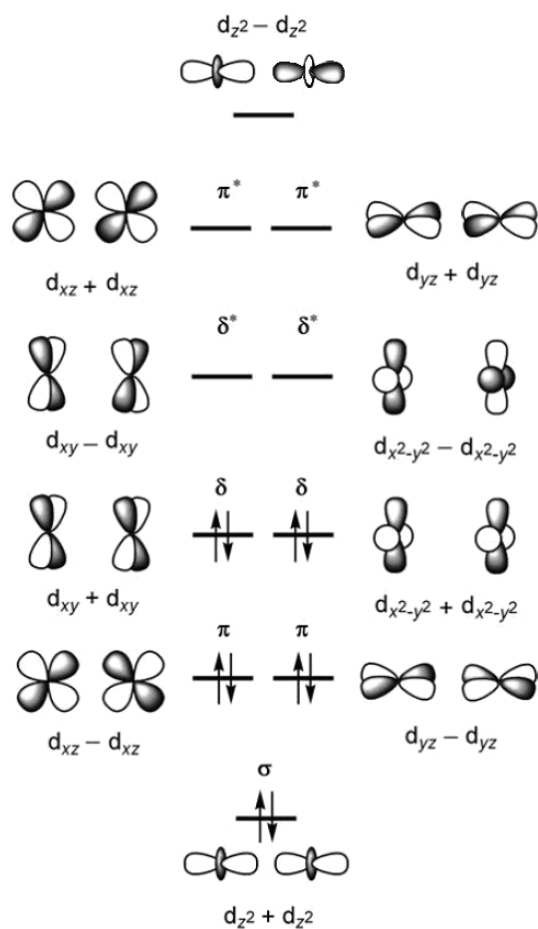
La Figura 5 muestra la estructura de este complejo, obtenido por reducción de un complejo dímero de Cr(II) de composición  $\{\text{Cr}(\mu\text{-Cl})\text{Ar}'\}_2$  (donde  $\text{Ar}' = 2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) con un ligero exceso de potasio-grafito ( $\text{KC}_8$ ). Los estudios de difracción de rayos X pusieron de manifiesto una longitud del enlace Cr–Cr de 1.8351(4) Å y una geometría básica plana, angular-*trans* para la agrupación  $\text{Ar}'\text{Cr}=\text{CrAr}'$ , en lugar de la esperada lineal.<sup>15</sup> Los datos estructurales de esta molécula, su paramagnetismo independiente de la temperatura y los estudios computacionales, confirmaron la ocupación de cinco orbitales moleculares enlazantes de la agrupación Cr–Cr ( $\text{Cr}^+$ ,  $3d^5$ ), y por tanto la propuesta de orden de enlace formal de cinco, que fue justificada por Power de la forma siguiente: “*The description “quintuple bond” is intended to indicate that five electron pairs play a role in holding the metal atoms together. It does not imply that the bond order is five or that the bonding is very strong, because the ground state of the molecule necessarily involves mixing of other higher-energy configurations with less bonding character. This gives lower, usually noninteger, bond orders*”.



**Figura 5.** Estructura cristalográfica para  $\text{Ar}'\text{CrCrAr}'$ .

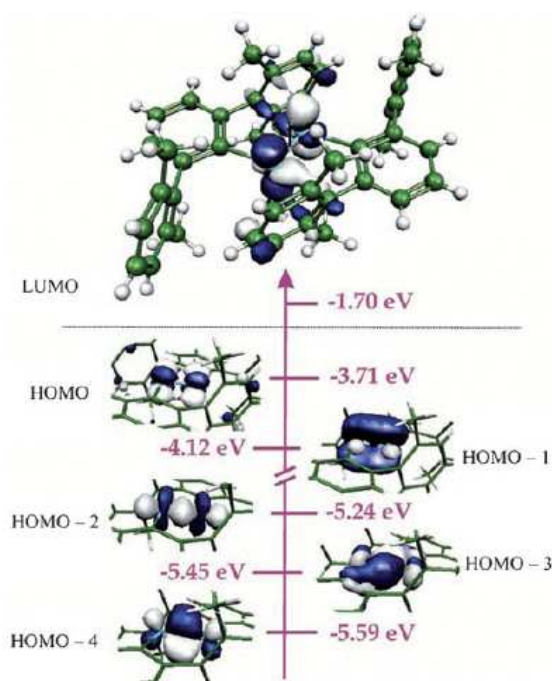
<sup>15</sup> Frenkin, G., *Science* **2005**, 310, 796.

En la Figura 6 se muestra el solapamiento orbital que explica las cinco componentes del enlace Cr–Cr en este compuesto y el diagrama de o.m. resultante de estos solapamientos. La interacción orbital es similar a la ya discutida para los enlaces  $M\equiv M$ , aunque ahora, gracias al bajo número de coordinación de los átomos metálicos en las moléculas  $Cr_2Ar'_2$ , se propone la utilización de los cinco o.a.  $d$  en la formación del enlace Cr–Cr. Resulta, en consecuencia, una segunda componente con simetría  $\delta$  ( $dx^2-y^2 - dx^2-y^2$ ) y como hay un total de diez electrones disponibles para el enlace metal-metal la configuración electrónica resultante es



**Figura 6.** Diagrama de niveles de energía y esquema de solapamiento de los orbitales  $d$  en la formación de un enlace quintuple M–M.

$\sigma^2\pi^4\delta^4$ , como discutió Power en su artículo original.<sup>14</sup> La situación real es, sin embargo, más compleja que la idealizada en la Figura 6, puesto que como ya se ha indicado, las moléculas  $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$  no son lineales sino que presentan una distribución angular *trans*. La menor simetría molecular hace que los o.m.  $\pi$  y  $\delta$  no sean degenerados<sup>15</sup> y debido al solapamiento de estos o.m. con los correspondientes a las interacciones Cr–L, el o.m.  $\sigma$  de enlace (HOMO-2 en la Figura 7) tiene energía ligeramente superior a los  $\pi$  (HOMO-3 y HOMO-4).



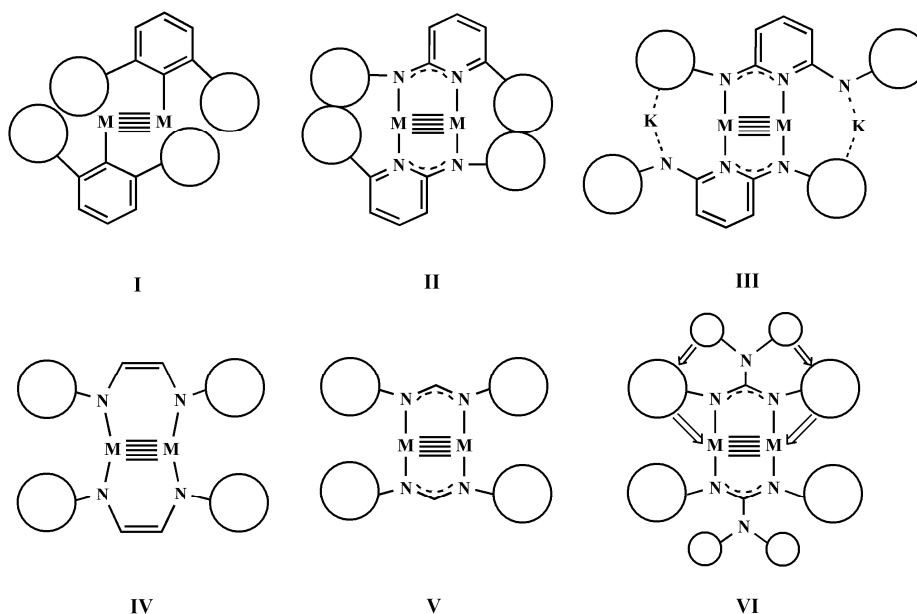
**Figura 7.** Superficies de densidad electrónica y energías de los orbitales de enlace Cr–Cr en el compuesto  $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$ .

### I.3.2 Elementos metálicos y ligandos en compuestos con enlace múltiple M–M

Los elementos del Grupo 6 de la Tabla Periódica, Cr, Mo y W, cuyos átomos poseen seis electrones en su capa de valencia, tienen una gran capacidad para formar compuestos con enlace múltiple metal-metal de orden cuatro o cinco.

Se conocen centenares de compuestos de estos elementos con enlace cuádruple  $M\equiv M$ ,<sup>8</sup> y los únicos descritos hasta el presente con enlace quintuple contienen cromo o molibdeno.

Por lo que se refiere a los ligandos, como resulta bien conocido, los de naturaleza quelatante facilitan el acercamiento de los átomos metálicos de una especie binuclear cuando actúan de puente entre ellos. Como se ilustra en la Figura 8, todos los complejos descritos hasta la fecha que presentan un enlace quintuple metal-metal contienen ligandos quelatantes, puesto que incluso los de tipo terfenilo,<sup>16</sup> formalmente monoaniónicos y monodentados, actúan como bidentados en los compuestos  $Cr_2Ar'_2$  (Figura 5), merced a la *interacción secundaria* de naturaleza metal-areno que cada átomo de Cr presenta con el átomo *Cipso* de un arilo lateral del grupo terfenilo ( $d(Cr\cdots C)$  de 2.29 Å, frente a 2.13 Å del enlace  $\sigma$  Cr–C).



**Figura 8.** Ligandos bidentados presentes en los complejos con enlace  $M\equiv M$  descritos hasta la fecha.

<sup>16</sup> Wolf, R.; Ni, C.; Nguyen, T.; Brynda, M.; Long, G. J.; Sutton, A. D.; Fischer, R. C.; Fetting, J. C.; Hellman, M.; Pu, L.; Power, P. P., *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 11277.

La interacción secundaria presente en las moléculas  $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$  ofrece protección estérica a los átomos de Cr, sin afectar de forma significativa a la fuerza del enlace quíntuple, según indican los cálculos mecanocuánticos realizados, que se extendieron a las moléculas análogas  $\text{Fe}_2\text{Ar}'_2$  y  $\text{Co}_2\text{Ar}'_2$ , en las que, en cambio, la interacción secundaria dificulta el enlace metal-metal.<sup>17</sup> De hecho, a pesar de los valores inferiores de los radios covalentes de estos átomos en comparación con el del Cr (1.39 Å el de éste, frente a 1.32 y 1.26 Å para Fe y Co, respectivamente),<sup>18</sup> las distancias Fe–Fe y Co–Co de 2.53 y 2.80 Å, respectivamente, son muy superiores al valor de 1.83 Å encontrado en  $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$ .

Es interesante observar que la  $d(\text{Cr}–\text{Cr})$  de 1.8351(4) Å en la molécula  $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$  original<sup>14</sup> es ligeramente mayor (de hecho idéntica, dentro del error experimental de la medida) que la encontrada en algunos compuestos de  $\text{Cr}_2^{4+}$  con enlace cuádruple Cr–Cr, como el  $\text{Cr}_2[\text{C}_6\text{H}_3(5\text{-Me})(2\text{-OMe})]_4$  (1.828(2) Å).<sup>19</sup> Puesto que en los compuestos de los elementos de los grupos principales las distancias de enlace disminuyen de forma apreciable al aumentar el orden de enlace, sería razonable esperar una variación parecida en los de las series de transición. En las moléculas de  $\text{Cr}_2(\text{g})$ , generadas mediante técnicas de evaporación por láser, la distancia Cr–Cr es igual a 1.68 Å y la curva de energía potencial es casi plana en los entornos de este mínimo.<sup>20</sup> En la molécula  $\text{Cr}_2(\text{g})$  se propone un enlace séxtuple, de tal forma que si en los compuestos con enlace  $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$  la curva de energía potencial es también de poca pendiente en el entorno del mínimo de energía, puede anticiparse que mediante el uso de ligandos apropiados se obtengan compuestos en los que la longitud del enlace Cr–Cr varíe entre aproximadamente

<sup>17</sup> (a) Nguyen, T.; Merrill, W. A.; Ni, C.; Lei, H.; Fettingner, J. C.; Ellis, B. D.; Long, G. J.; Brynda, M.; Power, P. P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9115; (b) La Macchia, G.; Gagliardi, L.; Power, P. P.; Brynda, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5104.

<sup>18</sup> Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Álvarez, S., *Dalton Trans.* **2008**, 2832.

<sup>19</sup> Cotton, F. A.; Koch, S. A.; Millar, M., *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2084.

<sup>20</sup> Roos, B. O., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 265.



1.83 y 1.68 Å.<sup>21</sup> En esta situación, resulta comprensible que los resultados originales del grupo de Power<sup>14</sup> fueran seguidos, como se discutirá en los párrafos siguientes, por los de otros investigadores, embarcados en una frenética carrera por conseguir enlaces Cr–Cr de cada vez menor longitud.

Los ligandos utilizados de forma general en estos estudios son monoaniónicos y bidentados, con átomos de nitrógeno como donadores de densidad electrónica (estructuras **II-VI**, Figura 8). La estructura **II** corresponde a los grupos *aminopiridinato*, y en ella la repulsión entre los sustituyentes (generalmente arilos sustituidos en las posiciones 2 y 6, simbolizados mediante círculos en la Figura 8) puede impedir el acercamiento de los átomos de Cr hasta distancias muy cortas. Esta situación se relaja en gran medida en los complejos con ligandos *amidinato* (**V**, en la Figura 8), en los que la distribución de los sustituyentes en el entorno de la agrupación  $\text{Cr}_2^{2+}$  disminuye las repulsiones entre los ligandos en el complejo binuclear, contribuye a cerrar la “pinza” N–C–N y permite que los orbitales de los átomos de nitrógeno que contienen los pares de electrones no compartidos se alineen uno hacia el otro, con el resultado final de un posible acercamiento de los átomos del metal. De lo anterior se infiere que la presencia de un sustituyente voluminoso en el átomo de C de la agrupación N–C–N y su consiguiente presión estérica, acentuarían la situación antes descrita, disminuyendo aún más la distancia Cr–Cr. A esta clase pertenecen, entre otros, los grupos *guanidinato* (**VI** en la Figura 8), en los que la deslocalización electrónica fuerza la distribución plana de los tres átomos de nitrógeno y sus respectivos sustituyentes, que se traduce en los desplazamientos indicados mediante flechas en la Figura 8. Como se indicará a continuación, el uso de una agrupación guanidinato de formulación  $[(\text{Me}_2\text{N})\text{-C}(\text{N-2,6-dipp})_2]^-$ , ha permitido el aislamiento de un

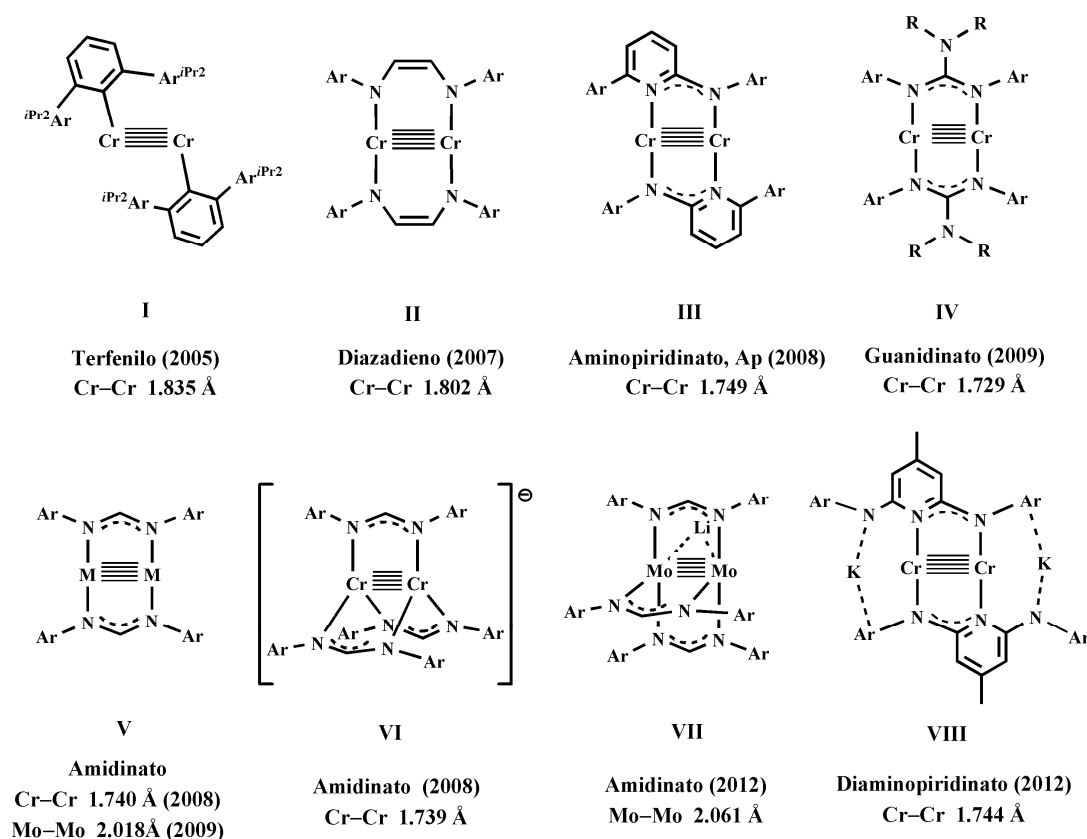
---

<sup>21</sup> Wagner, F. R.; Noor, A; Kempe, R., *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 529.

compuesto con enlace  $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$  y  $d(\text{Cr}-\text{Cr}) = 1.73 \text{ \AA}$ , que constituye hasta el momento la distancia más corta encontrada para un enlace quintuple metal-metal.<sup>22</sup>

### I.3.3 Compuestos de Cr y Mo con enlace $\text{M}\equiv\text{M}$

El número de complejos descritos hasta la fecha conteniendo un enlace quintuple entre átomos metálicos es muy limitado. En la Figura 9 se representan de modo simplificado los modelos estructurales descritos, incluyendo en cada caso el valor de la distancia M–M y el año de su descripción.



**Figura 9.** Modelos estructurales de complejos conocidos de cromo y de molibdeno con enlace quintuple metal-metal.

<sup>22</sup> Noor, A.; Glatz, G.; Muller, R.; Kaupp, M.; Demeshko, S.; Kempe, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1149.

En la Tabla 1 se recogen los valores de algunas distancias de enlace calculadas y también los del *orden de enlace efectivo* (EBO, de Effective Bond Order) obtenidos mediante estudios computacionales.<sup>23</sup> Los ligandos estabilizadores de la agrupación  $M\equiv M$  son los descritos en el apartado anterior, a saber: terfenilo, Ar' (estructura **I**); diazadieno (**II**); aminopiridinato, Ap (**III**); guanidinato (**IV**); amidinato (**V-VIII**) y diaminopiridinato (**VIII**). Los ligandos amidinato han permitido el aislamiento de los únicos complejos de  $Mo\equiv Mo$  conocidos, que de hecho se han preparado en fechas coincidentes con las del desarrollo de esta Tesis Doctoral. A continuación se describen brevemente las características principales de estas sustancias.

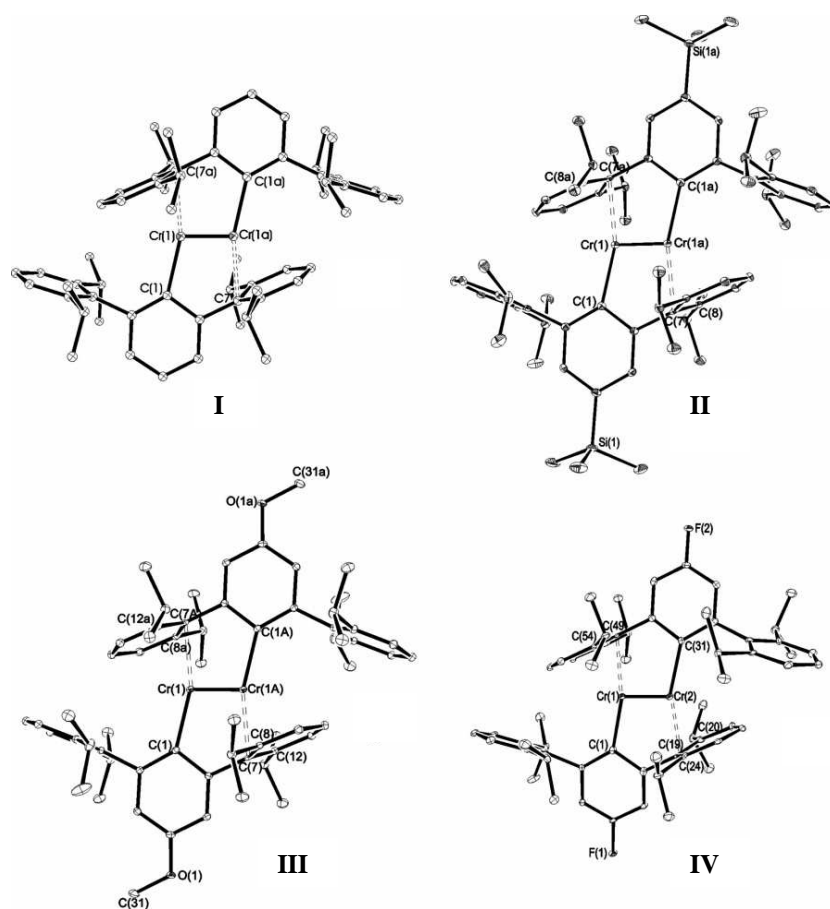
| LMML                             | $d(M-M)$ , Å | $d(M-L)$ , Å | EBO  |
|----------------------------------|--------------|--------------|------|
| $Cr_2$                           | 1.66         |              | 4.46 |
| Ar'CrCrAr'                       | 1.836        | 2.132        | 3.43 |
| PhCrCrPh (modelo)                | 1.752        | 2.018        | 3.52 |
| $Cr_2(\text{diazadieno})_2$      | 1.799        | 1.909        | 3.43 |
| $Cr_2(\text{aminopiridinato})_2$ | 1.806        | 1.990, 2.010 | 3.65 |
| $Cr_2(\text{guanidinato})_2$     | 1.752        | 1.990        | 3.79 |
| $Cr_2(\text{amidinato})$         | 1.764        | 1.991        | 3.80 |
| $Cr_2(\text{amidinato})_3^-$     | 1.755        | 2.062        | -    |
| $Mo_2(\text{amidinato})_2$       | 2.029        | -            | -    |
| $Mo_2(\text{amidinato})_3Li$     | 2.069        | 2.196        | 3.67 |

**Tabla 1.** Algunos datos estructurales de los compuestos  $M\equiv M$  tomados de la referencia 23, y valor calculado del *orden de enlace efectivo* (EBO).

<sup>23</sup> La Macchia, G.; Manni, G. L.; Todorova, T. K.; Brynda, M.; Roos, F. B.; Gagliardi, L., *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5216.

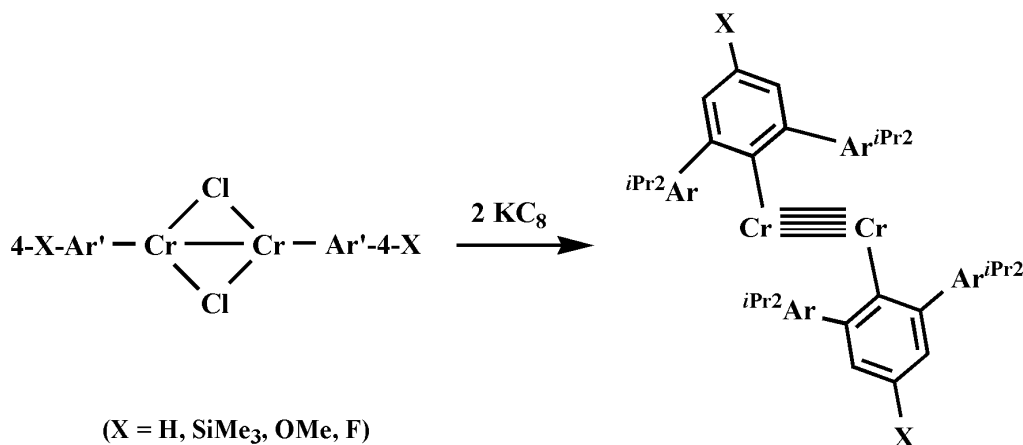
*Complejos de Cromo con ligandos terfenilo*

La descripción inicial<sup>14</sup> del dímero  $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$  ( $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Pr}^i\text{)}_2$ ) por el grupo de Power (Figura 5) se completó poco después con la de otros compuestos análogos estabilizados asimismo por ligandos terfenilo.<sup>16</sup> Las diferencias entre estos compuestos son, sin embargo, poco significativas, puesto que, como se muestra en la Figura 10, los grupos arilos laterales son en todos los casos  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Pr}^i_2$ , y la única diferencia entre compuestos estriba en la naturaleza del sustituyente en la posición *para* del anillo arílico central (X = H, SiMe<sub>3</sub>, OMe y F).<sup>16</sup> Estos complejos se preparan mediante reducción con  $\text{KC}_8$  del correspondiente



**Figura 10.** Estructura molecular para los complejos  $\text{Ar}'\text{CrCrAr}'$  estabilizados mediante ligandos terfenilo.

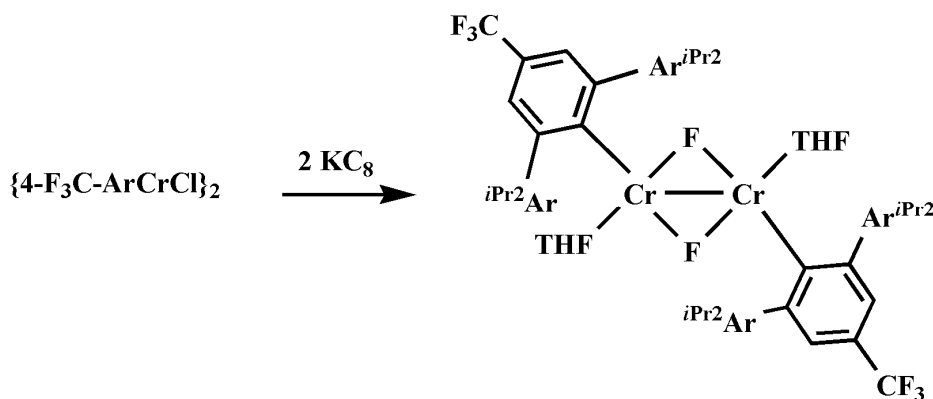
precursor de Cr(II), es decir, de los dímeros  $[\text{Cr}(4\text{-X-Ar}')(\mu\text{-Cl})_2]_2$ , según se representa en el Esquema 1.



**Esquema 1.** Reacción de reducción para obtener especies del tipo  $\text{Ar}'\text{CrCrAr}'$ .

Las estructuras cristalográficas de estos complejos muestran una unidad central con geometría angular-*trans*  $\text{C}-\text{Cr} \equiv \text{Cr}-\text{C}$  y se caracterizan por una distancia  $\text{Cr}-\text{Cr}$  de 1.808 a 1.835 Å. En todos los casos existe una interacción  $\text{Cr}-\text{C}$  más débil (2.29-2.32 Å) que implica al átomo de C(*ipso*) de uno de los anillos laterales. Los datos estructurales muestran que los cambios inducidos en la longitud del enlace  $\text{Cr}-\text{Cr}$  por los sustituyentes X en la posición *para* del anillo central son muy pequeños y resultan, probablemente, del empaquetamiento de las moléculas en el cristal y no de los efectos electrónicos de estos sustituyentes. Cuando X es  $\text{CF}_3$  la reacción produce un dímero de Cr(II) que contiene dos átomos de flúor puente, como resultado de la activación del grupo  $\text{CF}_3$  (Esquema 2).<sup>16</sup>

Los espectros de RMN de los complejos del tipo  $\text{Ar}'\text{CrCrAr}'$  presentan a temperatura ambiente señales anchas, que son consecuencia de la existencia de un débil paramagnetismo residual y del comportamiento fluxional de los sustituyentes del ligando terfenilo. A bajas temperaturas, las señales de resonancia son más agudas y están de acuerdo con una simetría  $C_{2h}$ , en la que los dos anillos laterales del ligando terfenilo son inequivalentes debido a la rotación restringida



**Esquema 2.** Activación del grupo  $\text{CF}_3$  en el proceso de reducción con potasio-grafito de la especie dímica  $\{4\text{-CF}_3\text{-Ar}'\text{CrCrCl}\}_2$ .

(probablemente por razones estéricas) alrededor del enlace  $\text{Cr-C(ipso)}$ . El débil paramagnetismo de estas especies binucleares se debe al efecto denominado paramagnetismo independiente de la temperatura (en inglés TIP, de Temperature Independent Paramagnetism), que resulta de un efecto Zeeman de segundo orden en el que el campo magnético externo mezcla el nivel electrónico fundamental con uno excitado de la misma simetría.<sup>24</sup>

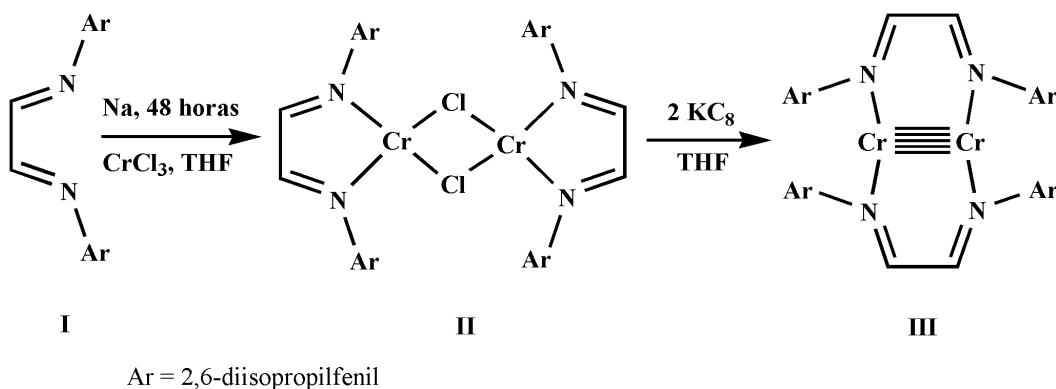
#### *Complejos de cromo con un ligando de tipo diazadieno*

El primer compuesto de la agrupación  $\text{Cr}_2$  con  $d(\text{Cr-Cr})$  más corta que en el dímero,  $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$ , de Power y col. contenía un ligando diazadieno (o diimina) y se obtuvo<sup>25</sup> mediante la secuencia de reacciones que se muestran en el Esquema 3. Se caracteriza por una distancia  $\text{Cr-Cr}$  de 1.8028(9) Å (Figura 11) pero su consideración como un derivado de  $\text{Cr}_2^{2+}$  con enlace quintuple es difícil de realizar, ya que la ambigüedad redox característica de esta familia de ligandos hace

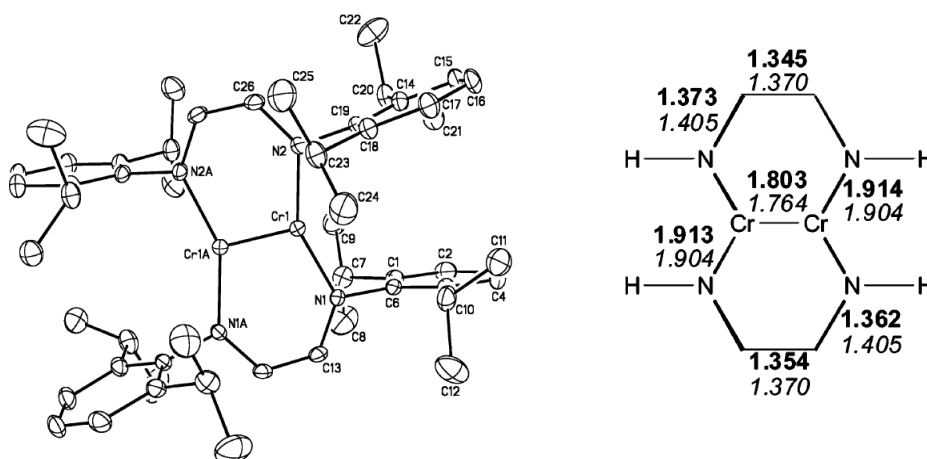
<sup>24</sup> (a) Figgis, B. N.; Hitchman, M. A., *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley & Sons, **1999**; (b) Mabbs, F. E.; Machin, D. J., *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Halsted Press, New York, **1973**.

<sup>25</sup> Kreisel, K. A.; Yap, G. P.; Dmitrenko, O.; Landis, C. R.; Theopold, K. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14162.

problemática la asignación del estado de oxidación del metal, que podría ser de hecho Cr(II), Cr(I) o incluso Cr(0).<sup>25</sup> Para mayor complejidad, el orden de enlace efectivo calculado para esta molécula depende del método teórico empleado, y tiene valores tan diferentes como 4.3 (refer. 25) y 3.4 (refer. 26).



**Esquema 3.** Procedimiento de síntesis del complejo  $\text{Cr}_2(\text{diazadieno})_2$ .



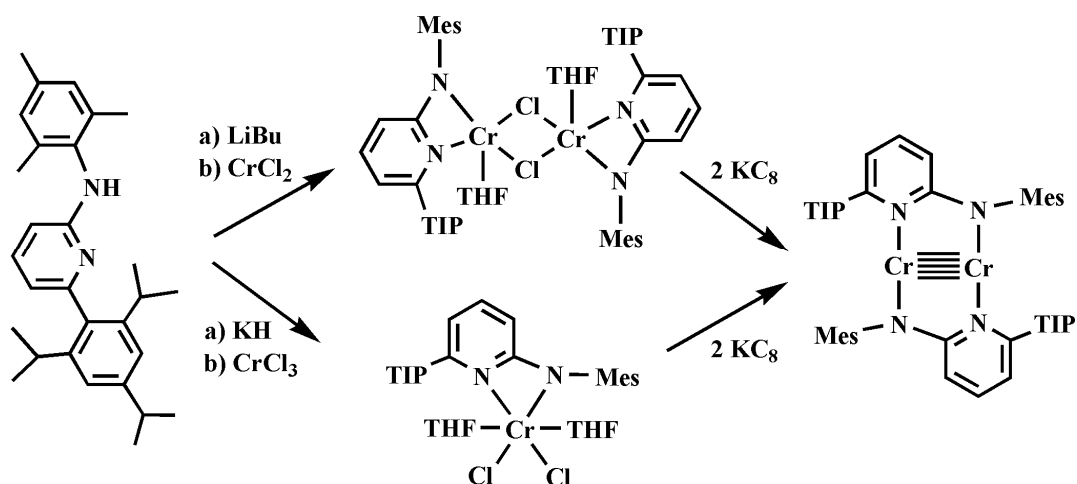
**Figura 11.** Representación ORTEP del complejo  $\text{Cr}_2(\text{diazadieno})_2$  (izquierda) y distancias de enlace calculadas (derecha) usando BLYP/6-311g para el complejo (en negrita) y el sistema modelo (en cursiva) donde se ha sustituido el grupo Ar por hidrógeno.

<sup>26</sup> La Macchia, G.; Aquilante, F.; Veryazov, V.; Roos, B. O.; Gagliardi, L., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11455.

### Complejos de cromo con ligandos aminopiridinato y guanidinato

Los únicos complejos de la especie  $\text{Cr}_2^{2+}$  y estos ligandos que se han descrito hasta la fecha proceden de los trabajos del grupo de Kempe, complementados con los cálculos computacionales de Wagner o de Kaupp, y por ello se discutirán de manera conjunta en este apartado.

En 2008, con el sugestivo encabezamiento de *Metal-Metal Distances at the Limit*, Noor, Wagner y Kempe describieron<sup>27</sup> la síntesis y caracterización estructural (atómica y electrónica) de un compuesto de coordinación de cromo con *ultrashort chromium-chromium bond*. El procedimiento de síntesis utilizado se muestra en el Esquema 4, y se basa, como en todos los casos anteriores (y los que



**Esquema 4.** Ruta de síntesis del complejo  $\text{Cr}_2(\text{aminopiridinato})_2$ ; TIP (2,4,6-triisopropilfenil) y Mes (2,4,6-trimetilfenil).

se discutirán más adelante), en el uso de un reductor muy fuerte ( $\text{KC}_8$ ). Los estudios de difracción de rayos X (Figura 12) revelaron una distancia  $\text{Cr}-\text{Cr}$  de tan sólo  $1.749(2) \text{ \AA}$ . Poco tiempo después Kempe y colaboradores estudiaron la

<sup>27</sup> Noor, A.; Wagner, F. R.; Kempe, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7246.

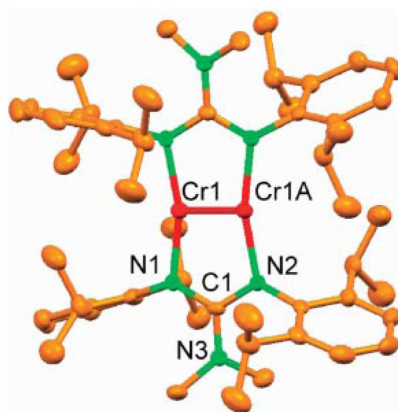


reactividad química de un compuesto similar<sup>21</sup> con sustituyentes ligeramente diferentes, como se discutirá más adelante en la descripción de la reactividad química de los enlaces  $M\equiv M$ .



**Figura 12.** Representación ORTEP del complejo  $\text{Cr}_2(\text{aminopiridinato})_2$ .

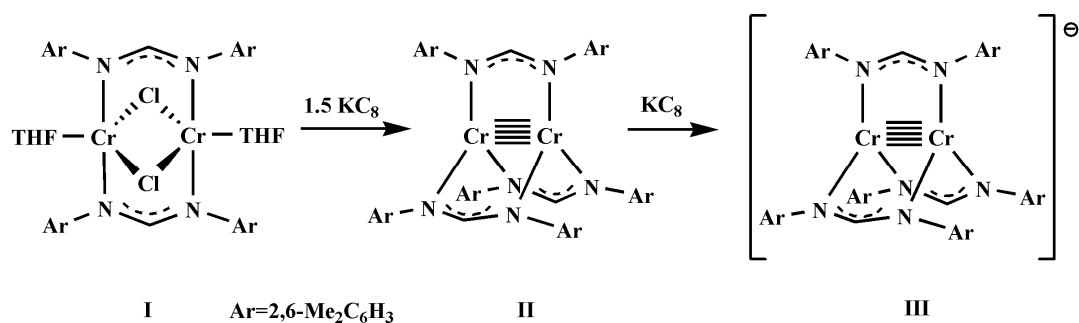
Mediante el uso del ligando guanidinato  $[(\text{Me}_2\text{N})\text{-C}(\text{N-2,6-dipp})_2]^-$ , el grupo de Kempe aisló poco después un complejo análogo (Figura 13) descrito<sup>22</sup> como presentando “*the shortest metal-metal distance reported for a stable compound yet*” (1.7293(12) Å, y con un índice de enlace de Wiberg 4.43, ligeramente superior del valor 4.2 calculado para el complejo de aminopiridinato antes descrito.



**Figura 13.** Estructura molecular del complejo  $\text{Cr}_2(\text{guanidinato})_2$ .

*Complejos de cromo con ligandos amidinato y diaminopiridinato y de molibdeno con ligandos amidinato*

Los ligandos de tipo amidinato,  $[\text{RC}(\text{NR}')_2]$ , (formamidinato cuando  $\text{R}=\text{H}$ ), con sustituyentes arilo en los átomos de nitrógeno, se han utilizado ampliamente en el estudio de los compuestos con enlace cuádruple  $\text{M}-\text{M}$ ,<sup>8</sup> en los que han dado lugar a las estructuras denominadas paddle-wheel (“rueda de bote a pedales o rueda de paletas”). Su uso en la estabilización de compuestos con enlace quíntuple entre átomos metálicos ha permitido al grupo de Tsai la caracterización de estructuras singulares, tanto en complejos de  $\text{Cr}$ <sup>28</sup> como de  $\text{Mo}$ .<sup>29</sup> En fechas muy recientes, el mismo grupo de investigación ha descrito la síntesis, estructura y reactividad del primer complejo de  $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$  que contiene un ligando nitrogenado de naturaleza ligeramente diferente, diaminopiridinato (o diamidopiridina).<sup>30</sup> Por razones de simplicidad, las aportaciones científicas del grupo de Tsai no se discutirán por orden cronológico sino haciendo referencia a los correspondientes elementos metálicos, cromo y molibdeno. Como se recoge en el Esquema 5, la



**Esquema 5.** Síntesis de complejos de cromo con ligandos amidinato y enlace quíntuple  $\text{Cr}-\text{Cr}$ .

<sup>28</sup> (a) Tsai, Y.-C.; Hsu, C.-W.; Yu, J.-S.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Kuo, T.-S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7250; (b) Hsu, C.-W.; Yu, J.-S.; Yen, C.-H.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Tsai, Y.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9933.

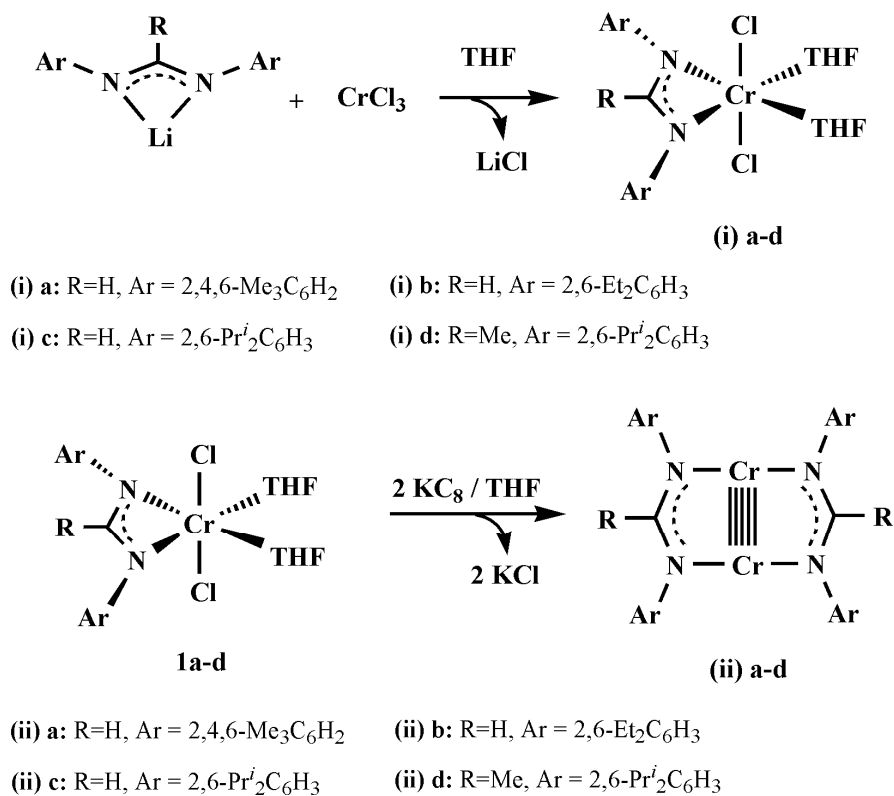
<sup>29</sup> (a) Tsai, Y.-C.; Chen, H.-Z.; Chang, C.-C.; Yu, J.-S. K.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Kuo, T.-S., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12534; (b) Liu, S.-C.; Ke, W.-L.; Yu, J.-S.; Kuo, T.-S.; Tsai, Y.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6394.

<sup>30</sup> Huang, Y.-L.; Lu, D.-Y.; Yu, H.-C.; Yu, J.-S. K.; Hsu, C.-W.; Kuo, T.-S.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Tsai, Y.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7781.

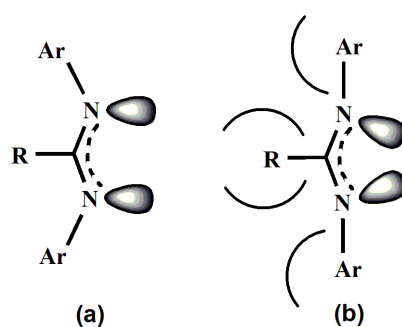
reducción con  $\text{KC}_8$  de un complejo neutro de Cr(II) que contiene dos ligandos formamidinato actuando como puente entre los átomos del metal, produce, inicialmente,<sup>28a</sup> una molécula neutra (Esquema 5, estructura **II**; Ar=2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ ), de composición  $[\text{Cr}_2(\text{ArNC}(\text{H})\text{NAr})_3]$ , que es un compuesto de valencia mixta, Cr(II)–Cr(I). Esta especie se puede reducir con cantidades adicionales de  $\text{KC}_8$ , hasta formar un complejo monoaniónico de la agrupación  $\text{Cr}_2^{2+}$ ,  $[\text{Cr}_2(\text{ArNC}(\text{H})\text{NAr})_3]^-$ , aislada como sal del catión  $[\text{K}-(\text{criptato-2,2,2})]^+$ . La primera de estas especies es paramagnética (un electrón desapareado) y se caracteriza por una  $d(\text{Cr}-\text{Cr})$  de 1.8169(7) Å, indicativa de un enlace múltiple con configuración electrónica  $\sigma^2\pi^4\delta^3$ . En cambio, la especie monoaniónica es diamagnética, y presenta una distancia metal-metal más corta de 1.7397(6) Å, asociada a un enlace quíntuple,  $\sigma^2\pi^4\delta^4$ , con dos componentes de tipo  $\delta$ . La presencia en estas moléculas de tres ligandos amidinato resulta de hecho sorprendente, puesto que lleva a un número de coordinación tres para los átomos de Cr (sin tener en cuenta el enlace Cr–Cr), en principio inesperado en compuestos con enlace quíntuple metal-metal, en los que, como se recordará, el número de coordinación del metal debe ser el menor posible para permitir el empleo de los cinco o.a.  $d$  en la formación del enlace múltiple metal-metal.

El empleo de ligandos amidinato más voluminosos conduce a moléculas neutras dímeras de formulación  $[\text{Cr}_2(\text{ArNC}(\text{R})\text{NAr})_2]$  con enlace quíntuple Cr–Cr.<sup>28b</sup> El procedimiento de síntesis (Esquema 6) es análogo al antes descrito, y las condiciones de reacción son asimismo similares, de tal forma que la diferente estequiometría se debe al mayor volumen que ocupan estos ligandos en comparación con el del Esquema 5 (Figura 14). Las distancias de los enlaces Cr–Cr son prácticamente idénticas en los cuatro derivados y tienen un valor de 1.74 Å, poniéndose así de manifiesto que en esta serie de compuestos no existe una relación clara entre esta propiedad y el tamaño del ligando amidinato. Sin embargo, las distancias Cr–Cr en estos complejos con amidinato son apreciablemente más

cortas que en los terfenilo estudiados por Power y col.<sup>16</sup> y discutidos con anterioridad (1.81–1.83 Å), por lo que resulta evidente que las características estructurales del ligando tienen un efecto importante en la fuerza del enlace metal-metal (como por otra parte es razonable esperar).

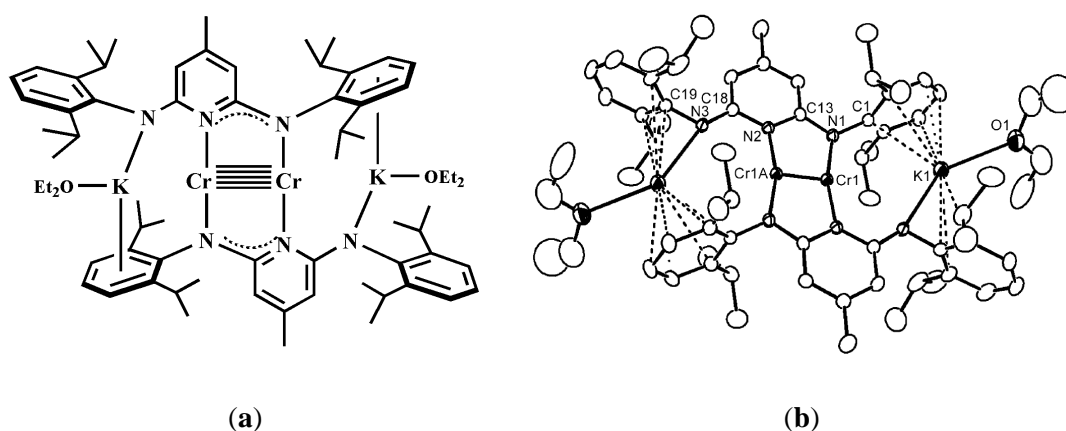


**Esquema 6.** Ruta de síntesis para los complejos Cr<sub>2</sub>{μ-η<sup>2</sup>-ArNC(R)NAr}<sub>2</sub>.



**Figura 14.** Efectos estéricos de los sustituyentes del ligando amidinato.

Para concluir este estudio bibliográfico sobre compuestos con enlace  $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$ , debe mencionarse que en fechas más recientes<sup>30</sup> Tsai y col. han descrito un nuevo ejemplo de compuesto de esta clase con un ligando ligeramente diferente, que sin embargo, contiene también una agrupación monoaniónica de tipo  $\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{N}$ , análoga a la existente en los aminopiridinos y amidinos. La Figura 15 muestra la fórmula estructural de esta sustancia y su estructura molecular, determinada mediante difracción de rayos X, para lo que se ha encontrado una distancia  $\text{Cr}-\text{Cr}$  de 1.7443(10) Å.



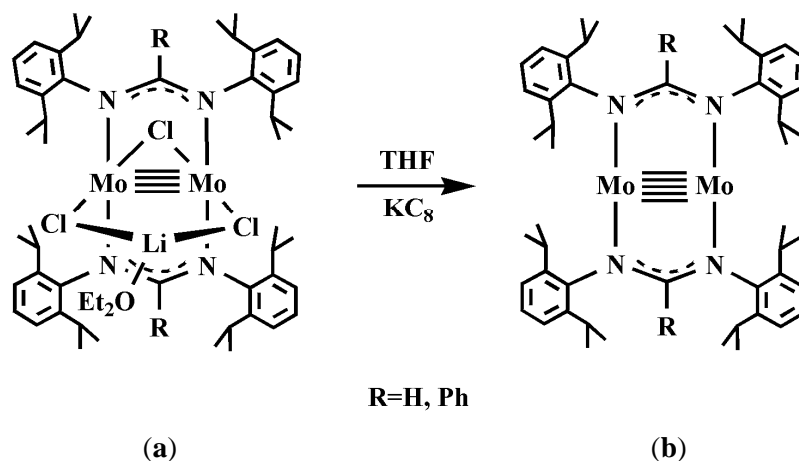
**Figura 15.** Fórmula estructural (a) y representación ORTEP (b) para el complejo  $[(\text{Et}_2\text{O})\text{K}]_2\{\text{Cr}_2(\mu-\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1:\eta^3:\eta^6\text{-}2,6\text{-}(2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-N})2\text{-}4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_2\text{N})_2\}$ .

Las moléculas diatómicas,  $\text{M}_2$ , de los elementos del Grupo 6, Cr, Mo y W se han estudiado mediante métodos computacionales,<sup>31</sup> pudiéndose proponer para ellas un orden de enlace formal de seis. No obstante, el orden de enlace efectivo (EBO) es de tan sólo 3.5 para  $\text{Cr}_2$ , debido a la disimilitud en el tamaño de sus o.a.  $3d$  y  $4s$ , mientras que sus congéneres más pesados,  $\text{Mo}_2$  y  $\text{W}_2$  tienen valores de EBO de 5.2. En estos últimos elementos los efectos relativistas hacen que los

<sup>31</sup> Roos, B. O.; Borin, A. C.; Gagliardi, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1469.

orbitales *s* y *d* sean de tamaño más parecido, favoreciendo que se alcancen órdenes de enlace metal-metal elevados.

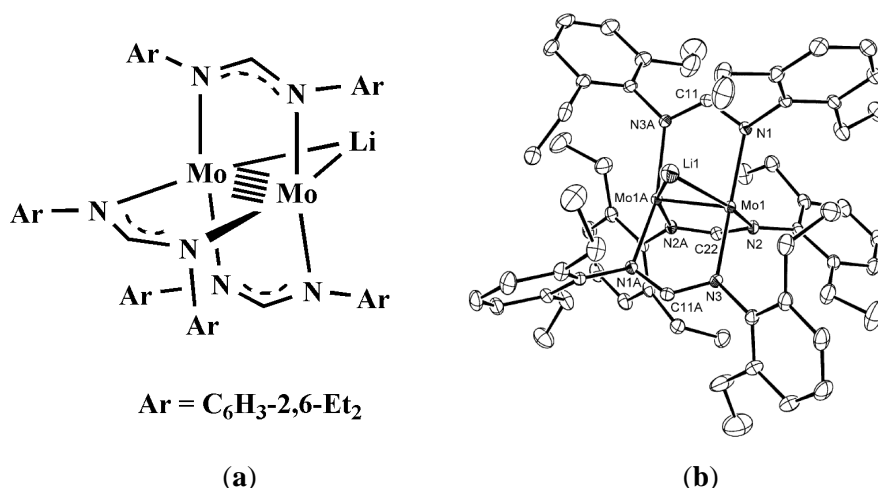
A pesar de estas previsiones no se ha descrito hasta la fecha ningún compuesto con enlace  $W \equiv W$ , y tan sólo dos ejemplos de complejos de  $Mo \equiv Mo$ , el segundo hace tan sólo unos meses (junio de 2012), y tanto éste como el original provenientes del grupo de Tsai.<sup>29</sup> El Esquema 7 muestra la síntesis del primer ejemplo descrito de la agrupación  $Mo_2^{2+}$ . La reacción del dímero de molibdeno,  $K_4[Mo_2Cl_8]$ , con la sal de litio de un ligando formamidinato que tiene sustituyentes 2,6- $Pr^i_2C_6H_3$ , origina un complejo aniónico (es decir, de tipo *ate*), cuya reducción con  $KC_8$  da lugar a la correspondiente especie  $[Mo_2(ArNC(H)NAr)_2]$ , análoga a un compuesto de cromo mencionado con anterioridad. En este mismo trabajo<sup>29a</sup> se caracterizó también el compuesto análogo del ligando amidinato  $[(ArNC(Ph)NAr)_2]$ , y se encontraron para él propiedades espectroscópicas y estructurales muy parecidas.



**Esquema 7.** Reducción del complejo de molibdeno "ate" (a) para formar el complejo  $Mo_2\{ArNC(R)NAr\}_2$  (b) (con  $Ar = 2,6-Pr^i_2C_6H_3$ ).

El empleo de un ligando formamidinato en el que el grupo arilo sustituyente de los átomos de nitrógeno posee  $-C_2H_5$  en lugar de  $-CH(CH_3)_2$ , y es, en

consecuencia menos voluminoso que el del Esquema 7, ha dado lugar a un nuevo compuesto de la agrupación  $\text{Mo}_2^{2+}$  que contiene tres ligandos amidinato y un catión  $\text{Li}^+$  (Figura 16). El compuesto, para el que se propone un enlace  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ , presenta una  $d(\text{Mo}-\text{Mo})$  de  $2.0612(4)$  Å y un orden de enlace efectivo de 3.7, y aunque existe una débil interacción covalente entre el  $\text{Li}^+$  y la agrupación  $\text{Mo}_2$ , el enlace entre los dos átomos de Mo y el de Li es esencialmente electrostático.



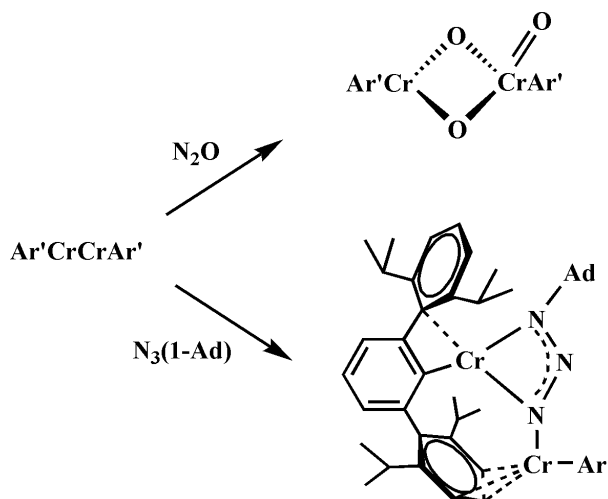
**Figura 16.** Fórmula estructural (a) y representación ORTEP (b) para el complejo  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Li})\{\mu\text{-HC}(\text{N-2,6-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_3]$ .

### I.3.4 Reactividad química del enlace $\text{M}\equiv\text{M}$

A pesar del tiempo transcurrido desde la caracterización del primer compuesto con enlace quintuple metal-metal,<sup>14</sup> los avances que se han producido en el conocimiento de su reactividad química son muy limitados.

El complejo de terfenilo preparado por el grupo de Power,  $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$ ,<sup>14</sup> reacciona con reactivos de naturaleza de heterocumuleno como el monóxido de dinitrógeno,  $\text{N}_2\text{O}$ , y la adamantil azida,  $\text{N}_3(1\text{-Ad})$ , con ruptura del enlace quintuple metal-metal y formación de especies binucleares que poseen grupos oxo y azida

puente, respectivamente (Esquema 8).<sup>32</sup> El producto de tipo oxo es de valencia mixta Cr(III)/Cr(V), mientras que el derivado de la azida contiene dos iones Cr(II). Es interesante destacar que en las dos reacciones se destruye completamente el enlace quintuple Cr–Cr, sin que se observen productos intermedios en los que se preserve, al menos parcialmente, el enlace metal-metal.



**Esquema 8.** Reacciones de  $\text{Ar}'\text{CrCrAr}'$  con  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_3(1\text{-Ad})$ .

En 2011, los grupos de Kempe<sup>33</sup> y Theopold<sup>34</sup> describieron los estudios de reactividad de sus respectivos complejos de  $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$  que se citaron en el apartado anterior frente a diversos alquinos. El grupo de Kempe analizó además las reacciones con los dienos conjugados, 1,3-butadieno e isopreno, encontrando en todos los casos reacciones de cicloadición al enlace quintuple, el cual se ve reducido a cuádruple (Esquema 9). Los resultados de Theopold (no incluidos en el Esquema 9) fueron similares y originaron productos de cicloadición análogos, aunque el empleo del alquino de reducida densidad electrónica,  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ , dió

<sup>32</sup> Ni, C.; Ellis, B. D.; Long, G. J.; Power, P. P., *Chem. Commun.* **2009**, 2332.

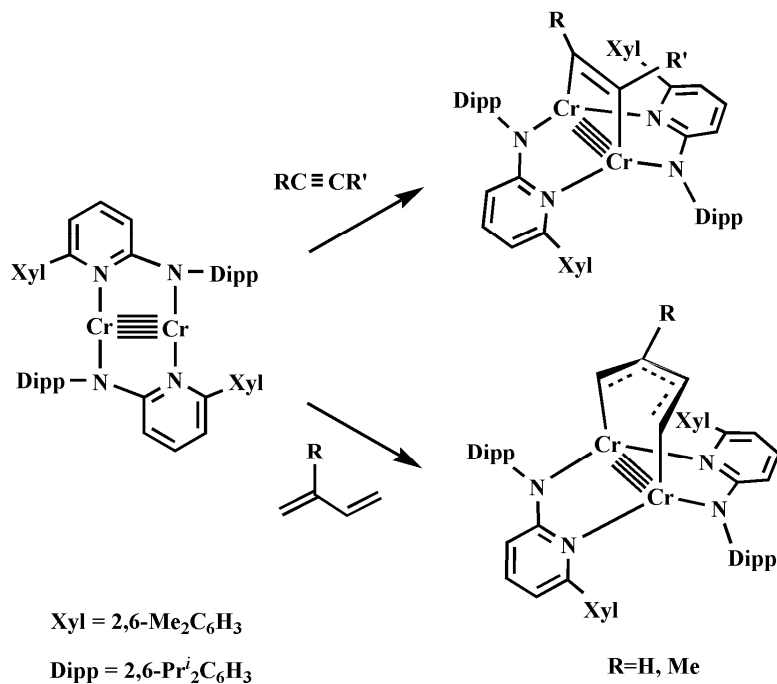
<sup>33</sup> Noor, A.; Tamme, E. S.; Qayyum, S.; Bauer, T.; Kempe, R., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6900.

<sup>34</sup> Shen, J.; Yap, G. P. A.; Werner, J.P.; Theopold, K. H. *Chem. Commun.* **2011**, 12191.

<sup>35</sup> Noor, A.; Glatz, G.; Müller, R.; Kaupp, M.; Demeshko, S.; Kempe, R. *Nature Chem.* **2009**, *1*, 322.



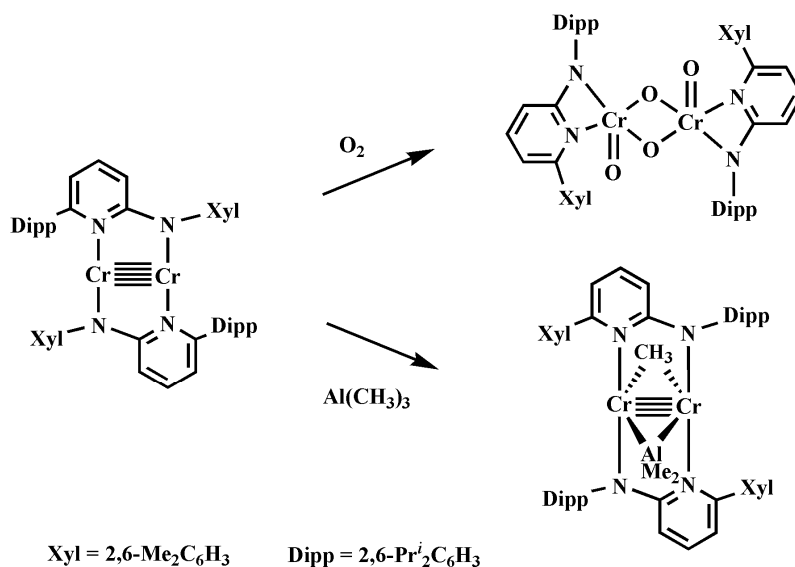
lugar a un complejo de adición a un enlace Cr–ligando, en lugar de al enlace metal-metal.<sup>34</sup>



**Esquema 9.** Reacciones de  $\text{Cr}_2(\text{aminopiridinato})_2$  con alquinos y alquenos.

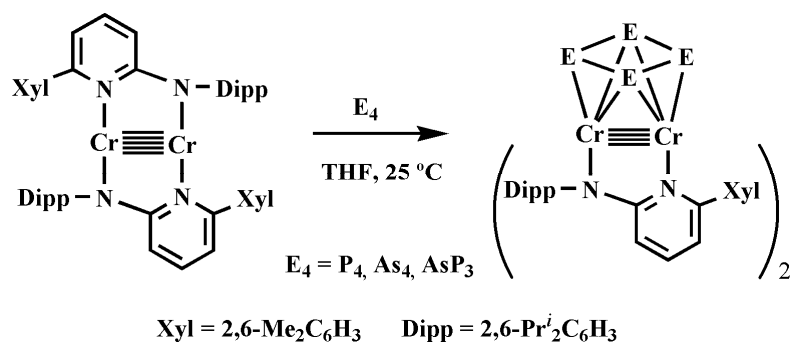
El grupo de Kempe había investigado con anterioridad la reactividad de sus complejos de  $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$  con ligandos aminopiridinato frente al oxígeno y el trimetil aluminio.<sup>35</sup> Resulta de interés destacar que, a diferencia de los resultados de Power resumidos en el Esquema 8, la reacción con  $\text{O}_2$  conduce a un complejo binuclear de  $\text{Cr(V)}$  con grupos oxo de naturaleza terminal y puente, y con un enlace directo metal-metal (Esquema 10). Por su parte, la reacción con  $\text{AlMe}_3$  se puede considerar como una reacción de carboaluminación, análoga a las bien conocidas adiciones de  $\text{AlMe}_3$  a los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}\equiv\text{C}$  (*carboaluminations*),<sup>36</sup> puesto que se obtiene un compuesto con enlace cuádruple  $\text{Cr}-\text{Cr}$ , que incorpora un grupo  $\text{Me}$  y otro  $\text{Me}_2\text{Al}$ , ambos formalmente monoaniónicos. Los mismos autores, junto con otros

<sup>36</sup> Elschenbroich, C., *Organometallics*, Chapter 7, 3rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.



**Esquema 10.** Reacciones de  $\text{Cr}_2(\text{aminopiridinato})_2$  con  $\text{O}_2$  y  $\text{AlMe}_3$ .

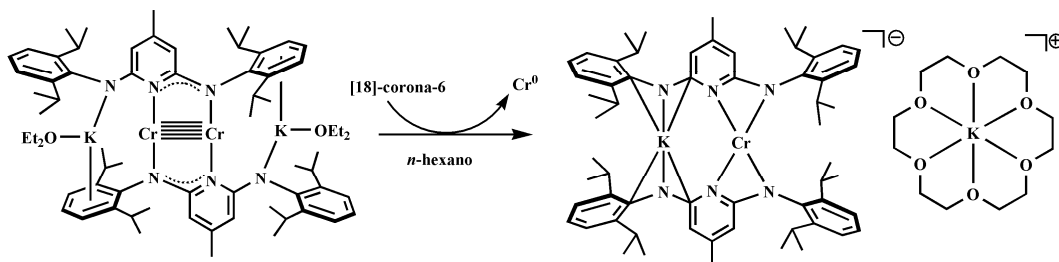
investigadores, han estudiado en fechas más recientes,<sup>37</sup> la activación bimetalica de las moléculas neutras de  $\text{P}_4$  (fósforo blanco),  $\text{As}_4$  (arsénico amarillo) y la mixta  $\text{AsP}_3$ , por el mismo compuesto de  $[\text{Cr}_2]$ -aminopiridinato. Como se resume en el Esquema 11, se obtienen compuestos con enlace  $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$  que incorporan a las respectivas agrupaciones *ciclo*- $\text{P}_4^{2-}$ , *ciclo*- $\text{As}_4^{2-}$  y *ciclo*- $\text{AsP}_3^{2-}$ .



**Esquema 11.** Reactividad del enlace quintuple  $\text{Cr}-\text{Cr}$  frente a  $\text{P}_4$ ,  $\text{As}_4$  y  $\text{AsP}_3$ .

<sup>37</sup> (a) Schwarzmaier, C.; Noor, A.; Glatz, G.; Zabel, M.; Timoshkin, A. Y.; Cossairt, B. M.; Cummins, C. C.; Kempe, R.; Scheer, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7283; (b) Tamne, E. S.; Noor, A.; Qayyum, S.; Bauer, T.; Kempe, R., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 329.

Dentro de este apartado dedicado al estudio de la reactividad de los complejos con enlace  $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$ , debe también mencionarse que el compuesto cuya estructura se recoge en la Figura 15, que contiene un ligando diaminopiridinato,<sup>38</sup> experimenta una reacción de desproporción a  $\text{Cr}(0)$  y  $\text{Cr}(\text{II})$ , este último formando parte de un complejo monoaniónico que contiene dos ligandos diamidopiridinato y un catión  $\text{K}^+$  (Esquema 12).



**Esquema 12.** Reacción del complejo  $\text{Cr}_2(\text{diamidopiridinato})_2$  con [18]-corona-6.

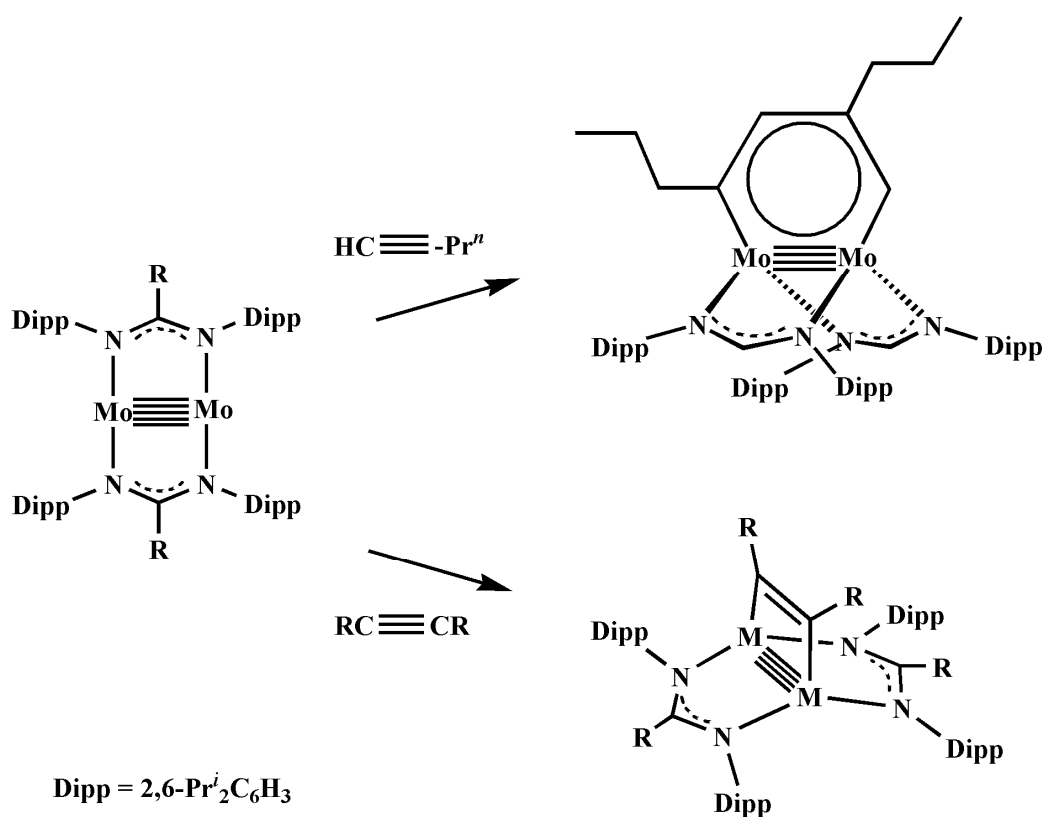
Todos los estudios a los que se ha hecho referencia en este apartado corresponden a complejos de la agrupación  $\text{Cr}_2^{2+}$  estabilizada mediante ligandos apropiados (terfenilo,<sup>32</sup> aminopiridinato,<sup>33</sup> diazadieno<sup>34</sup> y diaminopiridinato<sup>38</sup>). Las primeras observaciones sobre la reactividad de los complejos análogos de tipo  $[\text{Cr}_2]$ -amidinato son muy recientes<sup>39</sup> y hacen referencia a la interacción con diversos alquinos,  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Pr}^t$ ,  $\text{EtC}\equiv\text{C}-\text{Et}$ ,  $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ , para dar los correspondientes productos de cicloadición, semejantes, en consecuencia, a los ya discutidos de Kempe<sup>33</sup> y Theopold.<sup>34</sup>

En esta misma publicación,<sup>39</sup> Tsai y col. describen por primera vez la reactividad química de sus complejos de  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  con ligandos amidinato, encontrando que la interacción de los derivados de composición  $[\text{Mo}_2(\text{RC}(\text{N}-2,6-$

<sup>38</sup> Huang, Y.-L.; Lu, D.-Y.; Yu, H.-C.; Yu, J.-S. K.; Hsu, C.-W.; Kuo, T.-S.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Tsai, Y.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7781.

<sup>39</sup> Chen, H.-Z.; Liu, S.-C.; Yen, C.-H.; Yu, J.-S. K.; Shieh, Y.-J.; Kuo, T.-S.; Tsai, Y.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10342.

$C_6H_3Pr^i_2)_2]$  ( $R=H, Ph$ ) con un alquino terminal, 1-pentino, da lugar a los correspondientes productos de cicloadición [2+2+2] (Esquema 13), que contiene un anillo de seis miembros,  $C_4Mo_2$ , de naturaleza aromática, resultante de la conjugación de cuatro electrones  $p^\pi(C)$  y dos electrones  $\delta(Mo-Mo)$  que forman parte de un enlace cuádruple  $Mo-Mo$ . El uso en esta reacción del alquino interno 3-hexino,  $EtC\equiv C-Et$ , conduce sin embargo a productos de cicloadición [2+2] que incorporan una o dos moléculas del alquino (en este último caso independientes).<sup>39</sup>



**Esquema 13.** Reacción de los complejos  $M_2(\text{amidinato})_2$  con alquino.

## **II. Bibliografía**



1. (a) Kauffman, G. B., *Inorganic Coordination Compounds*, Heyden, London, **1981**; (b) *Nobel Prize Topics in Chemistry* (A Series of Historical Monographs on Fundamental of Chemistry); (c) Wilkinson, G.; Gillard, R.; Mc Clevertery, J. A., *Compreh. Coord. Chem.* Volume 1, 1st ed. **1987**.
2. (a) Kealy, T. J.; Pauson, P. L., *Nature* **1951**, 168, 1039; (b) Samuel, A. M.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F., *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
3. (a) Fischer, E. O.; Pfab, W., *Z. Naturforsch* **1952**, 7b, 377; (b) Fischer, E. O.; Hafner, W., *Z. Naturforsch* **1955**, 10b, 665; (c) Fischer, E. O.; Fritz, H. P., *Adv. Inorg. Chem.* **1959**, 1, 56.
4. (a) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125; (b) Wilkinson, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6146; (c) Wilkinson, G.; Cotton, F. A., *Progress Inorg. Chem.* **1959**, 1, 3.
5. Nyholm, R. S., "The Renaissance of Inorganic Chemistry", Inaugural Lecture, University College London (1-3-**1956**), published by H. K. Lewis & Co. Ltd. London.
6. Cotton, F. A.; Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, Chapter 23, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, **1988**.
7. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press: Ithaca, NY, **1960**.
8. Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Walton, R. A., *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3rd ed., Springer Science and Business Media, New York, **2005**.
9. (a) Cotton, F. A.; Curtis, N. F.; Harris, C. B.; Johnson, B. F.; Lippard, S. L.; Mague, J. T.; Robinson, W. R.; Word, J. S. *Science* **1964**, 145, 1305; (b) Cotton, F. A.; Harris, C. B., *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 330.
10. Brencic, J. V.; Cotton, F. A.; *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 7.
11. Cotton, F. A., *Inorg. Synth.* **1972**, XIII, 87.
12. Chisholm, M. H., in *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, ed. Chisholm, M. H., ACS Symposium Series, **1981**, 155.
13. Johnson, B. F. G., *Transition Metal Clusters*, John Wiley & Sons, **1980**.

14. Nguyen, T.; Sutton, A. D.; Brynda, M.; Fettinger, J. C.; Long, G. J.; Power, P. P., *Science* **2005**, *310*, 884.
15. Frenkin, G., *Science* **2005**, *310*, 796.
16. Wolf, R.; Ni, C.; Nguyen, T.; Brynda, M.; Long, G. J.; Sutton, A. D.; Fischer, R. C.; Fettinger, J. C.; Hellman, M.; Pu, L.; Power, P. P., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11277.
17. (a) Nguyen, T.; Merrill, W. A.; Ni, C.; Lei, H.; Fettinger, J. C.; Ellis, B. D.; Long, G. J.; Brynda, M.; Power, P. P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9115; (b) La Macchia, G.; Gagliardi, L.; Power, P. P.; Brynda, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5104.
18. Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Álvarez, S., *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
19. Cotton, F. A.; Koch, S. A.; Millar, M., *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2084.
20. Roos, B. O., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 265.
21. Wagner, F. R.; Noor, A.; Kempe, R., *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 529.
22. Noor, A.; Glatz, G.; Muller, R.; Kaupp, M.; Demeshko, S.; Kempe, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1149.
23. La Macchia, G.; Manni, G. L.; Todorova, T. K.; Brynda, M.; Roos, F. B.; Gagliardi, L., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5216.
24. (a) Figgis, B. N.; Hitchman, M. A., *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley & Sons, **1999**; (b) Mabbs, F. E.; Machin, D. J., *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Halsted Press, New York, **1973**.
25. Kreisel, K. A.; Yap, G. P.; Dmitrenko, O.; Landis, C. R.; Theopold, K. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14162.
26. La Macchia, G.; Aquilante, F.; Veryazov, V.; Roos, B. O.; Gagliardi, L., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11455.
27. Noor, A.; Wagner, F. R.; Kempe, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7246.



28. (a) Tsai, Y.-C.; Hsu, C.-W.; Yu, J.-S.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Kuo, T.-S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7250; (b) Hsu, C.-W.; Yu, J.-S.; Yen, C.-H.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Tsai, Y.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9933.
29. (a) Tsai, Y.-C.; Chen, H.-Z.; Chang, C.-C.; Yu, J.-S. K.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Kuo, T.-S., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12534; (b) Liu, S.-C.; Ke, W.-L.; Yu, J.-S.; Kuo, T.-S.; Tsai, Y.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6394.
30. Huang, Y.-L.; Lu, D.-Y.; Yu, H.-C.; Yu, J.-S. K.; Hsu, C.-W.; Kuo, T.-S.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Tsai, Y.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7781.
31. Roos, B. O.; Borin, A. C.; Gagliardi, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1469.
32. Ni, C.; Ellis, B. D.; Long, G. J.; Power, P. P., *Chem. Commun.* **2009**, 2332.
33. Noor, A.; Tamne, E. S.; Qayyum, S.; Bauer, T.; Kempe, R., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6900.
34. Shen, J.; Yap, G. P. A.; Werner, J.P.; Theopold, K. H. *Chem. Commun.* **2011**, 12191.
35. Noor, A.; Glatz, G.; Müller, R.; Kaupp, M.; Demeshko, S.; Kempe, R. *Nature Chem.* **2009**, *1*, 322.
36. Elschenbroich, C., *Organometallics*, Chapter 7, *3rd ed.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
37. (a) Schwarzmaier, C.; Noor, A.; Glatz, G.; Zabel, M.; Timoshkin, A. Y.; Cossairt, B. M.; Cummins, C. C.; Kempe, R.; Scheer, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7283; (b) Tamne, E. S.; Noor, A.; Qayyum, S.; Bauer, T.; Kempe, R., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 329.
38. Huang, Y.-L.; Lu, D.-Y.; Yu, H.-C.; Yu, J.-S. K.; Hsu, C.-W.; Kuo, T.-S.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Tsai, Y.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7781.
39. Chen, H.-Z.; Liu, S.-C.; Yen, C.-H.; Yu, J.-S. K.; Shieh, Y.-J.; Kuo, T.-S.; Tsai, Y.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10342.



# **CAPÍTULO II**

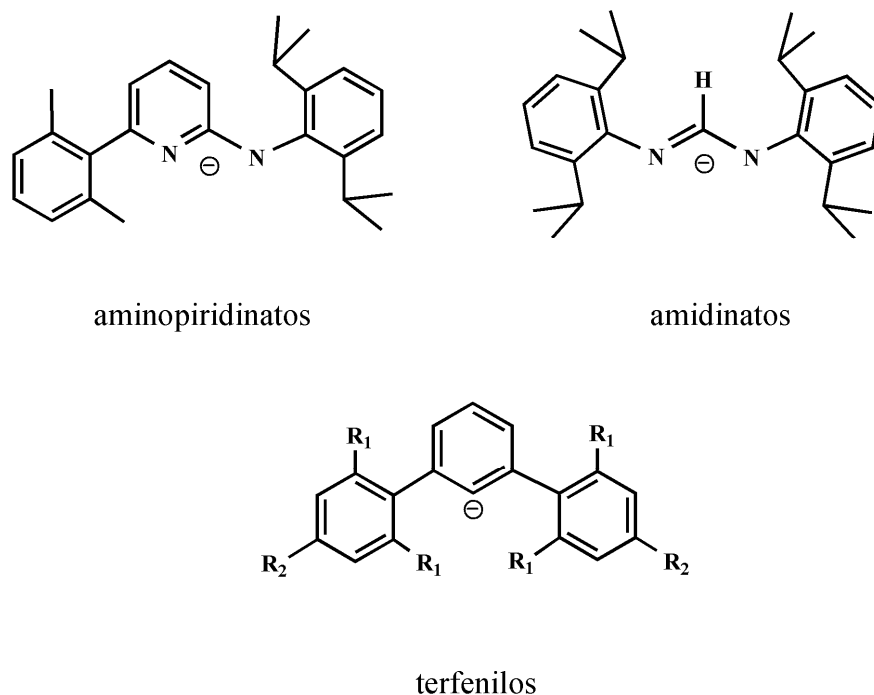
## **Resultados y Discusión**



**I. Introducción**

En este segundo capítulo se discute la química de los compuestos de molibdeno con enlace cuádruple y quíntuple metal-metal que se ha desarrollado en esta Tesis Doctoral. En primer lugar se analiza la estrategia de síntesis utilizada por nuestro grupo de investigación para obtener especies de  $\text{Mo}^I$  con un enlace quíntuple metal-metal como uno de los objetivos principales y a continuación se exponen los resultados obtenidos con el uso de ligandos de tres tipos: aminopiridinato (Ap), amidinato  $\{\text{HC}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}$  y terfenilo  $(2,6\text{-Ar}'_2\text{C}_6\text{H}_3)$ . En estas circunstancias parece razonable estructurar este capítulo atendiendo a la naturaleza de los ligandos, criterio que conduce a los siguientes apartados:

- *Complejos de molibdeno estabilizados mediante ligandos aminopiridinato*
- *Complejos de molibdeno que contienen ligandos amidinato.*
- *Complejos de molibdeno estabilizados por coordinación a ligandos de tipo terfenilo.*

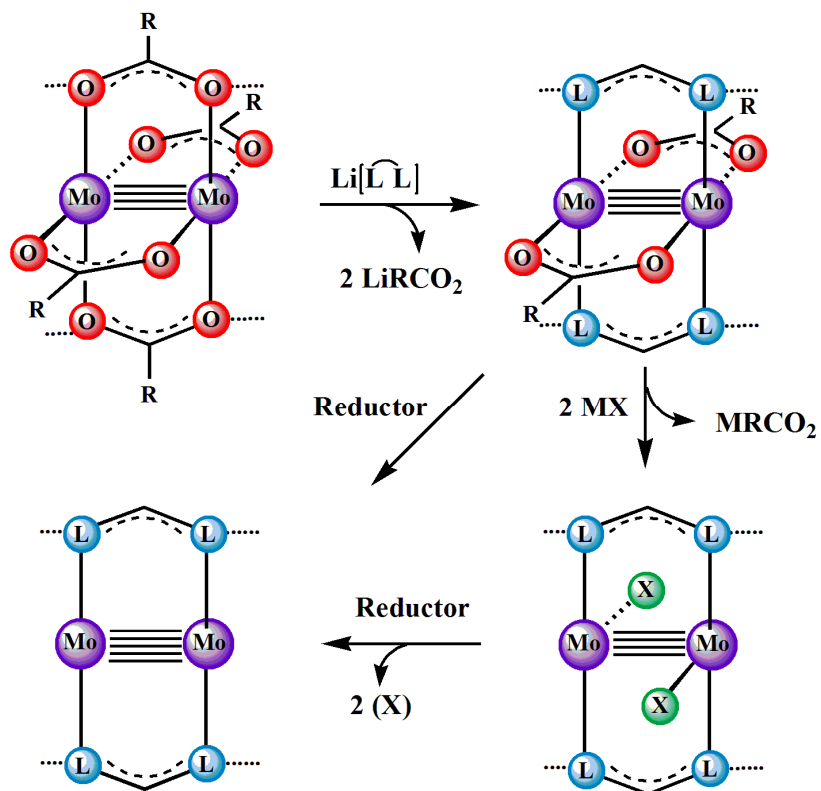


**Figura 1.** Ligandos voluminosos usados para estabilizar especies de molibdeno con enlace cuádruple y quintuple metal-metal.

### I.1 Estrategia de síntesis para estabilizar enlaces quintuple Mo–Mo

En el capítulo anterior se ha hecho referencia a la importancia de los ligandos voluminosos ( $\widehat{L}L$ ) de los tipos terfenilo ( $2,6\text{-Ar}'_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), aminopiridinato (Ap) y amidinato [ $\text{Ar}'\text{NC}(\text{R})\text{NAr}'$ ], en la estabilización de complejos con bajo número de coordinación y bajo estado de oxidación. Como se mencionó brevemente en las *Consideraciones Generales*, la estrategia de síntesis seguida en nuestro laboratorio (Esquema 1) se basa en la reacción inicial de las sales de litio de estos ligandos con los derivados de dimolibdeno y tetra carboxilato,  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ), a fin de obtener complejos binucleares de  $\text{Mo}^{\text{II}}$  que contengan dos de estos nuevos ligandos ( $\widehat{L}L$ ) estabilizando el enlace cuádruple metal-metal. Una vez preparados y caracterizados, en una segunda etapa estos complejos se someten a un proceso de reducción con agentes reductores comunes

( $\text{KC}_8$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{Na}$ , etc.), o alternativamente se lleva a cabo la sustitución de los dos ligandos carboxilato por otros grupos X (por ejemplo, I, alquilo o hidruro) y su posterior eliminación en la etapa final para formar especies de  $\text{Mo}^{\text{I}}$  con un enlace quintuple metal-metal.

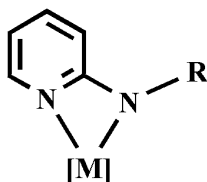


**Esquema 1.** Estrategia de síntesis para los complejos de tipo  $\text{Mo}_2(\widehat{\text{L}}\text{L})_2$ .

## Complejos de molibdeno estabilizados mediante ligandos aminopiridinato

### II.1 Ligandos de tipo aminopiridinato

Los ligandos aminopiridinato fueron descritos por primera vez por Clegg, Snaith y colaboradores (Figura 2)<sup>14,15</sup> y se utilizaron ampliamente durante el desarrollo de los amiduros metálicos,<sup>16</sup> en especial para la complejación de los metales de la parte izquierda de la tabla periódica, incluidos los lantánidos, es decir, de los metales más electropositivos.



**Figura 2.** Ligandos aminopiridinato (R = alquilo, arilo o sililo).

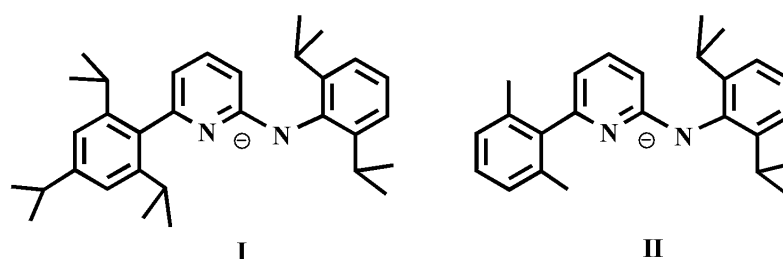
<sup>14</sup> Barr, D.; Clegg, W.; Snaith, R., *Chem. Commun.* **1984**, 469.

<sup>15</sup> Barr, D.; Clegg, W.; Mulvey, R. E.; Snaith, R., *Chem. Commun.* **1984**, 700.

<sup>16</sup> (a) Kempe, R., *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 478; (b) Kempe, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 468; (c) Lappert, M. F.; Power, P. P.; Sanger, A. R.; Srivastava, R. C., *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, **1980**.

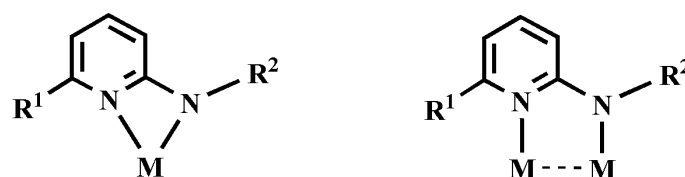


Son ligandos bidentados que donan densidad electrónica al metal a través de un átomo de N piridínico y de un grupo amido situado en la posición 2 del anillo. <sup>17</sup> Inicialmente estos tipos de ligandos se caracterizaban por una baja demanda estérica, sobre todo en el plano perpendicular al anillo de la piridina, circunstancia que limitaba su uso en la formación de los correspondientes complejos metálicos. Para minimizar este inconveniente Kempe y colaboradores diseñaron nuevos ligandos de esta clase mucho más voluminosos, introduciendo sustituyentes 2,6-dialquilfenil (alquilo = Me ó *i*-Pr), tanto en el átomo de nitrógeno de tipo amino, como en la posición 6 del anillo de piridina (Figura 3).<sup>18,19</sup>



**Figura 3.** Ejemplos de ligandos aminopiridinato voluminosos.

Estos ligandos pueden actuar como quelatantes, ocupando dos de las posiciones de coordinación de un centro metálico, o como puente entre dos átomos metálicos (Figura 4), y entre las ventajas que implica su empleo en la formación de complejos destaca la protección estérica que le proporcionan al centro metálico. En



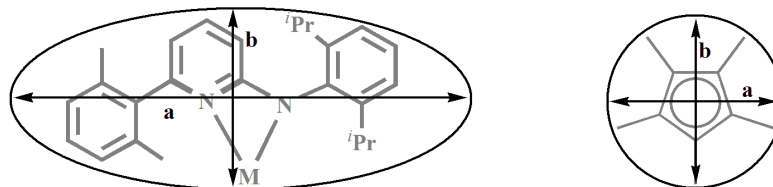
**Figura 4.** Ligandos aminopiridinato coordinados a uno o dos átomos metálicos.

<sup>17</sup> Kempe, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 791.

<sup>18</sup> Scott, N. M.; Schareina, T.; Tok, O.; Kempe, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3297.

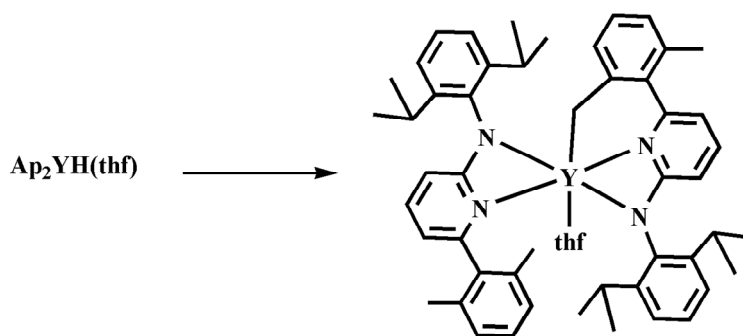
<sup>19</sup> Scott, N. M.; Kempe, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1319.

la Figura 5 se muestra la superficie que ocupa un ligando Ap con sustituyentes arilo frente a la que corresponde al ligando pentametilciclopentadienilo, Cp\*. En este último caso,  $a = b = 6.2 \text{ \AA}$ , mientras que en el caso del Ap,  $a = 13 \text{ \AA}$  y  $b = 8 \text{ \AA}$ .<sup>18</sup>



**Figura 5.** Requerimientos estéricos de los ligandos Ap y Cp\*.

Aunque el modo de coordinación habitual de estos ligandos es el bidentado,  $\kappa^2$ , a través de los dos átomos de nitrógeno, en ocasiones se puede producir la activación de un enlace C–H de un sustituyente, dando lugar a complejos metalados<sup>20, 21</sup> en los que el ligando ocupa tres posiciones de coordinación (Esquema 2).



**Esquema 2.** Activación C–H del ligando Ap.

Esta coordinación se ha observado principalmente en complejos de los metales de la parte izquierda de la tabla periódica, y entre ellos los del Grupo 3, Y, La, Nd y Lu. En la actualidad, los ligandos de esta clase que poseen sustituyentes

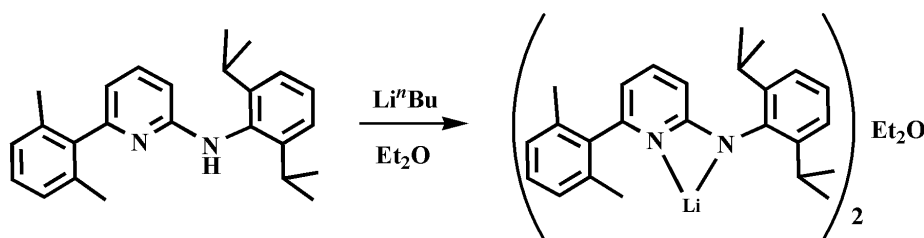
<sup>20</sup> Skvortsov, G. G.; Fukin, G. K.; Trifonov, A. A.; Noor, A.; Döring, C.; Kempe, R., *Organometallics* **2007**, *26*, 5770.

<sup>21</sup> Qayyum, S.; Skvortsov, G. G.; Fukin, G. K.; Trifonov, A. A.; Kretschmer, W. P.; Kempe, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 248.

de tipo arilo en el átomo de N aniónico y en la posición 6 del heterociclo, encuentran importantes aplicaciones en procesos de polimerización catalítica,<sup>9</sup> y también en la síntesis de complejos de bajo número de coordinación con enlace múltiple metal-metal, en especial los que poseen un enlace quíntuple Cr–Cr, preparados por el grupo de Kempe, como se discutió en la Introducción de esta Tesis Doctoral.<sup>10-12</sup>

## II.2 Preparación del complejo $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{Ap})_2$ , **1**

Como se detalla en la Parte Experimental, la síntesis del ligando aminopiridinato utilizado en este trabajo (en adelante Ap), se ha llevado a cabo con éxito, en gran escala, obteniendo un rendimiento de aprox. 40 gramos del compuesto deseado. Su transformación en la sal de litio (LiAp) por reacción con  $\text{Li}^n\text{Bu}$  transcurre asimismo con buenos rendimientos (~80%), como se muestra en el Esquema 3.<sup>18</sup>



**Esquema 3.** Formación de la sal LiAp del ligando aminopiridinato Ap.

La reacción de dos equivalentes de LiAp con el complejo *tetra*(acetato) de dimolibdeno [ $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4$ ], en éter, seguida de la eliminación del disolvente por acción del vacío y la extracción del residuo que resulta con hexano, permite el aislamiento del complejo *trans-bis*(acetato)*bis*(aminopiridinato) de dimolibdeno, **1**,

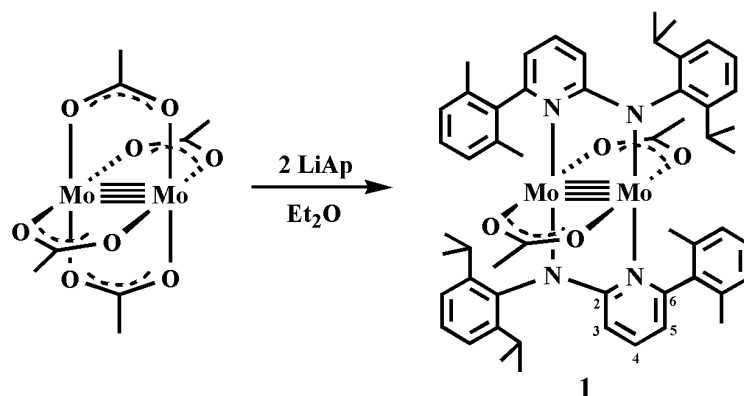
<sup>9</sup> Kretschmer, W. P.; Hessen, B.; Noor, A.; Scott, M. N.; Kempe, R., *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4569.

<sup>10</sup> Noor, A.; Wagner, F. R.; Kempe, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7246.

<sup>11</sup> Noor, A.; Glatz, G.; Müller, R.; Kaupp, M.; Demeshko, S.; Kempe, R., *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 322.

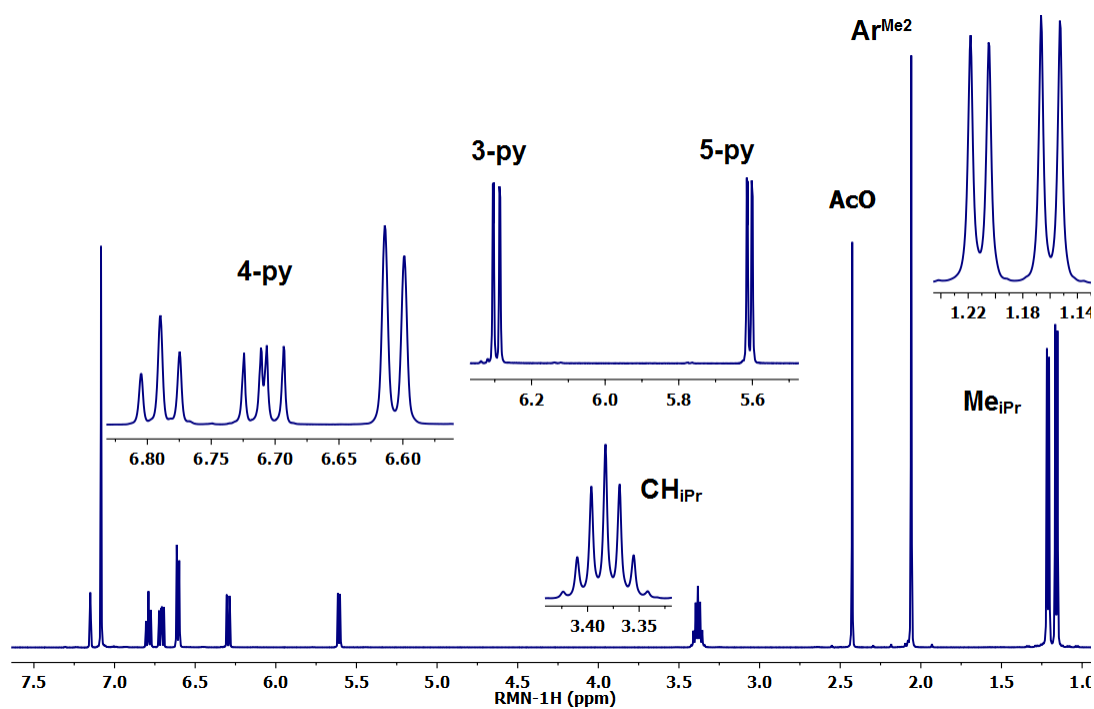
<sup>12</sup> Wagner, F. R.; Noor, A.; Kempe, R., *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 529.

como un material cristalino de color naranja, con un rendimiento del 80% (Esquema 4).



**Esquema 4.** Formación de *trans*-Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(Ap)<sub>2</sub>, (**1**).

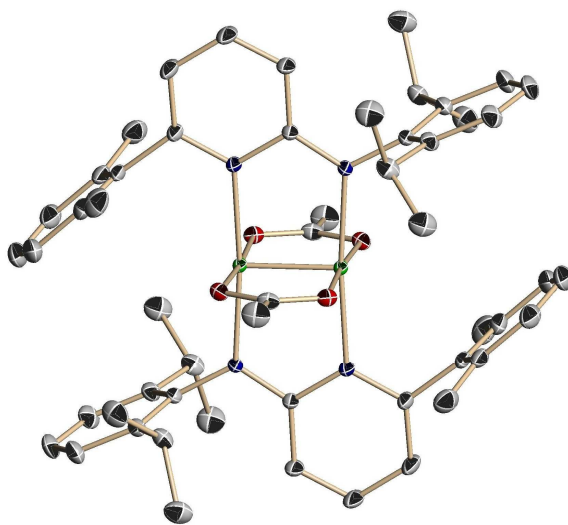
La Figura 6 muestra el espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C) de este complejo, Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(Ap)<sub>2</sub> (**1**). La relación de intensidades 1:1 entre los



**Figura 6.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN del complejo **1**.

grupos acetato y aminopiridinato, así como la equivalencia de los cuatro grupos isopropilo, que aparecen como un septete (3.38 ppm; intensidad relativa 4H) y dos dobles (1.16 y 1.21 ppm,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12H cada uno) están de acuerdo con una distribución *trans* de los grupos acetato y los dos aminopiridinato, que se ve favorecida por los efectos estéricos que originan los sustituyentes arilo de estos últimos ligandos.

La estructura molecular del complejo **1**, determinada mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 7) muestra una simetría  $C_{2h}$  del complejo bimetalico, en el cual el enlace  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  se estabiliza por la coordinación de dos ligandos aminopiridinato y dos grupos acetato. El entorno de coordinación de ambos centros metálicos se aproxima a una geometría piramidal de base cuadrada con cada átomo de Mo coordinado a un átomo de nitrógeno de tipo amido (2.13 Å), a otro de piridina (2.16 Å), a dos átomos de oxígeno (valor medio 2.12 Å) y al otro átomo de molibdeno, que se dispone en el vértice de la pirámide, formando la interacción metal-metal, la cual se caracteriza por una distancia de enlace de



**Figura 7.** Estructura cristalográfica del complejo **1**.

2.0893(3) Å, prácticamente idéntica a la encontrada en  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4$  (2.093 Å),<sup>13</sup> y característica de los complejos de molibdeno con enlace cuádruple metal-metal (2.04 – 2.30 Å).<sup>14,15</sup>

Como suele ser habitual en las sustancias de esta clase, los átomos de molibdeno del complejo **1**, tienen un número atómico efectivo de 16 electrones. Los ligandos aminopiridinato y acetato contribuyen cada uno de ellos con tres electrones, a los que se añaden los seis electrones de valencia del metal y los cuatro del enlace cuádruple entre los dos centros metálicos.

### II.3. Reacción de $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{Ap})_2$ (**1**) con alquilo de litio, LiR

En este trabajo se ha investigado la reacción del complejo **1** con diferentes alquilo de litio (LiR con R = Me, Et, *n*-Bu, *tert*-Bu y  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ ) para preparar especies dialquílicas que contienen la agrupación  $[\text{RMo}\equiv\text{MoR}]$ , por sustitución de los dos grupos acetato. Aunque en todos los casos la adición lenta de LiR al complejo **1**, a baja temperatura (–40 °C), produce un cambio rápido en el color de la disolución de naranja a rojo, sólo se ha conseguido aislar y caracterizar el producto de reacción cuando el alquilo de litio empleado es LiMe (R = Me). Con los restantes grupos alquilo la manipulación de la disolución a la temperatura ambiente origina productos de descomposición.

#### II.3.1 Reacción del complejo **1** con metil litio

La reacción del complejo **1** con dos equivalentes de LiMe en THF y posterior extracción con pentano, produce con rendimiento aceptable (aprox. 50%) un complejo aniónico de molibdeno (es decir, de tipo “ate”), **2**, muy sensible al aire, como consecuencia del desplazamiento de uno de los grupos acetatos por otro metilo, y la incorporación adicional de una molécula de metil litio, posiblemente

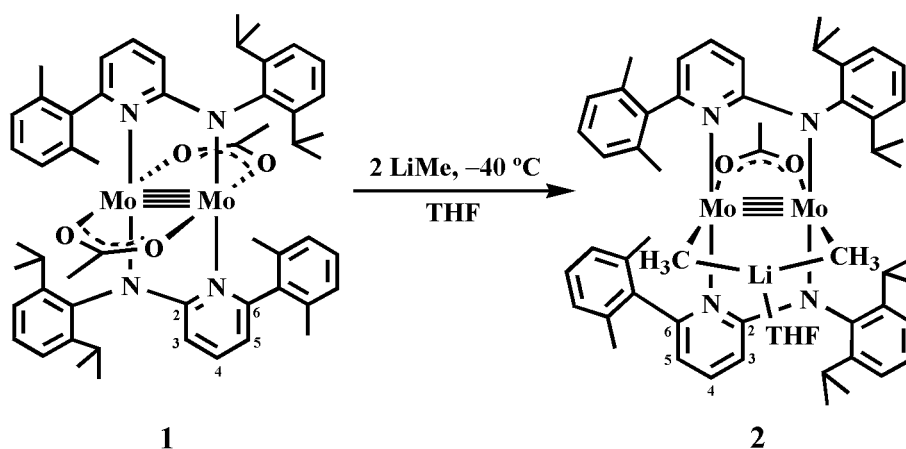
<sup>13</sup> Cotton, F. A.; Mester, Z. C.; Webb, T. R., *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2768.

<sup>14</sup> Cotton, F. A.; Koch, S. A.; Schultz, A. J.; Williams, J. M., *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2093.

<sup>15</sup> Cotton, F. A.; Ilsley, W. H.; Kaim, W., *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2717.

para compensar la insaturación electrónica y de coordinación de esta molécula (Esquema 5). A pesar de nuestros esfuerzos no ha sido posible la alquilación ulterior por desplazamiento del segundo grupo acetato.

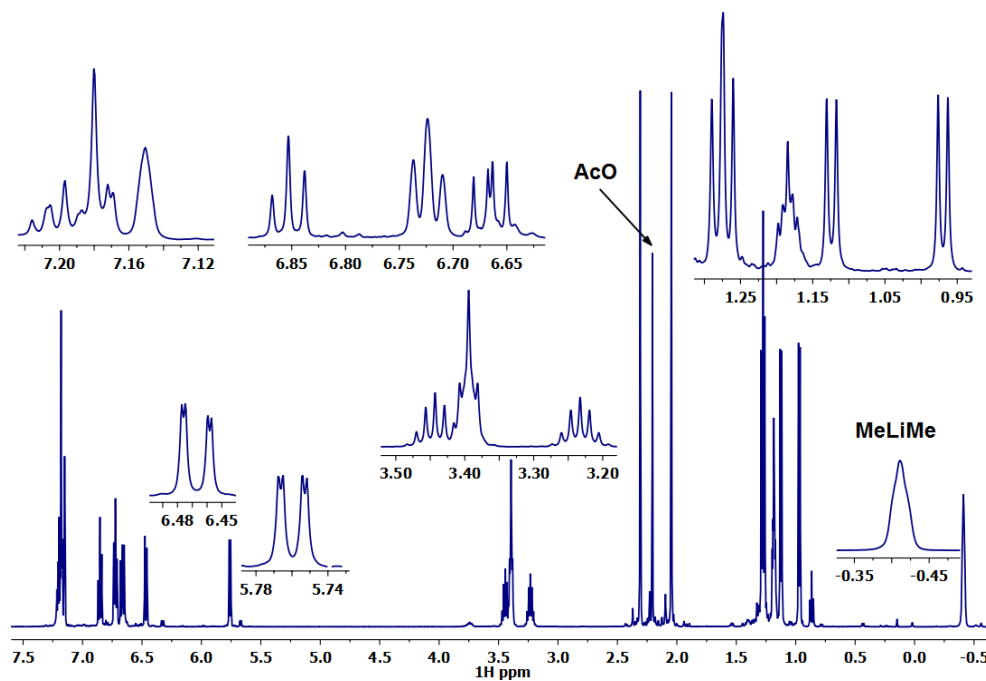
El complejo **2** se ha caracterizado mediante espectroscopías de RMN y difracción de rayos X. La formulación de esta especie de 16 electrones, diamagnética, se describe como consistente de una unidad central  $[\text{Mo}\equiv\text{Mo}]^{4+}$ , estabilizada gracias a la coordinación de dos ligandos aminopiridinato y un acetato, así como por dos grupos metilo que interaccionan con un catión  $\text{Li}^+$  que hace de puente entre ellos y compensa la carga global de la molécula. En su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 8) la relación de intensidades entre el grupo acetato y el ligando aminopiridinato es la de 1:2 esperada para esta estequiometría. Los entornos químicos a los lados del plano formado por los cuatro átomos de nitrógeno de los dos ligandos aminopiridinato y la unidad central  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  son distintos, ya que en una región se dispone el ligando acetato y en la otra la agrupación  $\{\text{Me}_2\text{Li}(\text{THF})\}$ .



**Esquema 5.** Formación de  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})\{\text{Me}_2\text{Li}(\text{THF})\}(\text{Ap})_2$ , (**2**).

La inequivalencia de los sustituyentes *orto* de cada uno de los grupos arilo del ligando aminopiridinato se manifiesta en la observación de señales de

resonancia correspondientes a dos grupos isopropilo distintos para el anillo 2,6- $\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$ , que aparecen como dos septetes (3.23 y 3.44 ppm; intensidad relativa 2H:2H) y cuatro dobletes (0.97, 1.12, 1.27 y 1.28 ppm,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H cada

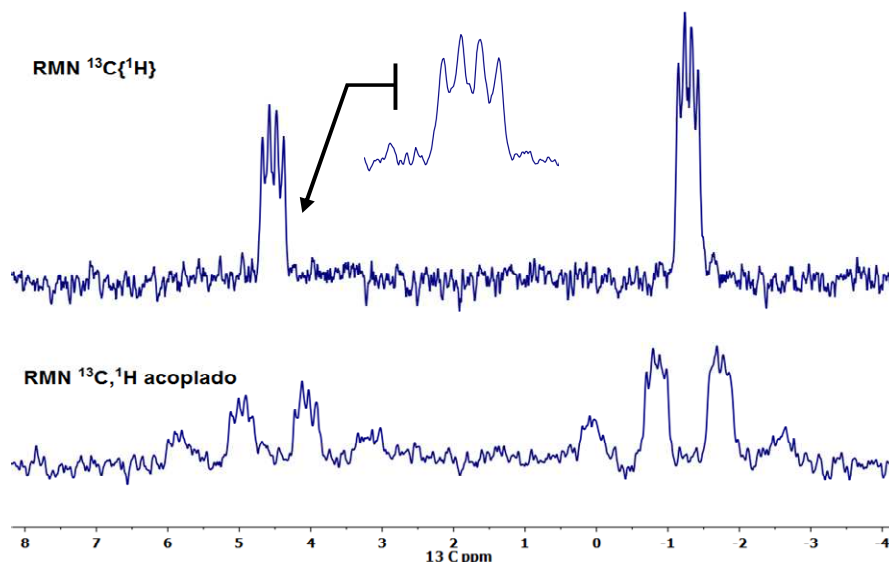


**Figura 8.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo de dimolibdato, **2**.

uno), y en el caso del anillo 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , dos señales singlete a 2.05 y 2.31 ppm, correspondientes a sus dos grupos metilo. Las señales de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de la agrupación  $\{\text{Me}_2\text{Li}(\text{THF})\}$  son también de interés. Aunque esta molécula contiene dos grupos metilo diferentes, en su espectro de protón se observa una señal ancha apantallada ( $-0.41$  ppm, 6H), pero en cambio, en su espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  desacoplado de protón (Figura 9), los dos grupos metilo resuenan a  $-1.4$  y  $4.5$  ppm, y exhiben un acoplamiento de 12 Hz con el núcleo cuadrupolar de  $^7\text{Li}$  (espín nuclear:  $I = 3/2$ , abundancia natural: 92.6%), indicando la existencia de interacción covalente en la unión del catión  $\text{Li}^+$  a los grupos metilo. De otro lado,



en el espectro de  $^{13}\text{C}$  registrado en condiciones de acoplamiento de estos núcleos con los protones (espectro *gated*), que también se presenta en la Figura 9, se observan los esperados cuartetos para cada uno de estos grupos metilo, que se



**Figura 9.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN acoplado y desacoplado de protón de la agrupación  $\{\text{Me}_2\text{Li}(\text{THF})\}$  en el complejo **2**.

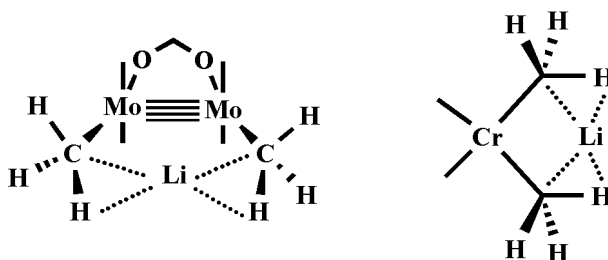
caracterizan por un valor de la constante de acoplamiento  $^1J_{\text{CH}}$  de  $\sim 112$  Hz, inferior a los valores normales encontrados para los grupos  $\text{CH}_3$  del ligando (125–130 Hz). Esta observación reafirma la existencia de interacciones agósticas  $\text{Li}\cdots\text{H}-\text{CH}_2-\text{Mo}$  en el complejo **2**, similares a las que están presentes en la especie monómera  $\text{Me}_4\text{CrLi}_2(\text{TMEDA})_2$  (Figura 10)<sup>16</sup> y en otros compuestos de esta clase.<sup>17</sup>

La estructura que exhiben las moléculas del complejo **2** en el estado sólido se ha determinado mediante difracción de rayos X y confirma la existencia de una unidad central  $\text{Mo}_2^{4+}$  en la que los átomos de Mo tienen entornos de coordinación

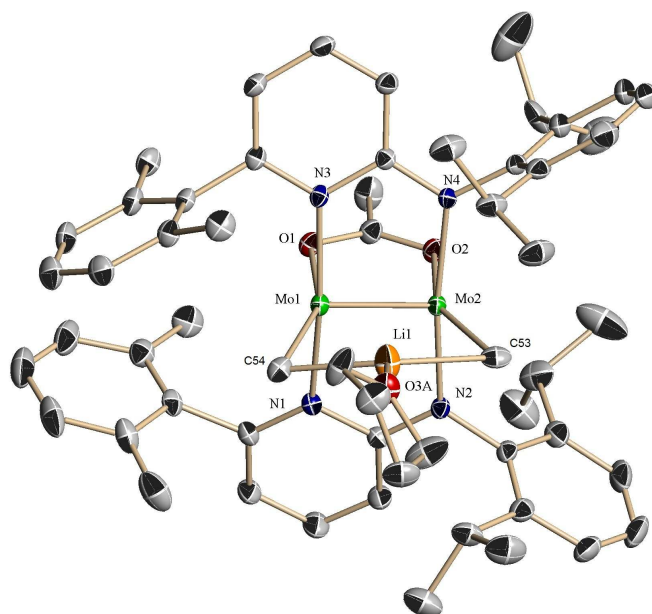
<sup>16</sup> (a) Hao, S.; Gambarotta, S.; Bensimon, B., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3556; (b) Hao, S.; Song, J. I.; Berno, P.; Gambarotta, S., *Organometallics* **1994**, *13*, 1326.

<sup>17</sup> Elschenbroich, C., *Organometallics*, 3rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.

diferentes (Figura 11). Así, el átomo Mo1 está enlazado a un átomo de oxígeno (Mo1–O1 = 2.16 Å), al de carbono de un grupo metilo (Mo1–C54 = 2.22 Å), a dos



**Figura 10.** Interacciones agósticas  $\text{Li}\cdots\text{H}-\text{CH}_2-\text{Mo}$  en el complejo **2** (izquierda) y en la especie  $[\text{Cr}(\text{CH}_3)_4\text{Li}_2(\text{TMEDA})_2]$ , (derecha).



**Figura 11.** Estructura molecular de rayos X del complejo **2**.

átomos de nitrógeno de piridina (valor medio Mo1–Npy = 2.20 Å) y al otro átomo de molibdeno Mo2, en este último caso con una distancia de enlace metal-metal de 2.1068(5) Å. Por su parte, el átomo Mo2 está igualmente enlazado a uno

de oxígeno ( $\text{Mo2-O2} = 2.15 \text{ \AA}$ ), a otro de carbono ( $\text{Mo2-C53} = 2.22 \text{ \AA}$ ) y al otro átomo de molibdeno, pero a diferencia del átomo Mo1, el Mo2 se coordina a dos de nitrógeno de tipo amido (valor medio  $\text{Mo2-N}_{\text{amido}} = 2.14 \text{ \AA}$ ). Las distancias Mo-C citadas con anterioridad para ambos grupos  $\text{CH}_3$  son idénticas en el complejo **2**, y son algo más cortas que en la especie  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3)_8^{2-}$ , para la que la distancia media Mo-C es de  $2.29 \text{ \AA}$ .<sup>18,19</sup>

En el estado sólido, el catión  $\text{Li}^+$  tiene número de coordinación tres, puesto que se une a los dos grupos  $\text{CH}_3$  y al átomo de oxígeno de una molécula de THF, en este último caso con una  $d(\text{Li-O})$  de  $1.95 \text{ \AA}$ . La coordinación a los dos grupos metilo no es simétrica, sino que presenta una distancia Li-C algo más larga que la otra ( $\text{Li1-C53} = 2.14$ ;  $\text{Li1-C54} = 2.07 \text{ \AA}$ ). Tomando un valor medio de  $2.11 \text{ \AA}$ , esta magnitud es indicativa de una fuerte interacción de enlace  $\text{CH}_3 \cdots \text{Li} \cdots \text{CH}_3$  en comparación con la que existe en otros compuestos similares. Así, en el complejo  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)]_4[\text{Mo}_2(\text{CH}_3)_8]$ , los átomos de Li se encuentran a una distancia media de  $2.43\text{--}2.56 \text{ \AA}$  de los átomos de carbono,<sup>19</sup> mientras que en el correspondiente de cromo,  $[\text{Li}(\text{thf})]_4[\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8]$ , la separación entre estos átomos es de  $2.37 \text{ \AA}$ , y en el monómero  $[\text{Li}(\text{tmed})]_2[\text{Cr}(\text{CH}_3)_4]$  (refer. 16) de  $2.18 \text{ \AA}$  (nótese que el radio covalente del Mo,  $1.54 \text{ \AA}$ , es aproximadamente  $0.15 \text{ \AA}$  mayor que el del cromo, de  $1.39 \text{ \AA}$ ).<sup>20</sup> Por otro lado, en los complejos de tipo *ate* de Mn y Fe,  $[\text{Li}(\text{tmed})]_2[\text{Mn}(\text{CH}_3)_4]$  (refer. 21) y  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)]_2[\text{Fe}(\text{CH}_3)_4\text{Li}(\text{CH}_3)]$ , (refer. 22) las distancias Li-C son del orden de  $2.26$  y  $2.25 \text{ \AA}$  (radios covalentes de  $1.61$  y  $1.52 \text{ \AA}$ , en ambos casos con configuración de espín alto).<sup>20</sup> Incluso en el tetrámero

<sup>18</sup> El valor medio para una interacción Mo-CH<sub>3</sub> encontrado en la base de datos cristalográfica de Cambridge es  $2.23 \text{ \AA}$ , con un intervalo de  $2.03\text{--}2.40 \text{ \AA}$ .

<sup>19</sup> Cotton, F. A.; Troup, J. M.; Webb, R. T.; Williamson, D. H.; Wilkinson, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3824.

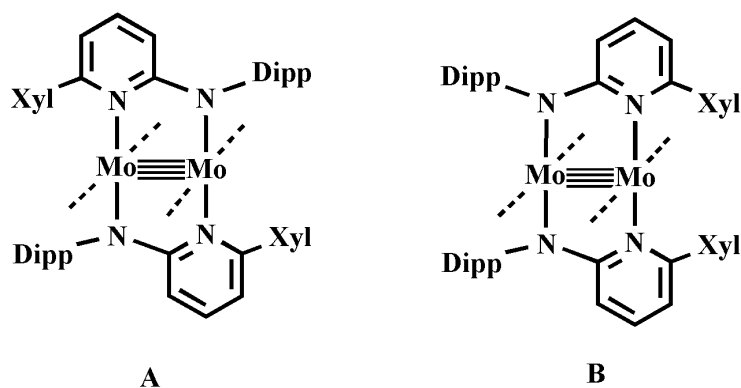
<sup>20</sup> Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Álvarez, S., *Dalton Trans.* **2008**, 2832.

<sup>21</sup> Morris, R. J.; Girolami, G. S., *Organomet.* **1989**, *8*, 1478.

<sup>22</sup> (a) Fürstner, A.; Krause, H.; Lehmann, C. W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 440; (b) Fürstner, A.; Martin, R.; Krause, H.; Seidel, G.; Goddard, R.; Lehmann, C. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8773.

$\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$ , la distancia media Li–C de  $2.31 \text{ \AA}$ <sup>17</sup> es apreciablemente mayor que en el complejo **2**. Finalmente las distancias desde el átomo de Li a los de Mo, con un valor medio de  $\sim 2.93 \text{ \AA}$  ( $2.91$  y  $2.96 \text{ \AA}$ , a Mo2 y Mo1, respectivamente), son algo mayores que la suma de los radios covalentes de estos átomos ( $2.84 \text{ \AA}$ ) y pueden por ello considerarse, al menos aproximadamente, como de no enlace, o en todo caso de enlace muy débil. En las especies tetra- y trinuclear,  $[\{\text{Cp}_2\text{MoH}(\mu\text{-Li})\}_4]$  (refer. <sup>23</sup>) y  $[\{\text{Cp}_2\text{MoH}(\mu\text{-Li}(\text{thf}))\}_3]$  (refer. <sup>24</sup>), tales distancias son del orden de  $2.70$  y  $2.83 \text{ \AA}$ , respectivamente, mientras que en el compuesto  $\{\text{Mo}_2(\mu\text{-Li})\{\mu\text{-HC}(\text{N-2,6-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_3\}$ , recientemente descrito por Tsai y col,<sup>25</sup> en el que los estudios computacionales apoyan una interacción esencialmente iónica entre el catión Li y la agrupación  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ , las distancias Li–Mo son de  $2.64 \text{ \AA}$ .

Las estructuras cristalográficas de los complejos **1** y **2** revelan un modo de coordinación diferente del ligando aminopiridinato en el compuesto **2** con respecto al **1** (Figura 12). La molécula del complejo aniónico tiene simetría  $C_s$ , y por tanto



**Figura 12.** Diferentes modos de coordinación del ligando aminopiridinato en el complejo **1** (A) y en complejo **2** (B).

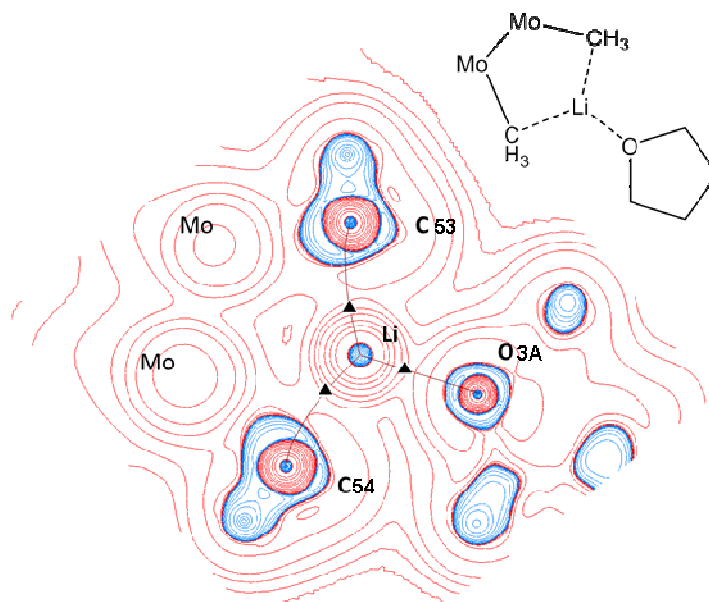
<sup>23</sup> Forder, R. A.; Prout, K., *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 2318.

<sup>24</sup> Mandel, A.; Magull, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 945.

<sup>25</sup> Liu, S.-C.; Ke, W.-L.; Yu, J.-S. K.; Kuo, T.-S.; Tsai, Y.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6394.

un sólo plano de simetría que es perpendicular al plano que contiene a los átomos de N del ligando aminopiridinato, de manera que los grupos arilo sustituyentes de la misma clase química adoptan una disposición eclipsada, unos respecto a otros (Figura 12B). No se ha llevado a cabo un estudio teórico de la estabilidad relativa de los distintos isómeros posibles para el complejo **2**, aunque sí se han analizado las características electrónicas de la agrupación  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3)_2\text{Li}$ .

Un análisis topológico de la densidad electrónica del complejo  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})\{\text{Me}_2\text{Li}(\text{THF})\}(\text{Ap})_2$ , (**2**), empleando la teoría de “Átomos en moléculas” de Richard Bader<sup>26</sup>, apoya la existencia de interacciones de enlace entre el átomo de litio, el fragmento organometálico y la molécula de THF. La Figura 13 muestra un mapa de densidad electrónica en el plano definido por los átomos de



**Figura 13.** Puntos críticos de enlace (BCPs, triángulos) y caminos de enlace superpuestos sobre una representación de curvas de nivel de la laplaciana de la densidad electrónica de **2** en el plano C(53)–C(54)–O(3A). Las líneas rojas indican valores positivos y las líneas azules valores negativos. Los átomos de molibdeno se encuentran fuera del plano.

<sup>26</sup> (a) Bader, R. F., *Atom in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1995**; (b) Bader, R. F. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.

carbono de los ligandos metilo y el átomo de oxígeno del THF. Los puntos críticos de enlace están representados por triángulos, junto con los “caminos de enlace”. Los valores de la densidad electrónica  $\rho(r_b)$ , de su laplaciana  $\nabla^2\rho(r_b)$  y de la densidad de energía total  $H(r_b)$  en los tres puntos críticos de enlace considerados son indicativos de interacciones de capa cerrada, típicas de enlaces iónicos (Tabla 1).<sup>26, 27</sup>

| Enlace    | $\nabla^2\rho(r_b)$ | $\rho(r_b)$ | $H(r_b)$ |
|-----------|---------------------|-------------|----------|
| Li-C(53)  | 0.022               | 0.126       | 0.004    |
| Li-C(54)  | 0.022               | 0.122       | 0.004    |
| Li-O(THF) | 0.026               | 0.195       | 0.009    |

**Tabla 1.** Datos calculados en unidades atómicas (au) para los puntos críticos analizados en la agrupación  $\text{Me}_2\text{Li}(\text{THF})$  del complejo **2**.

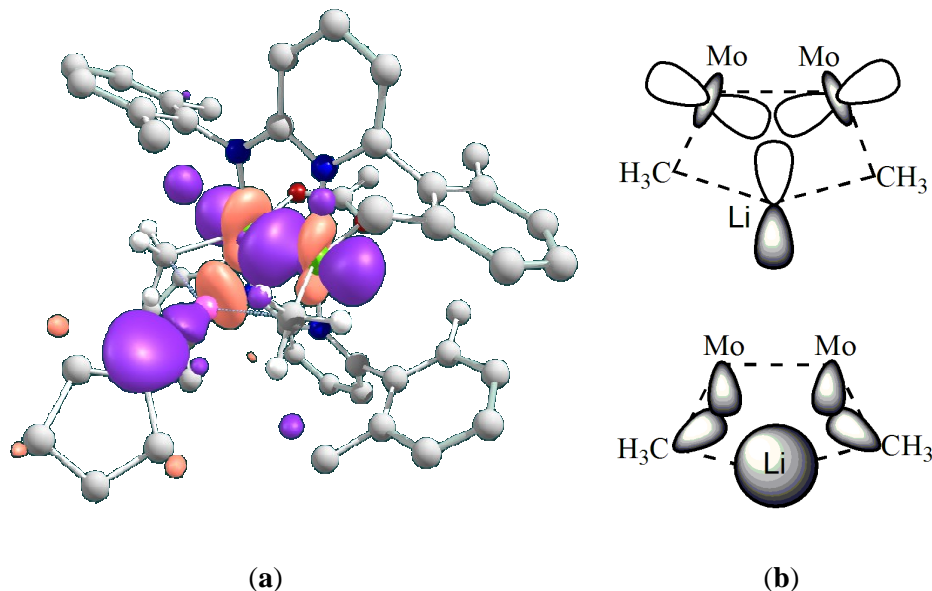
A pesar de que el estudio anterior justifica la existencia de una interacción entre el catión  $\text{Li}^+$  y el fragmento organometálico, la existencia de interacciones meramente electrostáticas no explica el acoplamiento escalar  $J_{\text{LiC}}$  observado en los espectros de RMN, que requiere la compartición de densidad electrónica entre el litio y los carbonos de los ligandos metilo.

Por lo tanto se realizó también un análisis de orbitales localizados (NBO)<sup>28</sup> del complejo **2**. El cálculo, que muestra los cuatro orbitales de enlace esperados entre los dos átomos de molibdeno, también permite racionalizar la interacción entre el átomo de litio y el fragmento organometálico (Figura 14), como el resultado de la deslocalización de densidad electrónica desde los dos orbitales

<sup>27</sup> Cossío, F. P.; Alonso, C.; Lecea, B.; Ayerbe, M.; Rubiales, G.; Palacios, F., *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2839.

<sup>28</sup> (a) Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F., Versión 3.1, ed; (b) Reed, A. E.; Curtis, L. A.; Weinhold, F., *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

enlazantes  $\sigma(\text{Mo}-\text{CH}_3)$  y, principalmente, desde el orbital enlazante  $\sigma(\text{Mo}-\text{Mo})$  hacia dos orbitales vacíos ( $s$  y  $p$ ) del átomo de litio (que presenta una carga de  $+0.63e$ ).



**Figura 14.** Interacción entre el orbital de enlace localizado (NBO)  $\sigma(\text{Mo}-\text{Mo})$  y un orbital  $p$  vacío localizado sobre el átomo de litio (valor de contorno 0.52) (a). Representación de los orbitales implicados para la agrupación  $\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Li}(\text{THF})\}$  (b).

Según el análisis de orbitales localizados (NBO), la deslocalización de densidad electrónica desde el primer al segundo orbital es la principal responsable de la interacción entre el litio y el fragmento organometálico de **2**. El análisis muestra que este tipo de interacción es el mismo que entre el átomo de litio y el átomo de oxígeno de la molécula de THF. De acuerdo con esto, los órdenes de enlace (índices de Wiberg) entre los átomos de molibdeno, los átomos de carbono de los ligandos metilo y el átomo de oxígeno del THF y el litio son similares, como se recoge en la Tabla 2.

| Enlace             | Índice de Wiberg<br>(orden de enlace) |
|--------------------|---------------------------------------|
| Li-Mo              | 0.09                                  |
| Li-O(THF)          | 0.08                                  |
| Li-CH <sub>3</sub> | 0.1                                   |

**Tabla 2.** Índice de Wiberg entre los átomos de la agrupación Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Li(THF)}.

Los detalles de los cálculos computacionales realizados por el Dr. Joaquín López para la agrupación Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Li(THF)} se resumen de la siguiente manera: la geometría de la molécula **2** ha sido optimizada a partir de los datos de difracción de rayos X y para ello se ha empleado el programa Gaussian09<sup>29</sup> y la teoría del funcional de la densidad (DFT) con el funcional M06. Se han empleado las bases 6-31g(*d,p*) para todos los átomos excepto Mo, que fue modelado con el pseudopotencial SDD. Los estudios de las propiedades topológicas de la densidad electrónica se han llevado a cabo empleando una densidad electrónica calculada a partir de la estructura optimizada anteriormente (empleando el conjunto de bases 6-311g(*d,p*) para todos los átomos excepto el Mo) con el programa AIM2000.<sup>30</sup>

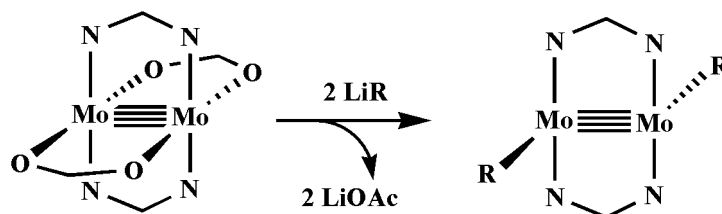
<sup>29</sup> Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., in *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2009**.

<sup>30</sup> F. Biegler-König, J. Schönbohm, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1489.



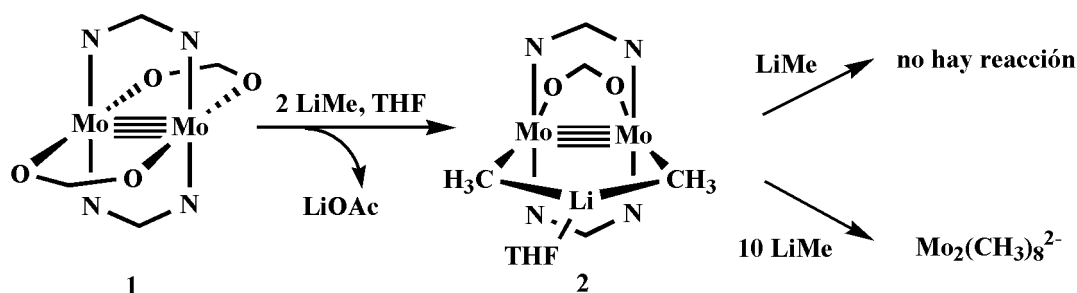
### II.3.2 Otras reacciones de alquilación

El objetivo inicial de la reacción del complejo **1** con alquilos de litio era la preparación de especies *trans*-dialquílicas,  $[\text{RMo}\equiv\text{MoR}]$  como se ilustra en el Esquema 6.



**Esquema 6.** Reacción del complejo **1** con alquilos de litio con  $\widehat{\text{N}}\widehat{\text{N}}$  = ligando Ap.

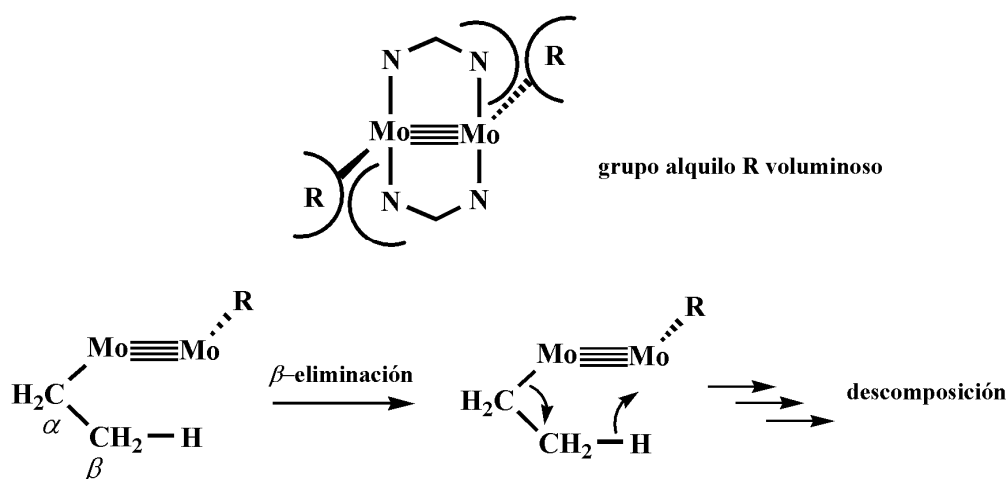
Sin embargo, cuando se utiliza metil litio sólo se reemplaza un grupo acetato al formarse el complejo de dimetil dimolibdato **2**. La adición de un equivalente de LiMe al compuesto **2** o el calentamiento moderado (70 °C), no produce la sustitución del segundo acetato, e incluso el tratamiento con un gran exceso de LiMe (10 equiv) conduce a la formación de la especie  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3)_8^{2-}$  (Esquema 7).<sup>19</sup>



**Esquema 7.** Desplazamiento de los ligandos Ap y acetato por metilo.

Por otro lado, cuando se emplean alquilos de litio más voluminosos (LiR, con  $\text{R} = \text{Et}, n\text{-Bu}, \text{tert-Bu}$  y  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ ), se generan especies alquílicas cinéticamente inestables que no se han podido aislar, bien porque presentan

impedimentos estéricos importantes con los sustituyentes del ligando aminopiridinato, o porque experimentan reacciones de eliminación de  $H_{\beta}$ ,<sup>31</sup> que como es bien sabido, constituyen una de las principales vías de descomposición de los alquilos de los metales de transición (Esquema 8).<sup>17</sup>



**Esquema 8.** Descomposición de alquilos metálicos de molibdeno.

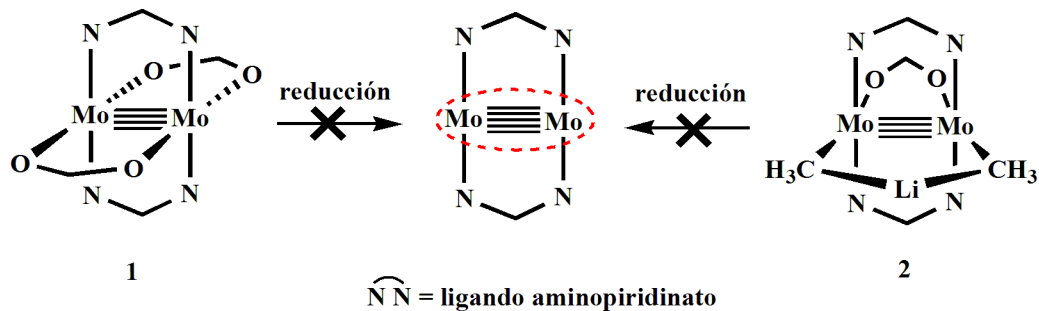
#### II.4 Reacción de los complejos 1 y 2 con agentes reductores

Aunque la síntesis y caracterización de los complejos **1** y **2** estabilizados mediante ligandos voluminosos del tipo aminopiridinato permite abordar el siguiente paso hacia la síntesis de especies de  $Mo^I$  con un enlace múltiple metal-metal, la reducción de estas sustancias con diferentes agentes no ha tenido éxito alguno. Cuando se utilizan  $KC_8$ , Na ó K, en THF, sólo se observa ligando libre ApH como consecuencia de la descomposición total del producto mientras que con KH, Na-Hg ó Zn en polvo no hay reacción (Esquema 9). La reducción directa tanto de la especie **1** como la de su derivado metilado **2** continúa siendo un objetivo interesante de este proyecto para la obtención de especies binucleares de  $Mo^I$

<sup>31</sup> McDermott, J. X.; White, J. F.; Whitesides, G. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6521.

estabilizadas mediante ligandos aminopiridinato con un enlace quintuple metal-metal y aún desconocidas para esta clase de ligando.

Agentes reductores:  $\text{KC}_8$ , Na, K, KH, Na-Hg, Zn

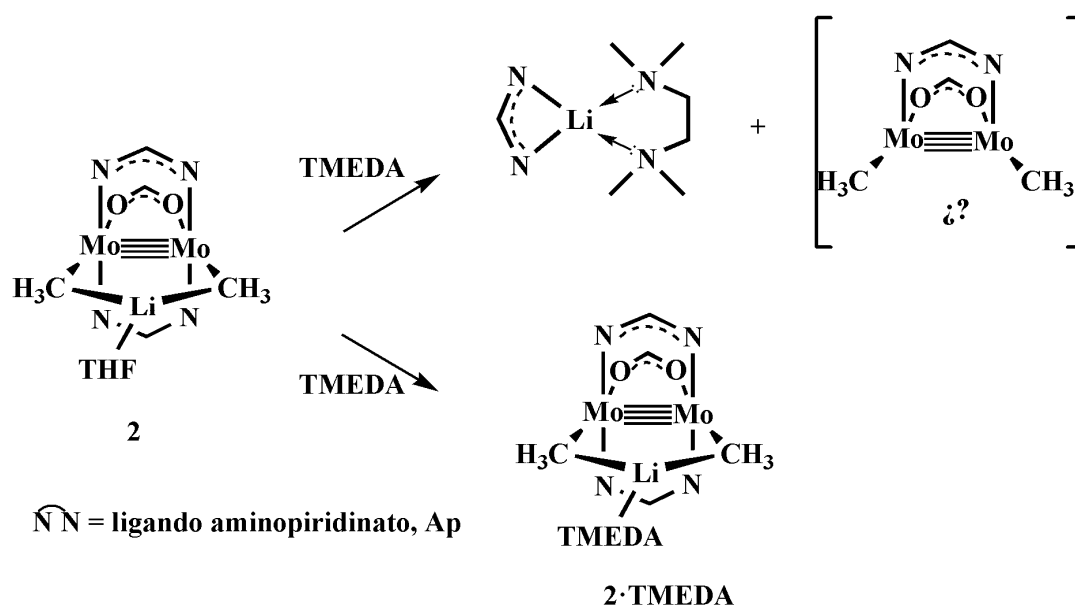


**Esquema 9.** Reacciones infructuosas de las especies **1** y **2** con diversos agentes reductores.

### II.5 Intentos de eliminación de acetato de litio del complejo **2**

La eliminación del grupo acetato del compuesto **2** se ha intentado por diferentes métodos. La utilización del éter 12-corona-4, o el calentamiento moderado (70 °C) del complejo **2** en tolueno no han tenido éxito. Por otra parte, la reacción de **2** con bases de Lewis nitrogenadas (L= piridina, tmeda, pirrol-piridina y 4-dimetilamino piridina) no ha dado lugar a la eliminación de acetato de litio, sino a la producción mayoritaria de cristales de las especies  $\text{ApLi} \leftarrow (\text{L})$ , por eliminación de un ligando  $\text{Ap}^-$  y de  $\text{Li}^+$ , como consecuencia de una posible descomposición del complejo **2** y la formación de pequeñas cantidades de la especie  $\mathbf{2} \cdot \text{L}$  (Esquema 10).

Como se ha indicado ya en casos parecidos, la especie *trans*  $[\text{H}_3\text{C Mo} \equiv \text{Mo CH}_3]$  estabilizada mediante dos ligandos aminopiridinato es de gran interés como precursora de un complejo con enlace quintuple Mo–Mo.



Esquema 10. Reacción del complejo 2 con TMEDA.

## Complejos de molibdeno que contienen ligandos amidinato

### III.1 Ligandos de tipo amidinato, $[\text{R}^1\text{NC}(\text{R}^2)\text{NR}^3]^-$

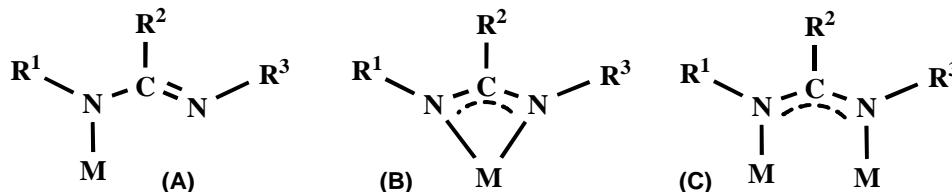
Durante las últimas décadas, la familia de ligandos amidinato  $[\text{R}^1\text{NC}(\text{R}^2)\text{NR}^3]^-$  ha tenido una posición destacada en el desarrollo de la química de los amiduros metálicos,<sup>32</sup> como sustituyentes alternativos de los ligandos ciclopentadienilo (Cp) en la química de los metales de transición, en diversos procesos catalíticos y en la estabilización de complejos bimetalicos con enlace M–M. Este interés ha generado un importante número de complejos que se han caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos X.<sup>33</sup> Sobre la base de los datos disponibles actualmente, se pueden considerar tres modos de coordinación del ligando amidinato al metal (Figura 15): monodentado (A),<sup>34</sup>

<sup>32</sup> (a) Kempe, R., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 468; (b) Barker, J.; Kilner, M., *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 133, 219.

<sup>33</sup> La base de datos estructural de Cambridge (CSD, versión 5.26, Noviembre **2004**) contiene más de 2000 estructuras con ligandos amidinato coordinados a un metal  $[\text{R}^1\text{NC}(\text{R}^2)\text{NR}^3]$ , amidinatos sustituidos con un heteroátomo (E)  $[\text{R}^1\text{NC}(\text{R}^2)\text{ER}^3]$ , o ligandos guanidinato  $[\text{R}^1\text{NC}(\text{NR}_2^2)\text{NR}^3]$ .

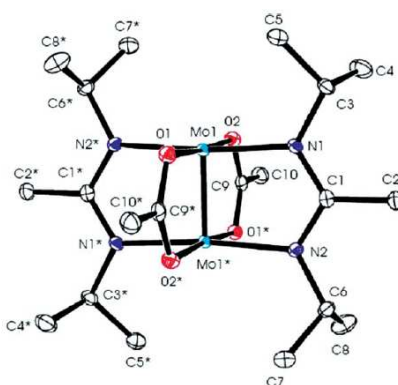
<sup>34</sup> Grove, D. M.; Koten, G. V.; Ubbels, H. J. C.; Vrieze, K.; Niemann, L. C.; Stam, C. H., *J. Chem. Soc., Dalton trans.* **1986**, 717.

bidentado (**B**)<sup>35</sup> y bimetálico puente (**C**).<sup>36</sup> De estos, **B** y **C** son los más comunes, siendo **B** la coordinación esperada cuando la alternativa **C** no está ni estérica ni electrónicamente favorecida, mientras que los ejemplos de la coordinación **A** son relativamente escasos.



**Figura 15.** Modos de coordinación del ligando amidinato.

Recientemente, el grupo de Chisholm ha preparado y caracterizado estructuralmente varios complejos de molibdeno y de wolframio del tipo *bis*(amidinato)*bis*(carboxilato),  $[M_2(O_2CMe)_2\{RC(NPr^i)_2\}]$  ( $R = Me$ ,  $M = Mo$ ;  $R = -C\equiv CtBu$ ,  $-C\equiv CPh$  y  $-C\equiv C-Fc$ , donde  $Fc = 1$ -ferrocenil,  $M = Mo$  y  $W$ ) (Figura 16),<sup>37</sup> similares a algunos de los complejos que se han preparado y caracterizado estructuralmente en este trabajo y que se presentarán en el siguiente apartado.



**Figura 16.** Diagrama ORTEP de la molécula centrosimétrica  $Mo_2(O_2CMe)_2\{MeC(NPr^i)_2\}_2$ .

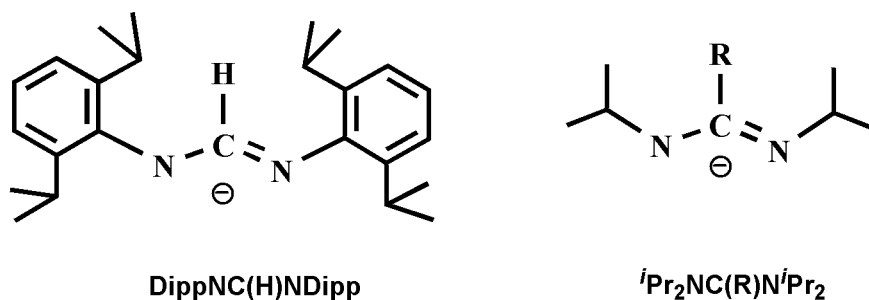
<sup>35</sup> Schmidt, J. A.; Arnold, J., *Organometallics*. **2002**, *21*, 2306.

<sup>36</sup> Cotton, F. A.; Donahue, J. P.; Murillo, C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5436.

<sup>37</sup> Brown, D. J.; Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C., *Dalton Trans.* **2008**, 1615.

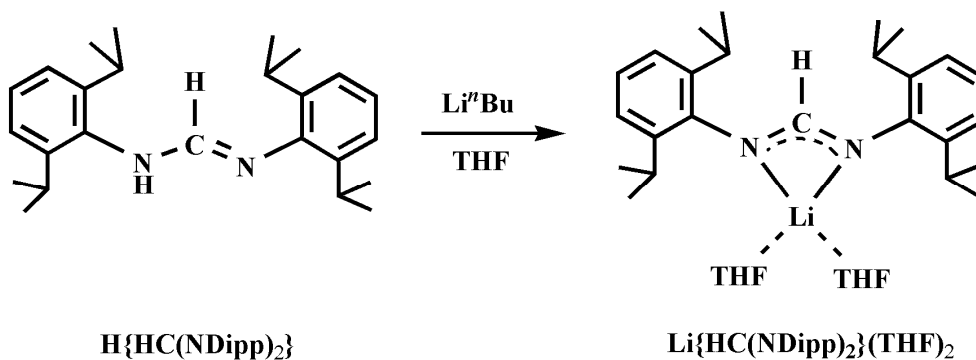
### III.2 Los complejos *bis(amidinato)bis(carboxilato)* de molibdeno, 3a y 3b

El ligando amidinato  $\text{Ar}'\text{NC}(\text{H})\text{NAr}'$  (en adelante  $\text{HC}\{\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ , y también  $\text{HC}\{\text{NDipp}\}_2$ ) se ha utilizado en este proyecto para estabilizar nuevas especies con enlace cuádruple metal-metal. Contiene dos sustituyentes arilo 2,6- $\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$  (Dipp) y presenta mayor impedimento estérico que los empleados por Chisholm<sup>37</sup> con dos sustituyentes isopropilo *i*-Pr (Figura 17).



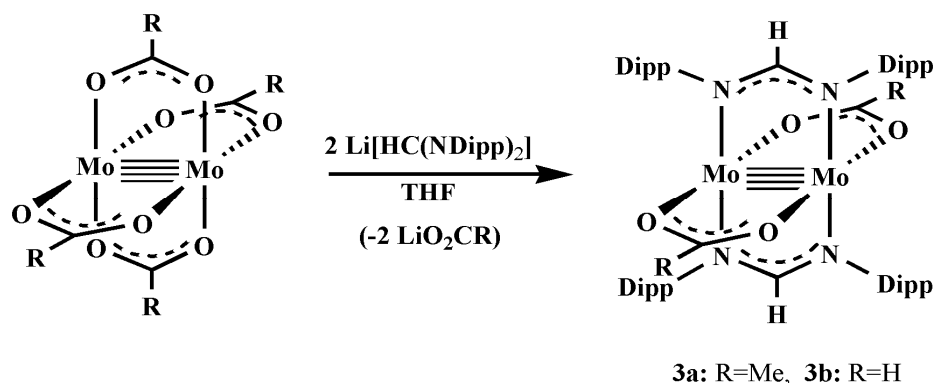
**Figura 17.** Ligandos amidinato  $\{\text{R}^1\text{C}(\text{NR}^2)_2\}$  con diferentes sustituyentes.

La preparación del ligando amidinato  $\text{HC}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$  se ha llevado a cabo satisfactoriamente a gran escala (aprox. 40 gramos) y su conversión en la sal de litio,  $\text{Li}[\text{HC}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2](\text{THF})_2$ , por reacción con  $\text{Li}^n\text{Bu}$  (1.6 M) se ha logrado con rendimientos de hasta el 90% (Esquema 11).



**Esquema 11.** Preparación de la sal de litio del ligando amidinato.

La reacción de los carboxilatos  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{H}$ ) con el amidinato de litio, en THF, en una relación molar 1:2 produce las nuevas especies *trans*- $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ , **3a** y  $\text{R} = \text{H}$ , **3b**) de color amarillo, sensibles al aire, e insolubles en el medio de reacción, como se muestra en el Esquema 12.

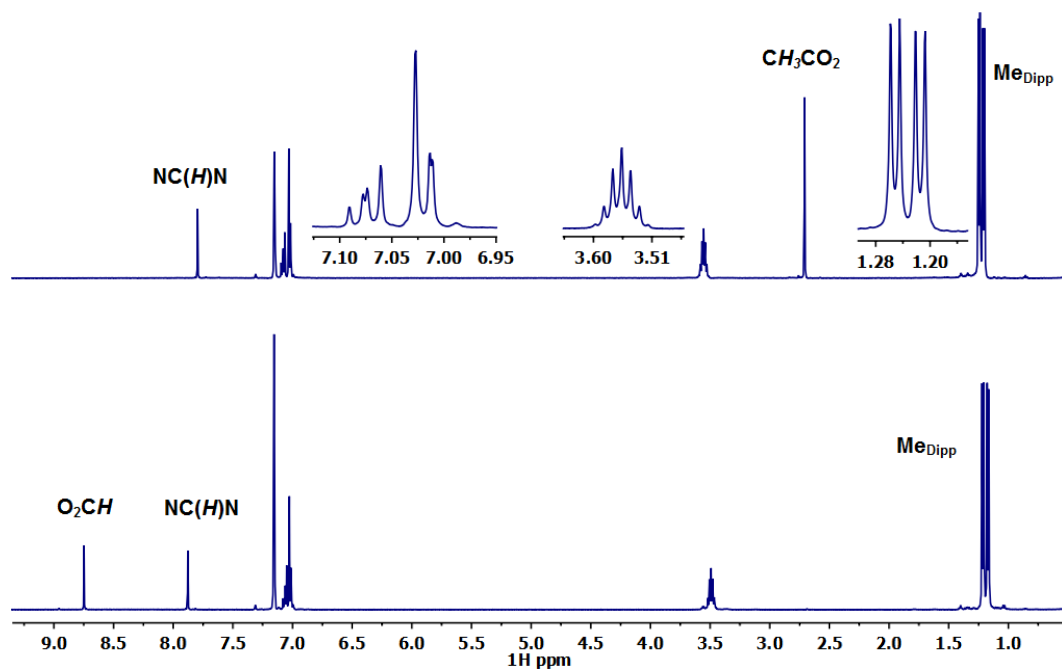


**Esquema 12.** Preparación de *trans*- $\text{Mo}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2\{\mu\text{-HC}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2$ .

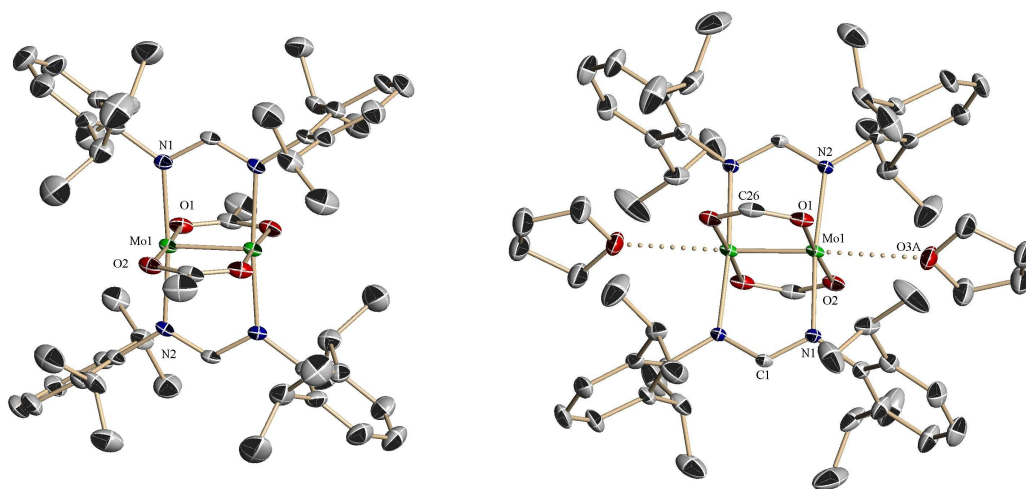
La medida de la susceptibilidad magnética del complejo **3a** en el estado sólido, indica que es diamagnético. Los complejos **3a** y **3b** se han caracterizado mediante espectroscopías de RMN y difracción de rayos X. Sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz) (Figura 18) revelan una relación de intensidades 1:1 entre el ligando carboxilato,  $\text{O}_2\text{CR}$ , ( $\text{R} = \text{Me}$ , **3a** y  $\text{R} = \text{H}$ , **3b**) y el ligando amidinato  $[\text{HC}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]^-$ , así como la equivalencia de los ocho grupos isopropilo, los cuales aparecen como un septete (3.56 ppm,  $\text{R} = \text{Me}$  y 3.49 ppm,  $\text{R} = \text{H}$ ; intensidad relativa 8H) y dos dobletes (1.22 y 1.26 ppm,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, **3a**; 1.17 y 1.22 ppm,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, **3b**; 24H cada uno). Estos datos están de acuerdo con la distribución *trans* esperada para los ligandos amidinato sobre la base de sus requerimientos estéricos.

Los complejos **3a** y **3b** se han cristalizado desde disoluciones saturadas de tolueno y THF, respectivamente. La Figura 19 muestra su estructura molecular determinada mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal.





**Figura 18.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN para los complejos **3a** (arriba) y **3b** (abajo).



**Figura 19.** Estructuras ORTEP para los complejos **3a** (izquierda) y **3b** (derecha) cristalizados desde tolueno y THF, respectivamente.

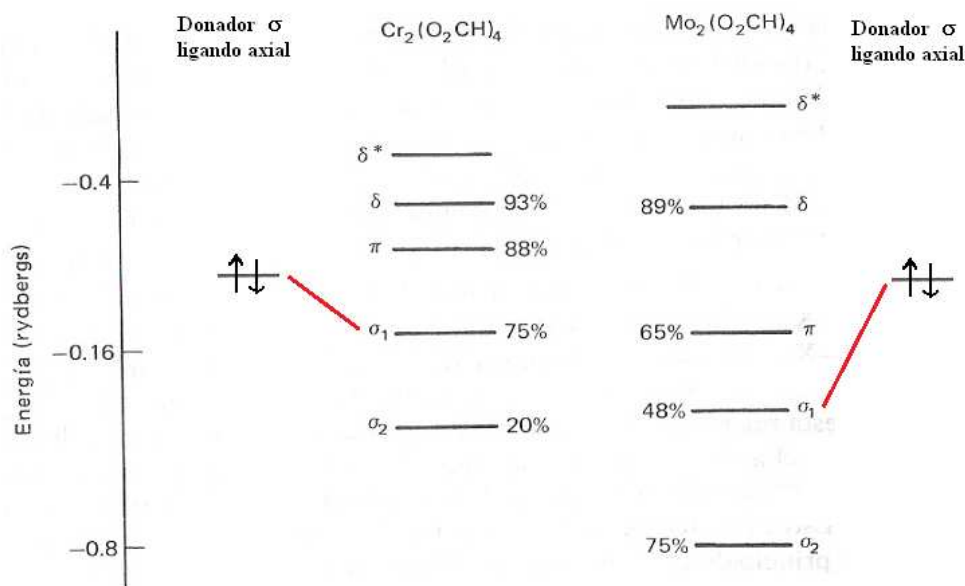
El complejo centrosimétrico **3a** tiene simetría molecular  $D_{2h}$  y una geometría de coordinación de pirámide cuadrada, ligeramente distorsionada, para cada uno de los átomos metálicos. El átomo Mo1 se une a dos átomos de oxígeno (distancia media 2.10 Å) y a dos de nitrógeno (2.13 Å), mientras que en el vértice de la pirámide se sitúa el otro átomo Mo2, con una distancia de enlace Mo–Mo de 2.0892(8) Å. Las estructuras cristalográficas de los complejos **3a** y **3b** son similares, pero en esta última cada uno de los átomos de molibdeno tiene una molécula de THF, aunque a una distancia muy larga, 2.75 Å. Esta interacción M–L<sub>axial</sub> es muy débil, y de hecho la molécula de THF se elimina bajo vacío a la temperatura ambiente. La distancia de enlace Mo–Mo (2.1047(7) Å) es prácticamente idéntica a la encontrada para **3a**. En general, la interacción axial metal-ligando es muy débil en los complejos que contienen la unidad [L–Mo≡Mo–L] en comparación con sus análogos de cromo, en los que suele ser más fuerte, haciendo que la distancia de enlace Cr–Cr dependa considerablemente de dicha interacción. En otras palabras, las energías del orbital  $\sigma(dz^2-dz^2)$  de la unidad M≡M y la del orbital sigma donador de ligando L que participa en la interacción axial son más parecidas en los complejos de cromo que en sus análogos de molibdeno (Figura 20).<sup>38</sup>

Los compuestos de Mo<sup>II</sup>, **3a** y **3b**, son especies de 16 electrones con un enlace cuádruple Mo≡Mo, estabilizado mediante dos ligandos voluminosos amidinato y dos grupos carboxilato. Ninguno de ellos muestra reactividad alguna frente a agentes reductores como Na, K, KC<sub>8</sub> o KH, incluso bajo condiciones de calentamiento moderado (80 °C) de sus disoluciones en THF. Por ello consideramos que la búsqueda de especies de Mo<sup>I</sup> de composición Mo<sub>2</sub>(amidinato)<sub>2</sub>, con un enlace quíntuple metal-metal, podría implicar la

---

<sup>38</sup> Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Walton, R. A., *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3rd ed., Springer Science and Business Media, New York, **2005**.

sustitución de los ligandos carboxilato por otros grupos X (por ejemplo Me), susceptibles de eliminarse en posteriores etapas de reacción.



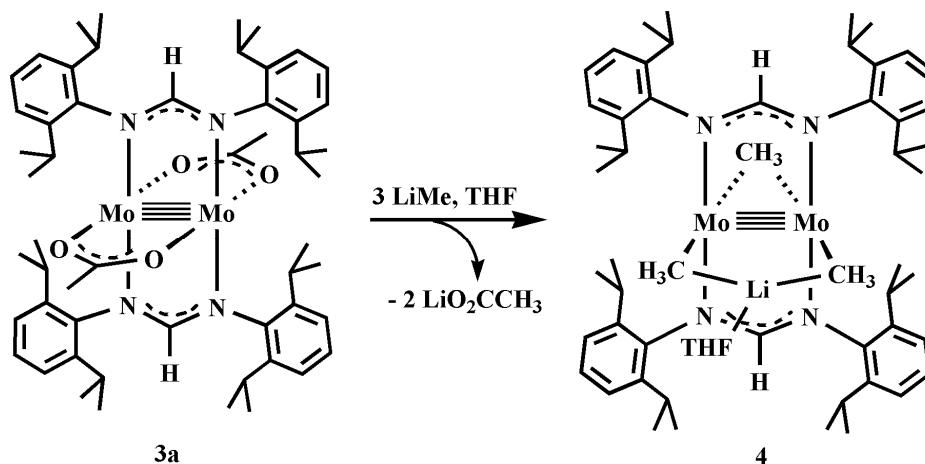
**Figura 20.** Energía y porcentaje de los orbitales *d* que participan en la interacción Cr–Cr y Mo–Mo de las moléculas M<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CH)<sub>4</sub>.

### III.3 Complejos de la unidad [Mo<sub>2</sub>(amidinato)<sub>2</sub>] con ligandos metilo

Durante esta Tesis Doctoral se ha realizado un gran esfuerzo para llevar a cabo la sustitución de los dos grupos acetato del complejo **3a**. Las reacciones de este compuesto con diferentes reactivos de Grignard, (Mg(Me)Br, Mg(Et)Br y Mg(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>CH)Br); con diversas sales de magnesio y de litio (MgCl<sub>2</sub>, MgI<sub>2</sub>, LiCl); y también con BBr<sub>3</sub>, silanos (Et<sub>3</sub>SiH, Et<sub>3</sub>SiCl), o reductores como los hidruros NaH y KH, el H<sub>2</sub>, o Na/Hg, no tuvieron éxito en ningún caso. En cambio su reacción con metil litio ha dado lugar a un interesante grupo de complejos metilados que contienen la agrupación [Mo<sub>2</sub>(amidinato)<sub>2</sub>] con un enlace Mo≡Mo.

### III.3.1 Reacción del complejo $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2$ , (**3a**), con $\text{LiMe}$

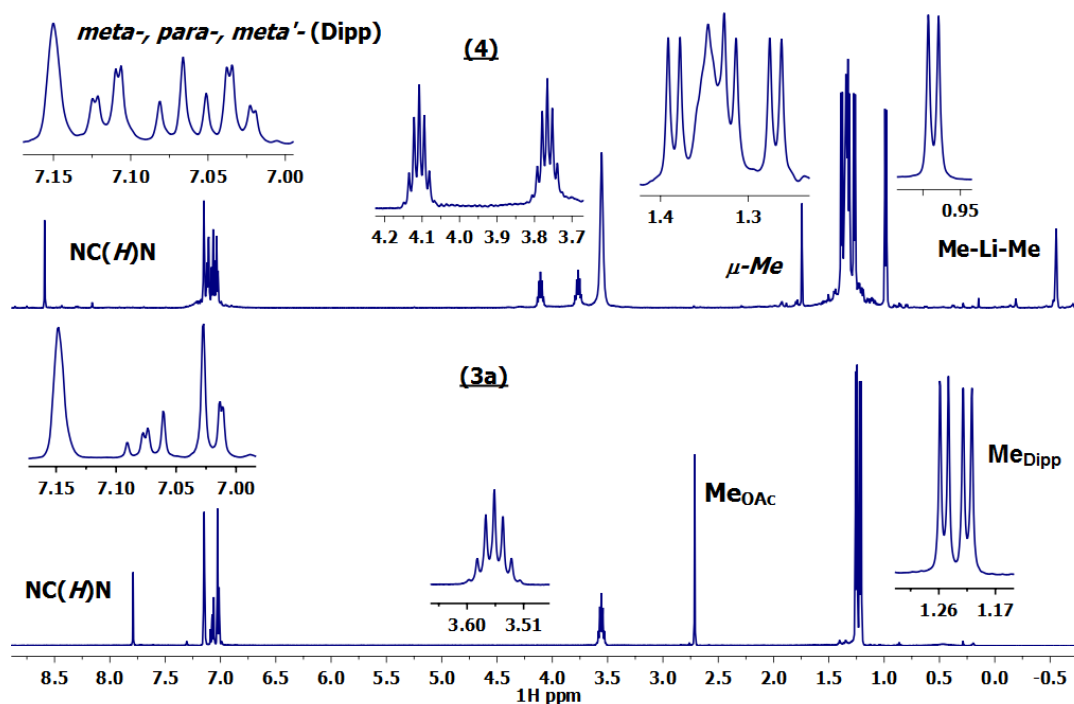
La reacción del complejo *bis*(acetato)*bis*(amidinato) de dimolibdeno, **3a**, con 3 equivalentes de metil litio, en THF, genera también un complejo de tipo *ate*, el trimetildimolibdato de litio  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Me})\{\text{Me}_2\text{Li}(\text{THF})\}\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2]$ , como resultado de la sustitución de los dos grupos acetato (complejo **4**, Esquema 13).



Esquema 13. Formación del complejo de dimolibdato, **4**.

En un sentido formal uno de los grupos acetato se sustituye por un grupo metilo, que actúa como puente ( $\mu\text{-Me}$ ) entre los dos átomos metálicos, y el otro es desplazado por la agrupación  $[\text{H}_3\text{C-Li-CH}_3]$ . Tal reacción química se traduce en la desaparición del plano de simetría que contiene a los átomos de N de los ligandos amidinato de **3a**, y se manifiesta en el complejo **4** en un desdoblamiento de las señales de resonancia de los sustituyentes  $2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$  (Dipp) como se muestra en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (registrado en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz, 25 °C) de la Figura 21. Como puede observarse, los ocho grupos isopropilo resuenan en dos conjuntos distintos que corresponden cada uno a cuatro grupos isopropilo, los cuales aparecen como dos septetes (3.76 y 4.11 ppm; intensidad relativa 4H) y cuatro dobletes (0.98, 1.27, 1.32 y 1.38 ppm,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H cada uno). Además, las señales de

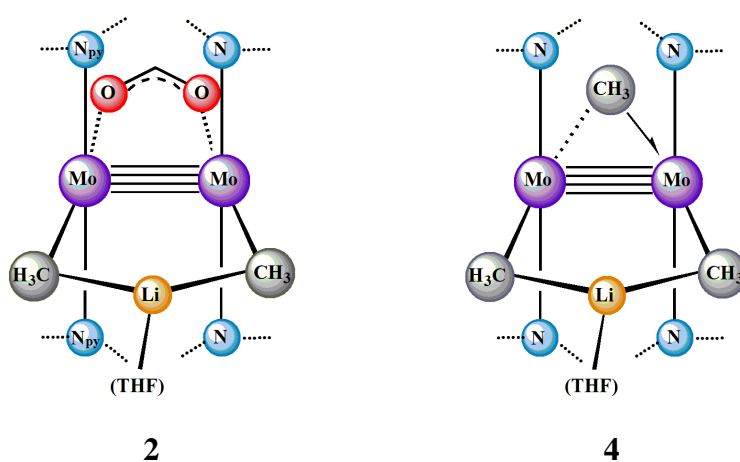
resonancia de intensidad relativa 1:2, correspondientes al ligando  $\mu$ -Me y a la agrupación  $[\text{H}_3\text{C}-\text{Li}-\text{CH}_3]$ , aparecen como dos singletes a 1.74 y  $-0.55$  ppm respectivamente.



**Figura 21.** Comparación de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los complejos **3a** y **4** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , el grupo Me puente, es decir, el de la agrupación  $\text{Mo}(\mu\text{-Me})\text{Mo}$ , resuena a 7.14 ppm, mientras que los dos grupos  $\text{CH}_3$  equivalentes unidos al átomo de litio,  $\text{MoCH}_3\text{-Li-CH}_3\text{Mo}$ , originan una señal ancha, más apantallada que la anterior centrada a  $\sim 4.4$  ppm. La baja resolución de esta señal se debe posiblemente a la disociación parcial de la molécula de THF coordinada al cation  $\text{Li}^+$  (véase más adelante), pero permite, no obstante, inferir un valor aproximado de 8 Hz para la constante de acoplamiento  $^1J(^{13}\text{C-}^7\text{Li})$ , que como en el complejo **2** denota interacción covalente  $\text{CH}_3\cdots\text{Li}\cdots\text{CH}_3$ . De acuerdo con esta hipótesis, en  $\text{C}_6\text{D}_6$  los núcleos de  $^7\text{Li}$  originan una señal ancha a 2.51 ppm, es decir,

en la región característica de los compuestos organometálicos de litio con importante convalencia en sus enlaces.<sup>39</sup> En el compuesto **2** ya descrito, en el que existe una agrupación similar CH<sub>3</sub>-Li-CH<sub>3</sub>, el núcleo de <sup>7</sup>Li resuena a 2.15 ppm. Estos datos (Figura 22) y otros que se discutirán a continuación, están de acuerdo con la formulación del Esquema 13 para las disoluciones del compuesto **4** en benceno, tolueno u otros disolventes no polares. En cambio, en disolventes de mayor capacidad de coordinación como el tetrahidrofurano, el complejo **4** adopta como se analizará a continuación una formulación de tipo salino, [Li(THF)<sub>4</sub>][Mo<sub>2</sub>{HC(NDipp)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].



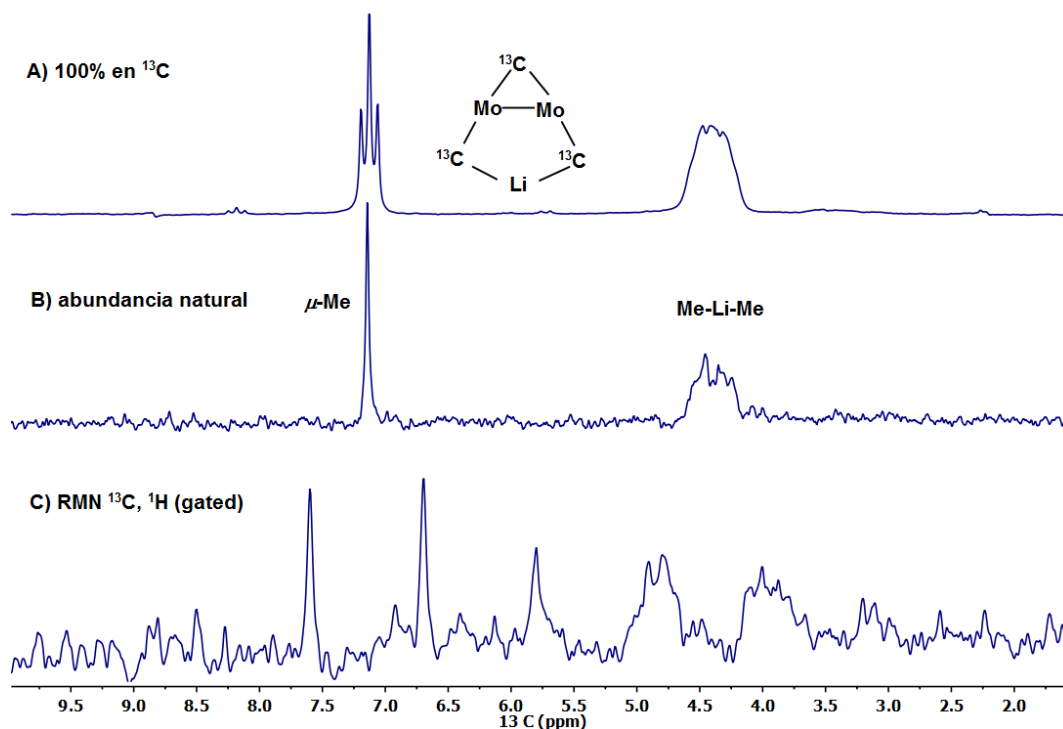
|          |                                 | ppm            |                 |                 | Hz  |  |
|----------|---------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|---|--|
|          |                                 | <sup>1</sup> H | <sup>13</sup> C | <sup>7</sup> Li | <sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C <sup>1</sup> H) | <sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C <sup>7</sup> Li) |
| <b>2</b> | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> | 2.21           | 22.9, 177.3     |                 | 128   |  |
|          | Me-Li-Me                        | -0.41          | -1.4, 4.5       | 2.15            | 112   | 12   |
| <b>4</b> | μ-Me                            | 1.74           | 7.14            |                 | 112   |  |
|          | Me-Li-Me                        | -0.55          | 4.4             | 2.51            | 112   | 8  |

**Figura 22.** Representación esquemática de los complejos *ate* **2** y **4** (arriba) junto con sus datos espectroscópicos de RMN en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (abajo).

<sup>39</sup> Elschenbroich, C., *Organometallics*, 3rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**, pág. 41.

Para clarificar los aspectos anteriores y obtener información inequívoca sobre el comportamiento del complejo **4** en disolución, se consideró conveniente realizar un estudio de RMN de esta sustancia en  $C_6D_6$  (o  $C_6D_5CD_3$ ) y  $C_4D_8O$ , que incluyera el análisis de especímenes enriquecidos en  $^{13}C$  en la agrupación  $Mo_2(CH_3)_3$ . Las cantidades necesarias se prepararon mediante la ruta de síntesis del Esquema 13, empleando  $Li^{13}CH_3$  (99%) preparado a partir de una muestra comercial de  $^{13}CH_3I$  (99%) por reacción con  $Li^nBu$  en THF.

La Figura 23 muestra diversos espectros de RMN de  $^{13}C$  del complejo **4**, en la región en la que resuenan los grupos  $Mo_2(CH_3)_3$  (9.5–2.0 ppm). Como se aprecia en el espectro **A** (RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ , muestra enriquecida al 99%), el singlete de  $\delta$  7.14 del grupo Me puente del complejo de composición isotópica natural (espectro **B**), se convierte en un triplete como consecuencia de su acoplamiento con los dos grupos  $^{13}CH_3-Li-^{13}CH_3$  equivalentes,  $^2J(^{13}C-^{13}C) = 8$  Hz, mientras que la señal ancha



**Figura 23.** Espectros de RMN de  $^{13}C$  en  $C_6D_6$  para los grupos  $Mo-CH_3$  del complejo **4**.

centrada a 4.4 ppm no cambia apenas, aunque su resolución mejora ligeramente. En el espectro *gated* (C), los dos tipos de grupos metilo presentan la misma constante de acoplamiento  $^1J_{(C-H)}$  de ~112 Hz (valor que se confirma en el espectro de  $^1H$  de la muestra enriquecida en  $^{13}C$ ).

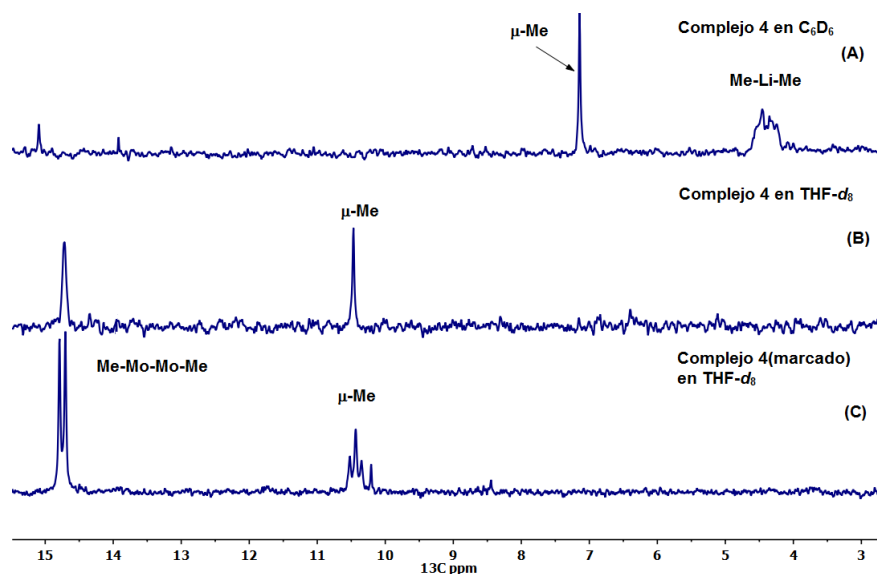
En las disoluciones del complejo **4**, en THF- $d_8$  se observan, sin embargo, algunos cambios significativos. Así, en el espectro de RMN de  $^7Li$  la señal correspondiente está mucho más apantallada (Tabla 3), y aparecen a -0.1 ppm, con

|            |            | ppm   |          |        | Hz                    |                        |
|------------|------------|-------|----------|--------|-----------------------|------------------------|
|            |            | $^1H$ | $^{13}C$ | $^7Li$ | $^1J_{(^{13}C, ^1H)}$ | $^1J_{(^{13}C, ^7Li)}$ |
| $C_6D_6$   | $\mu-Me$   | 1.74  | 7.14     |        | 112                   |                        |
|            | Me-Li-Me   | -0.55 | 4.40     | 2.51   | 112                   | 8                      |
| THF- $d_8$ | $\mu-Me$   | 1.25  | 10.43    |        | 112                   |                        |
|            | Me-MoMo-Me | -0.25 | 14.74    | -0.10  | 115                   | -                      |

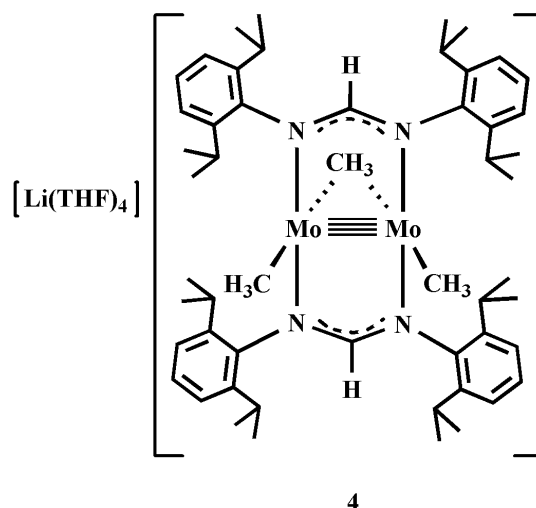
**Tabla 3.** Datos de RMN en  $C_6D_6$  y en THF- $d_8$  para el complejo **4**.

desplazamiento de casi 2.6 ppm hacia regiones de frecuencia menor, como es de esperar en formulaciones LiX de mayor carácter iónico ( $Li^+X^-$ ).<sup>39</sup> En el espectro de  $^1H$  no se aprecian cambios notables más allá de la variación de  $\delta$  que introduce el cambio de disolvente (Tabla 3), pero en el de  $^{13}C\{^1H\}$  las variaciones son muy notables, en especial las que conciernen a los grupos metilo de la agrupación Mo-CH<sub>3</sub>-Li-CH<sub>3</sub>-Mo existente en  $C_6D_6$ . Así, mientras que el grupo metilo Mo( $\mu$ -CH<sub>3</sub>)Mo resuena en THF- $d_8$  a 10.43 ppm ( $\Delta\delta \sim 3.3$  ppm respecto a la disolución en  $C_6D_6$ ), la señal debida a los grupos CH<sub>3</sub>-Li-CH<sub>3</sub> del complejo **4** en  $C_6D_6$  se desplaza hasta  $\delta$  14.74 ( $\Delta\delta \sim 10.3$  ppm) y comparece como singlete, al desaparecer el acoplamiento con el núcleo  $^7Li$ . En las muestras de **4** enriquecidas en  $^{13}C$  (Figura 24C) estas señales se convierten en los esperados triplete (Mo(CH<sub>3</sub>)Mo) y doblete (Mo-CH<sub>3</sub>). En consecuencia, en THF el compuesto **4** se debe formular como se indica en la Figura 25.





**Figura 24.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **4** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  (A) y en  $\text{THF-}d_8$  (B). La figura C corresponde a la muestra de **4** en  $\text{THF-}d_8$  marcada con  $^{13}\text{C}$  (99%).



**Figura 25.** Estructura molecular del complejo **4** en disoluciones de THF.

Antes de discutir las características estructurales del compuesto **4** en el estado sólido, procede efectuar un breve comentario sobre los acoplamientos observados entre los núcleos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de sus grupos  $[\text{Mo}_2](\text{CH}_3)_3$ . En las disoluciones de  $\text{C}_6\text{D}_6$ , tanto el  $\text{Mo-CH}_3\text{-Mo}$  como los  $\text{Mo-CH}_3\text{-Li-CH}_3\text{-Mo}$ ,

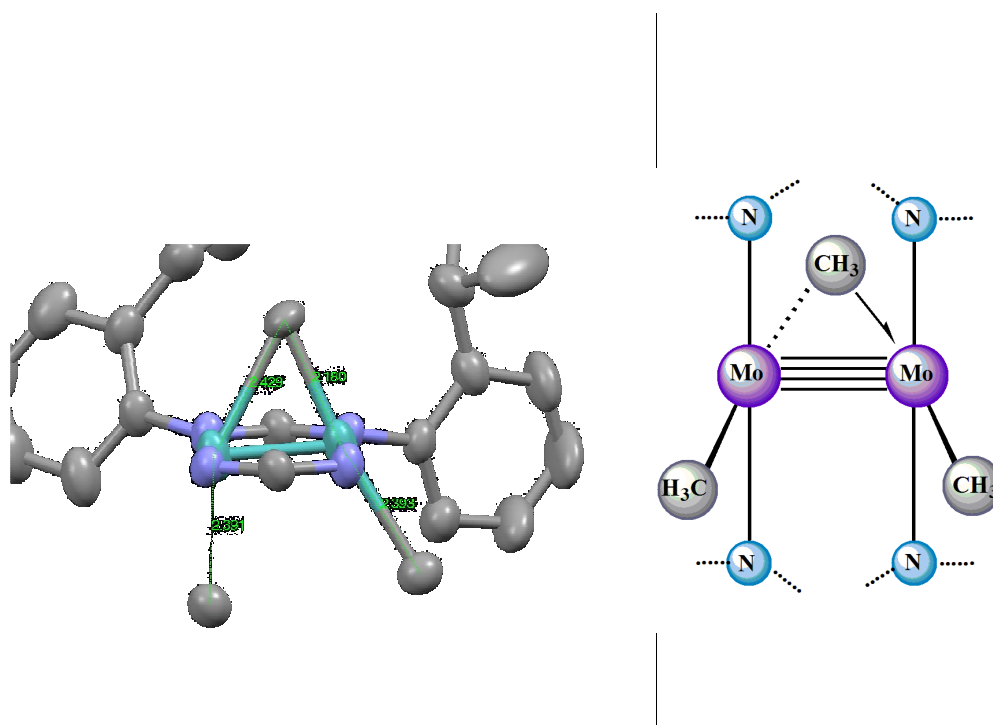
presentan las misma constante  $^1J_{C-H}$  de 112 Hz, mientras que en THF los grupos Mo–Me<sub>t</sub> exhiben una constante de acoplamiento ligeramente superior (115 Hz). Este último valor es algo inferior al esperado de 120–130 Hz,<sup>40</sup> pero su semejanza con los valores encontrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, y con el correspondiente al grupo μ-CH<sub>3</sub> en C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O, sugieren que en disolución las posibles interacciones agósticas Mo–CH<sub>3</sub> → Mo y Mo–CH<sub>3</sub> → Li son débiles. Este importante aspecto estructural se discutirá con mayor profundidad al estudiar otros compuestos de la agrupación Mo<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> preparados en esta Tesis Doctoral.

La obtención de monocristales de este compuesto ha sido un proceso difícil que ha llevado un largo tiempo. Tras innumerables intentos, la calidad de los datos recogidos para diferentes muestras de **4** cristalizadas desde distintos disolventes, no ha sido la óptima deseable, pero sí lo suficientemente buena como para corroborar, más allá de toda duda, la estructura propuesta a partir de los datos de RMN. En la Figura 26 se presenta su perspectiva ORTEP, que pone de manifiesto que en este cristal, obtenido de disoluciones de **4** en una mezcla de tolueno y tetrahidrofurano, el compuesto presenta una formulación salina, constituida por un catión [Li(THF)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> que compensa la carga negativa de la especie binuclear monoaniónica [Mo<sub>2</sub>{HC(NDipp)<sub>2</sub>}(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.

Como en otros compuestos ya descritos, los átomos de Mo del complejo **4** son pentacoordinados si se incluye el enlace Mo≡Mo, cuya longitud aproximada es de 2.07 ( ) Å. De las cuatro posiciones de coordinación restantes, dos situadas en *trans* contienen a sendos átomos de N de los ligandos amidinato, mientras que las otras dos están ocupadas por los grupos Me, de los que hay uno terminal por cada átomo de Mo y un tercero que hace de puente entre ellos. Los primeros presentan una d(Mo–C) de aproximadamente 2.39 Å mientras que la coordinación puente no es simétrica ya que una de las d(Mo–C) es de 2.18 Å y la otra de 2.43 Å. Es

<sup>40</sup> (a) Shin, J. H.; Parkin, G., *Chem. Commun.* **1998**, 1273; (b) Elcesser, W. L.; Sörlie, M.; Hubbard, J. L., *Organometallics* **1996**, *15*, 2534.

probable que el grupo Me puente forme en el estado sólido una interacción agóstica con el átomo de Mo más lejano (2.43 Å), pero los datos cristalográficos disponibles no permiten analizar con el rigor debido esta posible unión C–H···Mo. Por fortuna, en esta Tesis se han preparado otros complejos metilados de la agrupación  $[\text{Mo}_2(\text{amidinato})_2]$  que contienen también un grupo Me puente el cual se ha caracterizado con precisión mediante difracción de rayos X, hecho que permitirá estudiar, a su debido tiempo, esta interacción con toda propiedad. Por el momento conviene resaltar que, hasta el presente, sólo existen en la base de datos de Cambridge (CCDC) dos compuestos que contienen la agrupación  $\text{Mo}_2(\mu\text{-CH}_3)$ , el primero de composición  $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-CO}_2\text{CH}_3)_2(\mu\text{-PMe}_2)]$ , descrito por el grupo de Parkin en 1998,<sup>40a</sup> y el otro de naturaleza similar y fórmula



**Figura 26.** Estructura cristalográfica (izquierda) y representación esquemática de los entornos de coordinación del complejo **4** (derecha).

$[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ , caracterizado en 2007 por M. E. García, M. A. Ruíz y sus colaboradores.<sup>41</sup>

### III.3.2 Intentos de reducción del complejo 4

Aunque pueda resultar reiterativo, conviene mencionar que los intentos de reducir el complejo trimetildimolibdato de litio, **4**, considerados *a priori* de dudoso éxito, no tuvieron resultado alguno. Como en otros casos ya citados se utilizaron agentes reductores comunes como Na, K,  $\text{KC}_8$ , KH y Na-Hg.

### III.3.3 Síntesis de los complejos de dimetilo neutro, **5**·THF y **5**· $\text{PMe}_3$ , $[\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2(\text{CH}_3)_2(\text{L})]$

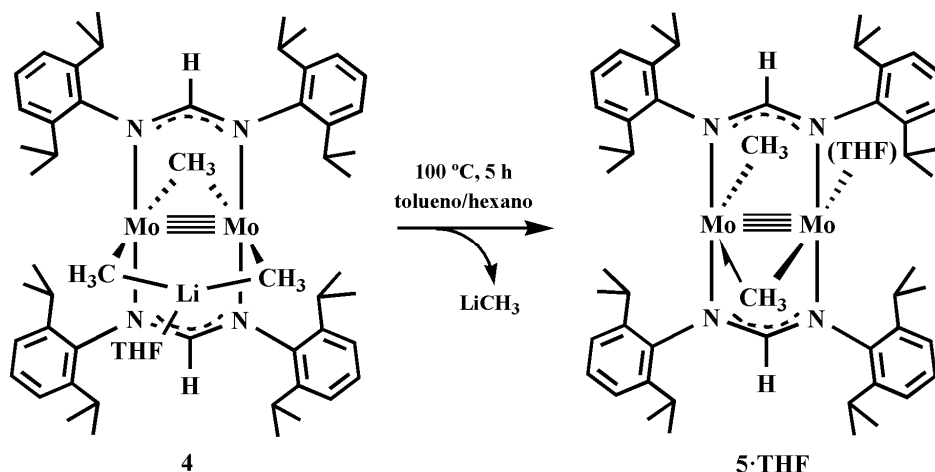
#### (a) El aducto de tetrahidrofurano, **5**·THF

Si la reacción antes discutida del compuesto **3a** con LiMe se efectúa con sólo 2 equiv de esta última sustancia, se observa la formación del complejo trimetilado **4**, quedando, en consecuencia, una porción significativa del material de partida **3a** (muy poco soluble en los disolventes habituales) sin reaccionar. En estas y otras preparaciones en las que se emplearon cantidades variables de LiMe se detectó otro compuesto de la agrupación  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  asimismo metilado, que originalmente se supuso debía contener dos grupos metilo coordinados,  $[\text{Mo}_2](\text{CH}_3)_2$  al observar que su ulterior reacción con LiMe daba lugar al complejo **4**.

La composición química de esta última sustancia y sus propiedades espectroscópicas sugieren que podría eliminar con facilidad una molécula de LiMe, y así se observa en la práctica cuando sus disoluciones en mezclas de tolueno y hexano se calientan a 100 °C durante 5 horas. Tras este proceso se obtiene una

<sup>41</sup> (a) García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Marchio, L., *Organometallics* **2007**, 26, 6197; (b) Álvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2009**, 28, 6293; (c) Álvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ruiz, M. A., *Organometallics* **2010**, 29, 904.

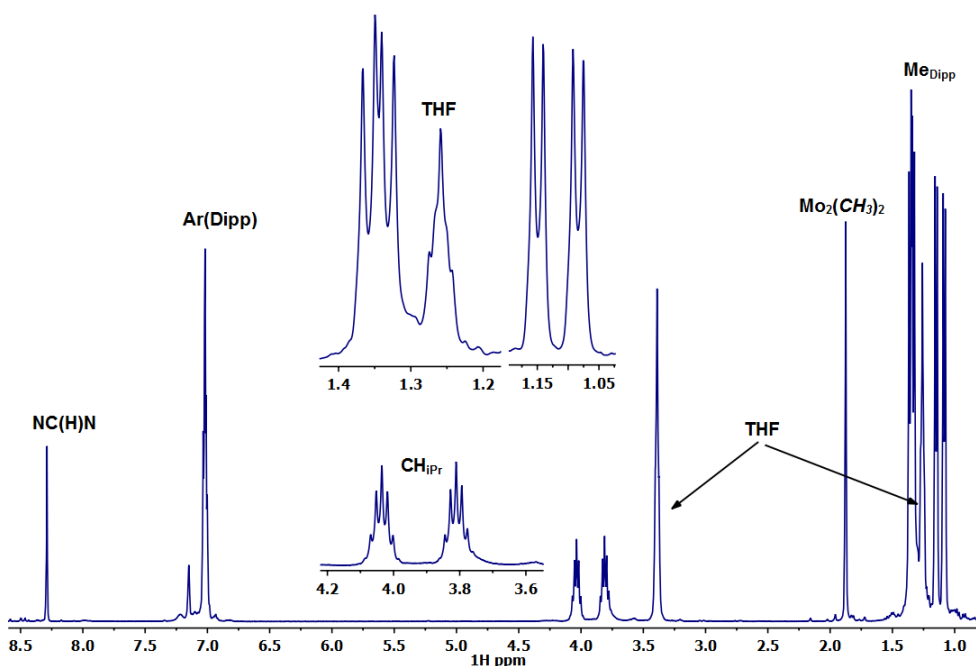
nueva sustancia (formulada como la especie **5·THF** del Esquema 14 sobre la base de sus datos espectroscópicos y de difracción de rayos X), la cual se aísla como un sólido cristalino de color rojo oscuro, muy reactivo frente al aire y la humedad atmosféricos.



**Esquema 14.** Formación del complejo **5·THF**

Su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 27), registrado en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (500 MHz), presenta una señal a 1.89 ppm, de intensidad correspondiente a 6 H relativa a las de los sustituyentes *i*-Pr de los ligandos amidinato que se atribuye a dos grupos Me,  $[\text{Mo}_2](\text{CH}_3)_2$ , los cuales aparecen como equivalentes en estas condiciones. Por su parte, los ocho sustituyentes isopropilo originan dos septetes centrados a 3.81 y 4.04 ppm ( $-\text{CHMe}_2$ ; intensidad relativa 2H:2H) y cuatro dobletes a 1.08, 1.15, 1.33 y 1.36 ppm ( $-\text{CHMe}_2$ ), con un valor de  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$  e intensidad relativa de 12 H cada uno de ellos. Estas observaciones no están de acuerdo con una estructura rígida como la del Esquema 14, sino con una simetría molecular efectiva más elevada,  $\text{C}_{2\text{h}}$ , que debe ser consecuencia, casi con toda probabilidad, de un comportamiento dinámico originado por la disociación reversible de la molécula de THF coordinada a uno de los átomos de Mo. De hecho, en el espectro de la Figura 27 se aprecian dos señales de resonancia con  $\delta$

1.26 y 3.39 ppm, correspondientes a los protones en posiciones  $\beta$  y  $\alpha$  respectivamente respecto a la función éter. En realidad, cada una de estas señales tiene una intensidad relativa de 12 H, debido a la presencia de pequeñas cantidades de THF libre que se intercambia rápidamente con el coordinado, y de hecho, los anteriores desplazamientos químicos son próximos a los valores de 1.40 y 3.57 ppm característicos de las disoluciones de THF en  $C_6D_6$ .<sup>42</sup> En el espectro de  $^{13}C\{^1H\}$  registrado asimismo en  $C_6D_6$  a 25 °C, los grupos  $[Mo_2]-(CH_3)_2$  son también equivalentes y resuenan a  $\delta$  15.9 ppm, con  $^1J_{CH} = 118$  Hz.

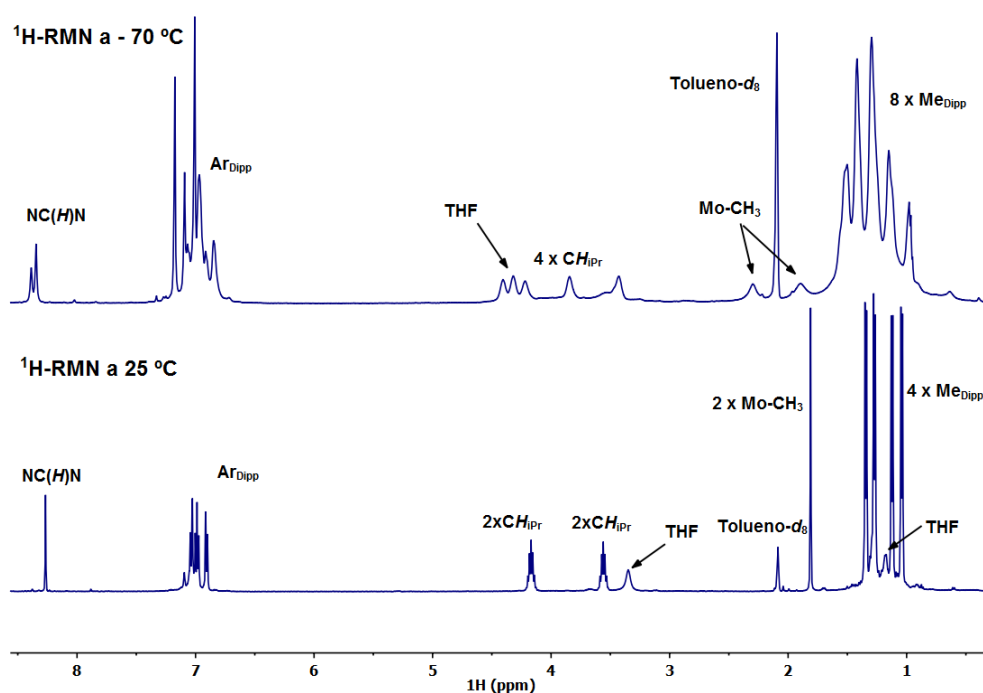


**Figura 27.** Espectro de  $^1H$ -RMN del complejo **5·THF** en  $C_6D_6$  (500 MHz).

A bajas temperaturas se detectan, sin embargo, cambios espectrales importantes. En la Figura 28 se comparan los espectros de RMN de  $^1H$  de una disolución del complejo **5·THF** en  $C_6D_5CD_3$  a 25 °C (espectro inferior) y a  $-70$  °C (superior). Destacan entre otras variaciones la inequivalencia a esta última

<sup>42</sup> Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A., *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.

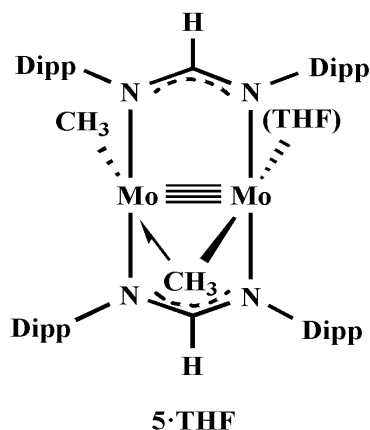
temperatura de los dos grupos Me coordinados, los cuales comparecen a 1.90 y 2.30 ppm como singuletes anchos (muy probablemente por precipitación parcial de la muestra), así como el desplazamiento hacia regiones de frecuencia mayor de la señal correspondiente a los protones  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> de la molécula de THF coordinada, que en estas condiciones resuenan a 4.31 ppm (3.38 ppm a 25 °C y 3.57 ppm en el THF disuelto en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). La señal de los protones  $\beta$ -CH<sub>2</sub> no se observa, casi con toda seguridad por coincidir con las ocho debidas a los grupos -CHMe<sub>2</sub> de los ligandos amidinato que aparecen parcialmente superpuestas en el intervalo aproximado 0.9–1.5 ppm.



**Figura 28.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H a 25 °C y a -70 °C del complejo **5·THF** en C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>.

Los datos anteriores están de acuerdo con la estructura propuesta en el Esquema 14 para el complejo **5·THF**, que se muestra además en la Figura 29. Se formula en ella una agrupación Mo-CH<sub>3</sub> terminal y otra Mo-CH<sub>3</sub> → Mo puente, en la que existe posiblemente una interacción agóstica entre un enlace C-H del

grupo metilo y el átomo de Mo que no tiene THF coordinado, que de esta forma satisface sus requerimientos electrónicos al alcanzar el número atómico efectivo (NAE) de 16e<sup>-</sup>, habitual en estos compuestos con enlace M≡M. Esta propuesta estructural encuentra su principal apoyo en los estudios de difracción de rayos X que se discutirán a continuación. Aunque por razones de solubilidad no ha sido



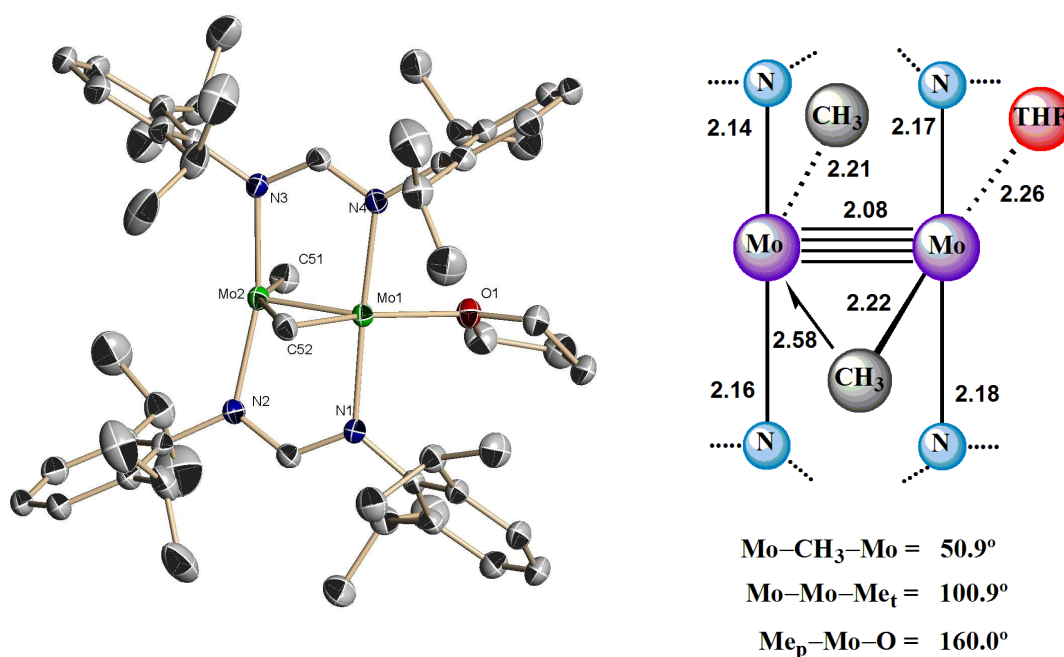
**Figura 29.** Estructura molecular del complejo **5·THF** cristalizada desde una mezcla de THF:tolueno.

posible detectar a baja temperatura las señales de resonancia de <sup>13</sup>C de los grupos Mo<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ni medir sus constantes de acoplamiento características, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>, el valor de 118 Hz encontrado para este parámetro a 25 °C indica que se trata de una interacción agóstica muy débil.

La Figura 30 recoge la estructura molecular del compuesto **5·THF** en forma de representación ORTEP, y muestra además de forma esquemática los entornos de coordinación de los átomos de Mo, así como algunas distancias y ángulos de enlace, desvelados por los estudios de difracción de rayos X. Como puede observarse, cada uno de los átomos de Mo se une a dos de N de los ligandos amidinato, con distancias Mo–N en el rango de 2.141(2) Å a 2.184(2) Å, y ángulos N–Mo–N próximos al valor ideal de 180° (aprox. 165 y 177°). El átomo Mo1 se



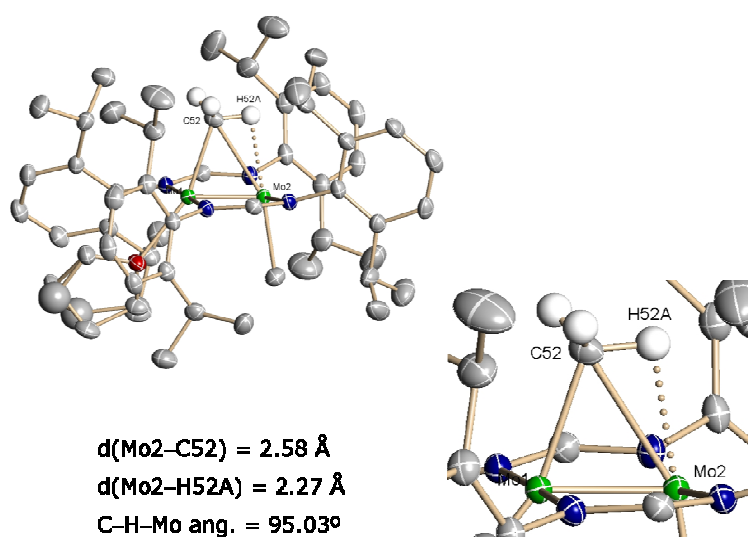
une además a la molécula de THF con una  $d(\text{Mo}-\text{O})$  de  $2.258(2)$  Å, y a un grupo Me, con una  $d(\text{Mo1}-\text{C52})$  de  $2.217(3)$  Å, mientras que la coordinación del átomo Mo2 comprende a un grupo metilo terminal, con  $d(\text{Mo2}-\text{C51}) = 2.214(3)$  Å y al grupo metilo puente, C52, en este caso con una separación de  $2.575(3)$  Å, aproximadamente 0.36 más larga que la Mo1-C52. El ángulo que forman los enlaces  $\text{Me}_t-\text{Mo1}-\text{Me}_p$  es de  $156.55(5)$  Å. Para los dos átomos del metal, la coordinación se completa con un enlace directo metal-metal cuya longitud de  $2.0865(3)$  Å se puede atribuir a un enlace cuádruple entre ambos átomos.



**Figura 30.** Representación ORTEP (izquierda) y esquema simplificado de la estructura molecular con algunos datos de distancias y ángulos (derecha) del complejo **5·THF**.

Los datos cristalográficos obtenidos para esta sustancia definen con precisión la interacción  $\text{Mo}(\mu\text{-CH}_3)\text{Mo}$  como una interacción agóstica entre el enlace  $\text{C52}-\text{H52A}$  y el átomo Mo2. Tal interacción se caracteriza (Figura 31) por la ya aludida  $d(\text{Mo2}-\text{C52})$  de  $2.575(3)$  Å, por una  $d(\text{Mo2}-\text{H52A})$  de  $2.27$  Å y por

un ángulo C52–H52–Mo2 de 95.03°, parámetros todo ellos en los intervalos definidos para estas interacciones de enlace,<sup>43</sup> como se recoge también en la Figura 31. Debe hacerse notar que la distancia agóstica Mo···H de 2.26 Å se encuentra en el límite superior del intervalo experimental de 1.8–2.30 Å,<sup>43</sup> y que es de hecho más larga que las distancias Mo–H encontradas en los hidruros análogos de la agrupación Mo<sub>2</sub>(amidinato)<sub>2</sub> que se discutirán más adelante, lo que está en buen acuerdo con la debilidad de esta interacción ya anunciada por los datos espectroscópicos.



**Figura 31.** Representación de la interacción  $\alpha$ -agóstica Mo···H–CH<sub>2</sub>–Mo en 5-THF.

Es asimismo importante destacar que en el complejo binuclear de molibdeno, [Mo<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -H)( $\mu$ -PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>], descrito hace unos años por M. E. García, M. A. Ruíz y sus colaboradores,<sup>41a</sup> en el que se ha propuesto un enlace doble molibdeno-molibdeno ( $\sigma + \pi$ ) complementado por una interacción de tres centros y dos electrones (3c-2e), Mo–H–Mo, que conduce a una  $d(\text{Mo–Mo})$  de 2.528(2) Å, las distancias Mo–H son 1.88(10) y 1.84(8) Å. Los mismos autores han

<sup>43</sup> (a) Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Parkin, G., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 6908; (b) Brookhart, M.; Green, M. L. H., *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.

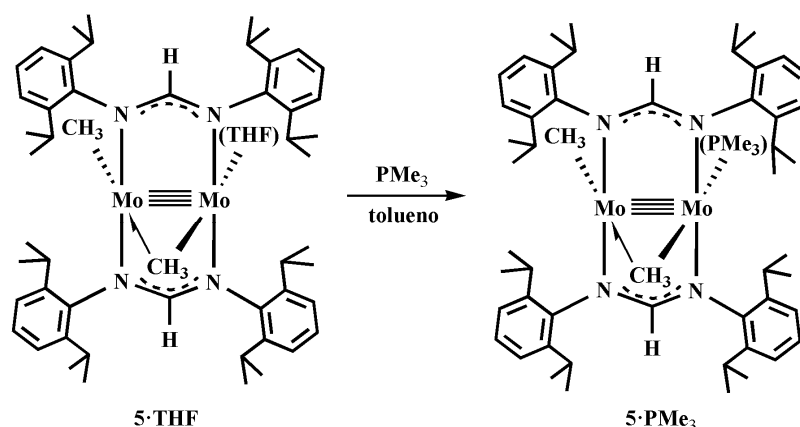
descrito otros compuestos análogos con puente Me, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (en lugar de H)<sup>41</sup>. En el derivado de Me, la agrupación Mo–CH<sub>3</sub>–Mo, no es tampoco simétrica, sino que se caracteriza por distancias Mo–C de 2.28(1) y 2.43(1) Å, y por una interacción agóstica débil que apenas modifica la d(Mo–Mo) en comparación con el hidruro análogo (sólo 0.03 Å más larga en el derivado de μ-CH<sub>3</sub>). De hecho, en disolución el valor de <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> encontrado para el grupo Mo<sub>2</sub>(μ-CH<sub>3</sub>) es de 124 Hz.

Resulta asimismo obligado hacer referencia al otro compuesto de la agrupación Mo<sub>2</sub>(μ-CH<sub>3</sub>) que existe hasta el presente en la base de datos cristalográficos de Cambridge (CCDC), a saber, la especie de composición [Mo<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(μ-PMe<sub>2</sub>)(μ-Me)], preparada por Parkin y col.<sup>40a</sup> En las moléculas de este complejo, que tiene un enlace directo Mo–Mo de longitud 2.8447(5) Å, el grupo Me puente exhibe una coordinación simétrica con enlaces Mo–C equivalentes de 2.300(7) y 2.301(7) Å, y una constante de acoplamiento <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> de 113 Hz, que según los autores es consecuencia de un carácter *s* de estos enlaces C–H algo menor de lo habitual, y no de una interacción agóstica Mo–CH<sub>3</sub> → Mo.<sup>40a</sup>

### (b) El aducto de trimetilfosfina, **5·PMe<sub>3</sub>**

Con el fin de caracterizar con el mayor rigor posible la agrupación [Mo<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> presente en los compuestos que se están describiendo en este apartado, se ha llevado a cabo la preparación del aducto **5·PMe<sub>3</sub>**, que contiene una molécula de PMe<sub>3</sub> coordinada a uno de los átomos de Mo. La adición de un ligero exceso (1.5 equiv) de PMe<sub>3</sub> a las disoluciones del complejo **5·THF** en tolueno, a la temperatura ambiente, origina de forma instantánea y con rendimiento espectroscópicos prácticamente cuantitativo (Esquema 15) el complejo análogo **5·PMe<sub>3</sub>**. Aunque esta fosfina tiene un tamaño relativamente pequeño (ángulo

cónico de Tolman,  $\Theta \sim 118^\circ$ ),<sup>44</sup> los importantes requerimientos espaciales de los sustituyentes 2,6-Pr<sup>i</sup><sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> de los ligandos amidinato evitan la incorporación de una segunda molécula de PMe<sub>3</sub>. La formulación propuesta para **5**·PMe<sub>3</sub> en el Esquema 15 incluye un grupo CH<sub>3</sub> terminal y otro puente, el primero de ellos enlazado al átomo de Mo que no se une al ligando PMe<sub>3</sub>, cuyas necesidades electrónicas (NAE=16e<sup>-</sup>) se completan con una interacción agóstica, Mo-CH<sub>3</sub> → Mo, con el grupo metilo puente. Como en el caso de **5**·THF, esta propuesta está basada en los datos espectroscópicos y de difracción de rayos X que se discutirán a continuación.



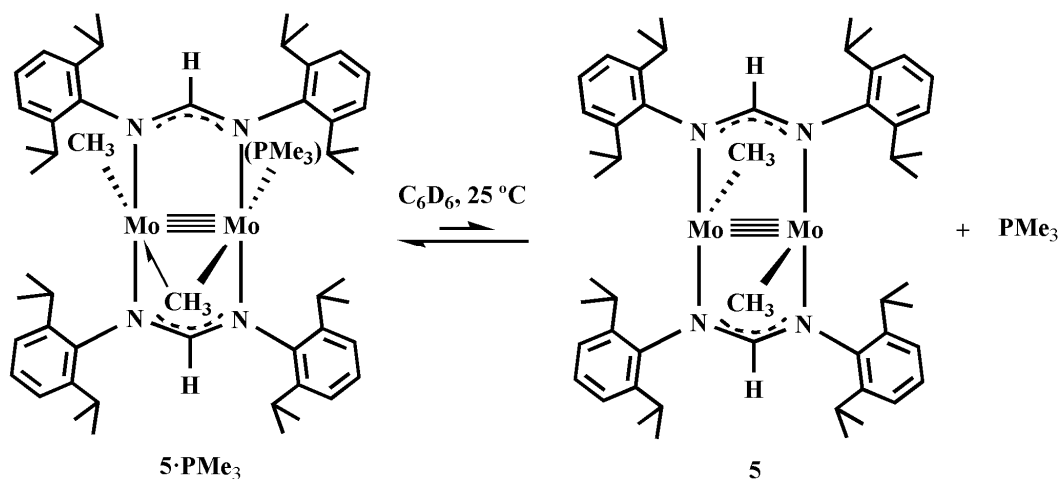
**Esquema 15.** Formación del aducto **5**·PMe<sub>3</sub>.

Los estudios pioneros del grupo de Andersen sobre compuestos de Mo≡Mo que contienen ligandos alquilo y fosfinas terciarias (por ejemplo, Mo<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CR')<sub>2</sub>(X<sub>2</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y otros similares)<sup>45</sup> pusieron de manifiesto la facilidad de disociación de los ligandos fosfina en estos complejos. La distribución aproximadamente *trans* de los grupos μ-CH<sub>3</sub> y PMe<sub>3</sub> en el complejo **5**·PMe<sub>3</sub> (como se discutirá en breve el ángulo encontrado para esta agrupación es de ~166°) hace previsible un comportamiento químico similar de nuestro complejo **5**·PMe<sub>3</sub>, cuyos espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a 25 °C, presentan señales anchas, de

<sup>44</sup> Tolman, C. A., *Chem. Rev.* **1970**, 77, 313.

<sup>45</sup> (a) Girolami, G. S.; Mainz, V. V.; Andersen, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3953; (b) G. S. Girolami, G. S.; Mainz, V. V.; Andersen, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2041.

pobre resolución y muy escaso valor informativo. A esta temperatura, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  consiste de una señal muy ancha centrada a  $\sim -27$  ppm, que puede interpretarse como la señal promedio de las especies que componen el equilibrio de disociación del Esquema 16.



**Esquema 16.** Equilibrio de disociación del ligando  $\text{PMe}_3$  del complejo  $\text{5} \cdot \text{PMe}_3$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , a  $25^\circ\text{C}$ .

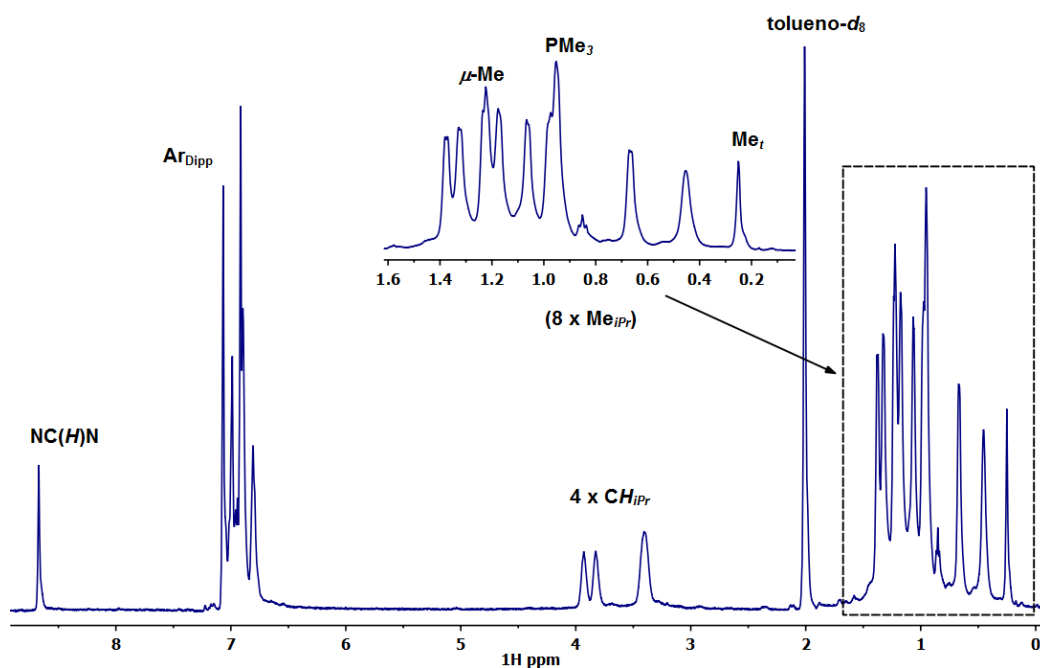
Al enfriar, el proceso se ralentiza, y casi con toda probabilidad el equilibrio se desplaza aún más hacia la izquierda, merced a la menor contribución del término entrópico,  $T\Delta S$ , al valor de la energía libre de Gibbs del proceso disociativo. En buen acuerdo con estas suposiciones, a  $20^\circ\text{C}$  se observa una señal ancha centrada a  $-27$  ppm, la cual se transforma en un singlete agudo con  $\delta -23.4$  ppm por el ulterior enfriamiento a  $-45^\circ\text{C}$ .

Para confirmar este equilibrio y la naturaleza disociativa del proceso, el complejo  $\text{5} \cdot \text{PMe}_3$ , se trató en disolución con un exceso de  $\text{PMe}_3$  (10 equiv). A  $-70^\circ\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ) se registran en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de esta mezcla dos señales agudas, con las esperadas intensidades relativas, a  $-22.2$  y  $-62.1$  ppm, correspondientes, respectivamente a  $\text{5} \cdot \text{PMe}_3$  y  $\text{PMe}_3$  libre. Al aumentar la temperatura las señales se ensanchan, de tal forma que a  $T > -10^\circ\text{C}$  la señal

correspondiente al complejo de  $\text{Mo}_2$  se oculta en la línea de base, detectándose sólo una señal ancha en las proximidades de  $-62.5$  ppm, que coalesce a  $30$  °C, temperatura a la cual esta señal está también prácticamente oculta en la línea de base. El aumento adicional de la temperatura acelera el proceso de intercambio, y a partir de  $\sim 40$  °C aparece una sola señal que a  $60$  °C se convierte en un singlete ancho, aunque bien definido, centrado a  $-61$  ppm.

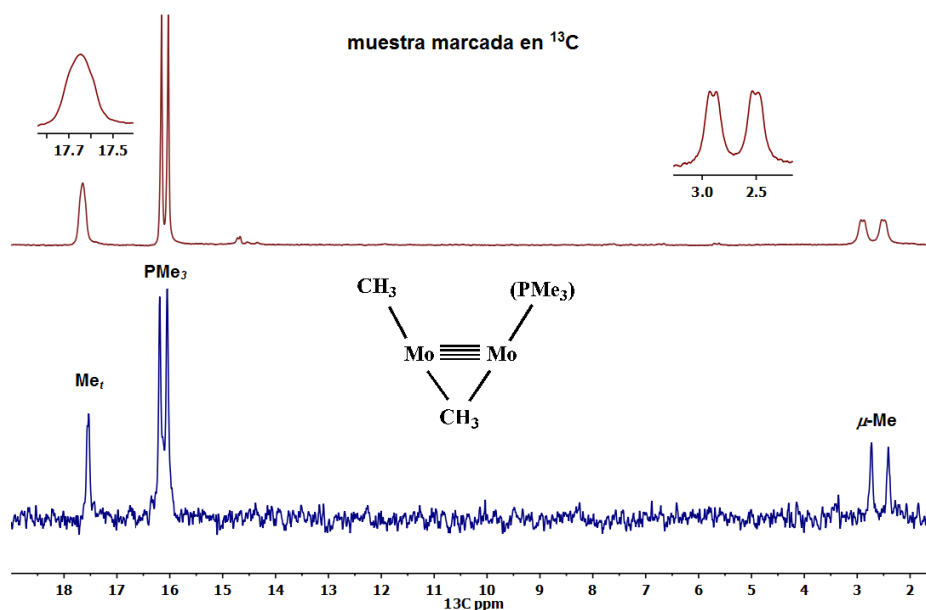
Un estudio computacional realizado (*lineshape analysis*) para este proceso disociativo a partir de los datos anteriores revelan una energía libre  $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 12.2 \pm 3$  Kcal·mol $^{-1}$  con un valor de entalpía,  $\Delta H^\ddagger$ , de aproximadamente  $9.4 \pm 1$  Kcal·mol $^{-1}$  y una variación de  $\Delta S^\ddagger = -9.8 \pm 5$  cal·mol $^{-1}$ K $^{-1}$ .

La Figura 32 presenta el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de esta sustancia registrado en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  a  $-45$  °C. Aunque la resolución de las señales individuales



**Figura 32.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a  $-45$  °C del complejo  $5 \cdot \text{PMe}_3$ .

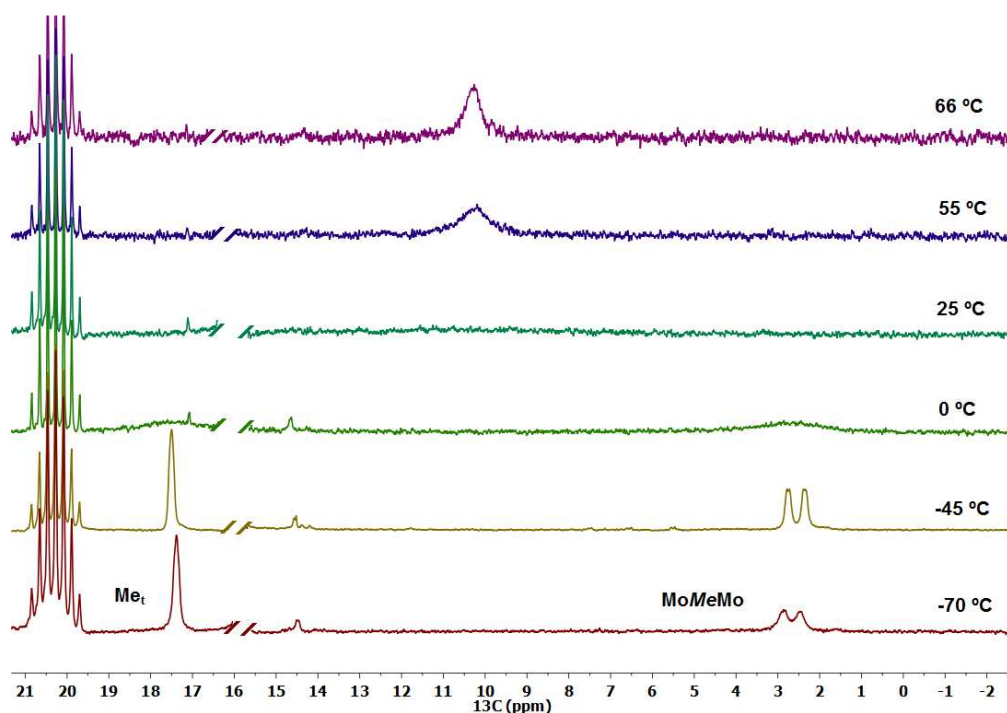
de los diferentes protones no es completa, se detectan cuatro multipletes anchos en el intervalo 3.40–3.93 ppm para los protones metínicos de los grupos *i*-Pr (dos de ellos accidentalmente con el mismo valor de  $\delta$ ) y ocho resonancias, asimismo algo anchas, entre 0.45 y 1.37 ppm para los protones metílicos de estos sustituyentes. Pero en especial, se registran dos señales a 0.25 y 1.22 ppm que se asignan a los grupos Me terminal y puente, respectivamente. En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Figura 33) obtenido asimismo a  $-45\text{ }^\circ\text{C}$ , estos grupos  $[\text{Mo}_2](\text{CH}_3)_2$  comparecen a  $\delta$  2.5 (Me puente;  $^2J_{\text{CP}} = 40\text{ Hz}$ ;  $^1J_{\text{CH}} = 115\text{ Hz}$ ) y 17.5 ppm (Me terminal;  $^1J_{\text{CH}} = 115\text{ Hz}$ ), de acuerdo con la formulación propuesta. Estos parámetros son de hecho difícilmente observables en las muestras del complejo **5**· $\text{PMe}_3$  con composición isotópica natural, pero se han corroborado utilizando una muestra enriquecida en  $^{13}\text{C}$  (99%) en los grupos  $[\text{Mo}_2](\text{CH}_3)_2$  (Figura 33). En ésta, (en adelante **5**· $\text{PMe}_3$ - $^{13}\text{C}$ ) el grupo  $\mu$ -Me da lugar a un doblete de dobletes como consecuencia



**Figura 33.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **5**· $\text{PMe}_3$  registrado en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  a  $-45\text{ }^\circ\text{C}$ . En la parte superior se comparan las señales de los grupos  $\text{Mo}-\text{CH}_3$  con las de una muestra enriquecida en  $^{13}\text{C}$  (99%).

de su acoplamiento con el ligando Me terminal ( ${}^2J_{{}^{13}\text{C}-{}^{13}\text{C}} \sim 5.5$  Hz), mientras que la señal de resonancia de este último es ancha y se asemeja a un triplete, probablemente como consecuencia de su acoplamiento de magnitud comparable con los núcleos de  ${}^{13}\text{CH}_3$  (puente) ( ${}^2J_{\text{CC}} \sim 5.5$  Hz como se ha indicado) y con el de  ${}^{31}\text{P}$  ( ${}^3J_{\text{CP}}$ ), este último no resuelto.

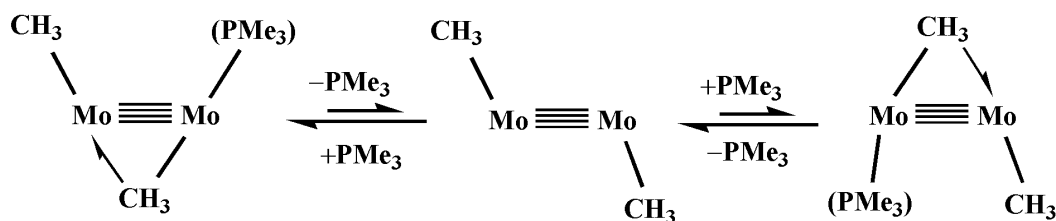
La disponibilidad de especímenes de  $5\cdot\text{PMe}_3\text{-}{}^{13}\text{C}$  ha permitido estudiar mediante RMN de  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  el proceso dinámico que se traduce en el intercambio de los grupos  $\text{Mo}_2\text{-Me}_2$  terminales y puente, y que como ya se ha discutido se asocia con el equilibrio disociativo del Esquema 16. En la Figura 34 se muestra los espectros de RMN de  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en el intervalo de temperaturas de  $-70$  a  $+65$  °C. Para mayor claridad se ha eliminado la señal correspondiente al ligando  $\text{PMe}_3$  a  $\delta \sim 16$  ppm. En el límite de intercambio lento ( $T \leq -45$  °C) se observan las señales



**Figura 34.** Espectros de RMN de  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  entre  $-70$  y  $65$  °C de  $5\cdot\text{PMe}_3\text{-}{}^{13}\text{C}$ . Para mayor claridad la señal del grupo metilo de  $\text{PMe}_3$  entorno a 16 ppm se ha omitido.



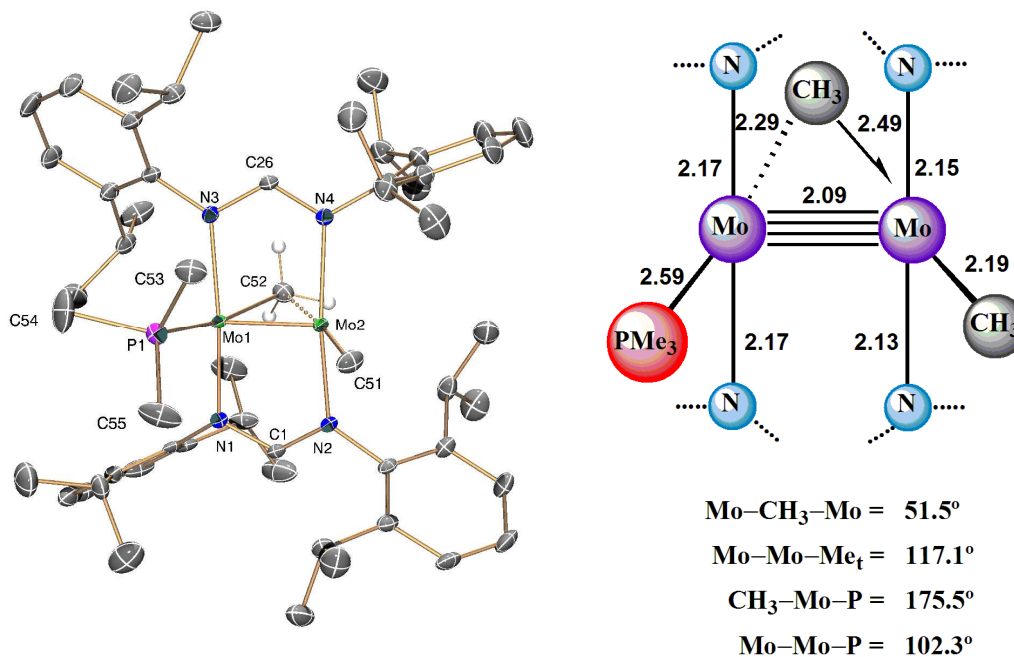
esperadas con  $\delta$  2.5 (grupo CH<sub>3</sub> puente) y 17.5 ppm (Me terminal). A 0 °C ambas señales son anchas y coalescen, sumergiéndose en la línea de base espectral a 25 °C para emerger en una sola, primero muy ancha a 35 °C y posteriormente cada vez más agudas a 55 y 65 °C, con un desplazamiento químico promedio muy cercano a 10.3 ppm. A partir de las frecuencias de las señales individuales en el límite de intercambio lento se deduce una constante de velocidad para el proceso de intercambio a la temperatura de coalescencia (aprox. 25 °C) de 13060 s<sup>-1</sup>, a la que corresponde una energía libre de activación a esta temperatura,  $\Delta G^\ddagger$  de 11.8 Kcal·mol. La semejanza de este valor con el obtenido a partir de los datos de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} pone de manifiesto que el intercambio de los grupos Me<sub>t</sub> y Me<sub>p</sub> requiere la disociación de la molécula de PMe<sub>3</sub> coordinada, como se representa en el Esquema 17.



**Esquema 17.** Mecanismo disociativo para el ligando PMe<sub>3</sub> en la agrupación [H<sub>3</sub>C-Mo-Mo-CH<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)].

La Figura 35 muestra la estructura molecular del complejo **5**·PMe<sub>3</sub> en el estado sólido, determinada mediante difracción de rayos X a -173 °C. En la misma figura se presenta de forma esquemática el entorno de coordinación de los átomos de Mo y se recogen algunos parámetros de interés. Como en otros compuestos de la agrupación Mo≡Mo ya analizados, la geometría de coordinación de cada uno de los átomos Mo<sup>2+</sup> es de pirámide cuadrada distorsionada, con el otro átomo de Mo en el vértice de la pirámide a una distancia de 2.0874(2) Å, y las cuatro posiciones basales ocupadas por dos átomos de N de los ligandos amidinato (distribución

*trans*, con ángulos N–Mo–N de 164.8 y 166.9°) y los dos grupos metilo (terminal y puente) en el caso del átomo de Mo2 (C51 y C52, respectivamente), y un grupo Me (C52) y el ligando  $\text{PMe}_3$ , en el del átomo Mo1.



**Figura 35.** Representación ORTEP del aducto  $5 \cdot \text{PMe}_3$  (izquierda) y representación del entorno de coordinación de los átomos de molibdeno (derecha).

A diferencia del complejo  $5 \cdot \text{THF}$ , las distancias Mo–N en el  $5 \cdot \text{PMe}_3$  abarcan un intervalo superior, al variar entre el valor de 2.13(1) Å encontrado para Mo2–N2, hasta el de 2.28(1) Å que corresponde a Mo1–N1 (en  $5 \cdot \text{THF}$  los enlaces Mo–N tienen longitud comprendida entre ~2.14–2.18 Å). La mayor d(Mo–N) se encuentra en el átomo de Mo1, el cual se une a la molécula de  $\text{PMe}_3$ , y puede ser por ello reflejo de los impedimentos estéricos en su esfera de coordinación. De hecho, la d(Mo1–P) de 2.591(2) Å se encuentra en el límite superior del intervalo 2.3–2.6 Å habitualmente encontrado, y es alrededor de 0.1 Å más larga que el valor

medio de 2.47 Å.<sup>46</sup> En este caso, al efecto estérico ya mencionado, se une la fuerte *influencia trans* que caracteriza a los grupos alquilo coordinados, en nuestro complejo a la entidad Mo–CH<sub>3</sub>.

Como para el **5•THF**, los datos estructurales de la agrupación Mo<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> son, junto con el enlace Mo≡Mo al que ya se ha hecho referencia, los de mayor relevancia molecular. El enlace Mo2–C51 tiene una longitud de 2.194(2) Å, que puede considerarse normal. Como señala Parkin,<sup>40a</sup> la longitud media de las interacciones Mo–Me<sub>t</sub> es de 2.23 Å, aunque abarca un intervalo de 2.03–2.40 Å. Por lo que respecta a la entidad Mo(μ-CH<sub>3</sub>)Mo, la coordinación del grupo Me no es simétrica, sino que el grupo CH<sub>3</sub> se sitúa a una distancia de 2.294(2) Å del átomo Mo1 y de 2.494(2) Å del Mo2. Como se refirió con anterioridad, en el complejo [Mo<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(μ-PMe<sub>2</sub>)(μ-Me)] dicha coordinación es simétrica (distancias de 2.300(7) y 2.301(7) Å),<sup>40a</sup> mientras que en el [Mo<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-CH<sub>3</sub>)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>],<sup>41a</sup> la coordinación es asimétrica y está definida por distancias Mo–C de 2.28(1) y 2.43(1) Å.

Los datos cristalográficos obtenidos para esta especie **5•PMe<sub>3</sub>** definen asimismo con precisión la interacción agóstica que existe en el estado sólido entre un enlace C–H (C52–H52A) y el átomo Mo2 (Figura 36). De nuevo, tanto la d(Mo2–C52) como la d(Mo2–H52A) son largas (2.494 y 2.16 Å, respectivamente) y sugieren una interacción agóstica débil, que está de acuerdo con los datos obtenidos en disolución (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> ~ 115 Hz). A modo de resumen, en la Figura 37 se comparan las características estructurales más relevantes de los complejos **5•L** y se compendian los de la interacción agóstica existente en la agrupación Mo(μ-CH<sub>3</sub>)Mo.

<sup>46</sup> Atwood, J. L.; Darensbourg, D. J., *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2314.

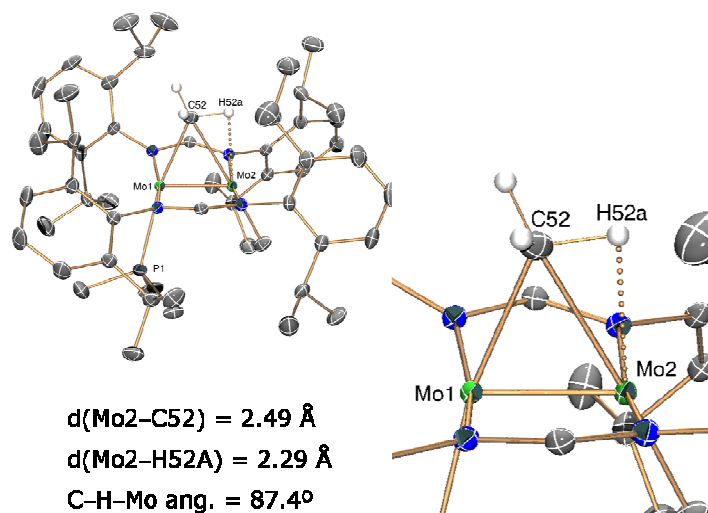


Figura 36. Representación de la interacción  $\alpha$ -agóstica  $[\text{Mo}\cdots\text{H}-\text{CH}_2-\text{Mo}]$  en  $5\cdot\text{PMe}_3$ .

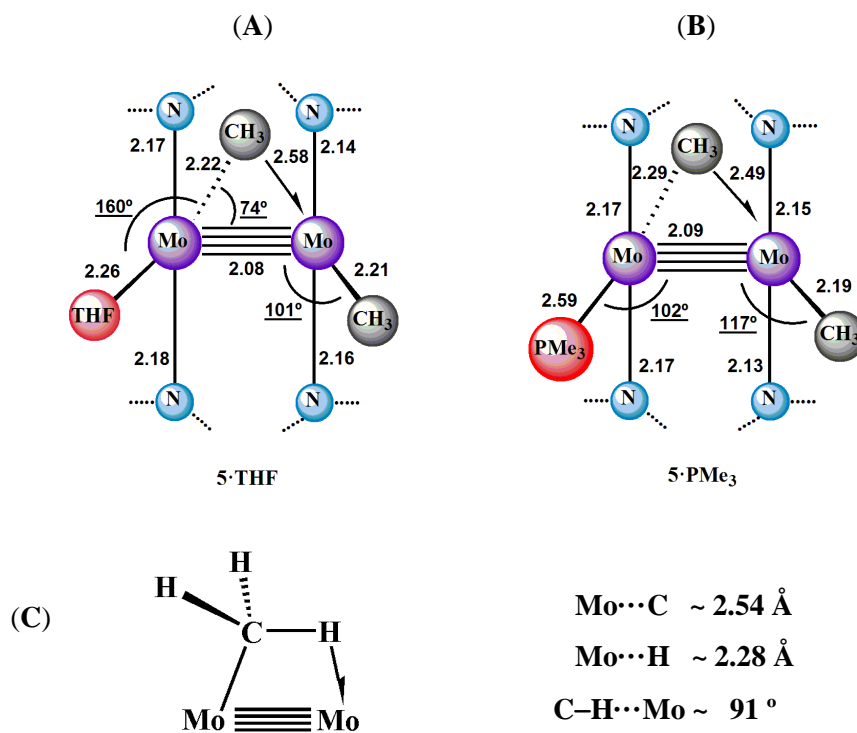


Figura 37. Algunos parámetros estructurales de los compuesto  $5\cdot\text{L}$  ( $\text{L} = \text{THF}$  (A);  $\text{PMe}_3$  (B)) y de la interacción agóstica presente en el estado sólido (en este último caso valores promedios).

### III.3.4 Síntesis y caracterización mediante cristalografía de rayos X del complejo $[\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2(\text{CH}_3)_2]$ , **5**

La preparación del aducto **5·THF** ha proporcionado una posible, hasta el presente inédita ruta de síntesis del complejo  $[\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2]$ , previamente descrito por Tsai y col.<sup>47</sup> conteniendo un enlace Mo–Mo de orden cinco,  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ . Dicha ruta implica la conversión de la agrupación  $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3)_2]$  en una relacionada con ella, de composición  $[\text{Mo}_2](\text{H})_2$ , por reacción con  $\text{H}_2$  molecular, y la subsiguiente eliminación reductora de  $\text{H}_2$  hasta formar el compuesto deseado, y en su desarrollo, que se describirá en el apartado siguiente, con el detalle debido, se concentró la mayor parte de nuestro esfuerzo de los dos últimos años de Tesis Doctoral, en detrimento del estudio de los complejos de dimetilo  $[\text{Mo}_2](\text{CH}_3)_2$  que no se ha podido completar, con la intensidad y profundidad deseables.

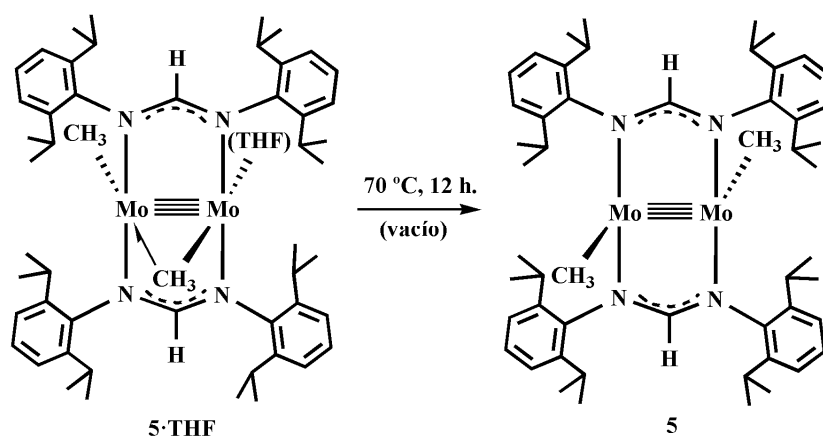
Como se mencionó en el apartado dedicado al aducto **5·THF**, sus propiedades químicas características ponían de manifiesto la viabilidad de la síntesis del complejo análogo, **5·PMe<sub>3</sub>**, que se acometió con éxito, y permitió su caracterización completa, pormenorizada en párrafos anteriores. Pero las propiedades de **5·THF** también hacen previsible la síntesis de un complejo **5** carente de ligando estabilizador, L (THF o  $\text{PMe}_3$ ), y en consecuencia con insaturaciones electrónicas y de coordinación muy poco comunes.

En las líneas que siguen se detalla el aislamiento de esta sustancia y su caracterización estructural en el estado sólido mediante difracción de rayos X. No se ha podido efectuar, sin embargo, por las razones de falta de tiempo ya aludidas el estudio detallado de su comportamiento en disolución, y en especial el de las posibles estructuras que pueda adoptar su agrupación  $[\text{Mo}_2](\text{CH}_3)_2$  (coordinación terminal o puente de los dos grupos metilo; situación intermedia con un  $\text{Me}_t$  y otro  $\text{Me}_p$ ; interacciones agósticas, etc.), dada la insaturación de los átomos de Mo. Estos

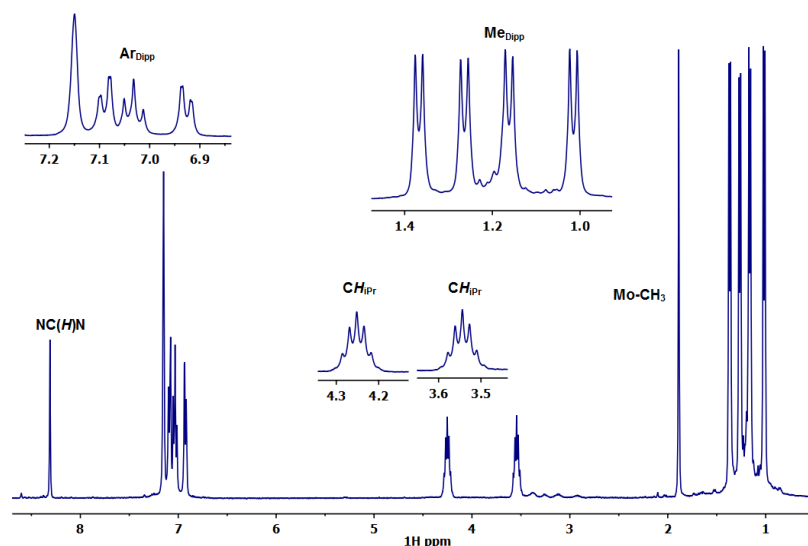
<sup>47</sup> Tsai, Y.-C.; Chen, H.-Z.; Chang, C.-C.; Yu, J.-S. K.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Kuo, T.-S., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12534.

estudios se están desarrollando en la actualidad en nuestro grupo de investigación y se presentarán en trabajos posteriores.

Cuando las muestras sólidas del complejo **5** se calientan a 70 °C bajo vacío dinámico, se elimina la molécula de THF coordinada y se forma la especie dimetalica **5**, como se ilustra en el Esquema 18. En su espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , registrado en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , los dos grupos Me son equivalentes y resuenan a 1.89 ppm (Figura 38). Los ocho sustituyentes *i*-Pr de los ligandos amidinato dan lugar a dos



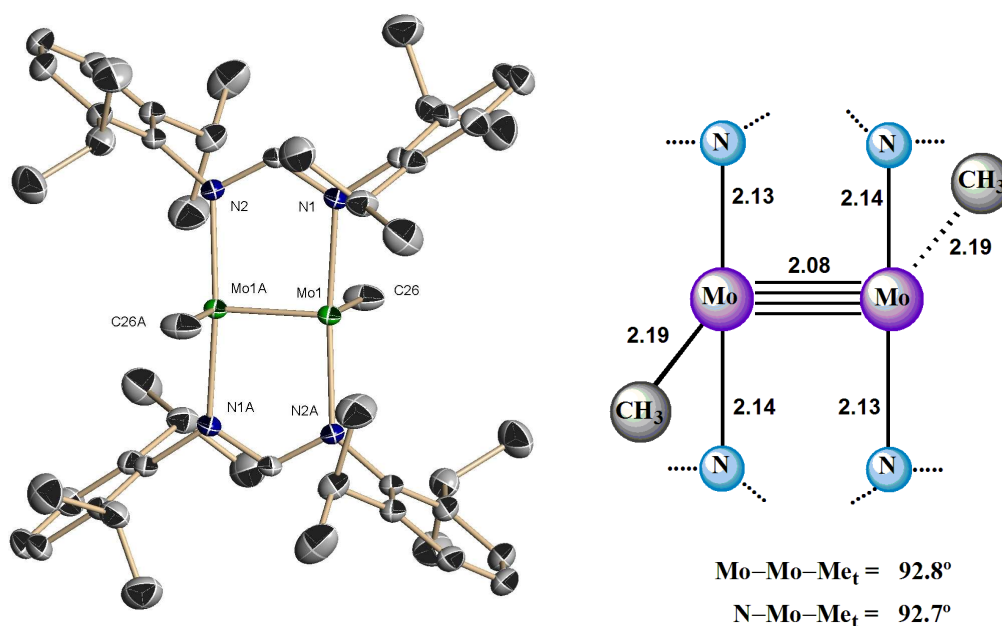
**Esquema 18.** Formación del complejo **5**.



**Figura 38.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo **5** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

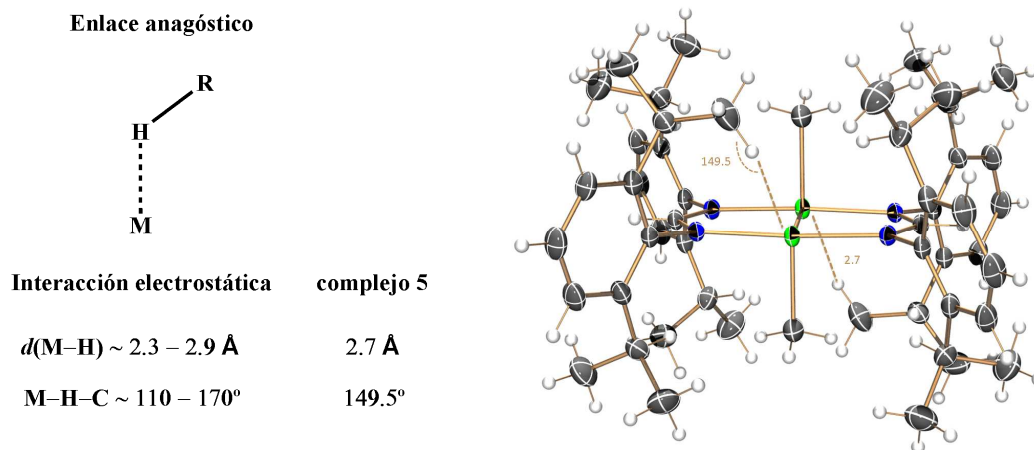
septetes a 3.54 y 4.25 ppm, y a cuatro dobletes en el intervalo de 1.01 a 1.37 ppm. En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , la señal de los grupos  $[\text{Mo}_2](\text{CH}_3)_2$  se sitúa a 14.7 ppm y presenta una constante de acoplamiento  $^1J_{\text{CH}}$  de 120 Hz. El valor de  $\delta$  es próximo al del grupo  $\text{Me}_t$  de  $\mathbf{5}\cdot\text{PMe}_3$  (17.5 ppm) y el de  $^1J_{\text{CH}}$  ligeramente superior (115 Hz), datos que sugieren coordinación terminal de los dos grupos metilo en este compuesto.

En la estructura cristalina las moléculas de este complejo presentan una coordinación de los átomos metálicos muy poco común. Como en los complejos que han precedido a  $\mathbf{5}$  en esta discusión, la geometría de coordinación se puede considerar como una pirámide cuadrada, aunque en este caso con uno de los vértices de la base sin ocupar, a saber el dispuesto en *trans* con respecto al grupo  $\text{Me}_t$  (Figura 39). Los átomos de Mo se encuentran uno del otro a una distancia de 2.0806(4) Å, y se sitúa prácticamente sobre el plano de la base de la pirámide



**Figura 39.** ORTEP de la estructura molecular del complejo  $\mathbf{5}$  (izquierda) y representación esquemática del entorno de coordinación de sus átomos de molibdeno (derecha).

cuadrangular, con una desviación de tan sólo 0.076 Å hacia el vértice, es decir, hacia el otro átomo de Mo. Las cuatro distancias Mo–N son idénticas, dentro del margen de error experimental (2.13(1) Å) y las d(Mo–C) de 2.190(3) Å presentan el valor esperado (idéntico a la distancia Mo–Me<sub>t</sub> en **5**·PMe<sub>3</sub>). En la perspectiva ORTEP ligeramente distinta que se recoge en la Figura 40, se aprecia que en la posición de coordinación vacante de cada uno de los átomos de Mo, aunque a una distancia larga de 2.71 Å, se sitúa un átomo de H de un grupo metilo de uno de los sustituyentes *i*-Pr de amidinato, con un ángulo C–H···Mo de 149.5°. Tal interacción podría considerarse de tipo *anagóstico*<sup>43a</sup> y no parece, dados los anteriores valores de la separación entre los átomos de H y Mo y el ángulo C–H···Mo, que implique la compartición de densidad electrónica del enlace C–H con el átomo de Mo.



**Figura 40.** Representación de la interacción anagástica en el complejo **5**.

### Compendio de la química de los metilos de la agrupación Mo≡Mo

A modo de resumen, en el apartado II se han descrito dos complejos que contienen dos ligandos aminopiridinato (Ap), el Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(Ap)<sub>2</sub>, **1**, y su derivado dimetilado, de composición Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)(Ap){(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Li(THF)}, **2**, en el que hay dos grupos CH<sub>3</sub> con coordinación terminal respecto a los átomos de Mo,



que se unen con un apreciable carácter covalente con un catión  $\text{Li}(\text{THF})^+$ , tanto en disolución como en el estado sólido. Aunque es este caso no resultó posible sustituir el ligando acetato de **2** por otro grupo metilo, el complejo del ligando amidinato  $\text{HC}(\text{NDipp})$  análogo al **2**, o sea,  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{amidinato})_2$ , origina en su reacción con  $\text{LiMe}$  un complejo semejante, **4**, discutido en el apartado III.3.1, que contiene una agrupación  $\text{Mo}-\text{CH}_3-\{\text{Li}^+(\text{THF})\}-\text{CH}_3-\text{Mo}$  y un ligando  $\mu-\text{CH}_3$  reemplazando al acetato de **2**. En este caso la interacción del catión  $\text{Li}^+$  con los grupos  $\text{Mo}-\text{CH}_3$  es más débil, circunstancia que permite que en un disolvente polar como el THF ( $\mu=1.63\text{D}$ ) se disocie del complejo formalmente monoaniónico de dimolibdeno, originando la sal  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}(\text{CH}_3)_3]$ . Al calentar este compuesto en un disolvente apolar, se elimina  $\text{LiMe}$ , abriéndose así un camino de fácil acceso al complejo dimetilado neutro **5·THF**, y de éste a su análogo **5·PMe<sub>3</sub>** y a la especie insaturada **5**.

Todos estos compuestos se han caracterizado en el estado sólido mediante estudios de difracción de rayos X, los cuales han demostrado distancias  $\text{Mo}-\text{Mo}$  muy similares, que se encuentran en el reducido intervalo de 2.081(1) a 2.107(1) Å, atribuibles a enlaces  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ . Con excepción de los átomos de Mo de **5**, que tienen al parecer un número atómico efectivo, NAE de  $14e^-$ , en los restantes compuestos el NAE es el habitual de  $16e^-$ , aunque en las especies **5·L** se alcance (para uno de los átomos de Mo) gracias a que uno de los grupos Me actúa como puente entre los dos átomos metálicos, y participa en una interacción agóstica  $\text{Mo}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Mo}$ .

La estructura electrónica de todos estos complejos con enlaces  $\text{Mo}-\text{CH}_3$  es de evidente interés y se estudia en estos momentos mediante métodos computacionales en un trabajo de colaboración que desarrollan el Dr. Joaquín López de este Instituto de Investigaciones Químicas y los Profesores Santiago Álvarez y Eliseo Ruíz de la Universitat de Barcelona. Por último, se encuentra también en fase de desarrollo el estudio del comportamiento en disolución del

complejo insaturado **5**. Esta investigación está siendo desarrollada por la Licenciada Natalia Curado, y podría complementarse, si se considera necesario, con la preparación de algún otro complejo de tipo **5·L**.

### III.4 Síntesis de complejos de dimolibdeno de tipo *bis(hidruro)bis(amidinato)*

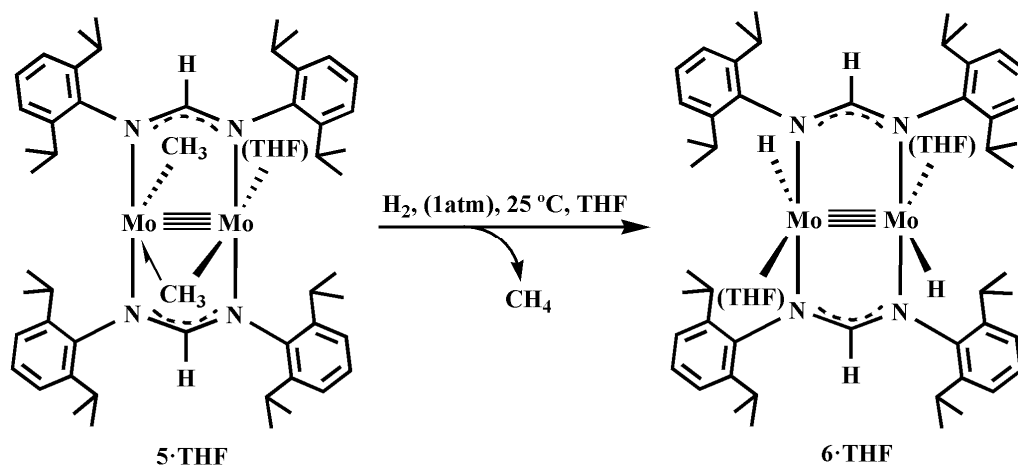
Como ya se ha hecho notar, la síntesis de los tres complejos de tipo **5** que se han discutido en el apartado anterior ha permitido una aproximación diferente a la búsqueda de compuestos de dimolibdeno con enlace quintuple metal-metal, a través de una ruta, hasta el momento inédita en la bibliografía, en cuya etapa siguiente se generan especies análogas de naturaleza dihidruro,  $[Mo_2](H)_2 \cdot L$ , **6·L**, como se describirá a continuación. Debe anticiparse que se conocen pocos compuestos de dimolibdeno con ligandos hidruro,<sup>41a,48</sup> y que en aquellos que contienen la unidad  $Mo \equiv Mo$ , estos ligandos actúan como puente entre dos agrupaciones de esta naturaleza.<sup>48b-48d</sup>

#### III.4.1 Síntesis del complejo $[Mo_2\{HC(NDipp)_2\}_2(H)_2(THF)_2]$ , **6·THF**

La reacción de una disolución del complejo **5·THF** en tolueno con  $H_2$  bajo una presión de 1 atm, transcurre con liberación de metano y genera tras 24 horas de agitación a la temperatura ambiente el complejo  $Mo_2\{HC(NDipp)_2\}_2(H)_2(THF)_2$ , que se cristaliza desde sus disoluciones en THF (Esquema 19). Se obtienen así cristales de color amarillo de esta sustancia, estable a 25 °C, aunque muy reactivos frente al oxígeno y la humedad.

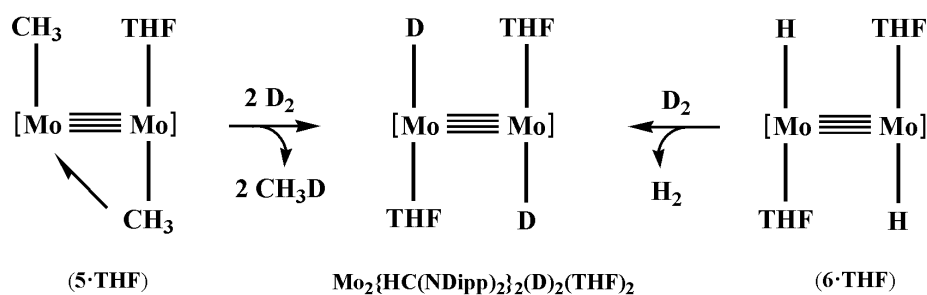
El complejo **6·THF** se ha caracterizado mediante microanálisis, espectroscopías de infrarrojo y de RMN, y mediante difracción de rayos X. Se ha llevado a cabo asimismo la síntesis de su isotópologo

<sup>48</sup> (a) Chiu, K. W.; Jones, R. A.; Wilkinson, G.; Galas, A. M. R.; Hursthouse, M. B., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1892; (b) Cotton, F. A.; Leung, P. C. W.; Roth, W. J.; Schultz, A. J.; Williams, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 117; (c) Cotton, F. A.; Donahue, J. P.; Huan, P.; Murillo, C. A.; Villagrán, D., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2606; (d) Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Zhao, Q., *Inorg.Chem.* **2007**, *46*, 6858.



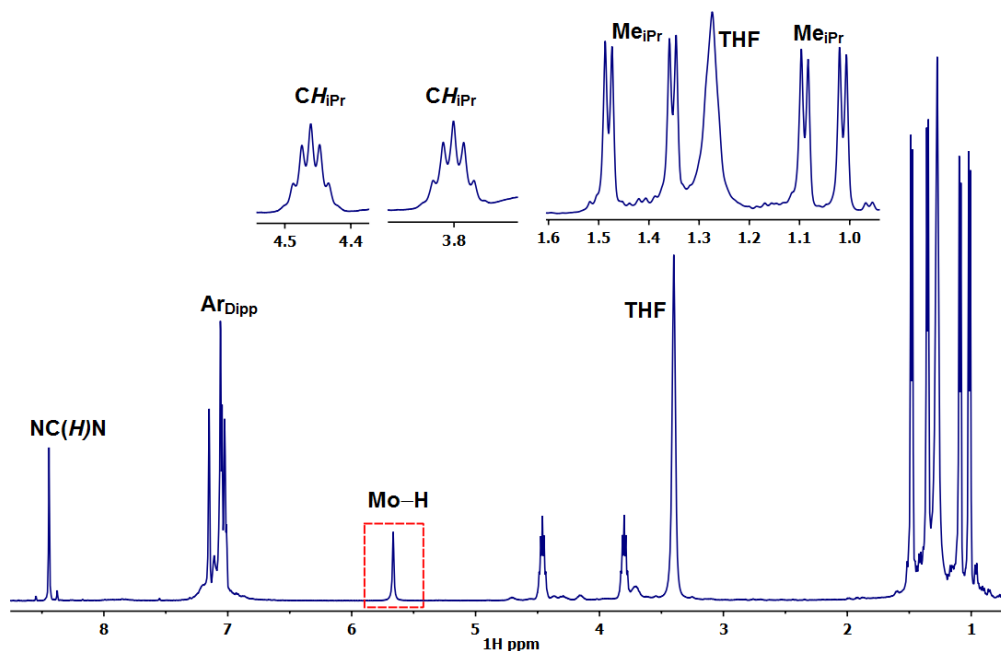
**Esquema 19.** Formación del complejo *bis*(hidruro) de molibdeno, **6·THF**.

$\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2(\text{D})_2(\text{THF})_2$ , mediante la reacción del derivado dimetilico **5·THF** con  $\text{D}_2$ , y también a partir del propio complejo de dihidruro, **6·THF**, por intercambio con  $\text{D}_2$ , como se ilustra en el Esquema 20. En el espectro de IR de **6·THF** se detecta una banda a  $1525\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye a la vibración de tensión asimétrica de los enlaces  $\text{Mo}-\text{H}$  de la agrupación  $\text{HMoMoH}$ , la cual desaparece durante los experimentos de deuteración de una muestra sólida de **6·THF** estudiados mediante espectroscopia de IR de reflectancia difusa (DRIFT) y realizados bajo condiciones experimentales completamente anhidras y anaeróbicas.



**Esquema 20.** Formación del complejo  $\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2(\text{D})_2(\text{THF})_2$  a partir del dimetilo **5·THF** (A) y del dihidruro **6·THF**, bajo presión de  $\text{D}_2$  (1 atm, 25 °C).

La Figura 41 contiene el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de este compuesto disuelto en  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Se aprecia en ella que los ocho sustituyentes *i*-Pr de los dos ligandos amidinato originan dos septetes con  $\delta$  3.80 y 4.46 ppm y cuatro dobletes a 1.01, 1.09, 1.35 y 1.48 ppm, en todos los casos con  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz. La muestra



**Figura 41.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo *bis*(hidruro) **6**·THF en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

utilizada contenía pequeñas cantidades de THF libre, que se intercambian rápidamente con las moléculas coordinadas, originando dos señales algo anchas a 1.27 y 3.40 ppm. Pero muy especialmente en este espectro de  $^1\text{H}$  se observa una señal de resonancia a 5.67 ppm, a la que corresponde una intensidad relativa de 2H, que se atribuye a los ligandos hidruros. De hecho, esta señal no se observa en la muestra deuterada de **6**·THF (Esquema 20) y, por otro lado, desaparece cuando se añade a la disolución estudiada por RMN un ligero exceso de  $\text{CHCl}_3$ , surgiendo en su lugar otra a 4.41 ppm correspondiente al  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  generado en la reacción. El desplazamiento de Mo–H hacia regiones de tan alta frecuencia es inusual en los

hidruros de los metales de transición, aunque no es infrecuente en los de los primeros grupos (G3 a G6),<sup>49</sup> y entre ellos en los de Mo y W.<sup>50,51</sup> En los compuestos tetranucleares con ligandos hidruro puente entre agrupaciones Mo≡Mo, como Mo<sub>2</sub>{HC(N-(*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>}, la señal Mo<sub>2</sub>(μ-H)Mo<sub>2</sub> aparece alrededor de 1.2 ppm, mientras que en el [Mo<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>], lo hace en las inmediaciones de -7 ppm.<sup>41a</sup> Pero incluso en complejos mononucleares de Mo y W se encuentran valores de δ entre 1.8 y 19.4 ppm,<sup>51,52</sup> y en algunos de Ta de ~22 ppm.<sup>52c</sup>

Dentro de los límites de la técnica de difracción de rayos X en lo que respecta a la caracterización de los hidruros de los metales pesados, los estudios cristalográficos realizados con el compuesto **6·THF** confirman la formulación propuesta (Figura 42), localizándose los átomos Mo-H en los mapas de Fourier de diferencia de densidad electrónica, a una distancia de aproximadamente 1.71 Å de los átomos de Mo. Estos, por su parte, se unen mediante un enlace de longitud 2.0895(3) Å, por tanto comparable a la de otros compuestos ya descritos.

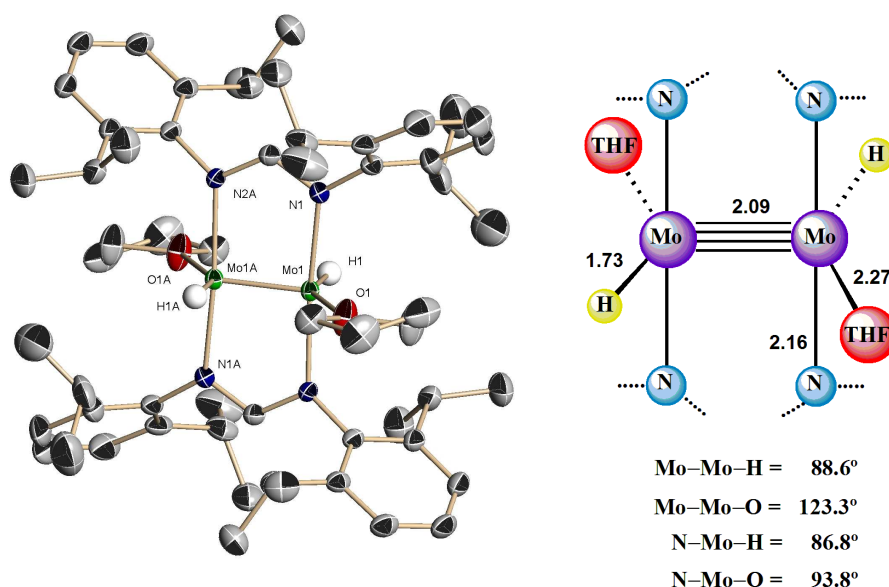
Antes de concluir este apartado dedicado al dihidruro **6·THF** parece conveniente efectuar unas consideraciones breves sobre el curso de su reacción de formación a partir del complejo de dimetilo semejante, **5·THF**. En la actualidad, el mecanismo de éste y otras reacciones análogas en las que participa la molécula de H<sub>2</sub> junto con complejos de Mo≡Mo y Mo≡Mo, se está estudiando, tanto en sus aspectos experimentales, como desde una aproximación computacional, pero ello

<sup>49</sup> Pregosin, P. S., *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley-vch, **2012**.

<sup>50</sup> Cotton, F. A.; Daniels, M. L.; Jordan, G. T.; Lin, C.; Murillo, C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3398.

<sup>51</sup> (a) Burrow, T. E.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Lane, J. D.; Morris, R. H.; Richards, R. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1813; (b) Burrow, T. E.; Lough, J. A.; Morris, R. H.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Lane, J. D.; Richards, R. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2519; (c) Burrow, T. E.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Lane, J. D.; Lazarowych, N. J.; Maguire, M. J.; Morris, R. H.; Richards, R. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1757.

<sup>52</sup> (a) Schafer II, D. F.; Wolczanski, P. T., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4881; (b) Schrock, R. R.; Shih, K.-Y.; Dobbs, D. A.; Davis, W. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6609; (c) Turner, H. W.; Schrock, R. R.; Fellmann, J. D.; Holmes, S. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4942.



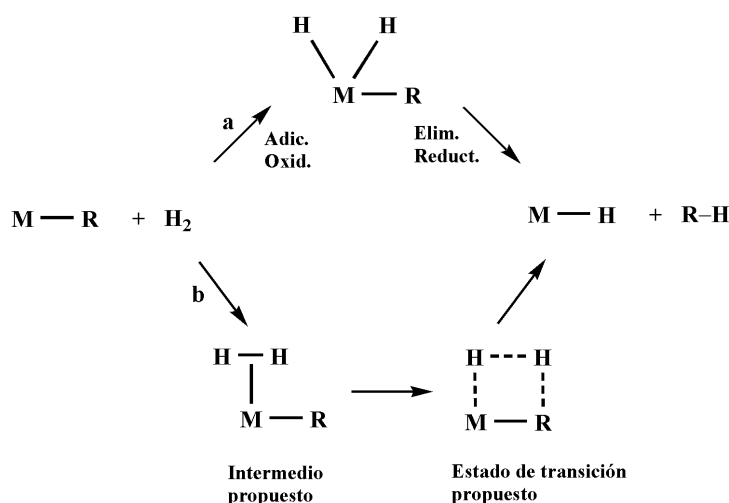
**Figura 42.** Estructura molecular del complejo **6·THF** (izquierda) y representación esquemática de los entornos de coordinación de los átomos de Mo (derecha).

no obsta para que, siquiera de forma muy general y tal vez especulativa, se discutan los posibles caminos de reacción. Para una agrupación mononuclear, M–R, su transformación en la análoga M–H por reacción con H<sub>2</sub>, podría transcurrir mediante un mecanismo de adición oxidante y eliminación reductora (Esquema 20a), o de forma concertada, a través de complejos sigma (Esquema 20b),<sup>53</sup> a través del mecanismo conocido como  $\sigma$ -CAM (de  $\sigma$ -Complex Assited Metathesis).<sup>54</sup> A la espera de disponer de evidencias experimentales y teóricas suficientes, el Esquema 21 muestra un posible camino de conversión de la agrupación [Mo<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en la [Mo<sub>2</sub>](H)<sub>2</sub>, que implica la participación de complejos Mo( $\sigma$ -H<sub>2</sub>) y Mo( $\sigma$ -CH<sub>4</sub>), y que, por tanto, se produce sin cambios en el estado de oxidación de los átomos del metal.

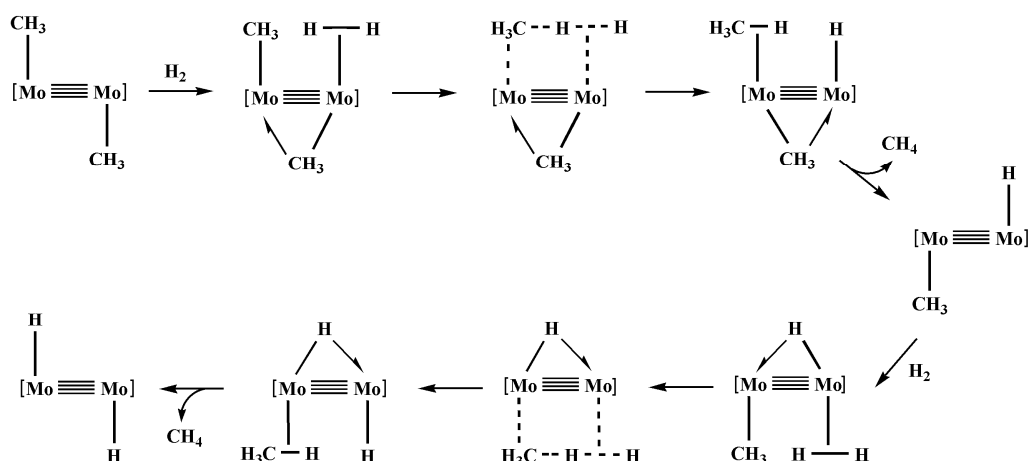
<sup>53</sup> (a) Kubas, G. J., *Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes*, Kluwer/Plenum, New York, **2001**;

(b) Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Swanson, B. I.; Vergamini, P. J.; Wasserman, H. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451.

<sup>54</sup> Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578.



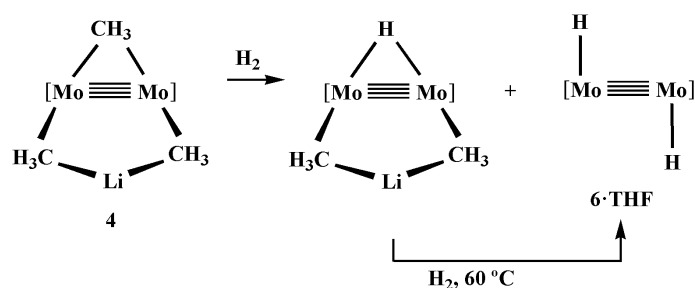
**Esquema 20.** Mecanismo de adición oxidante-eliminación reductora.



**Esquema 21.** Posible mecanismo de formación del dihidruro **6·THF**, donde la unidad  $[\text{Mo} \equiv \text{Mo}]$  representa la agrupación  $[\text{Mo}_2(\text{amidinato})_2]^{2+}$  y se han omitido las moléculas de THF.

Finalmente debe hacerse también referencia a la detección, durante la reacción del complejo de trimetildimolibdato de litio (**4**) con  $\text{H}_2$ , de un compuesto asimismo aniónico de naturaleza hidrurodimetil dimolibdato de litio, que se forma conjuntamente con el dihidruro neutro, **6·THF**, del cual no se ha podido separar

(Esquema 22). La presencia del ligando  $\text{Mo}(\mu\text{-H})\text{Mo}$  se deduce de la observación de una señal de resonancia a 4.45 ppm (con  $\delta$  similar al del hidruro puente del complejo  $\mathbf{6}\cdot\text{PMe}_3$  que se describirá en el apartado siguiente), mientras que la de la agrupación  $\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{Li}\cdot\text{THF})\text{CH}_3\text{Mo}$  se infiere de sus señales de resonancia características, muy similares a las del compuesto de partida, **4**.



**Esquema 22.** Reacción de **4** con  $\text{H}_2$  donde  $[\text{Mo} \equiv \text{Mo}] = [\text{Mo}_2(\text{amidinato})_2]^{2+}$ .

### III.4.2 Reacción del dihidruro $\mathbf{6}\cdot\text{THF}$ con piridina y con trimetilfosfina.

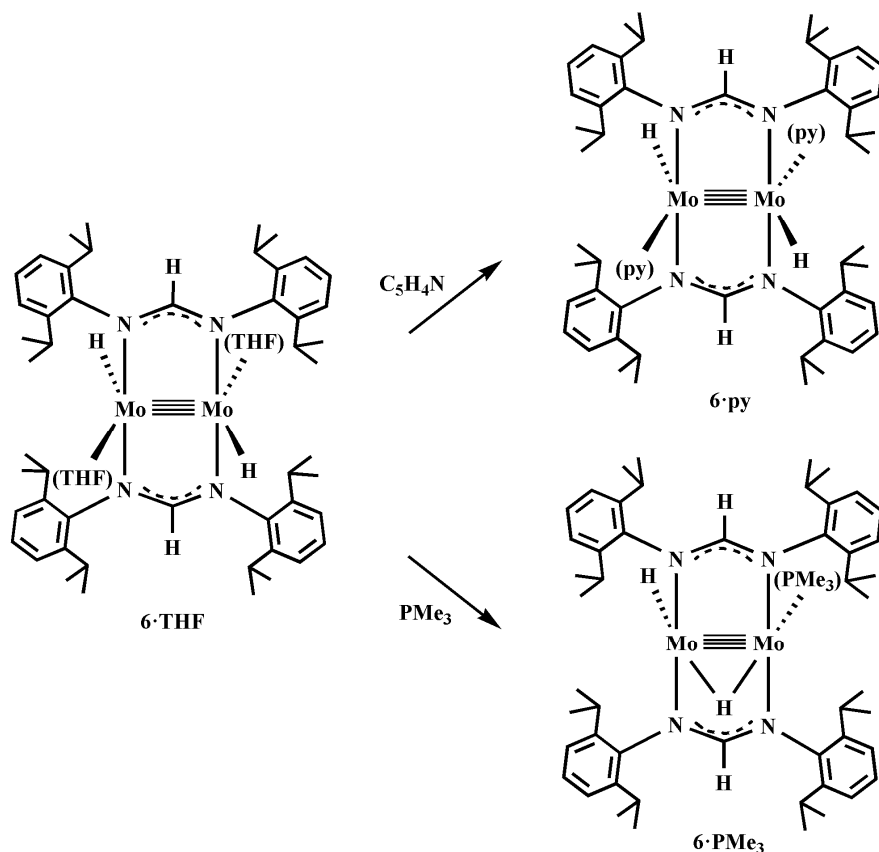
#### Síntesis de los complejos análogos $\mathbf{6}\cdot\text{py}$ y $\mathbf{6}\cdot\text{PMe}_3$

Como se ha apuntado en el apartado anterior, se conocen muy pocos hidruros complejos con enlace  $\text{Mo} \equiv \text{Mo}$ , y en los hasta ahora conocidos, estudiados por el grupo de Cotton,<sup>50</sup> los ligandos  $\text{H}^-$  actúan como puente entre estas unidades binucleares, de tal manera que el compuesto  $\mathbf{6}\cdot\text{THF}$ , y sus congéneres analizados en este apartado, se constituye en los primeros ejemplos de compuestos de tipo  $[\text{Mo} \equiv \text{Mo}](\text{H})_2$ .

La facilidad de la deuteración de  $\mathbf{6}\cdot\text{THF}$  corrobora la esperada labilidad de sus moléculas de THF coordinadas, que queda igualmente patente en la transformación inmediata de  $\mathbf{6}\cdot\text{THF}$  en los aductos  $\mathbf{6}\cdot\text{py}$  y  $\mathbf{6}\cdot\text{PMe}_3$ , cuando sus disoluciones se hacen reaccionar con  $\sim 2.5$  equiv de la pertinente base de Lewis, *py* o  $\text{PMe}_3$  (Esquema 23).

Es de interés destacar la diferencia en la composición química de estos dos aductos. En el primero de ellos, el tamaño relativamente pequeño del ligando

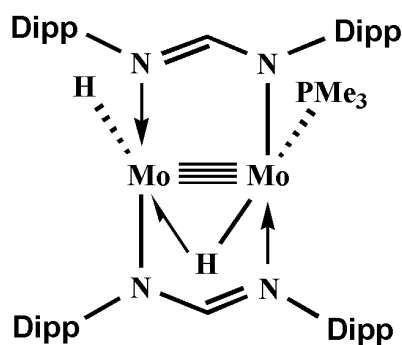




**Esquema 23.** Formación de los complejos dihidruro **6·py** y **6·THF**.

piridina permite la coordinación de una molécula de *py* a cada átomo de Mo, dando lugar a un compuesto parecido al **6·THF**, de simetría molecular asimismo  $C_{2h}$ , en el que los ligandos hidruro adoptan una coordinación terminal. Por contra, el mayor tamaño de la fosfina ( $\Theta \sim 118^\circ$ )<sup>44</sup> impide la adopción de esta estructura, y da pie a una alternativa en la que sólo se incorpora una molécula de  $PMe_3$ , que se coordina a uno de los átomos de Mo. En esta situación, el otro átomo participa de una interacción de 3c-2e,  $Mo(\mu-H)Mo$ , gracias a la coordinación puente de uno de los ligandos hidruro. A este respecto, y aunque esta situación de enlace se presentó ya en los compuestos **5·L**, creemos procedente señalar que la formulación del complejo **6·PMe<sub>3</sub>** que se presenta en la Figura 43, se basa en el procedimiento de

contar electrones conocidos como *LXZ Covalente Bond Classification*, propuesto inicialmente por el Prof. M. L. H. Green,<sup>55</sup> apoyado y complementado en fechas recientes por Parkin,<sup>56</sup> y reiterado hace unos meses por estos autores, con la contribución adicional de J. Green.<sup>57</sup> Haciendo, por el momento, referencia a los átomos de Mo y a los ligandos, el átomo Mo–PMe<sub>3</sub> tendría 12e<sup>-</sup> (6 propios; más 3 de los átomos de N, uno neutro y el otro aniónico; más uno del ligando hidruro y dos de la trimetilfosfina) mientras que en el otro átomo de Mo se alcanza la misma cifra de 12e<sup>-</sup> gracias a la interacción de 3c-2e que se establece con el enlace (P)Mo–H, representada convencionalmente mediante una semiflecha (*the half-arrow convention*).<sup>56-57</sup> De esta forma, la existencia de un enlace cuádruple entre los átomos de molibdeno permite que cada uno de ellos alcance el número atómico efectivo de 16e<sup>-</sup>, que suele ser el habitual en los compuestos de esta clase.



**Figura 43.** Convenio de media flecha de Green m-LX, (Dipp = 2,6-Pr<sup>i</sup><sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

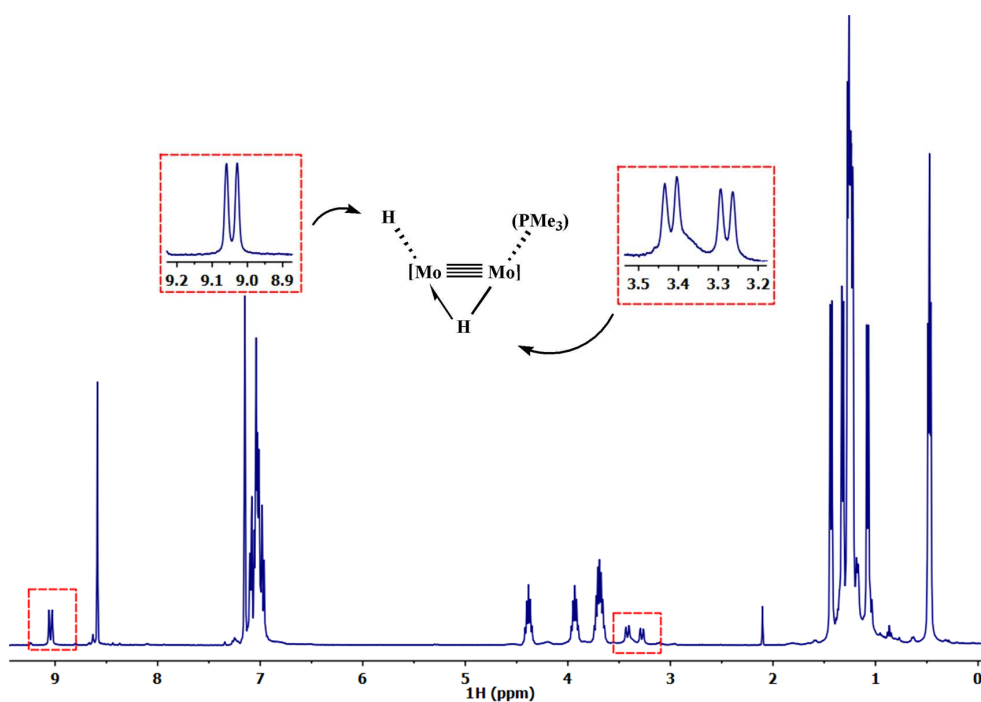
Las fórmulas estructurales propuestas en el Esquema 23 encuentran apoyo inequívoco en los datos analíticos, espectroscópicos (IR y RMN) y de difracción de rayos X. En el complejo **6·py**, los enlaces Mo–H originan una banda en el espectro de IR a 1520 cm<sup>-1</sup> y una señal de resonancia a 6.87 ppm. En el **6·PMe<sub>3</sub>**, la vibración de tensión del enlace Mo–H<sub>t</sub> comparece a 1510 cm<sup>-1</sup> (valor confirmado

<sup>55</sup> Green, M. L. H., *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 127.

<sup>56</sup> Parkin, G., *Struct. Bond.* **2010**, 136, 113.

<sup>57</sup> Green, J. C.; Green, L. H. M.; Parkin, G., *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11481.

por su desaparición al deutarar), pero no resulta posible asignar con seguridad la correspondiente al grupo Mo–H–Mo, de número de ondas inferior, por la existencia entre 1400–1000  $\text{cm}^{-1}$  de diversas absorciones correspondientes a los otros ligandos. En su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se localizan, sin embargo, dos resonancias muy bien definidas, correspondientes una de ellas al enlace Mo–H<sub>t</sub> y la otra al Mo–H–Mo. Tienen valores de  $T_{1(\text{mín.})}$  de 460 (Mo–H<sub>t</sub>) y 325 ms (MoHMo) y desplazamientos químicos de 9.04 ppm la del hidruro terminal y 3.35 ppm la del puente. La señal de Mo–H<sub>t</sub> es un doblete caracterizado por  $^2J_{\text{HH}}=11.9$  Hz (Figura 44), y la del ligando puente un doblete de dobletes, como resultado de su acoplamiento adicional con el núcleo de  $^{31}\text{P}$  del ligando  $\text{PMe}_3$  ( $^2J_{\text{HP}}=56$  Hz). De nuevo, la asignación de estas señales se ha corroborado mediante experimentos de deuteración y también mediante la adición de  $\text{CHCl}_3$  a las disoluciones de RMN del complejo, con la consiguiente desaparición de las señales de Mo–H y la observación de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

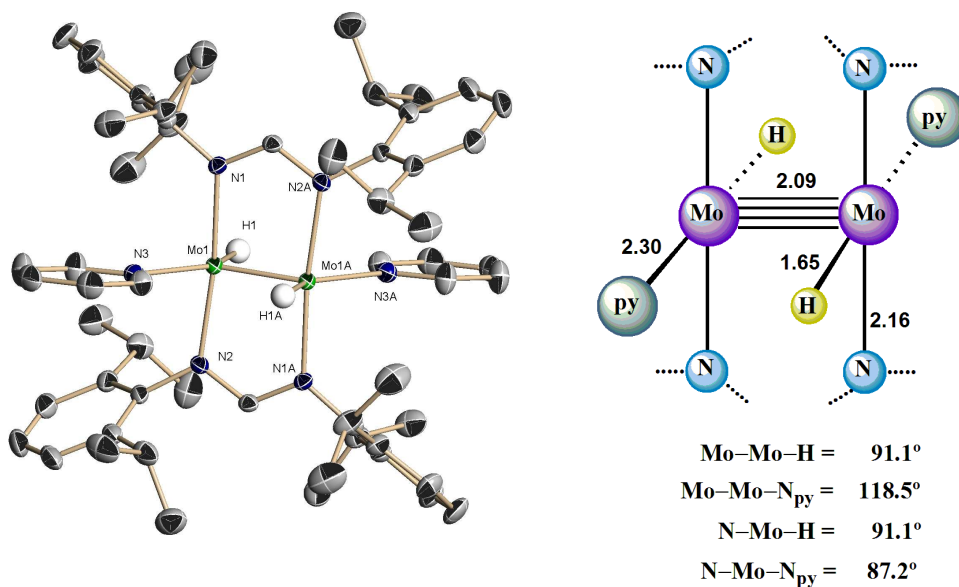


**Figura 44.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo *bis*(hidruro)  $6 \cdot \text{PMe}_3$ .

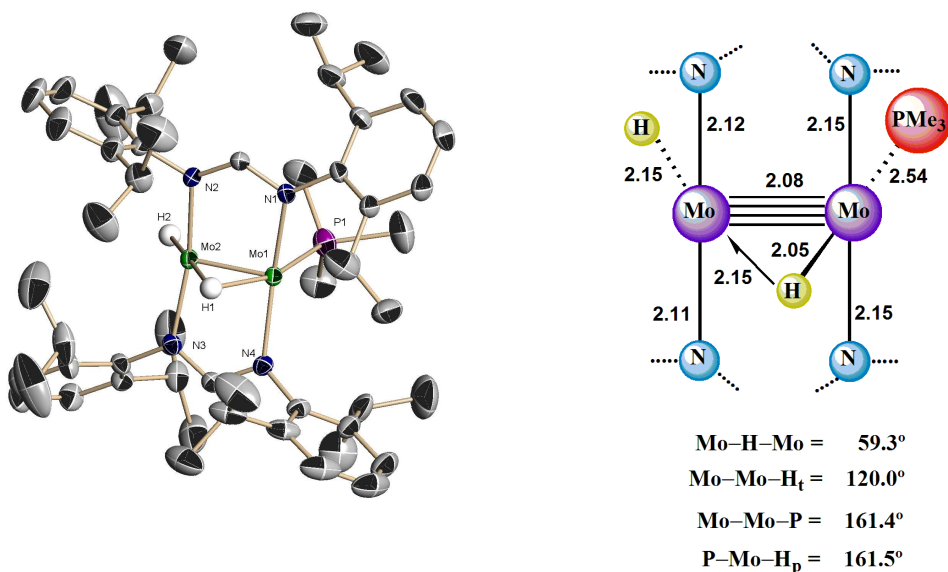
La menor simetría molecular de **6·PMe<sub>3</sub>**, en comparación con **6·py** y **6·THF**, hace que los ocho grupos *i*-Pr de sus ligandos amidinato se distribuyan en cuatro grupos de dos cada uno, encontrándose cuatro señales para los protones CHMe<sub>2</sub> (3.69 dos de ellos accidentalmente coincidentes, 3.93 y 4.38 ppm) y ocho para los CHMe<sub>2</sub> (entre 1.07 y 1.43 ppm, de nuevo algunas señales accidentalmente superpuestas). La molécula de fosfina de Mo–PMe<sub>3</sub> origina una señal de <sup>31</sup>P a –15.8 ppm y un doblete de <sup>1</sup>H con δ 1.27 ppm y <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 6.6 Hz. Los estudios EXSY de RMN bidimensional demuestran que en disolución se intercambian los ligandos H<sub>t</sub> y H<sub>p</sub>, al apreciarse transferencia de magnetización entre sus señales características (9.04 y 3.35 ppm, como antes se ha hecho notar). El estudio de las intensidades del espectro 2D-EXSY a distintas temperaturas proporciona un valor de 0.55 s<sup>-1</sup> para la velocidad del intercambio a 298.2 K, y los siguientes de los parámetros de activación: ΔH<sup>‡</sup> = 17 ± 2 Kcal·mol<sup>-1</sup>, ΔS<sup>‡</sup> = 2 ± 8 cal·mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> y ΔG<sup>‡</sup><sub>298k</sub> = 18 ± 2 Kcal·mol<sup>-1</sup>.

Las estructuras moleculares que los compuestos **6·py** y **6·PMe<sub>3</sub>** exhiben en el estado sólido se han desvelado mediante cristalografía de rayos X, y se muestran en las Figuras 45 y 46, en las que se han incluido sendas representaciones esquemáticas de los entornos de coordinación de los átomos de molibdeno. La estructura de **6·py** es muy semejante a la de **6·THF**, con enlaces metal-metal (2.0947(2) Å) y Mo–H (1.65(2) Å) comparables. La de **6·PMe<sub>3</sub>** presenta una d(Mo–Mo) ligeramente inferior (2.077(1) Å), una separación Mo–H<sub>t</sub> de 2.15 Å y distancias Mo–H<sub>p</sub> de 2.05 y 2.15 Å a los átomos Mo1 y Mo2, respectivamente. Haciendo de nuevo referencia al complejo [Mo<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>],<sup>41a</sup> las correspondientes distancias son de ~1.84 y 1.88 Å, respectivamente. En este último compuesto los cálculos teóricos ponen de manifiesto un enlace doble Mo=Mo (σ+π), complementado por una interacción MoHMo de 3c-2e, mientras que en **6·PMe<sub>3</sub>** existe un enlace cuádruple (σ+π+δ), asimismo reforzado por otro

enlace de 3c-2e. En buena consonancia con lo anterior, las respectivas distancias Mo–Mo tienen valores de 2.528(2) y 2.077(1) Å.



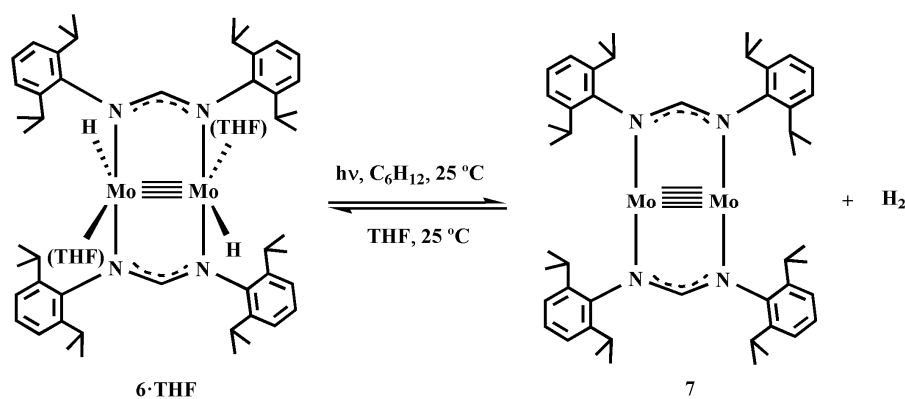
**Figura 45.** Estructura cristalográfica del complejo **6·py** (izquierda) y representación esquemática de los entornos de coordinación de sus átomos de molibdeno (derecha).



**Figura 46.** ORTEP del complejo **6·PMe<sub>3</sub>** (izquierda) y representación esquemática de los entornos de coordinación de sus átomos de molibdeno (derecha).

### III.5 Interconversión de los enlaces cuádruple y quintuple Mo–Mo mediante eliminación reductora y adición oxidante de dihidrógeno

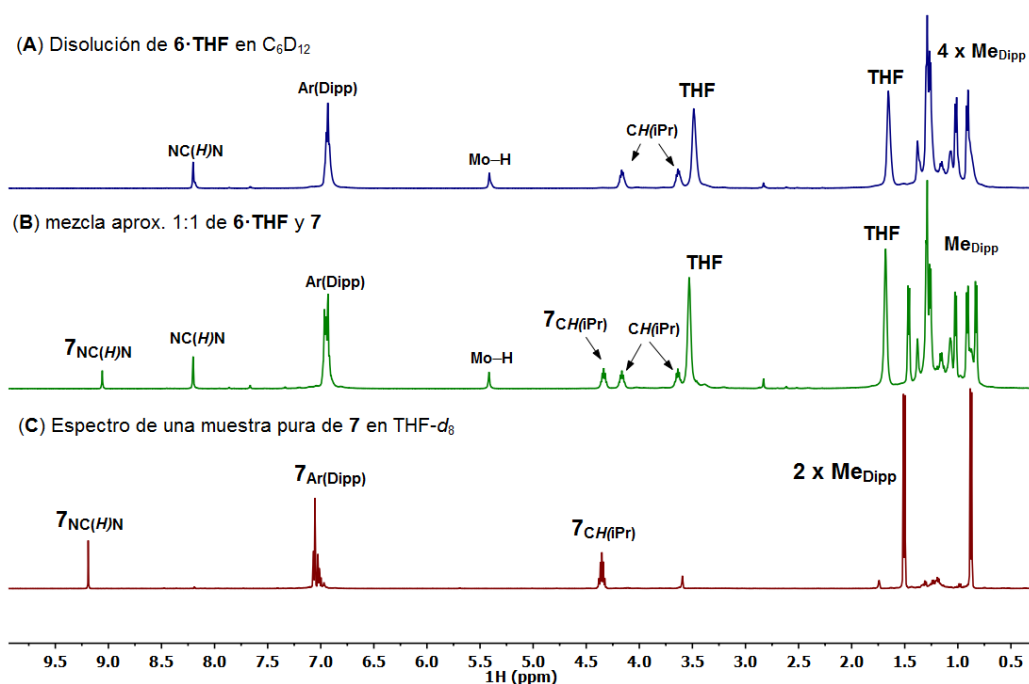
Como se ha adelantado ya, una vez obtenido el complejo de dimetilo **5·THF**, la síntesis del análogo de bis(hidruro), **6·THF**, se planificó con la expectativa de que la eliminación reductora de H<sub>2</sub> a partir de sus dos ligandos hidruros proporcionara una ruta alternativa al complejo de Tsai<sup>58</sup> Mo<sub>2</sub>{HC(NDipp)}<sub>2</sub> (**7**) en el que existe un enlace quintuple entre los dos átomos de molibdeno. Como también se ha explicado ya, el complejo **6·THF**, aunque muy reactivo frente al aire a la temperatura ambiente, tanto en el estado sólido como en disolución, es estable bajo atmósfera inerte de N<sub>2</sub> o de Ar y no muestra tendencia alguna a la eliminación reductora de H<sub>2</sub>, ni siquiera cuando se calienta a temperaturas moderadas (40–60 °C). A temperaturas superiores (60–80 °C) sus disoluciones se descomponen de forma irreversible, sin que pueda aislarse de ellas producto alguno de interés. No obstante, la irradiación con luz UV de λ= 365 nm de las disoluciones del complejo **6·THF** en ciclohexano, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, en un sistema de reacción cerrado, conduce a mezclas en equilibrio de este compuesto con el complejo de Tsai, **7**, y dihidrógeno, como se muestra en el Esquema 24.



**Esquema 24.** Fotólisis (365 nm) de las disoluciones de **6·THF** en ciclohexano en un recipiente cerrado.

<sup>58</sup> Tsai, Y.-C.; Chen, H.-Z.; Chang, C.-C.; Yu, J.-S. K.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Kuo, T.-S., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12534.

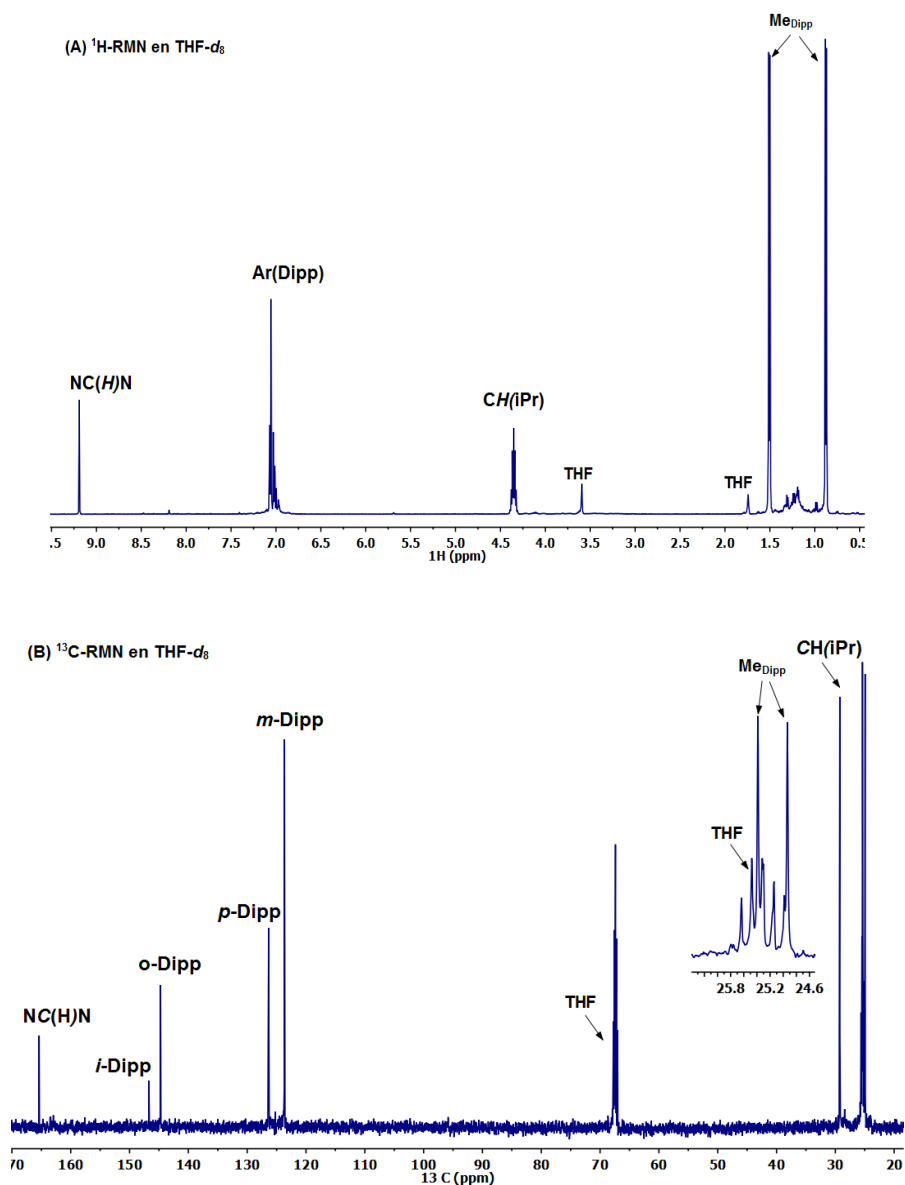
Si la irradiación se mantiene durante 24 horas y el matraz de reacción se somete periódicamente a ciclos de vacío y restauración de la atmósfera inerte, la eliminación de  $H_2$  permite el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, y por tanto hacia la formación exclusiva del compuesto **7**, que se obtiene como un sólido cristalino con un rendimiento de  $\sim 75\%$ . La transformación es limpia, y produce **7** y  $H_2$  como únicos productos. En la Figura 47 se ilustra este hecho, al comparar el espectro de la mezcla de reacción después de unas 6 horas de fotólisis (espectro **B**) con el del material de partida, **A**, y el del producto final, **C**.



**Figura 47.** La reacción de fotólisis (365 nm) del complejo **6·THF** en  $C_6D_{12}$ . Espectro **A**: antes de irradiar. **B**: mezcla aprox. 1:1 de **6·THF** y **7** tras 6 horas y un ciclo de vacío/atmósfera inerte. **C**: espectro en  $THF-d_8$  del complejo de Tsai cristalizado desde  $C_6H_{12}$ .

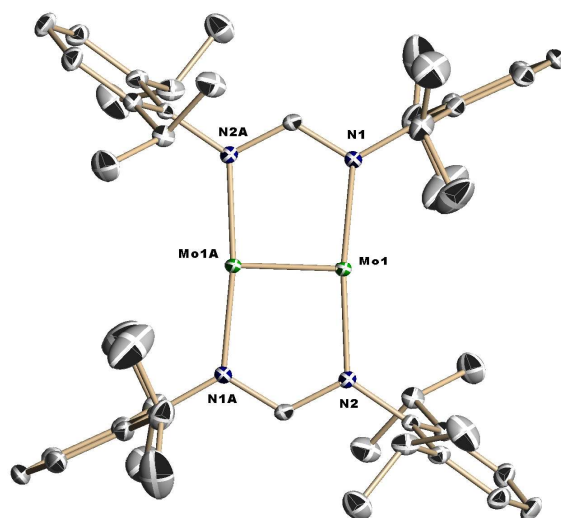
Aunque el grupo de Tsai caracterizó el compuesto **7** de forma inequívoca,<sup>58</sup> su preparación en nuestro trabajo mediante una ruta de síntesis muy diferente a la original ha requerido su caracterización completa más allá de toda duda, de tal forma que no sólo se registraron sus espectros de RMN de  $^1H$  (Figura 47C y 48A)

y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Figura 48B), sino que además se determinó la estructura cristalina de su solvato de ciclohexano,  $7 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$ , obteniéndose (Figura 49) resultados prácticamente idénticos a los originales, realizados estos últimos con un solvato de tolueno.<sup>58</sup> La  $d(\text{Mo}-\text{Mo})$  encontrada de  $2.0334(3) \text{ \AA}$ , es idéntica, dentro de los



**Figura 48.** RMN de  $^1\text{H}$  (arriba) y de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{THF-}d_8$  del complejo **7**.





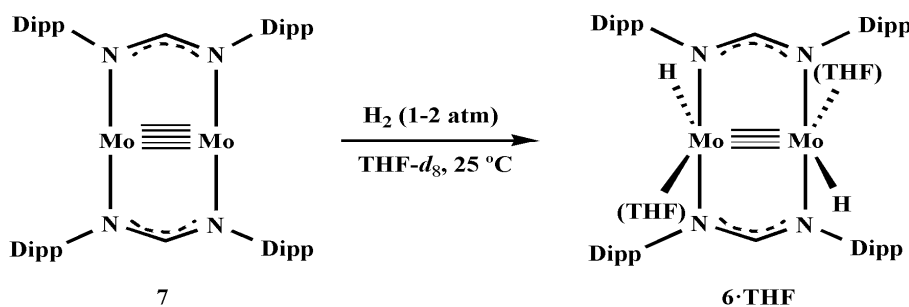
**Figura 49.** Estructura cristalográfica del complejo  $[\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2]$ , **7** como solvato de ciclohexano (no incluido en la representación ORTEP).

márgenes del error experimental, al valor de 2.0187(4) Å determinado por el grupo de Tsai, y se sitúa en el límite inferior del intervalo de 2.03–2.12 Å calculado para los enlaces de orden cinco Mo–Mo.<sup>59</sup> Como se indicó en su momento, el enlace de orden cinco contiene una componente  $\sigma$ , dos  $\pi$  y otras dos  $\delta$ ,<sup>58</sup> en una configuración electrónica  $\sigma^2\pi^4\delta^4$ . Aunque sea a modo de curiosidad, es conveniente mencionar que esta distancia resulta muy próxima a la más corta encontrada para un enlace cuádruple Mo–Mo, a saber, de 2.037(3) Å en el complejo  $\text{Mo}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-pyNC}(\text{O})\text{CH}_3)_4$  preparado en 2002 por Cotton y col.<sup>60</sup> Queda de esta forma patente la dependencia de la  $d(\text{M-M})$  de la naturaleza de los ligandos, además de la debida a los efectos electrónicos y el estado de oxidación formal del metal.

<sup>59</sup> (a) Merino, G.; Donald, K. L.; D'Acchioli, J. S.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15295; (b) Weinhold, F.; Landis, C. R., *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **2005**, 555.

<sup>60</sup> Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Hillard, E. A.; Murillo, C. A., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2466.

La producción del complejo **7** durante la fotólisis del **6·THF** requiere la eliminación reductora de H<sub>2</sub> desde las moléculas de éste último (HMo<sup>II</sup>≡Mo<sup>II</sup>H), y por otra parte, el equilibrio representado en el Esquema 24 demuestra que el compuesto Mo<sup>I</sup>≡Mo<sup>I</sup> experimenta con facilidad, bajo las mismas condiciones experimentales, la reacción elemental opuesta, es decir, la adición oxidante de H<sub>2</sub>. Para confirmarlo, las muestras cristalinas de pureza analítica aisladas del complejo **7** se hicieron reaccionar con H<sub>2</sub> (1-2 atm) a la temperatura ambiente (Esquema 25). El seguimiento de este proceso mediante RMN de <sup>1</sup>H (THF-*d*<sub>8</sub> como disolvente) reveló la conversión completa en el compuesto **6·THF**, en un tiempo de reacción de 30 minutos, demostrándose así por primera vez la interconversión de compuestos con enlace cuádruple y quintuple Mo–Mo, (H)Mo≡Mo(H), y



**Esquema 25.** Reacción del complejo **7** con H<sub>2</sub> (Dipp = 2,6-Pr<sup>*i*</sup><sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

Mo≡Mo, respectivamente, mediante eliminación reductora y adición oxidante de H<sub>2</sub>, dos reacciones elementales comunes y de gran importancia en la química de los complejos de los metales de transición.<sup>53</sup> Aunque las reacciones de adición oxidante y eliminación reductora de diversas agrupaciones R–X a complejos con enlaces M=M y M≡M (Mo,W) son bien conocidas,<sup>61</sup> aquellas en las que

<sup>61</sup> (a) Chisholm, M. H., in *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, ed. Chisholm, M. H. (ACS Symposium Series) **1981**, 155, 17-39; (b) Chisholm, M. H., *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 419; (c) Chisholm, M. H., *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 235; (d) Curtis, M. D.; Messerle, L.; Fotinos, N. A.; Gerlach, R. F., in *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, ed. Chisholm, M. H. (ACS Symposium Series) **1981**, 155, 221.

participa la molécula H–H son raras.<sup>62</sup> Por otro lado, aunque las enzimas hidrogenasas requieren dos centros metálicos para la activación de H<sub>2</sub>, la activación binuclear de H<sub>2</sub> es muy poco común.<sup>53</sup> Resulta también interesante destacar, por un lado, que hasta el presente no se ha descrito en la bibliografía la reactividad de los enlaces de orden cinco Cr–Cr o Mo–Mo conocidos frente al H<sub>2</sub>. Y por otro, que aunque el enlace quíntuple, con configuración electrónica  $\sigma^2\pi^4\delta^4$  puede en principio actuar como agente reductor de 10e<sup>-</sup>, con destrucción completa del enlace M–M, y la molécula de H<sub>2</sub> es un oxidante típico de 2e<sup>-</sup> (H<sub>2</sub>/2H<sup>+</sup>), en la reacción del Esquema 25 se produce un intercambio observable de tan sólo 2e<sup>-</sup>.

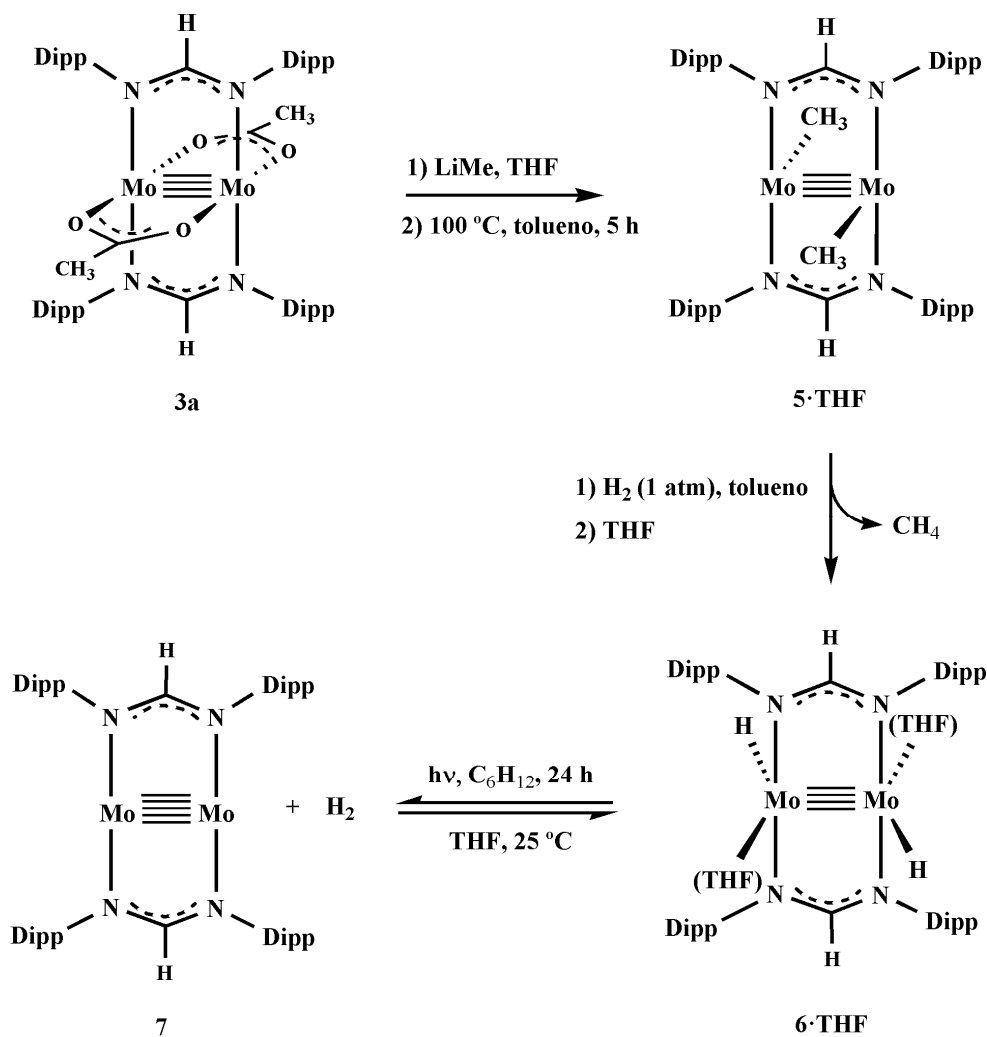
**Resumen: los hidruros de la agrupación Mo≡Mo y la interconversión de los enlaces cuádruple y quíntuple Mo–Mo**

A modo de resumen, el Esquema 26 ilustra el largo, aunque interesante, original y novedoso procedimiento de síntesis de un enlace quíntuple Mo–Mo que se ha desarrollado en nuestro laboratorio. El complejo **3a** con dos ligandos acetato y dos amidinato se convierte mediante una reacción de alquilación clásica en el dimetilo **5·THF**, y éste último, por hidrogenólisis en el dihidruro **6·THF**, cuya fotólisis da lugar al complejo deseado con enlace Mo≡Mo, **7**. En la actualidad se desarrolla la extensión de este método de síntesis a nuevos complejos que contengan un enlace Mo≡Mo y otros ligandos estabilizadores de la misma familia (con diversos sustituyentes R en el átomo de carbono central, RC{NDipp}<sub>2</sub>), o de otras familias similares. Asimismo, se pretende utilizar este procedimiento para la síntesis de los complejos análogos de diwolframio con un orden de enlace cinco entre los átomos metálicos.

Otro aspecto de gran importancia relacionado con estos resultados que está aún pendiente de dilucidar es el conocimiento de las etapas individuales de reacción que permiten la interconversión de los complejos **6·THF** y **7** por

<sup>62</sup> Sattelberger, A. P.; Wilson, R. B. Jr; Huffman, J. C., *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4179.

mediación de la molécula de  $H_2$ . Si se considera la conversión  $7 + H_2 \xrightarrow{THF} 6 \cdot THF$ , ¿es la adición oxidante de  $H_2$  al complejo **7** mono o binuclear, es decir, ocurre sobre uno de los átomos de Mo o sobre el enlace M–M? En la transformación contraria, ¿cómo se produce la isomería de la agrupación *trans*- $(H)Mo \equiv Mo(H)$  necesaria para que ocurra la observada eliminación reductora de  $H_2$ ? Como en el caso anterior (principios de reversibilidad

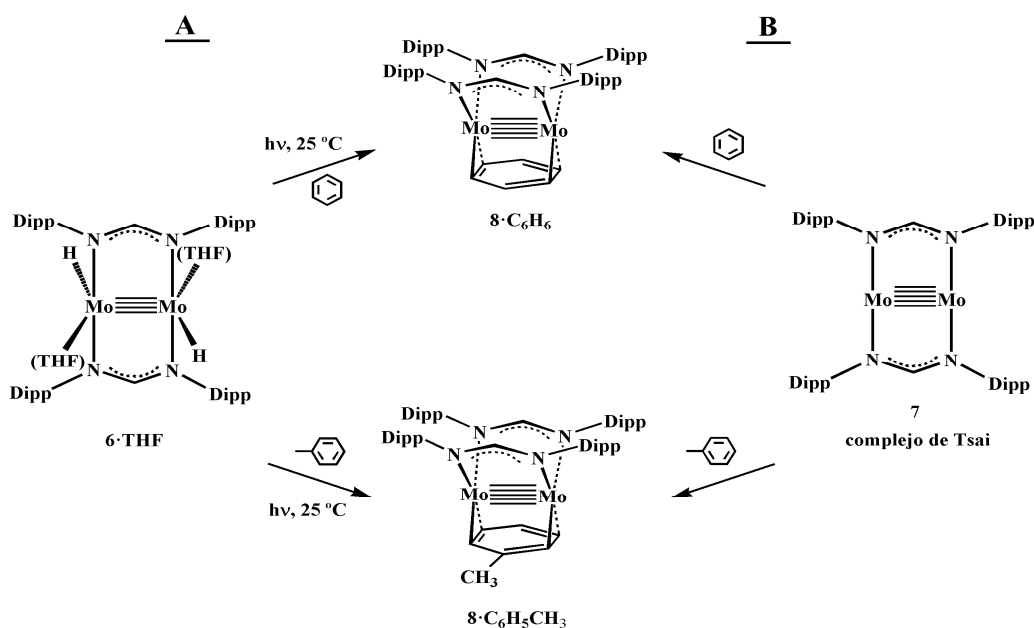


**Esquema 26.** Etapa de síntesis realizadas para la transformación del complejo **3a** ( $Mo \equiv Mo$ ) en el **7** ( $Mo \equiv Mo$ ).

microscópica), ¿es éste mononuclear o binuclear? Esperamos que los trabajos experimentales y teóricos que se encuentran en curso proporcionen una respuesta inequívoca a las anteriores cuestiones y arrojen además luz sobre otros interesantes aspectos de este proceso de interconversión.

### III.6 Complejo de dimolibdeno de composición $\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}(\text{areno})$

En un principio, la reacción de irradiación del complejo **6·THF** que se describió en el apartado anterior se llevó a cabo utilizando benceno como disolvente, y se encontró que después de 24 horas de reacción, bajo luz ultravioleta (365 nm), el compuesto de partida se había convertido de forma cuantitativa en un nuevo e inesperado complejo, el areno **8·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** que se muestra en el Esquema 27. Como era de esperar el uso de tolueno en vez de benceno originó el complejo



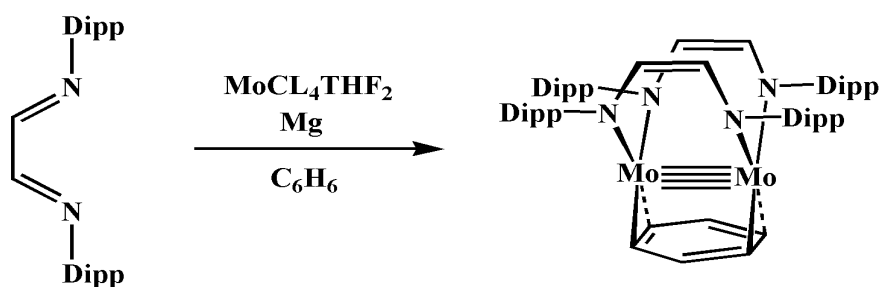
**Esquema 27.** Formación de los aductos  $\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2(\text{areno})$  (areno = benceno, tolueno) a partir de los complejos **6·THF** (A) y **7** (B).

similar  $\mathbf{8} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  y como también resulta previsible estos aductos  $\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}(\text{areno})$  se puedan generar de forma alternativa por disolución del complejo **7** en el hidrocarburo aromático correspondiente (Esquema 27, ruta **B**). Es preciso hacer constar a este respecto que en el trabajo original del grupo de Tsai no se observaron los complejos **8**, a pesar de que el **7** se asiló tras extraer el producto bruto de la reacción con tolueno y cristalizar desde este mismo disolvente. Este hecho se puede deber a la lentitud relativa de estas reacciones, incluso cuando el compuesto **7** se disuelve en los hidrocarburos aromáticos, ( $\text{C}_6\text{H}_6$  y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) puros. En la práctica se ha encontrado que en ausencia de la luz, el tiempo de vida media de la transformación de **7** en **8** es de 0.25 h para el  $\text{C}_6\text{H}_6$  y de 4.5 h en el caso del tolueno. Las disoluciones son, además, sensibles a la luz solar, cuya acción se traduce en un aumento significativo de la velocidad, tanto de la conversión del compuesto **7** en los derivados **8** en el medio correspondiente, como de la disociación del areno desde las disoluciones de  $\mathbf{8} \cdot \text{areno}$  en THF o ciclohexano.

La formación de los derivados  $\mathbf{8} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  y  $\mathbf{8} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  es de interés no sólo por tratarse de una reacción hasta el presente inédita para los enlaces  $\text{M} \equiv \text{M}$ , sino también porque los aductos formados por los arenos y los enlaces múltiples  $\text{M}-\text{M}$  son muy poco comunes. Durante la realización de esta Tesis Doctoral, el grupo de Masuda obtuvo, asimismo de manera inesperada (Esquema 28) diversos compuestos semejantes a nuestros aductos **8**, aunque derivados de un enlace cuádruple  $\text{Mo} \equiv \text{Mo}$ .<sup>63,64</sup> Los nuevos complejos de benceno y tolueno son sólidos cristalinos de color rojo, una vez más muy reactivos frente al oxígeno y el agua, en especial en disolución. Se disuelven con facilidad en disolventes comunes como el éter etílico y el tetrahidrofurano, pero son menos solubles en los hidrocarburos saturados pentano, hexano o ciclohexano. Los disolventes como el metanol los descomponen de inmediato, liberando el hidrocarburo aromático correspondiente, benceno o tolueno. Las disoluciones de los derivados  $\mathbf{8} \cdot \text{areno}$  en los propios

<sup>63</sup> Kajita, Y.; Ogawa, T.; Matsumoto, J.; Masuda, H., *Inorg. Chem.* **2009**, *21*, 9069.

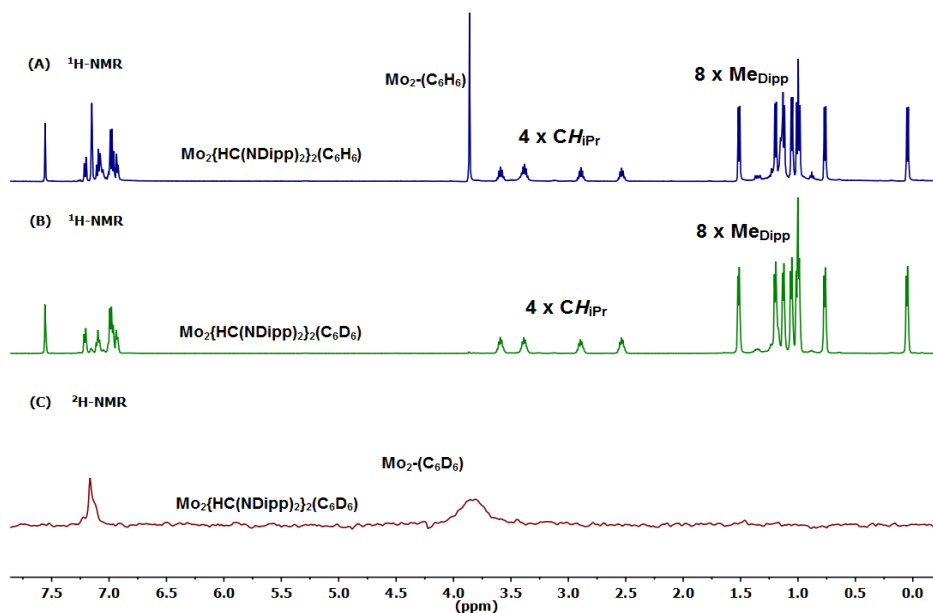
<sup>64</sup> Ogawa, T.; Kajita, Y.; Masuda, H., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2011**, *50*, 01AK05-1.



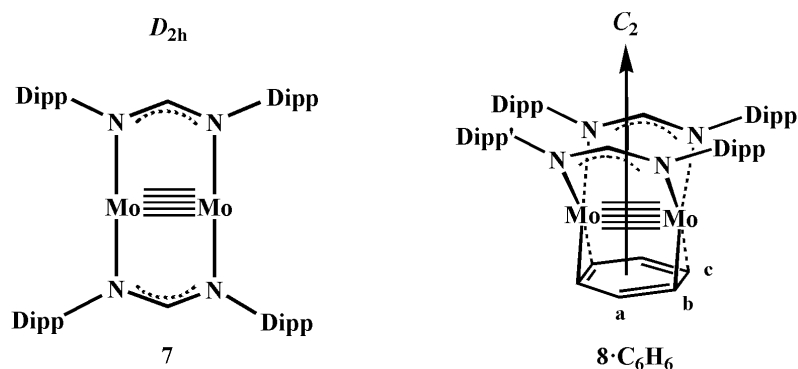
**Esquema 28.** Formación del complejo Mo<sub>2</sub>(<sup>iPr</sup>L')<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

hidrocarburos aromáticos presentan una térmica poco común, puesto que se pueden calentar durante largos períodos de tiempo a temperaturas del orden de 120 °C sin que se produzca su descomposición.

Como es de esperar, los complejos derivados **8**·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> y **8**·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> son diamagnéticos, comportamiento que se ha deducido no sólo del hábito de sus espectros de RMN, sino también de la medida de la susceptibilidad magnética del primero de estos aductos en el estado sólido. El valor encontrado es de  $\chi = -15.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **8**·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (Figura 50A), no observa intercambio de la molécula de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> coordinada con el disolvente (véase más adelante) y se aprecia además una importante disminución de la simetría con respecto al complejo **7** (Figura 51), desde *D*<sub>2h</sub> hasta *C*<sub>2</sub> que se traduce en la aparición de cuatro septetes para los protones metínicos de los grupos *i*-Pr (entre 2.54 y 3.59 ppm), y ocho dobletes (CHMe<sub>2</sub>) en la región espectral 0.04–1.51 ppm, señales caracterizadas todas ellas por un valor de <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> de 6.7 Hz. Pero el detalle más interesante de este espectro es la observación de un singlete a  $\delta$  3.87 ppm, que desaparece al sustituir la molécula de benceno coordinado por C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (espectro **B**), y que puede en consecuencia atribuirse a dicha molécula, cuyos protones se desplazan cerca de 4 ppm hacia zonas espectrales de frecuencia inferior en comparación con el benceno libre. En el espectro de RMN de <sup>2</sup>H del isotópologo **8**·C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> se aprecia (Figura 50C) la esperada señal ancha centrada a ~3.8 ppm. En el



**Figura 50.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN para los aductos  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  (A) y  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{D}_6$  (B). (C): Espectro de RMN de  $^2\text{H}$  del isotópologo  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{D}_6$ .

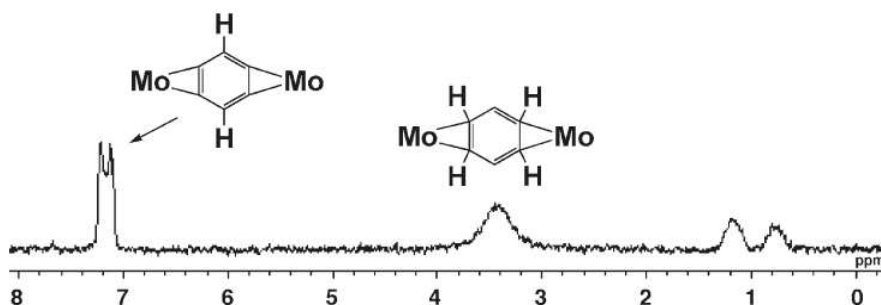


**Figura 51.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN para los aductos  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  (A) y  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{D}_6$  (B). (C): Espectro de RMN de  $^2\text{H}$  del isotópologo  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{D}_6$ .

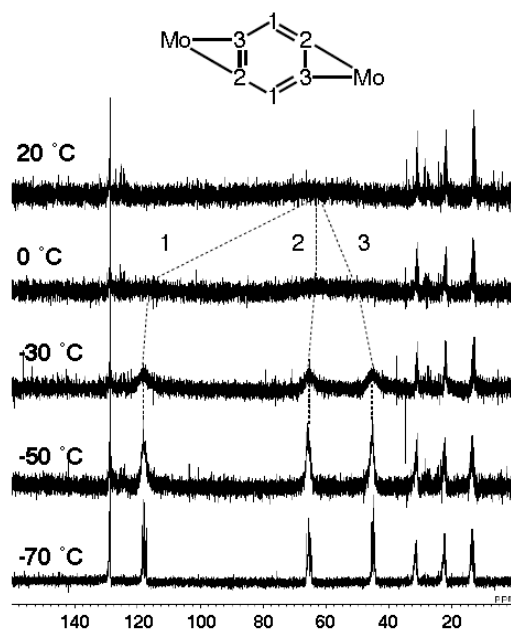
espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  los núcleos de  $^{13}\text{C}$  del hidrocarburo aromático resuenan a  $\delta$  71.2 ppm. La observación en nuestros complejos de una sola señal de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  demuestra que el intercambio de los enlaces C–C



coordinados y libres es muy rápido en comparación con la escala de tiempos de estos experimentos de RMN. A  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , las señales de resonancia se ensanchan, pero no se resuelven. A diferencia de estas observaciones, en el complejo,  $\text{Mo}_2(\text{iPrL}')_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , preparado por Masuda y col,<sup>63</sup> se observan señales bien diferenciadas tanto en el espectro de RMN de  $^2\text{H}$  (Figura 52) como en el de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Figura 53).

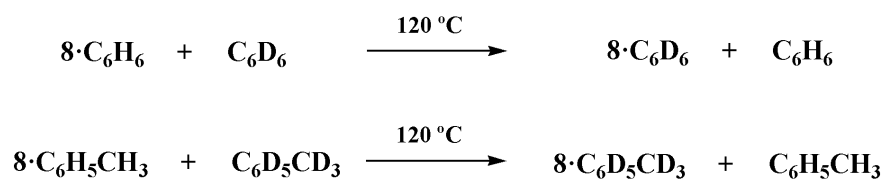


**Figura 52.** Espectro de  $^2\text{H}$ -RMN de  $\text{Mo}_2(\text{iPrL}')_2(\text{C}_6\text{D}_6)$  en hexano- $d_{14}$ .



**Figura 53.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de temperatura variable para  $\text{Mo}_2(\text{iPrL}')_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  en hexano- $d_{14}$

Bajo determinadas condiciones experimentales los complejos derivados  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  y  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  experimentan reacciones de intercambio de su molécula de areno coordinada. Así, aunque el calentamiento a 80 °C de las disoluciones en  $\text{C}_6\text{D}_6$  de  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  en la oscuridad durante 24 horas, no produce cambio alguno, a 120 °C el isotópologo  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{D}_6$  se obtiene de forma cuantitativa después de 24 horas de agitación (Esquema 29). Estas mismas observaciones se aplican al aducto de tolueno,  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (Esquema 29). En buen acuerdo con estos resultados, a la temperatura ambiente y en ausencia de luz, las disoluciones de  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  en  $\text{C}_6\text{D}_{12}$

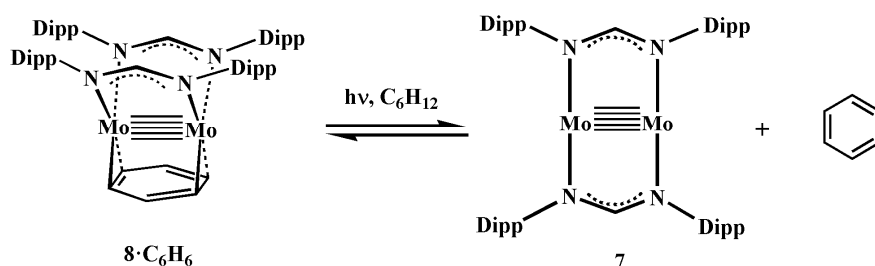


**Esquema 29.** Reacción de intercambio del areno coordinado a 120 °C.

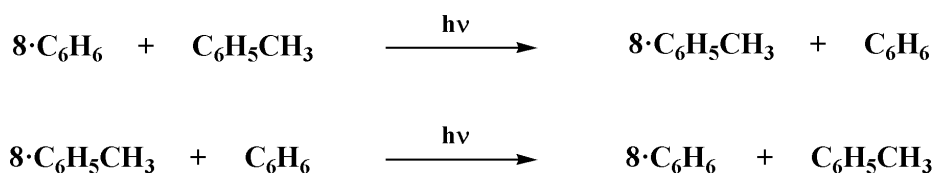
son estables y no se convierten en el complejo  $\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2$ , **7**, pero en cambio cuando se calientan durante 24 horas a 120 °C (siempre en la oscuridad) se genera una mezcla de  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  y **7** en una proporción aproximada de 4:1. Si la anterior disolución se expone deliberadamente a la luz del sol (Esquema 30), en un tiempo de tan sólo 2 horas se encuentran cantidades equiparables de  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  y **7**.

La formación de los aductos  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$  a partir del complejo **7** y del hidrocarburo correspondiente,  $\text{C}_6\text{H}_6$  y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , se ha estudiado asimismo bajo condiciones diferentes. Como se ha hecho ya referencia, en la oscuridad no ocurre con demasiada rapidez (valores de  $t_{1/2}$  de 0.25 y 4.5 horas, respectivamente), pero, en cambio, bajo la luz solar ambas se completan en un tiempo de aproximadamente una hora. Por otra parte, a la temperatura ambiente, la exposición al sol de una disolución del complejo  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  en tolueno, o la del  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  en  $\text{C}_6\text{H}_6$ , da lugar

a los aductos  $8 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  y  $8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ , respectivamente, tras un período de tan sólo treinta minutos (Esquema 31).



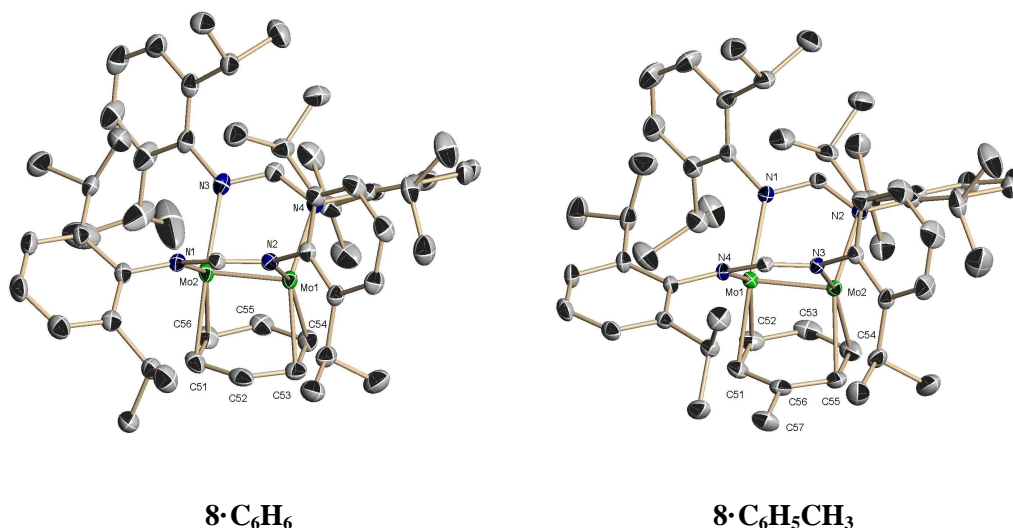
**Esquema 30.** Disociación fotoquímica del areno en  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .



**Esquema 31.** Interconversión fotoquímica de  $8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  y  $8 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ .

Para completar el estudio de las reacciones de formación de estos aductos y las del intercambio de sus moléculas de areno coordinadas, se han desarrollado algunos experimentos de competencia cinética y termodinámica. En el aspecto dinámico, la reacción del complejo **7** en la oscuridad, a 25 °C, con un gran exceso de una mezcla equimolar de  $\text{C}_6\text{H}_6$  y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , origina como producto mayoritario (~95%) el aducto de benceno,  $8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ . En lo que se refiere a las estabilidades termodinámicas relativas de estos complejos el balance se inclina claramente hacia el aducto de benceno. De esta forma, al calentar a 120 °C una disolución de  $8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  en un exceso de una mezcla 1:1 de  $\text{C}_6\text{H}_6$  y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , cuidadosamente protegida de la luz, se obtiene de modo exclusivo el compuesto  $8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ . De igual manera, el calentamiento bajo condiciones idénticas del aducto de tolueno,  $8 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , en la misma mezcla de disolventes, origina asimismo el aducto de benceno  $8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ .

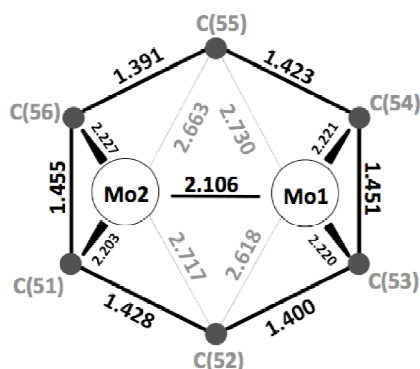
La Figura 54 contiene las estructuras moleculares de los complejos  $[\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{NDipp})_2\}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{R}]$ , determinadas en el estado sólido mediante difracción de rayos X. Como las dos son similares en todas sus características, incluidas las propias de la agrupación  $\text{Mo}_2(\mu\text{-areno})$ , la discusión se centrará en el complejo de benceno  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ , para el que se muestran en la Figura 55 una vista de su núcleo estructural,  $\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , a lo largo del eje binario de simetría, así como



**Figura 54.** Estructuras de las moléculas  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  y  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  presentadas como perspectivas ORTEP.

las pertinentes distancias entre átomos. Dejando al margen el comportamiento dinámico de esta sustancia, que intercambia rápidamente los enlaces C–C de la molécula de benceno, los estudios de rayos X no sólo confirman las predicciones estructurales anticipadas sobre la base de los datos de RMN, sino que demuestran además que la molécula de  $\text{C}_6\text{H}_6$  sirve de puente a los átomos de Mo de la unidad central, que poseen una elevada densidad electrónica, y se coordina a cada uno de ellos en forma dihapto,  $\eta^2$ . La unión de los átomos de Mo1 y Mo2 a sus respectivos enlaces carbono-carbono C53–C54 y C51–C56, es simétrica y se caracteriza por un valor medio de  $d(\text{Mo}-\text{C})$  de 2.22 Å. Los otros dos átomos de C del anillo

aromático, a saber C52 y C55, se sitúan a distancias de los átomos de Mo de entre 2.62 y 2.73 Å, que pueden, por ello, considerarse de no enlace. La coordinación del areno a los átomos de Mo lleva consigo el esperado aumento en las  $d(\text{Mo}-\text{N})$ , las cuales tienen valores comprendidos entre 2.13 y 2.25 Å, en comparación con las de 2.11–2.12 Å del complejo **7**.



**Figura 55.** Vista a través del eje  $C_2$  de la unidad  $\text{Mo}_2\text{-C}_6\text{H}_6$  del aducto  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ .

En lo que respecta a la molécula de  $\text{C}_6\text{H}_6$ , la unión a los átomos de Mo produce una pequeña, aunque claramente detectable distorsión, que se manifiesta en una cierta desviación respecto a la geometría plana (ángulo diedro entre los planos  $\text{C51-C52-C53}$  y  $\text{C54-C55-C56}$  de  $8.9^\circ$ ), y también en diferencias entre las longitudes de los enlaces C–C. De estos, los coordinados son los más largos (1.45 Å), mientras que los más cortos son el  $\text{C52-C53}$  y el  $\text{C55-C56}$ , que con una separación entre átomos de 1.40 Å son idénticos a los del  $\text{C}_6\text{H}_6$ . La suma de todas las  $d(\text{C-C})$  es de 8.54 Å, alrededor de 0.14 Å mayor que en el benceno libre.

Los datos estructurales encontrados para la molécula de  $\text{C}_6\text{H}_6$  coordinada son semejantes a los descritos por Masuda<sup>63</sup> para el correspondiente complejo de la especie  $\text{Mo}_2^{4+}$ , aunque en este último caso la desviación respecto a la geometría plana es mayor (el ángulo diedro entre los planos antes citados es de  $20.5^\circ$ ) y la molécula de  $\text{C}_6\text{H}_6$  tiene mayor carácter de dieno-1,4, que se asemeja al encontrado

con complejos que se consideran derivados del dianión<sup>65</sup>  $C_6H_6^{2-}$ . La distancia Mo–Mo en el compuesto **8**· $C_6H_6$  es de 2.106(1) Å, valor idéntico al del aducto de tolueno (2.105 Å), y semejante a las d(Mo–Mo) encontradas en los compuestos con enlace Mo≡Mo descritos en apartados anteriores, pero, no obstante, este valor se halla en el límite superior del intervalo calculado teóricamente<sup>59a</sup> para los compuestos derivados de la entidad  $Mo_2^{2+}$ , con un enlace de orden cinco entre los átomos de Mo, y es significativamente más corto que el valor de 2.198(1) Å determinado para el compuesto de Masuda que resulta de la interacción del  $C_6H_6$  con la agrupación  $[Mo≡Mo]^{4+}$ .

En esta situación, y teniendo además en mente la reactividad de los compuestos **8** en los procesos de intercambio de areno, todos ellos de carácter reversible como se describió con anterioridad, parece razonable formular estas especies como complejos de  $Mo^I$ , derivados, en consecuencia, de la agrupación  $[Mo≡Mo]^{2+}$  y de una molécula de  $C_6H_6$  neutra. De ahí que en los esquemas anteriores se hayan representados como tales, suponiendo la participación *de cinco pares de electrones d* en el enlace Mo–Mo, representación que está, por otra parte, de acuerdo con la definición cualitativa de Cotton<sup>38</sup> del orden de enlace, recordada en la Introducción de esta Tesis Doctoral (página 21). En realidad, la fuerte interacción electrónica que se manifiesta entre los orbitales moleculares  $\delta$  y  $\delta^*$  de la pareja de átomos Mo≡Mo y los  $\pi$  y  $\pi^*$  antienlazantes de la misma simetría del benceno (que se analizará a continuación) se traduce en una importante disminución del *orden de enlace efectivo* (en contraposición con el *orden de enlace formal* al que antes se hizo mención) que tiene valores próximos a cuatro.

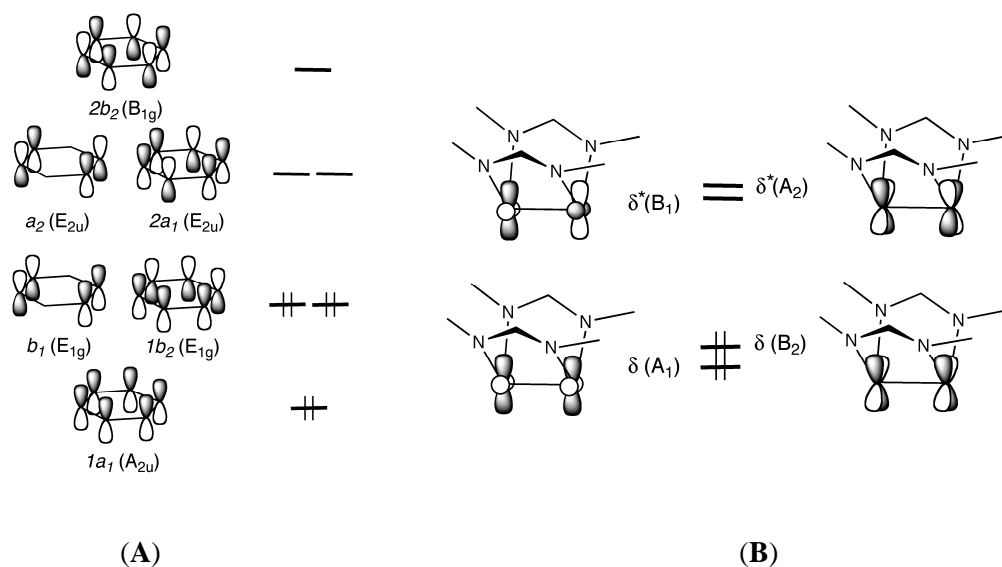
Los trabajos de colaboración que los Profesores S. Álvarez y E. Ruiz han desarrollado de manera independiente al nuestro, haciendo uso de métodos basados

---

<sup>65</sup> (a) Sekiguchi, A.; Ebata, K.; Kabuto, C.; Sakurai, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1464; (b) Cassani, M. C.; Duncalf, D. J.; Lappert, M. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12958; (c) Sattler, A.; Parkin, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2355.

en la aproximación del *funcional de la densidad* (método DFT) con el funcional híbrido B3LYP, han permitido conocer con precisión las características electrónicas de la agrupación  $\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  presente en nuestro complejo  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ . La optimización de la geometría conduce a una estructura muy similar a la experimental, aunque con una  $d(\text{Mo}-\text{Mo})$  ligeramente mayor que ésta (2.134 Å) y también que la calculada para **7** (2.038 Å). La importante separación entre HOMO y LUMO de  $25000\text{ cm}^{-1}$  corrobora la estabilidad termodinámica de este aducto e indica además el carácter monoconfiguracional de su estructura electrónica, la cual se puede explicar mediante el bien conocido modelo de Dewar-Chartt-Duncanson.

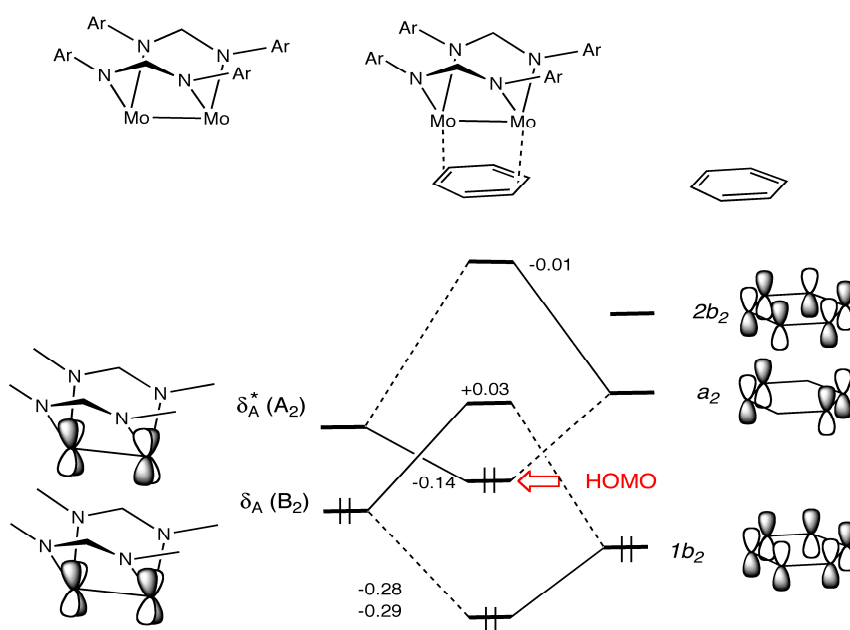
La figura 56A muestra la bien conocida distribución de los o.m. de la molécula de  $\text{C}_6\text{H}_6$ , y la 56B la de los o.m.  $\delta$  y  $\delta^*$  de la entidad (amidinato) $_2\text{Mo}_2$ , suponiendo geometría ideal  $C_{2v}$ . De los seis o.m. del  $\text{C}_6\text{H}_6$ , el  $\mathbf{1a}_1$  y el  $\mathbf{b}_1$  actuarían



**Figura 56.** Representación esquemática de los orbitales  $\pi$  de  $\text{C}_6\text{H}_6$  (A) y descripción sencilla de los orbitales  $\delta$  del fragmento  $\text{Mo}_2\text{L}_2$  en  $\mathbf{8}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  (B).

como donadores de densidad electrónica hacia las combinaciones en fase y en antifase de dos orbitales híbridos de la agrupación  $\text{Mo}_2^{2+}$ , existiendo una pequeña

contribución de los o.m.  $\delta(\mathbf{A}_1)$  y  $\delta^*(\mathbf{B}_1)$  (componentes  $\sigma$  del enlace  $\text{Mo}_2\text{-C}_6\text{H}_6$ ). En cambio, en la retrodonación  $\pi$  participan los o. m.  $\delta(\mathbf{B}_2)$  y  $\delta^*(\mathbf{A}_2)$  de la unidad dimetálica,  $\text{Mo}_2$  (Figura 56B), y los  $\pi$  y  $\pi^*$  del  $\text{C}_6\text{H}_6$  de la misma simetría, es decir,  $1b_2$ ,  $a_2$  y  $2b_2$ . Sucede, sin embargo, que el o. m.  $\delta^*$  de simetría  $\mathbf{A}_2$  está vacío, y no puede donar densidad electrónica, y que el  $1b_2$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) está lleno, y no puede aceptarla. Todo esto conduce a una reorganización electrónica (Figura 57) que se



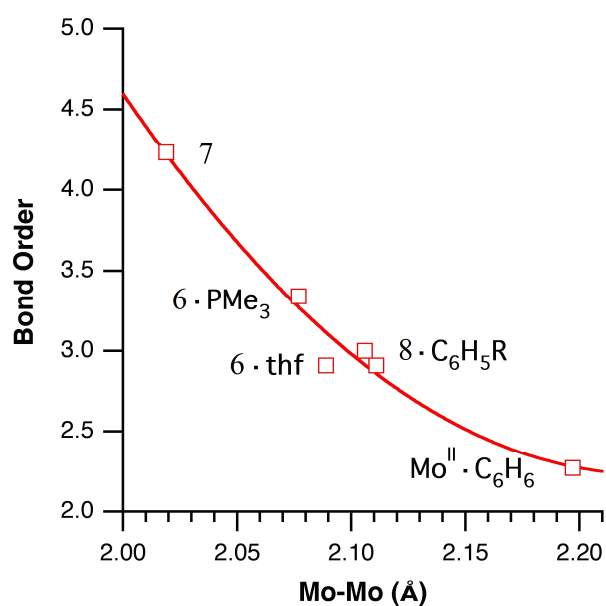
**Figura 57.** Diagrama parcial de OM que muestra la reorganización electrónica asociada a la retrodonación del fragmento  $\text{Mo}_2\text{L}_2$  en  $8\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ .

traduce en una transferencia de densidad electrónica desde los o. m. de simetría  $\mathbf{B}_2$  a los de simetría  $\mathbf{A}_2$  y que hace, en definitiva, que la agrupación  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  ceda densidad electrónica a la molécula de  $\text{C}_6\text{H}_6$  desde su o. m. o  $\delta(\mathbf{B}_2)$  y en cambio la acepte en el  $\delta^*(\mathbf{A}_2)$ , mientras que la molécula de benceno la pierda de su o. m.  $\pi(1b_2)$  y por contra la acepte en el  $\pi^*(a_2)$ . En términos sencillos, la componente de



retrodonación  $\pi$  del sistema  $\text{Mo}_2\text{-C}_6\text{H}_6$  refuerza la interacción de enlace  $\text{Mo}_2\text{-C}_6\text{H}_6$ , a cambio del debilitamiento de los enlaces  $\text{Mo-Mo}$  y  $\text{C-C}$ . En una situación extrema, la transferencia de  $2e^-$  desde la agrupación  $[\text{Mo}\equiv\text{Mo}]^{2+}$  a la molécula de  $\text{C}_6\text{H}_6$ , conduciría a una formulación  $[\text{Mo}\equiv\text{Mo}]^{4+} \cdots \text{C}_6\text{H}_6^{2-}$  con la consiguiente disminución del orden del enlace metal-metal desde cinco hasta cuatro.

Como compendio de estas consideraciones sobre el orden del enlace metal-metal, en la Figura 58 se representa gráficamente los valores del orden de enlace de Meyer (*orden de enlace efectivo*) frente a los valores experimentales de la  $d(\text{Mo-Mo})$  en los compuestos especificados. En comparación con el compuesto **7** (orden de enlace de Meyer  $\sim 4.3$ ), los derivados **8**· $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$  tienen un *orden de enlace*



**Figura 58.** Relación entre los valores experimentales de las  $d(\text{Mo-Mo})$  en los compuestos estudiados en esta Tesis Doctoral (incluyendo el **7**, descrito por otros autores<sup>58</sup>) y el orden de enlace de Meyer. El símbolo  $\text{Mo}^{\text{II}}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  hace referencia al compuesto de Masuda.<sup>63</sup>

*efectivo* algo mayor que tres, que correspondería a un *orden de enlace formal* intermedio entre cuatro y cinco, aunque mucho más cerca del primer valor que del segundo. Ello es consecuencia, como ya se ha apuntado, de la fuerte interacción electrónica que se constituye entre la agrupación  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  y la molécula de benceno, que, en lo que a la primera se refiere se traduce en una despoblación parcial del o.m.  $\delta(\mathbf{B}_2)$  y la ocupación, asimismo parcial del  $\delta^*(\mathbf{A}_2)$ . Es interesante hacer notar que el compuesto  $\mathbf{6}\cdot\text{PMe}_3$  tiene un *orden de enlace de Meyer* de  $\sim 3.4$ , probablemente como consecuencia de la contribución adicional al enlace  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  de la interacción de  $3c-2e$   $\text{Mo}(\mu\text{-H})\text{Mo}$ . Finalmente, es también procedente recordar que en el compuesto de Power  $\text{Ar}'\text{Cr}\equiv\text{CrAr}'$ , primer ejemplo y prototipo de complejos con enlace quintuple M–M, el *orden de enlace efectivo* es de  $\sim 3.5$ .

## Compuestos de molibdeno estabilizados por coordinación a ligandos de tipo terfenilo

### IV.1 Ligandos de tipo terfenilo [ $C_6H_3-2,6-Ar_2$ ]

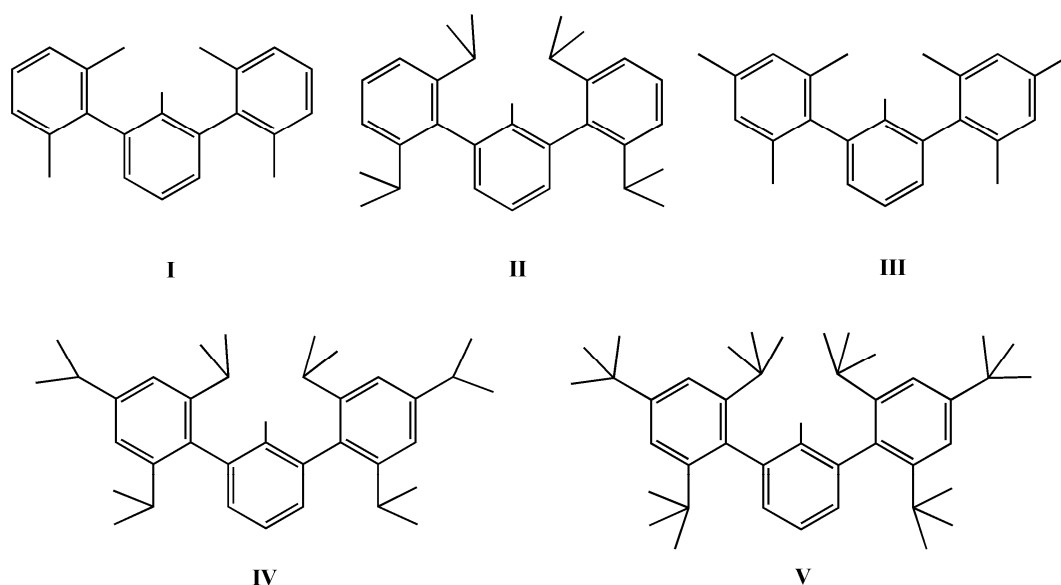
La síntesis de especies moleculares de bajo número de coordinación y modos inusuales de enlace es un área de investigación de gran interés en la química inorgánica actual. En las últimas décadas se han producido avances muy importantes en este campo, gracias a la síntesis de una gran variedad de ligandos muy voluminosos que permiten la estabilización cinética de moléculas que de otro modo exhibirían una reactividad muy elevada. Los ejemplos de ligandos de esta clase abundan por doquier, y a los de tipo aminopiridinato y amidinato, ya estudiados en esta Tesis, se unen otros como los de naturaleza dialquilamida y disililamida,<sup>66</sup> el pentameticiclopentadienilo y otros similares con sustituyentes

---

<sup>66</sup> (a) Bradley, D. C. *Chem. Br.* **1975**, *11*, 393; (b) Bradley, D. C.; Hursthouse, M. B.; Rodesiler, P. F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 14; (c) Fisher, K. J.; Bradley, D. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2058; (d) Maitlis, P. M.; Balakrishnan, P. V., *J. Chem. Soc.* **1971**, 1737; (e) Manriquez, J. M.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6229; (f) Lappert, M. F.; Pedley, J. B.; Sharp, G. J.; Bradley, D. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1737; (g) Bradley, D. C.; Chisholm, M. H. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 273.

voluminosos,<sup>67</sup> las fosfinas terciarias, esenciales para el desarrollo de las reacciones de aminación de Buchwald-Hartwig,<sup>68</sup> los carbenos N-heterocíclicos,<sup>68a,69</sup> etc.

Desde mediados de la década de 1980, el grupo de Power ha utilizado ligandos alquilo y arilo de diversas características para preparar especies de bajo número de coordinación, tanto derivadas de los metales de transición como de elementos de los grupos principales, y en fechas más recientes ligandos terfenilo de composición  $C_6H_3-2,6-Ar_2$  (Esquema 32).



**Esquema 32.** Ligandos terfenilo de formulación  $C_6H_3-2,6-Ar_2$ , con distintos sustituyentes R en los anillos laterales Ar (R = Me, *i*-Pr, *t*-Bu).

<sup>67</sup> (a) Threlkel, R. S.; Bercaw, J. E., *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 1; (b) Kohl, F. X.; Jutzi, P., *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119; (c) Jutzi, P.; Burford, N., *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969; (d) Janiak, C.; Schumann, H., *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 291.

<sup>68</sup> Hartwig, J. F., *Organotransition Metal Chemistry: From bonding to Catalysis*, University Science Books, **2010**; (b) Hartwig, J. F., *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534; (c) Surry, D. S.; Buchwald, S. L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338; (d) Tomori, H.; Fox, J. M.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5334; (e) Kaye, S.; Fox, J. M.; Hicks, F. A.; Buchwald, S. L., *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 789.

<sup>69</sup> (a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39; (b) Crabtree, R. H., *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451; (c) Peris, E.; Crabtree, R. H., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239; (d) Crudden, M. C.; Allen, D. P., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247; (e) Fortman, G. C.; Nolan, S. P., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151.

Además de las ventajas estéricas y de la resistencia a la degradación que ofrecen, los ligandos terfenilo se preparan con facilidad relativa a partir de materiales de partida sencillos, mucho de ellos disponibles en el comercio. Aunque se conocen desde 1942,<sup>70</sup> su uso se extendió a partir de 1986, cuando Hart y col. desarrollaron una ruta general de síntesis a través de un acoplamiento arilo-arilo.<sup>71</sup> Los mismos investigadores y también el grupo de Power desarrollaron posteriormente una ruta de síntesis<sup>72,73</sup> que permite obtener los derivados yodados de los terfenilos (Ar'I), en escalas superiores a los 100 gramos. Sus correspondientes sales de litio se generan fácilmente por tratamiento de estas últimas especies, Ar'I, con *n*-BuLi o *t*-BuLi, en disolventes hidrocarbonados.<sup>73a,74</sup>

En 1996, el grupo de Power demostró que los ligandos terfenilo permiten la estabilización de complejos de Mo con un enlace triple Mo≡Ge (y por tanto análogos a los carbinos) con composición Cp(CO)Mo≡GeAr<sup>Mes2</sup>. Este compuesto constituyó la primera especie estable con un triple enlace entre un metal de transición y un elemento pesado del grupo 14.<sup>75</sup> Los mismo investigadores extendieron este descubrimiento a otras especies entonces desconocidas entre ellas a los primeros “dimetallene”, Ar'E=EAR' (Ar' = ligando terfenilo) de los elementos del grupo 13 (Al–Tl), y “dimetallyne”, en esta ocasión del grupo 14, Ar'M–MAr' (M = Ge–Pb),<sup>76</sup> como se ilustra en la Figura 59 para dos ejemplos seleccionados.

En línea con el descubrimiento por nuestro grupo en 2004 de la primera molécula que contiene un enlace Zn–Zn, el decametildizincoceno Zn<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-

<sup>70</sup> Wittig, G.; Merkle, W., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1942**, 75B, 1491.

<sup>71</sup> Du, C.-J. F.; Hart, H.; Ng, D. K.-K., *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3162.

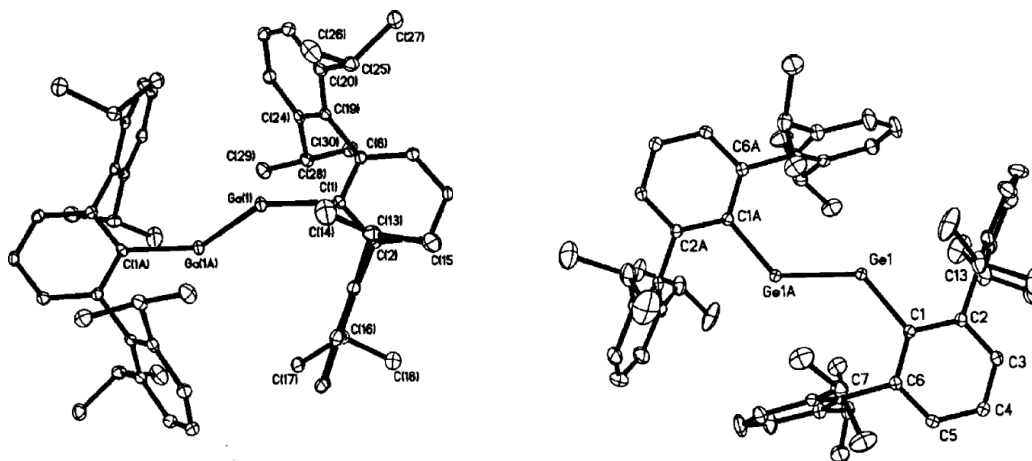
<sup>72</sup> Saednya, A.; Hart, H., *Synthesis* **1996**, 12, 1455.

<sup>73</sup> (a) Schiemenz, B.; Power, P. P., *Organometallics* **1996**, 15, 958; (b) Simons, R. S.; Haubrich, S. T.; Mork, B. V.; Niemeyer, M.; Power, P. P., *Main Group Chem.* **1998**, 2, 275.

<sup>74</sup> (a) Schiemenz, B.; Power, P. P., *Angew. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2150; (b) Hino, S.; Olmstead, M. M.; Fettingner, J. C., Power, P. P., *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1638.

<sup>75</sup> Simons, R. S.; Power, P. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11966.

<sup>76</sup> Rivard, E.; Power, P. P., *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10047.



**Figura 59.** Representación ORTEP para los complejos  $\text{Ar}^i\text{Ga}=\text{GaAr}^i$  (izquierda) y  $\text{Ar}^i\text{Ge}\equiv\text{GeAr}^i$  (derecha), ambos con una geometría angular, *trans* ( $\text{Ar}^i = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Pr}^i)_2$ ).

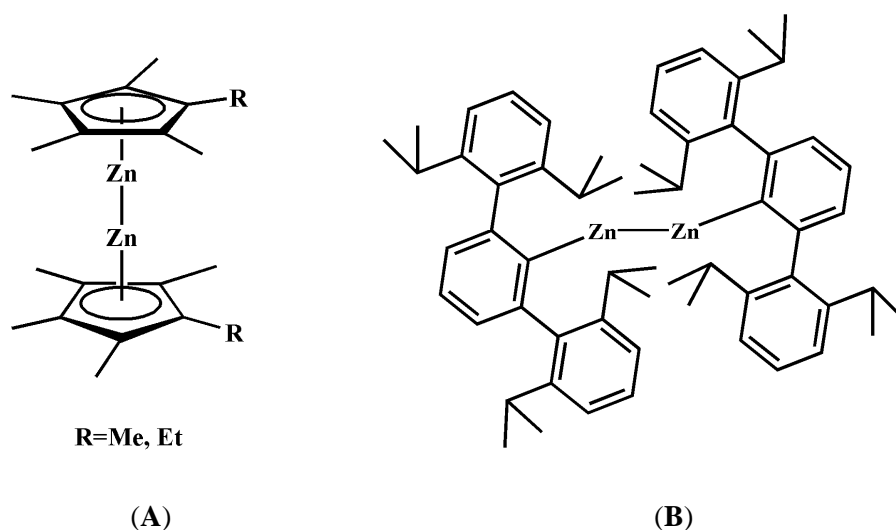
$\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ , (Figura 60A),<sup>77</sup> el grupo de Power empleó poco después un ligando terfenilo para estabilizar la unidad central  $\text{Zn}_2^{2+}$  en la especie  $\text{Ar}^i\text{Zn-ZnAr}^i$ , como se muestra en la Figura 60B (con  $\text{Ar}^i = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Pr}^i)_2$ ) y preparó asimismo otros complejos análogos de los dos elementos restantes del grupo 12, Cd y Hg.<sup>78</sup>

La gran protección estérica que ofrecen los ligandos terfenilo, y su carácter monoaniónico, los convierten en óptimos para estabilizar especies con bajo número de coordinación con enlaces múltiples metal-metal. De ahí que los trabajos desarrollados en los últimos años por el grupo de Power culminaran en el descubrimiento del primer ejemplo de un enlace quintuple entre dos átomos de

<sup>77</sup> (a) Resa, I.; Carmona, E.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, A., *Science* **2004**, *305*, 1136; (b) del Río, D.; Galindo, A.; Resa, I.; Carmona, E., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244; (c) Grirrane, A.; Resa, I.; Rodríguez, A.; Carmona, E.; Álvarez, E.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, A.; Galindo, A.; del Río, D.; Andersen, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693.

<sup>78</sup> (a) Zhu, Z.; Wright, R. J.; Olmstead, M. M.; Rivard, E.; Brynda, M.; Power, P. P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5807; (b) Zhu, Z.; Brynda, M.; Wright, R. J.; Fischer, R. C.; Merrill, W. A.; Rivard, E.; Wolf, R.; Fettingner, J. C.; Olmstead, M. M.; Power, P. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10847.

romo, en la especie  $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$  (refer. <sup>79</sup>) ( $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-Pr}^i_2)_2$ ), como ya se ha discutido en otros lugares de esta Memoria.



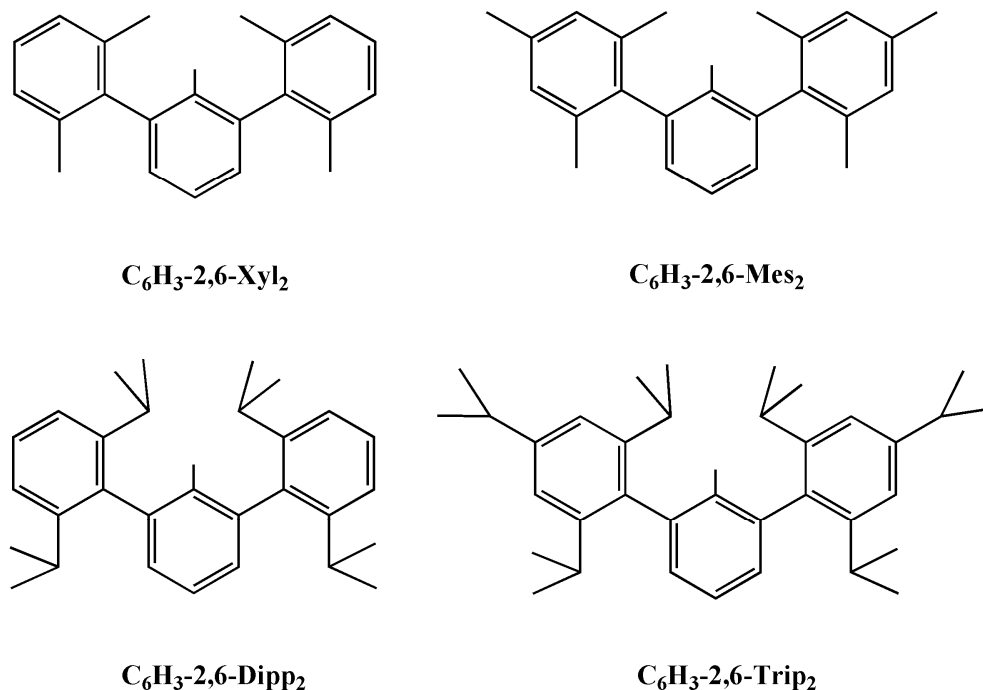
**Figura 60.** Estabilización de la unidad  $[\text{Zn-Zn}]^{2+}$  en la especie de tipo  $\text{Cp}^*\text{Zn-ZnCp}^*$  (donde  $\text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{C}$ ) (A) y en la especie  $\text{Ar}'\text{Zn-ZnAr}'$  (B) (donde  $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-Pr}^i_2)_2$ ).

#### IV.2 Complejos de molibdeno con ligandos tefenilo. Moléculas de composición $\text{Mo}_2(\text{Ar}')(\text{O}_2\text{CMe})_3$

El descubrimiento pionero del grupo de Power de la primera molécula con un enlace quintuple metal-metal,<sup>79</sup> llevó a nuestro grupo de investigación a considerar la síntesis de complejos análogos con un enlace quintuple entre dos átomos de molibdeno, de los que no se conocía ningún ejemplo a comienzos de esta Tesis Doctoral. Inicialmente, nuestro esfuerzo se concentró en la preparación de moléculas precursoras del tipo  $\text{Mo}_2(\text{Ar}')_2(\text{O}_2\text{CR})_2$ , utilizando como materiales de partida los carboxilatos de dimolibdeno,  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) con un enlace

<sup>79</sup> (a) Nguyen, T.; Sutton, A. D.; Brynda, M.; Fettingner, J. C.; Long, G. J.; Power, P. P., *Science* **2005**, *310*, 844; (b) Wolf, R.; Ni, C.; Nguyen, T.; Brynda, M.; Long, G. J.; Sutton, A. D.; Fischer, R. C.; Fettingner, J. C.; Hellman, M.; Pu, L.; Power, P. P., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11277.

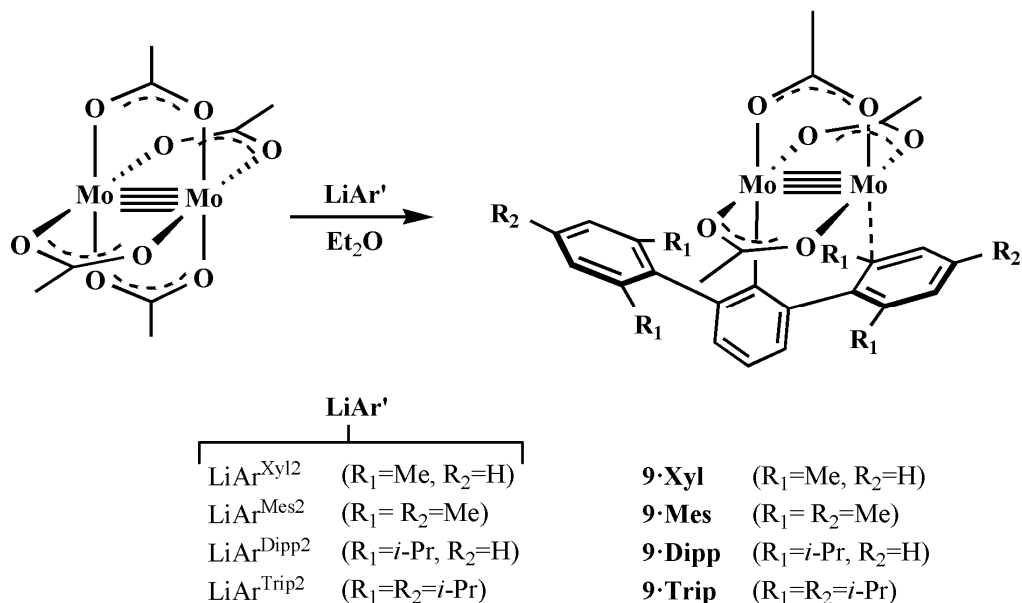
cuádruple Mo–Mo, y la sal de litio de diferentes ligandos terfenilo,  $C_6H_3-2,6-Ar_2$  (Figura 61). Como se discutirá a continuación, en la mayoría de los sistemas estudiados sólo se ha conseguido la introducción de un grupo terfenilo.



**Figura 61.** Ligandos terfenilo empleados en esta Tesis Doctoral.

La reacción del tetraacetato de dimolibdeno,  $Mo_2(O_2CCH_3)_4$ , con 1 equiv de las sales de litio de diversos grupos terfenilo,  $Li(C_6H_3-2,6-Ar_2)$ , transcurre con sustitución de uno de los ligandos acetato por el terfenilo y formación de los complejos  $Mo_2Ar'(O_2CCH_3)_3$ , **9**, como se muestra en el Esquema 33 ( $Ar'$  representa a un grupo terfenilo). Los cuatro nuevos complejos **9** son similares y se diferencian en la naturaleza de los grupos arilo sustituyentes laterales del terfenilo, a saber, 2,6- $Me_2C_6H_3$  (**Xyl**), 2,4,6- $Me_3C_6H_2$  (**Mes**), 2,6- $Pr^i_2C_6H_3$  (**Dipp**), y 2,4,6- $Pr^i_3C_6H_2$  (**Trip**), respectivamente. De ellos, **9·Xyl**, **9·Mes** y **9·Trip** se han caracterizado mediante difracción de rayos X.



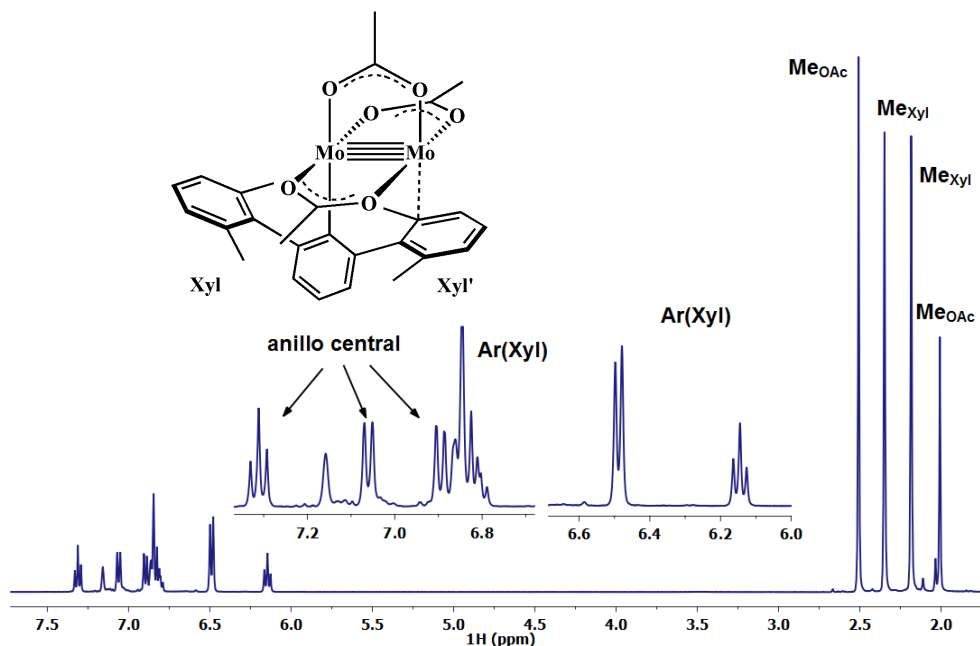


**Esquema 33.** Reacción de  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4$  con terfenilos de litio,  $\text{LiAr}'$ .

Los complejos **9** son sólidos cristalinos, de color rojo, solubles en los disolventes orgánicos comunes, como  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , THF, etc., y muy reactivos frente al oxígeno y la humedad. Aunque en sus espectros de IR se detectan las bandas de absorción originadas por los grupos acetato (OAc) coordinados, resultan de poco valor estructural. En cambio, tomando como ejemplo el compuesto **9·Xyl**, en su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 62) se aprecian dos señales debidas a estos grupos a 2.00 y 2.51 ppm, con intensidades relativas 2:1, correspondientes a 6H y 3H, respectivamente, que demuestran la sustitución de sólo uno de los cuatro grupos OAc por el  $\text{Ar}'$ . De manera similar, en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se registran para estos ligandos dos señales en la región alifática (23.5 y 22.7 ppm) y otras tantas en la correspondiente a los grupos carboxilatos (183.7 y 183.8 ppm). Por su parte, los grupos Me del ligando arilo,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Xyl}_2$ , comparecen en el espectro de  $^1\text{H}$  a 2.18 y a 2.35 ppm (6H:6H) y en el de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a 20.9 y a 22.1 ppm.

Estos datos reflejan la inequivalencia de los dos grupos Xyl, por otra parte esperada puesto que uno de ellos debe situarse en las inmediaciones del segundo

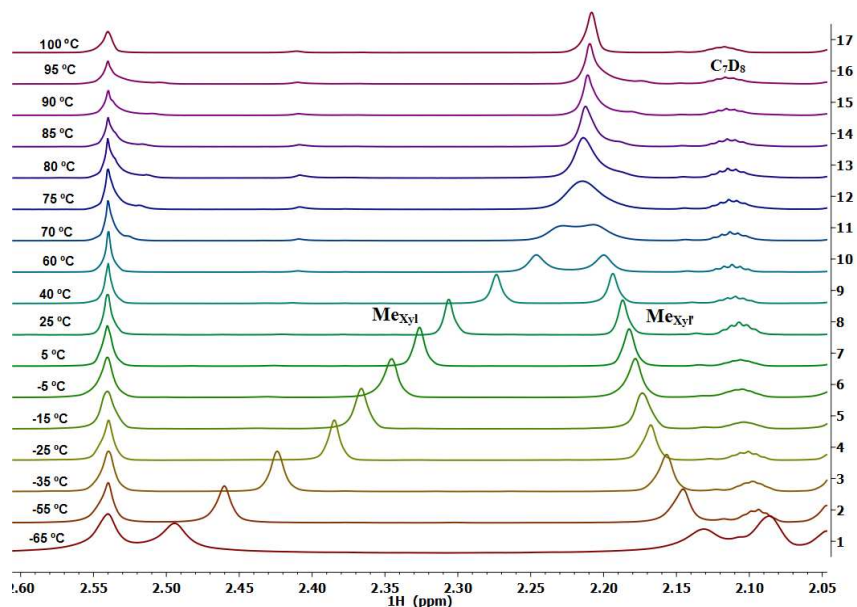
átomo de Mo, con el que probablemente establezca una débil *interacción secundaria*, análoga a la encontrada en el compuesto  $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$  y en otros similares.<sup>79</sup> Debe recordarse que el grupo  $\text{Ar}'$  sustituye a un ligando bidentado,  $\kappa^2\text{-O,O-AcO}$ , y que la interacción secundaria debe compensar, siquiera en parte, la insaturación del otro átomo de Mo, o al menos ejercer un efecto protector sobre él.



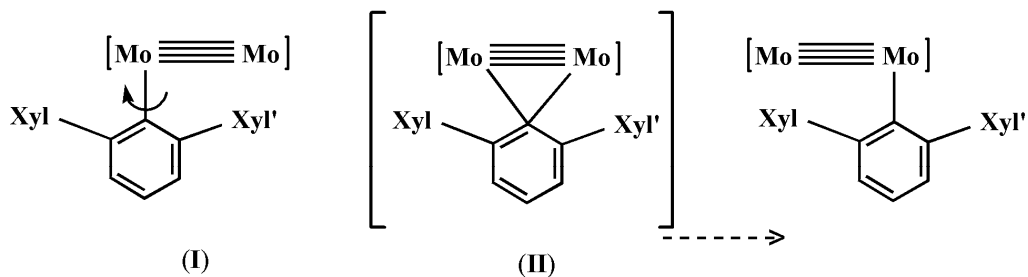
**Figura 62.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo  $\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}2})(\text{O}_2\text{CMe})_3$  (9·Xyl).

A la temperatura ambiente, los experimentos de RMN de NOESY realizados revelan el intercambio de las señales de Me de los dos anillos laterales, intercambio que se pone de manifiesto con toda claridad en el estudio de temperatura variable ( $-65$  a  $100$  °C) que se muestra en la Figura 63. Al bajar la temperatura, una de las señales (la de mayor frecuencia) experimenta una importante variación en el desplazamiento químico en comparación con la otra ( $\Delta\delta$  aprox.  $0.20$  frente a  $0.05$  ppm), aunque no se produce la resolución de ninguna de ellas. Por encima de  $75$  °C se detecta una sola señal, como consecuencia del intercambio rápido de los sustituyentes Xyl. El comportamiento dinámico

observado podría deberse a la rotación restringida (por los efectos estéricos) en torno al eje del enlace Mo–Car (I, en la Figura 64) o al intercambio del Ar' entre los dos átomos de Mo. No se ha creído de interés el estudio en mayor profundidad de este comportamiento.



**Figura 63.** Experimento de temperatura variable de RMN de  $^1\text{H}$  en tolueno- $d_8$  para **9-Xyl**.



**Figura 64.** Intercambio de los arilos laterales, (Xyl) de **9-Xyl** por rotación alrededor del enlace Mo–Carilo (I), o a través de una estructura puente (II).

Como se ha anticipado brevemente, la estructura propuesta para los compuestos **9** a partir de sus datos analíticos y espectroscópicos se ha corroborado mediante experimentos de difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 65 se muestran las fórmulas estructurales de cada uno de los compuestos investigados, junto con sus respectivas representaciones ORTEP. Los tres complejos, **9·Xyl**, **9·Mes** y **9·Trip**, exhiben propiedades análogas, entre las que destaca una distancia Mo–Mo de ~2.08 Å (Tabla 4), que puede considerarse como valor típico de un

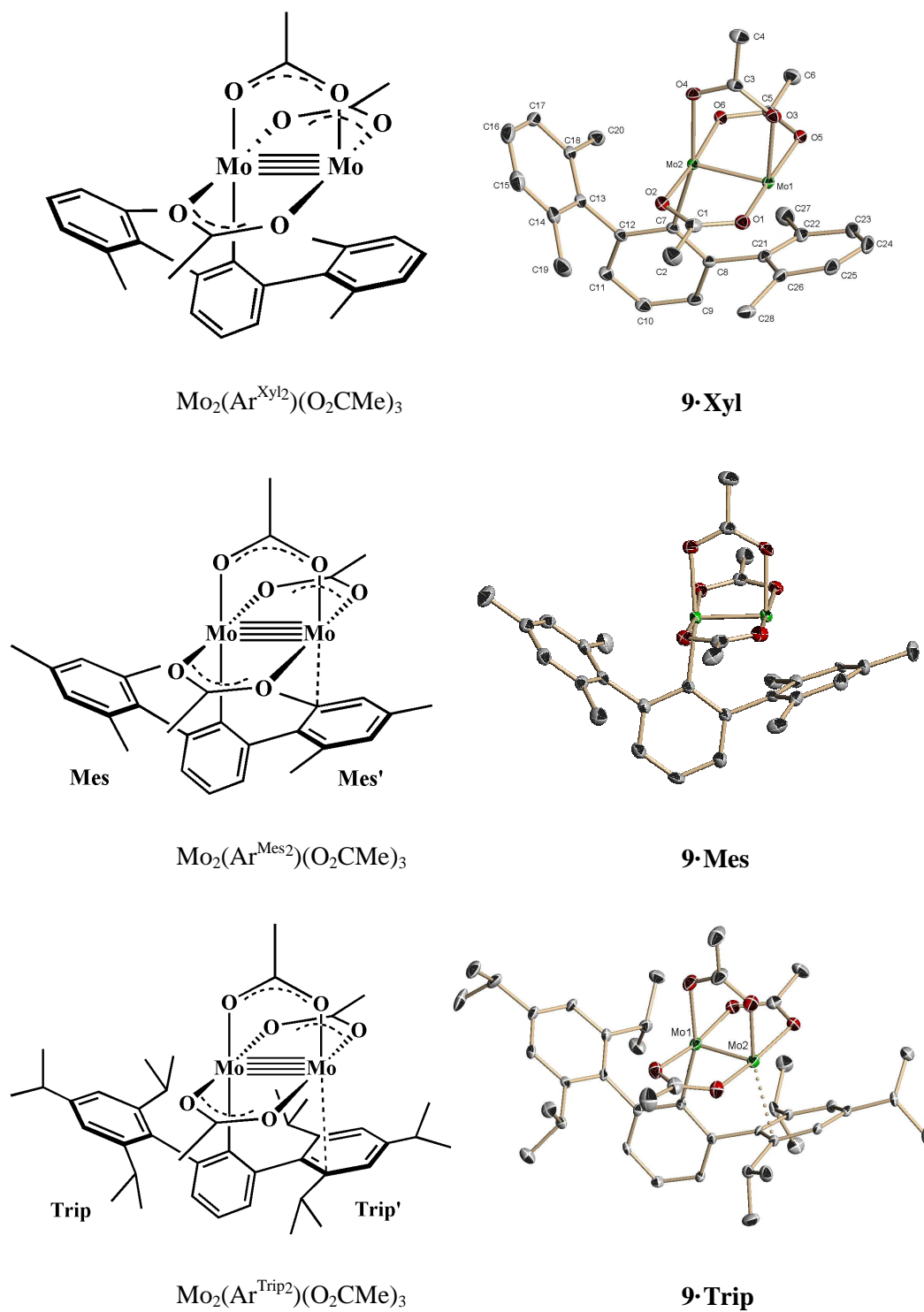
| complejo          | $d(\text{M}-\text{M}), \text{Å}$ | $d(\text{M}-\text{C}_{\text{ar}}), \text{Å}$ | $d(\text{M}\cdots\text{C}_{\text{areno}}), \text{Å}$ |
|-------------------|----------------------------------|--|--|
| <b>Ar'CrCrAr'</b> | 1.8351(4)                        | 2.131(1)                                     | 2.294(1) <sup>a</sup>                                |
| <b>9·Xyl</b>      | 2.0860(2)                        | 2.192(2)                                     | 2.572(2) <sup>b</sup>                                |
| <b>9·Mes</b>      | 2.0831(7)                        | 2.190(6)                                     | 2.585(6) <sup>b</sup>                                |
| <b>9·Trip</b>     | 2.0864(6)                        | 2.211(4)                                     | 2.576(4) <sup>b</sup>                                |

(a) Distancia M–C correspondiente al carbono *ipso* del anillo lateral (*ipso*-Dipp).  
 (b) Distancia M–C correspondiente al carbono *orto* del anillo lateral (*orto*-areno).

**Tabla 4.** Distancias de enlace relevantes en los complejos  $\text{Mo}_2(\text{Ar}')(\text{O}_2\text{CMe})_3$  (**9**).

enlace cuádruple entre estos átomos.<sup>80</sup> Los dos átomos de Mo de la agrupación  $\text{Mo}_2^{4+}$  tienen entornos de coordinación diferentes. Así, el átomo Mo2 se une a tres grupos acetato con una distancia media Mo–O de 2.13 Å, al átomo de carbono C7, que es el átomo de C central del terfenilo, con una separación de este último de 2.192(2) Å, y al otro centro metálico, a la ya mencionada distancia de 2.0860(2) Å. El poliedro de coordinación de Mo2 es una pirámide de base cuadrada, cuyo vértice contiene al átomo Mo1, y la base a los átomos O2, O4, O6 y C7, situándose el átomo Mo2 tan sólo ~0.17 Å por encima de la base.

<sup>80</sup> Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Hillard, E. A.; Murillo, C. A., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2466.



**Figura 65.** Fórmulas estructurales y representaciones ORTEP de los complejos **9·Xyl**, **9·Mes** y **9·Trip**.

En cambio, el átomo de Mo1 tiene, al menos desde un punto de vista formal, número de coordinación cuatro, como resultado de su unión a los átomos Mo2, O1, O3, y O5, y aunque su poliedro de coordinación sería de nuevo una pirámide de base cuadrada, uno de los vértices de la base estaría vacante o semivacante, porque el átomo C26, que es el más próximo del anillo de Xyl lateral, se halla a 2.572(2) Å. Esta separación Mo1–C26 es 0.38 Å más larga que el enlace  $\sigma$  Mo2–C7 (~17%), y puede considerarse como indicativa de un pequeño grado de covalencia entre los dos átomos o prácticamente como una interacción electrostática, en cuyo caso la misión de este anillo lateral de Xyl sería meramente protectora y no coordinante. La interacción secundaria es, en cualquier caso, débil y de menor fuerza que en los complejos Cr<sub>2</sub>Ar'<sub>2</sub> de Power.<sup>79, 81</sup> En estos, la d(Cr–C) de 2.131(1) Å es comparativamente más corta que en el **9**•Xyl si se tiene en cuenta que la diferencia entre los radios covalentes de estos átomos es de 0.66 Å.<sup>20</sup> En cambio, la interacción secundaria M···C se caracteriza por distancias de 2.29 (Cr) y 2.57 Å (Mo), que representan incrementos del 7.5 y del 17%, en relación con los respectivos enlaces  $\sigma$  M–C.

En contra de nuestras previsiones iniciales, los complejos **9** se recuperan inalterados cuando se tratan con un segundo equivalente de LiAr', tanto a 25 °C como a temperaturas superiores (66 °C, reflujo en THF), lo que con toda probabilidad se debe a la dificultad del segundo ligando terfenilo para aproximarse lo suficiente a la agrupación [Mo<sub>2</sub>](O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>) y en concreto al grupo acetato en *trans* con respecto al Ar' ya coordinado y efectuar su sustitución. Por otro lado, los intentos de reducir los complejos **9** con diversos reductores (Na, K, KC<sub>8</sub>, KH) en presencia de 1 equiv de LiAr' resultaron infructuosos.

En esta situación, se consideró el estudio de la reactividad análoga del tetraformiato de dimolibdeno, Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CH)<sub>4</sub>, frente a los grupos terfenilo, y también

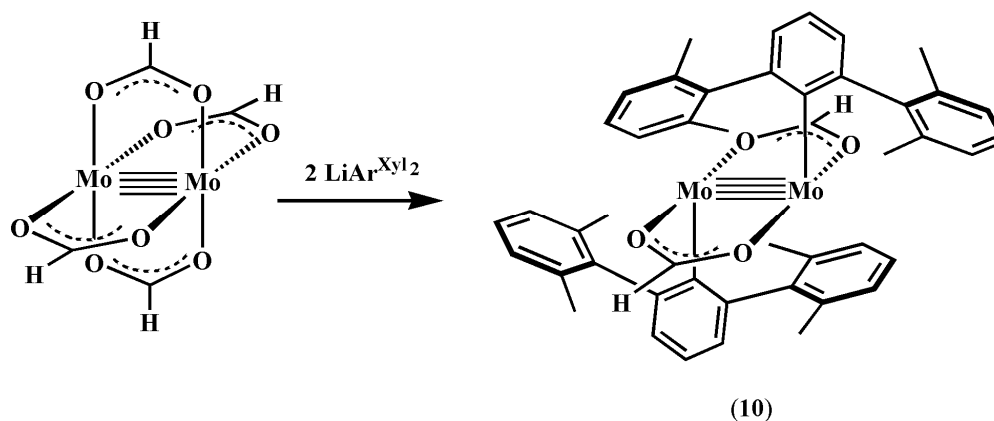
<sup>81</sup> (a) Brynda, M.; Gagliardi, L.; Widmark, P.-O.; Power, P. P.; Roos, B. O., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3804; (b) La Macchia, G.; Gagliardi, L.; Power, P. P.; Brynda, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5104.

se investigó el comportamiento químico de los compuestos **9** con reactivos poco voluminosos capaces de inducir la sustitución de los ligandos carboxilato. Los resultados de estos trabajos se describen en los siguientes apartados.

### IV.3 Complejos de la agrupación $\text{Mo}_2^{2+}$ con ligandos terfenilo y formiato

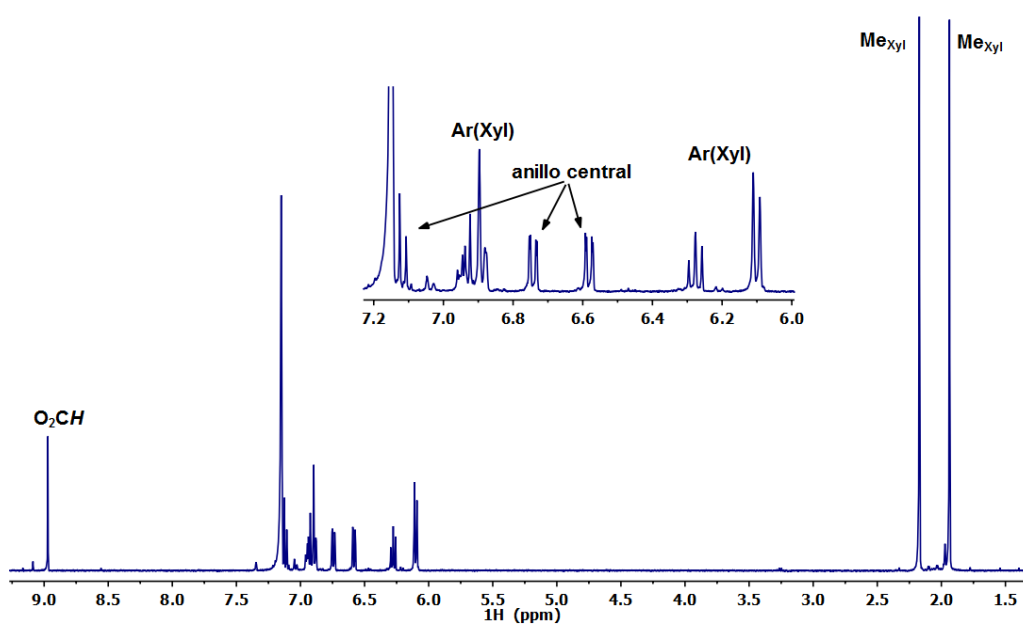
El uso del compuesto  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$  como material de partida ofrece en principio la ventaja del menor tamaño del ligando formiato en comparación con el acetato. Aunque las diferencias de basicidad entre el formiato y el acetato no son grandes (los ácidos conjugados tienen valores de  $\text{p}K_a$  iguales a 3.75 y 4.75, respectivamente), el formiato es algo menos donador que el acetato, y proporciona en este aspecto superioridad adicional. Por razones de tiempo, sólo se ha estudiado en esta Tesis Doctoral la reacción entre el  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$  y el derivado de litio,  $\text{LiC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Xyl}_2$ , (Figura 61), que ha permitido el aislamiento del compuesto  $\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Xyl}_2)_2(\text{O}_2\text{CH})_2$ , **10**, como se discutirá a continuación.

Mediante el empleo de condiciones análogas a las del Esquema 33, la reacción del tetraformiato de dimolibdeno con 2 equiv de  $\text{LiC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Xyl}_2$  (abreviado como  $\text{LiAr}^{\text{Xyl}_2}$  en el Esquema 34) en  $\text{Et}_2\text{O}$  como disolvente origina una disolución de color rojo de la que se aísla el compuesto **10** como sólido cristalino



**Esquema 34.** Preparación del complejo  $\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Xyl}_2)_2(\text{O}_2\text{CH})_2$  (**10**).

de color rojo, muy reactivo también frente al oxígeno y el agua. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  registrados en  $\text{C}_6\text{D}_6$  confirman la incorporación de dos grupos  $\text{Ar}'$  y en consecuencia la formación de moléculas dímeras de composición  $\text{Mo}_2\text{Ar}'_2(\text{O}_2\text{CH})_2$  con simetría molecular  $C_{2h}$ . Así, en el espectro de  $^1\text{H}$  (Figura 66) se encuentra una señal desapantallada a 8.97 ppm, atribuible a los ligandos formiato, y dos a menor frecuencia, con desplazamiento químico 2.17 y 1.94 ppm, originadas por los grupos metilo del terfenilo. Estas señales tienen intensidades relativas correspondientes a 2H:12H:12H. En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  los grupos Me resuenan a 21.5 y 22.6 ppm, y los grupos carboxilatos a 171.7 ppm.

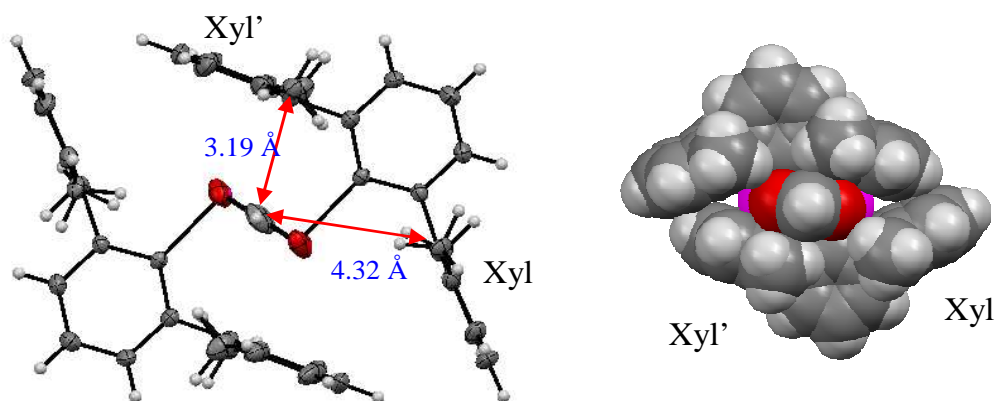


**Figura 66.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para el complejo  $\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-Xyl}_2)_2(\text{O}_2\text{CH})_2$  (**10**).

A diferencia de los compuestos **9** descritos en el apartado anterior, y de otros monoterfenilos que se analizarán en el siguiente, el complejo **10** de *bis*(terfenilo) no presenta comportamiento dinámico detectable en disolución. Una vez más, es muy posible que ello se deba al impedimento estérico que origina los dos ligandos terfenilo, cuyos grupos arilo laterales ocupan la totalidad o casi totalidad del espacio en el entorno inmediato de la agrupación  $[\text{Mo}\equiv\text{Mo}]^{4+}$ , como se



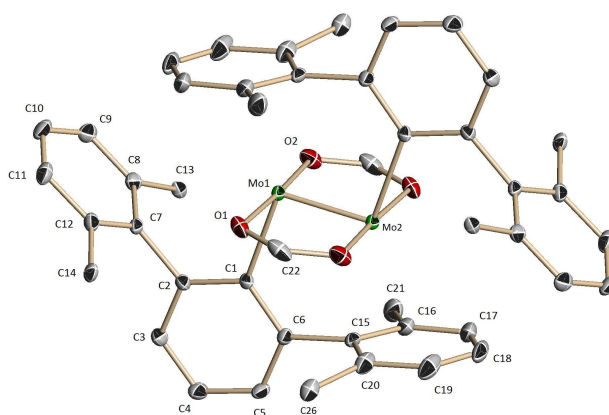
muestra en la Figura 67. La combinación de los datos de RMN con los de difracción de rayos X de monocristal que se analizarán a continuación, permiten la asignación de las señales de resonancia de los sustituyentes Xyl laterales a los respectivos anillos (Figura 67). De este modo, la señal de  $^1\text{H}$  con  $\delta$  1.94 ppm se puede asignar al grupo designados Xyl' en la Figura 71, por la mayor intensidad de su señal de NOESY con el protón de los ligandos formiato,  $\text{HCO}_2^-$ , los cuales se encuentran a una distancia de ellos de  $\sim 3.2$  Å, frente a  $\sim 4.3$  Å de los grupos Xyl.



**Figura 67.** Distancia entre los los átomos de carbono de los grupos Me de los anillos laterales y el del formiato (izquierda). Modelo molecular del complejo  $\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-Xyl}_2)_2(\text{O}_2\text{CH})_2$  (**10**) (derecha).

La Figura 68 presenta la estructura molecular de este complejo determinada mediante difracción de rayos X. A diferencia de los compuestos **9**, la coordinación de los dos átomos de Mo del complejo **10** es idéntica y deriva de una pirámide de base cuadrada, con el otro átomo de Mo en el vértice de la pirámide y el de C y los dos de O en la base, en la que queda vacante la posición en *trans* con respecto al enlace  $\sigma$  Mo-C<sub>arilo</sub>. El enlace Mo-Mo tiene la longitud esperada (2.095(1) Å), las d(Mo-O) tienen un valor medio de 2.11 Å, y el enlace  $\sigma$  Mo-C<sub>ar</sub> de 2.187(3) Å. En cambio, la distancia más corta que existe entre los átomos de Mo

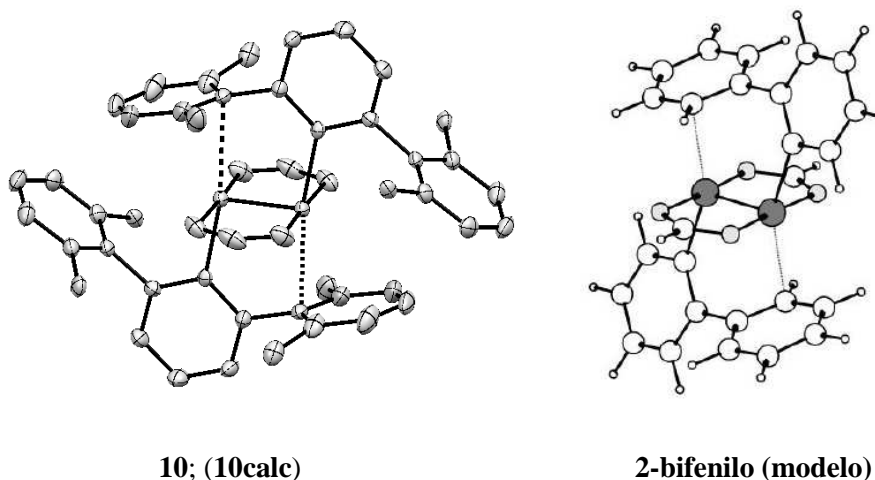
y los de C más próximos de los anillos laterales es de 2.78(1) Å (Mo1'-C15 en la Figura 68), que, con poca o ninguna duda, se puede considerar como una distancia de no enlace. Nótese que esta separación es 0.59 Å más larga que la Mo-C<sub>ar</sub> (casi 27% de incremento) y aproximadamente 0.21 Å más larga que la análoga en los complejos **9**. En consecuencia, los átomos de Mo del complejo **10** presentan número de coordinación cuatro y un número atómico efectivo de tan sólo 14 electrones, características ambas muy inusuales en compuestos de esta clase, que son sin duda alguna causa importante de su reactividad frente al O<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O.



**Figura 68.** Representación ORTEP del complejo Mo<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Xyl)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub> (**10**).

El Dr. Joaquín López Serrano ha realizado en nuestro Instituto un estudio computacional de la estructura electrónica del complejo **10** mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (cálculos DFT, M06<sup>29,30</sup>). Este análisis ha proporcionado una estructura en fase gaseosa muy próxima a la experimental antes descrita. Aunque la distancia Mo···C (interacción con anillos laterales) calculada es de 2.79 Å, si se utiliza como modelo el compuesto análogo de bifenilo (Figura 69) dicha distancia disminuye hasta 2.57 Å, prácticamente igual a la hallada experimentalmente para los complejos **9**, variación que podría tomarse como indicativa de que las importantes interacciones estéricas que existen en las

moléculas de **10** originan el alargamiento de las interacciones covalentes secundarias Mo···C, tal vez hasta hacerlas desaparecer, limitándolas a interacciones débiles de carácter iónico. El enlace Mo–Mo calculado es muy próximo en longitud al experimental (2.114 Å) y se puede considerar como cuádruple. A título informativo, en la Figura 70 se representan el HOMO y el LUMO de esta molécula, que corresponde respectivamente a o.m.  $\delta$  y  $\delta^*$ .



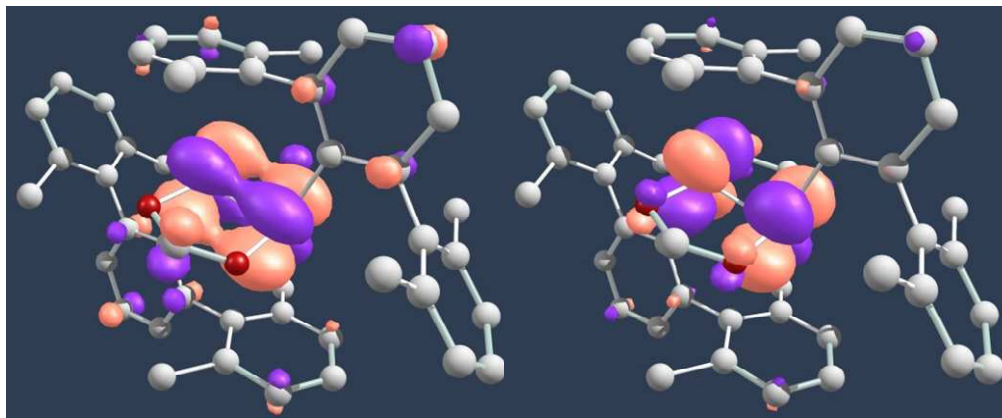
| complejo      | $d(\text{M}-\text{M}), \text{Å}$ | $d(\text{M}-\text{C}_{\text{orto}}), \text{Å}$ | $d(\text{M}\cdots\text{C}_{\text{areno}}), \text{Å}$ |
|---------------|----------------------------------|--|--|
| <b>9-Xyl</b>  | 2.086(2)                         | 2.192(2)                                       | 2.572(2) <sup>a</sup>                                |
| <b>10</b>     | 2.095(1)                         | 2.187(3)                                       | 2.78(1) <sup>b</sup>                                 |
| <b>10calc</b> | 2.114                            | 2.178  | 2.794 <sup>b</sup>                                   |

(a) Distancia M–C correspondiente al carbono orto del anillo lateral (*orto*-areno).

(b) Distancia M–C correspondiente al carbono *ipso* del anillo lateral (*ipso*-areno).

**Figura 69.** Interacción secundaria en el complejo **10** y en el sistema modelo 2-bifenilo.

Antes de entrar en el estudio del último grupo de complejos de terfenilo de la agrupación  $\text{Mo}_2^{4+}$  estudiados en esta Tesis Doctoral, conviene señalar que el complejo **10**, de composición  $\text{Mo}_2(\text{Ar}')_2(\text{O}_2\text{CH})_2$ , aparece, en principio, como un precursor ideal para la síntesis del correspondiente derivado de Mo(I),  $\text{Mo}_2\text{Ar}'_2$ , con



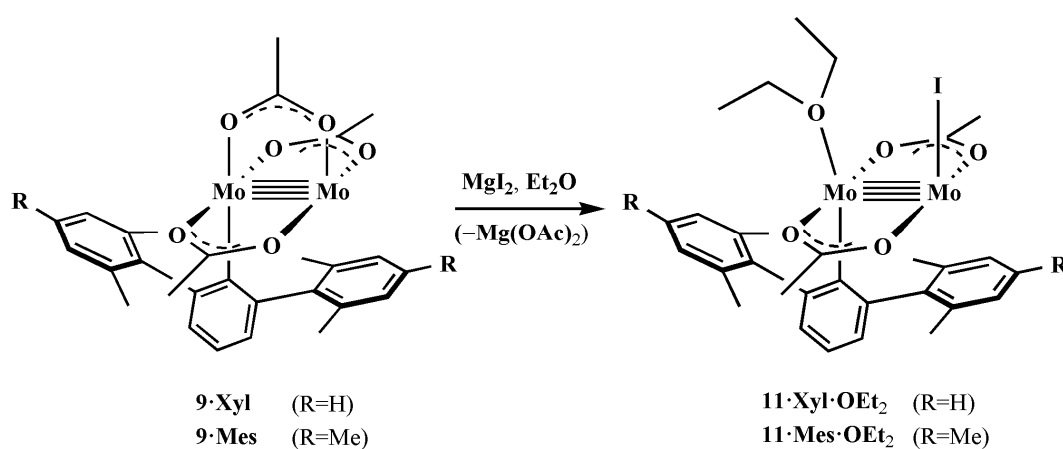
**Figura 70.** Representación del HOMO y el LUMO del complejo **10**.

enlace quíntuple Mo–Mo. A pesar de esta previsión, los numerosos intentos de reducir esta sustancia bajo condiciones experimentales diferentes, empleando agentes reductores comunes como Na, Na-Hg, K,  $\text{KC}_8$ , KH y otros, han resultado infructuosos. No es sencillo justificar esta falta de reactividad. Aunque las moléculas de tipo  $\text{Mo}_2\text{Ar}'_2$  son desconocidas hasta el presente, el aislamiento por el grupo de Power de las análogas  $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$  hace previsible su existencia, y por ello parece más razonable suponer que los compuestos de composición  $\text{Mo}_2(\text{Ar}')_2(\text{O}_2\text{CR})_2$  no son los precursores adecuados, para acceder a las moléculas  $\text{Mo}_2\text{Ar}'_2$ , probablemente porque el gran tamaño de sus ligandos hace muy difícil la aproximación de la especie química reductora que llevaría a cabo la eliminación de los grupos carboxilato. En suma, es posible que sean razones de origen cinético y no termodinámico, las responsables de esta falta de reactividad.

#### **IV.4 Reacción de los compuestos 9·Xyl y 9·Mes con $\text{MgI}_2$ . Aductos formados por estos productos con diversas bases de Lewis**

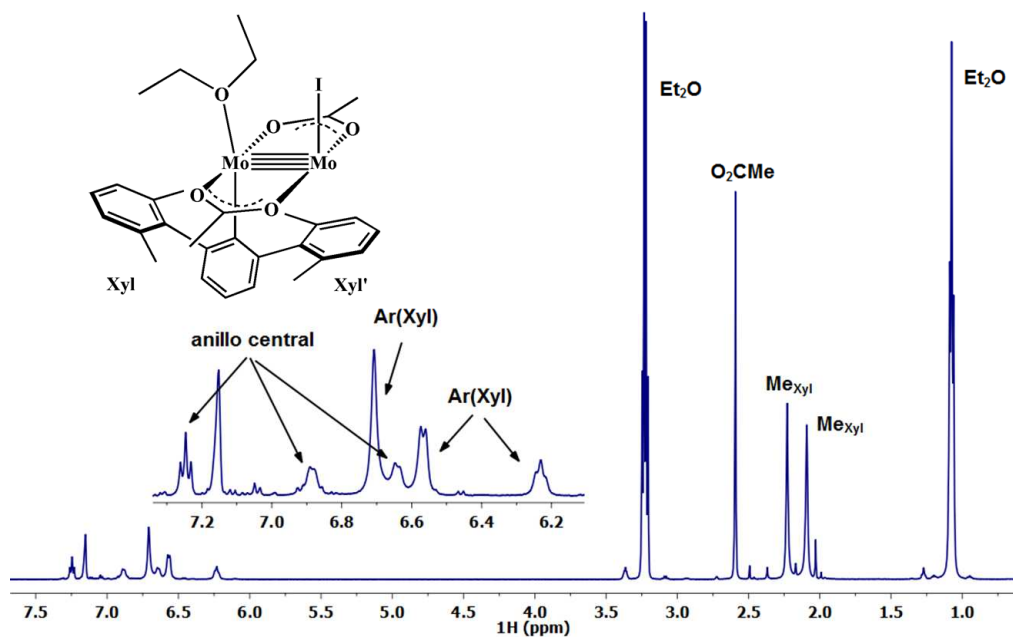
La solubilidad del  $\text{MgI}_2$  en disolventes orgánicos de tipo éter, unida a la labilidad del ión I y al carácter ácido de Lewis duro del catión  $\text{Mg}^{2+}$  (solv.), por tanto con una gran afinidad hacia bases oxigenadas (duras en la clasificación de Pearson), determinaron el estudio de la reacción de los complejos **9·Xyl** y **9·Mes**

con  $\text{MgI}_2$  (exceso), en éter etílico como disolvente. Las correspondientes reacciones (Esquema 35) van acompañadas de un llamativo cambio de color, desde el rojo inicial al azul-violeta intenso, provocado por un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción, desde  $\lambda \sim 525 \text{ nm}$  ( $\sim 19050 \text{ cm}^{-1}$ ) hasta  $\lambda \sim 535 \text{ nm}$  ( $\sim 18690 \text{ cm}^{-1}$ ). Los nuevos compuestos **11·Xyl·OEt<sub>2</sub>** y **11·Mes·OEt<sub>2</sub>**, en los que se ha reemplazado el ligando acetato en *trans* con respecto al terfenilo por un anión I y una molécula de  $\text{Et}_2\text{O}$ , se han aislados como sólidos cristalinos de pureza analítica, y se han caracterizado mediante espectroscopías VIS-UV, IR y RMN.

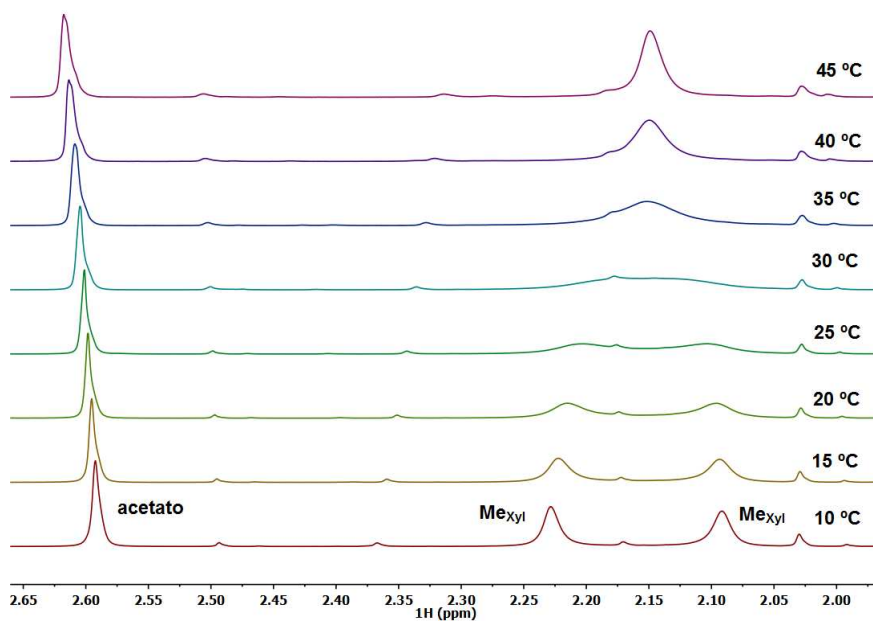


**Esquema 35.** Reacción de los complejos **9** con  $\text{MgI}_2$  en  $\text{Et}_2\text{O}$ .

En la Figura 71 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **11·Xyl·OEt<sub>2</sub>** registrado en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las intensidades relativas de las señales de resonancia debidas a los ligandos acetato (2.59 ppm) y a los grupos Me del terfenilo (2.23 y 2.09 ppm) ponen de manifiesto la presencia del esperado ligando terfenilo y de dos acetato. Las señales de resonancia son más anchas de lo habitual, casi con toda seguridad debido a la facilidad con que se disocia la molécula de  $\text{Et}_2\text{O}$  coordinada. La coalescencia de los grupos Me(Xyl) se alcanza a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 72) y a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  los grupos Me de los sustituyentes Xyl se intercambian rápidamente en la escala de tiempos del experimento de RMN, y producen una sola señal centrada a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este



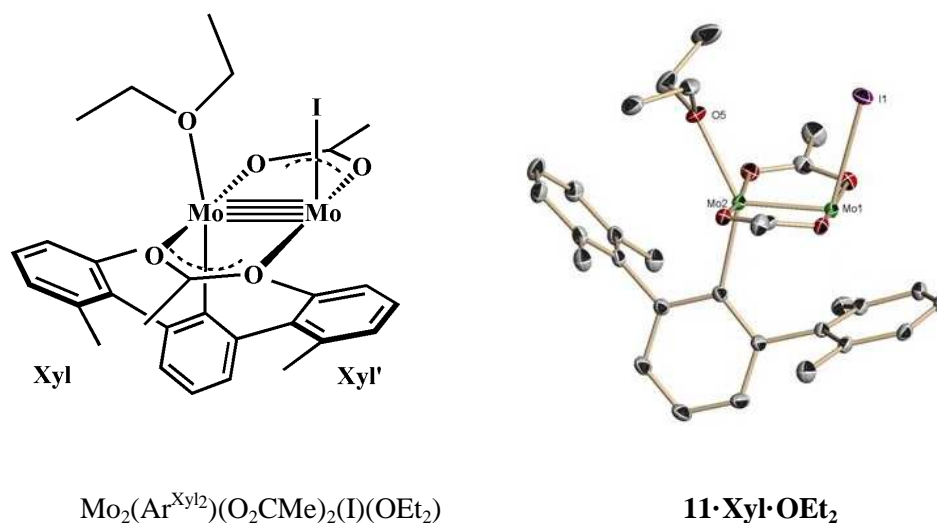
**Figura 71.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{C}_6\text{D}_6$  para el complejo  $\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}2})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{I})(\text{OEt}_2)$  (**11**·**Xyl**·**OEt** $_2$ ).



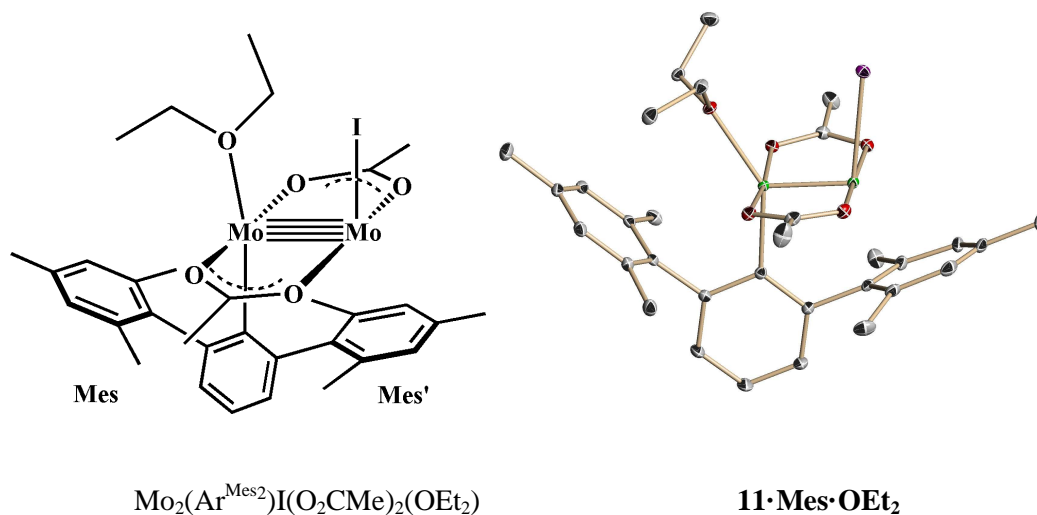
**Figura 72.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  entre 10 y 45 °C para el complejo **11**·**Xyl**·**OEt** $_2$ .

intercambio parece más sencillo que en los compuestos **9** (Figura 64), y podría ser de naturaleza similar a la allí propuesta, aunque la facilidad de disociación de la molécula de Et<sub>2</sub>O abre como nueva posibilidad el desplazamiento del ligando I desde un átomo de Mo al otro a través de una estructura puente,  $\mu$ -I. Como dato de caracterización adicional, debe mencionarse que el átomo de carbono arílico del ligando terfenilo, Mo-C<sub>ar</sub>, resuena en el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} a 177.2 ppm, y tiene por tanto un desplazamiento químico muy parecido al del precursor **9·Xyl** (180.1 ppm).

Los dos complejos **11** se han caracterizado en el estado sólido mediante experimentos de difracción de rayos X de monocristal (Figuras 73 y 74), que demuestran la ya adelantada sustitución de un grupo  $\kappa^2$ -O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> por ligandos I y Et<sub>2</sub>O. La molécula de Et<sub>2</sub>O coordinado, aunque lábil en disolución, está firmemente unida a un átomo de Mo en el estado sólido y no se disocia cuando las correspondientes muestras se someten al vacío, comportamiento similar al descrito



**Figura 73.** Fórmula molecular y representación ORTEP del complejo **11·Xyl·OEt<sub>2</sub>**.



**Figura 74.** Fórmula molecular y representación ORTEP del complejo **11·Mes·OEt<sub>2</sub>**.

en la bibliografía para otros aductos de Et<sub>2</sub>O.<sup>82</sup> La coordinación de la molécula del éter se caracteriza por una  $d(\text{Mo}-\text{O}) = 2.25 \text{ \AA}$ , y por ángulos de enlace de O–Mo–Mo y O–Mo–C<sub>ar</sub> de ~118 y 143° respectivamente (Tabla 5). Aunque por la limitada basicidad del éter etílico no existen muchos aductos estables de los elementos de transición caracterizados mediante difracción de rayos X, en las referencias 83–86, se recogen algunos ejemplos ilustrativos.

Cabe también reseñar que la  $d(\text{Mo}-\text{Mo})$  de aproximadamente  $2.10 \text{ \AA}$  (Tabla 5) es muy parecida a la de otros complejos de la agrupación  $[\text{Mo}\equiv\text{Mo}]$  descritos en esta Tesis. Por otro lado, la  $d(\text{Mo}-\text{C}_{\text{ar}})$  de  $\sim 2.16 \text{ \AA}$  es asimismo semejante, como también lo es la  $\text{Mo}\cdots\text{C}$  de la denominada *interacción secundaria*, que alcanza

<sup>82</sup> Butts, M. D.; Scott, B. L.; Kubas, G. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11831.

<sup>83</sup> Tsang, W.C.P.; Jamieson, J. Y.; Aeilts, S. L.; Hultsch, K. C.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H., *Organometallics* **2004**, *23*, 1997.

<sup>84</sup> Cotton, F.A.; Feng, X.; Kibala, P. A.; Matusz, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2807.

<sup>85</sup> Sarkar, S.; Mc Gowan, K. P.; Kuppuswamy, S.; Ghiviriga, I.; Abboud, K. A.; Veige, A. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4509.

<sup>86</sup> Goedde, D. M.; Girolami, G. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12230.



valores de 2.57 y 2.64 Å (Tabla 5). Al igual que en los complejos **9**, estas distancias sugieren una pequeña compartición de densidad electrónica entre los átomos. Los poliedros de coordinación de los átomos de Mo son comparables a los descritos para las moléculas de **9** y no requieren, por ello, comentarios adicionales.

## Distancias de enlace / Å

| complejo                      | $d(\text{M-M})$ | $d(\text{M-C}_{\text{ar}})$ | $d(\text{M-I})$ | $d(\text{M-O}_{\text{éter}})$ | $d(\text{M}\cdots\text{C}_{\text{areno}})$ |
|-------------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|--|
| <b>11·Xyl·OEt<sub>2</sub></b> | 2.0975(3)       | 2.164(3)                    | 2.7540(3)       | 2.249(2)                      | 2.566(3) <sup>a</sup>                      |
| <b>11·Mes·OEt<sub>2</sub></b> | 2.0955(2)       | 2.166(2)                    | 2.7578(2)       | 2.256(2)                      | 2.636(2) <sup>a</sup>                      |

(a) Distancia más pequeña M-C del anillo lateral correspondiente al carbono *orto*.

## Ángulos de enlace / °

| complejo                      | I-Mo-Mo | éter O-Mo-Mo | C <sub>ar</sub> -Mo-Mo | éter O-Mo-C <sub>ar</sub> |
|-------------------------------|---------|--------------|------------------------|---------------------------|
| <b>11·Xyl·OEt<sub>2</sub></b> | 102.30  | 118.29       | 105.08                 | 143.01                    |
| <b>11·Mes·OEt<sub>2</sub></b> | 99.83   | 118.61       | 97.06                  | 144.32                    |

**Tabla 5.** Distancias y ángulos de enlace de los complejos **11·Xyl·OEt<sub>2</sub>** y **11·Mes·OEt<sub>2</sub>**.

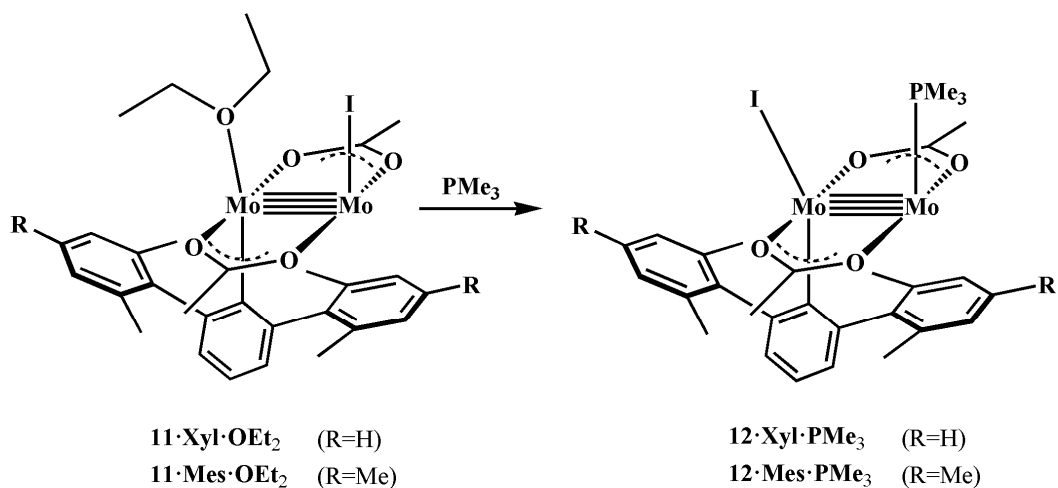
La facilidad con la que se disocia en disolución la molécula de Et<sub>2</sub>O coordinada de los compuestos **11** ha permitido el aislamiento y la caracterización de otros aductos de diferentes bases de Lewis, que se discutirán a continuación. Entendemos que este estudio, que a simple vista pudiera parecer no ya prolijo sino incluso reiterativo, está justificado por dos razones. De una parte por el interés intrínseco de estas moléculas insaturadas, sobre las que existen muy pocos antecedentes bibliográficos. Y de otra por la posibilidad de discernir si el empleo de bases de Lewis de propiedades electrónicas muy diferentes (ligandos fosfina, fosfito, isonitrilo y carbeno N-heterocíclico) produce variaciones significativas en la interacción secundaria Mo $\cdots$ C.

#### IV.4.1 Complejos con ligandos fosforados

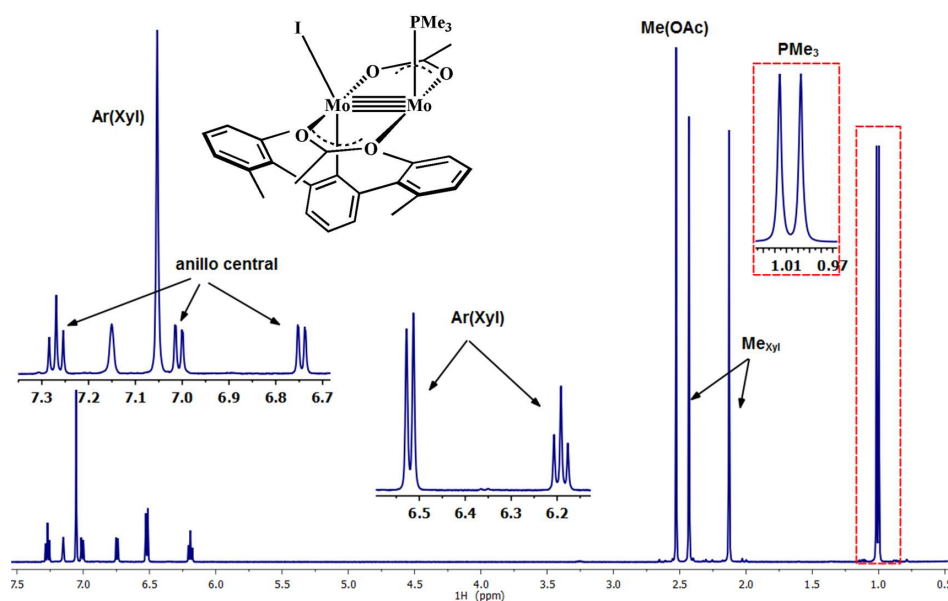
Se han ensayado tres moléculas con átomo donador de P, dos de ellas de elevada basicidad, las trialquil fosfinas  $\text{PMe}_3$  (parámetro electrónico de Tolman  $2064 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{PPr}_3^i$  ( $2059 \text{ cm}^{-1}$ ), y el fosfito  $\text{P(OMe)}_3$  ( $2080 \text{ cm}^{-1}$ ). Sus respectivos ángulos cónicos tienen valores de  $\Theta \sim 118, 160$  y  $107^\circ$ , que no obstante no resultan de mucha utilidad en este sistema, en el que los efectos estéricos son de mayor alcance espacial y se manifiestan no sobre los co-ligandos, sino sobre los ligandos que forman la esfera de coordinación del otro átomo de Mo. Para la primera de estas bases de Lewis se han estudiado sus reacciones con los dos complejos **11**, mientras que para las otras dos sólo la reacción con **11·Xyl·OEt<sub>2</sub>**.

La adición de un ligero exceso de  $\text{PMe}_3$  ( $\sim 1.5$  equiv) sobre las disoluciones de **11** determina un cambio de color tan repentino como atractivo, a azul intenso, motivado por un importante desplazamiento batocrómico hasta  $\sim 580 \text{ nm}$  ( $17240 \text{ cm}^{-1}$ ). Como se muestra en el Esquema 36, se forman los esperados aductos, aunque con una importante variación estructural que sitúa a la fosfina, fuertemente donadora  $\sigma$ , y por tanto de capacidad dadora muy superior a la del  $\Gamma$ , en la esfera de coordinación del átomo de Mo de mayor insaturación electrónica, es decir, el que participa en la interacción secundaria.

En la Figura 75 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **12·Xyl·PMe<sub>3</sub>**. Se registran en él un doblete a 1.00 ppm asociado con la molécula de  $\text{PMe}_3$  coordinada ( $^2J_{\text{HP}} = 9\text{Hz}$ ), dos singletes a 2.13 y 2.43 ppm para los sustituyentes Me(Xyl), y un singlete a 2.53 ppm para los grupos acetato. Estas señales tienen intensidades relativas acorde con la estequiometría propuesta. A  $25^\circ\text{C}$  son agudas y no denotan el intercambio de los sustituyentes Xyl (analizado en su momento para los compuesto **9**; Figura 63), que sin embargo se manifiesta en los experimentos de NOESY realizados. Ni el espectro de  $^1\text{H}$  ni el de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (singlete a 3.73 ppm) contienen evidencias indicativas de la disociación de  $\text{PMe}_3$ , y es por ello posible que el intercambio detectado consista en el giro alrededor del



**Esquema 36.** Reacción de  $\text{Mo}_2(\text{Ar}')(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{I})(\text{OEt}_2)$  (**11**) con  $\text{PMe}_3$ .

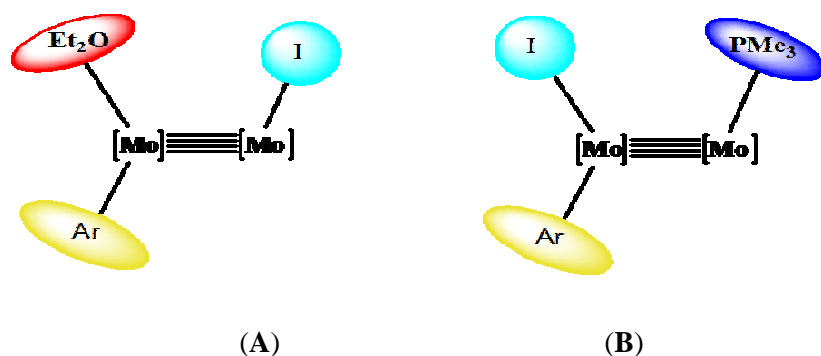


**Figura 75.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{C}_6\text{D}_6$  para el complejo **12·Xyl·PMe<sub>3</sub>**.

enlace  $\text{Mo}-\text{C}_{\text{ar}}$  o en el desplazamiento 1,2 del ligando terfenilo. La estabilidad respecto a la disociación de fosfina se demuestra mediante la observación de un

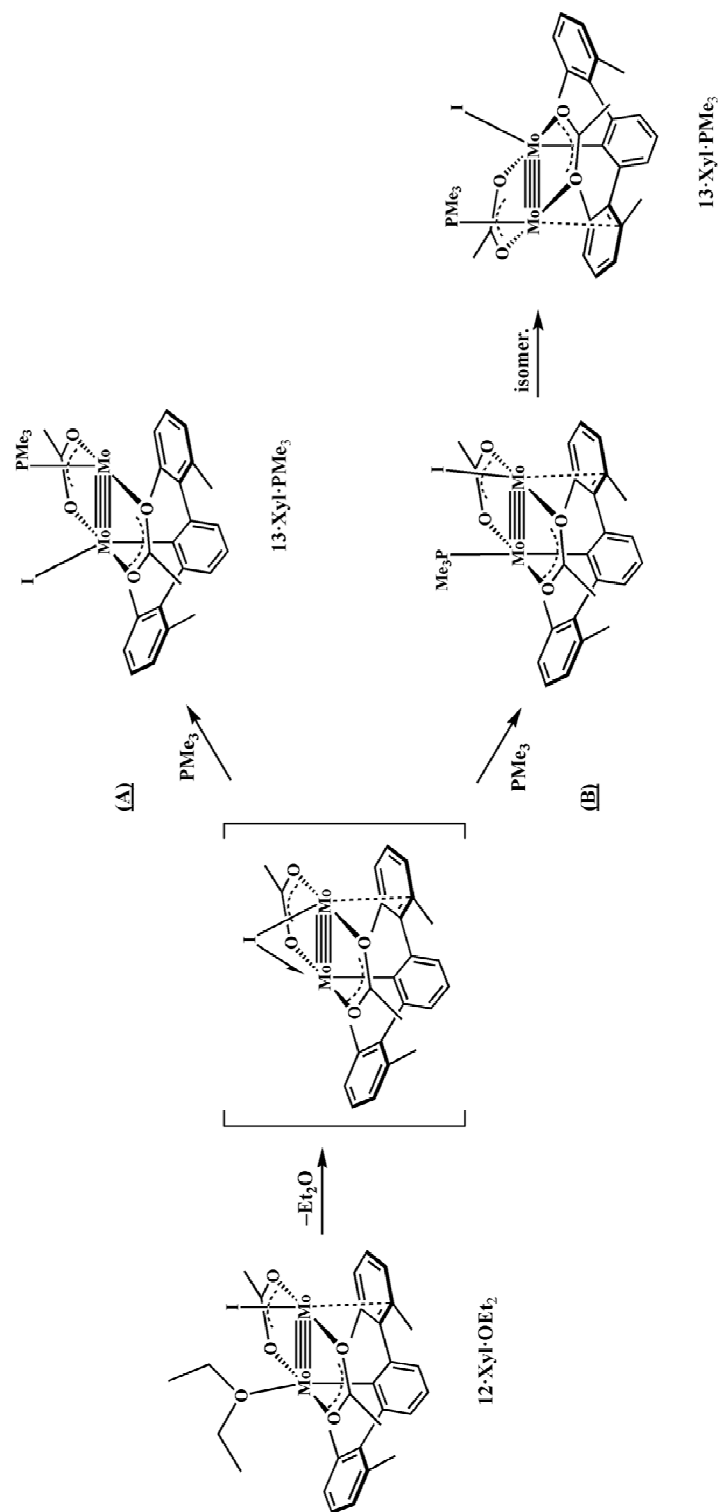
doblete de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el átomo de carbono  $\text{Mo}-\text{C}_{\text{ar}}$  a 173.2 ppm, con un valor de  $^3J_{\text{CP}} = 9$  Hz, indicativo de una disposición angular *trans*,  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{Mo}-\text{Mo}-\text{P}$ . Este valor es inferior al de 40 Hz encontrado para el compuesto  $\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{Dipp})_2\}_2(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)$ , **5**· $\text{PMe}_3$ , que se discutió en el apartado III.3.3, aunque en éste el acoplamiento observado se produce entre el núcleo de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{PMe}_3$  y el de  $^{13}\text{C}$  del grupo Me puente, ambos coordinados al mismo átomo de Mo, y por tanto *trans* uno respecto al otro (para este compuesto en el estado sólido, el ángulo  $\text{C}-\text{Mo}-\text{P}$  es de  $\sim 166^\circ$ ).

Antes de analizar la formación de otros compuestos análogos con  $\text{PPr}^i_3$  y  $\text{P}(\text{OMe})_3$  como ligandos, y de discutir de forma conjunta sus estructuras cristalinas, parece obligado comentar, con la brevedad debida, el cambio estructural que ocurre durante la transformación del Esquema 36 ilustrado simplíficamente en la Figura 76, y que como ya se ha apuntado lleva a la molécula de  $\text{PMe}_3$  a coordinarse al átomo de Mo con menor densidad electrónica en su capa de valencia. La facilidad



**Figura 76.** Fórmula molecular simplificada con diferente conectividad para los complejos  $\text{Mo}_2(\text{Ar})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{I})(\text{OEt}_2)$  (A) y  $\text{Mo}_2(\text{Ar})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{I})(\text{PMe}_3)$  (B).

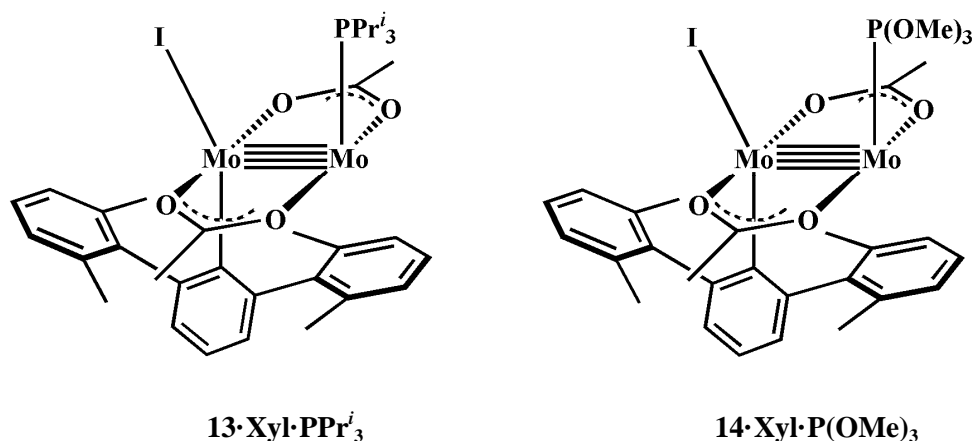
con que se disocia la molécula de  $\text{Et}_2\text{O}$  coordinada, permite proponer la generación subsiguiente de una especie intermedia, no detectada, en la que el ligando I actúa como puente entre los dos átomos de Mo (Esquema 37), la cual podría conducir directamente al producto de la reacción **12**· $\text{Xyl}$ · $\text{PMe}_3$ , (ruta A) u originar a través



**Esquema 37.** Posibles mecanismos para la reacción de los compuestos **11** con  $\text{PMe}_3$ , usando **11·Xyl** como ejemplo representativo.

del camino **B** un nuevo intermedio, que se isomeriza mediante un desplazamiento 1,2 del ligando terfenilo, a través de una estructura puente (véase el Esquema 37) para dar el isómero termodinámico, **12·Xyl·PMe<sub>3</sub>**. No se ha realizado un estudio mecanicista de esta transformación, ni tampoco se ha considerado necesario estudiarla mediante métodos computacionales.

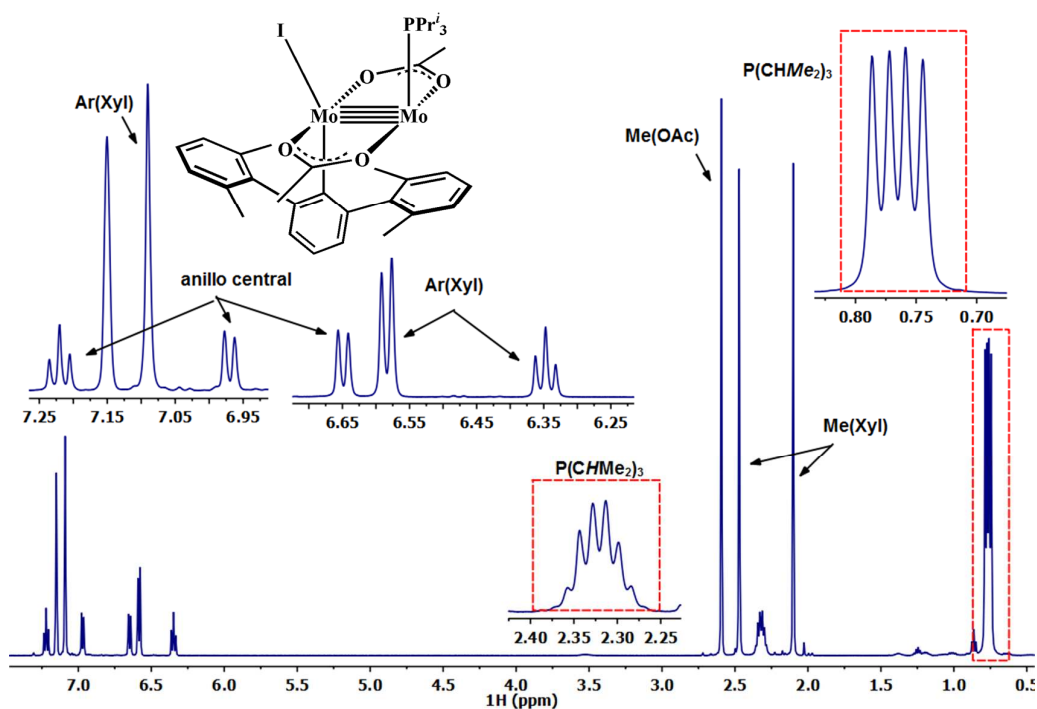
Las reacciones análogas de la tri(isopropil)fosfina, PPr<sup>*i*</sup><sub>3</sub>, y del trimetilfosfito, P(OMe)<sub>3</sub>, se han estudiado sólo para el derivado xililo, **11·Xyl·OEt<sub>2</sub>**, y transcurren de la forma esperada, con instantáneos y vistosos cambios de color (a púrpura y a violeta, respectivamente), asociados con bandas de absorción a 560 y 585 nm (17860 y 17090 cm<sup>-1</sup>), respectivamente. La Figura 77 muestra las fórmulas estructurales de estas moléculas, en las que se aprecia de nuevo que el ligando fosforado, mejor base de Lewis que el I, se coordina al átomo de molibdeno insaturado.



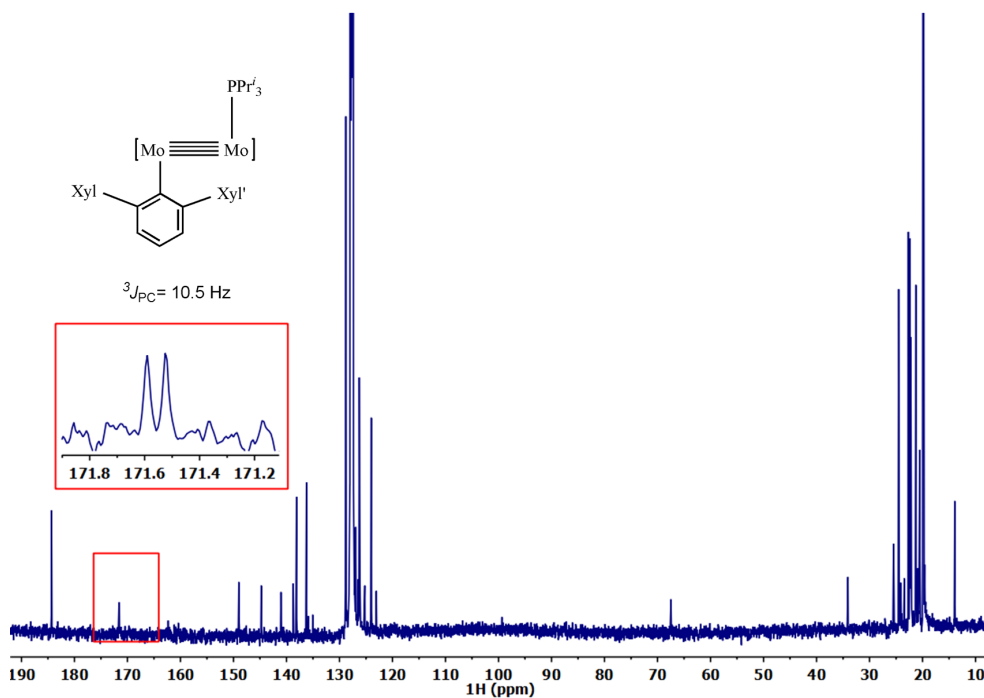
**Figura 77.** Fórmulas estructurales para los complejos **13·Xyl·PPr<sup>*i*</sup><sub>3</sub>** y **14·Xyl·P(OMe)<sub>3</sub>**.

A diferencia de los aductos de PMe<sub>3</sub> antes considerados, los de PPr<sup>*i*</sup><sub>3</sub> y P(OMe)<sub>3</sub> experimentan en disolución la disociación del ligando fosforado, aunque este proceso está condicionado de manera marcada por la naturaleza del disolvente. Cuando éste es benceno, no se detecta la disociación, pero en cambio en THF y en

Et<sub>2</sub>O, ambos disocian con facilidad un ligando PR<sub>3</sub>. En C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, el complejo de PPr<sup>*i*</sup><sub>3</sub> presenta en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Figura 78) las señales características de este ligando (dos dobletes a 0.75 y 0.78 ppm para los grupos Me del ligando *i*-Pr, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ~ 7.3 Hz; un octete a 2.32 ppm para el protón metínico, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> ~ 7.3 Hz y <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ~ 7.3 Hz), además de las debidas a los grupos Me de acetato (2.59 ppm) y de los sustituyentes xililo (2.10 y 2.47 ppm). Asimismo, en el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (Figura 79), el núcleo de <sup>13</sup>C arílico unido al de Mo resuena en forma de doblete con desplazamiento químico 171.6 ppm y constante de acoplamiento <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> de 8.5 Hz. La situación es similar para el complejo **14**·Xyl·P(OMe)<sub>3</sub>, cuya señal de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de la agrupación Mo–C<sub>ar</sub> aparece a 171.6 ppm y tiene un valor de <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>= 10.5 Hz.



**Figura 78.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> para el complejo **13**·Xyl·PPr<sup>*i*</sup><sub>3</sub>.



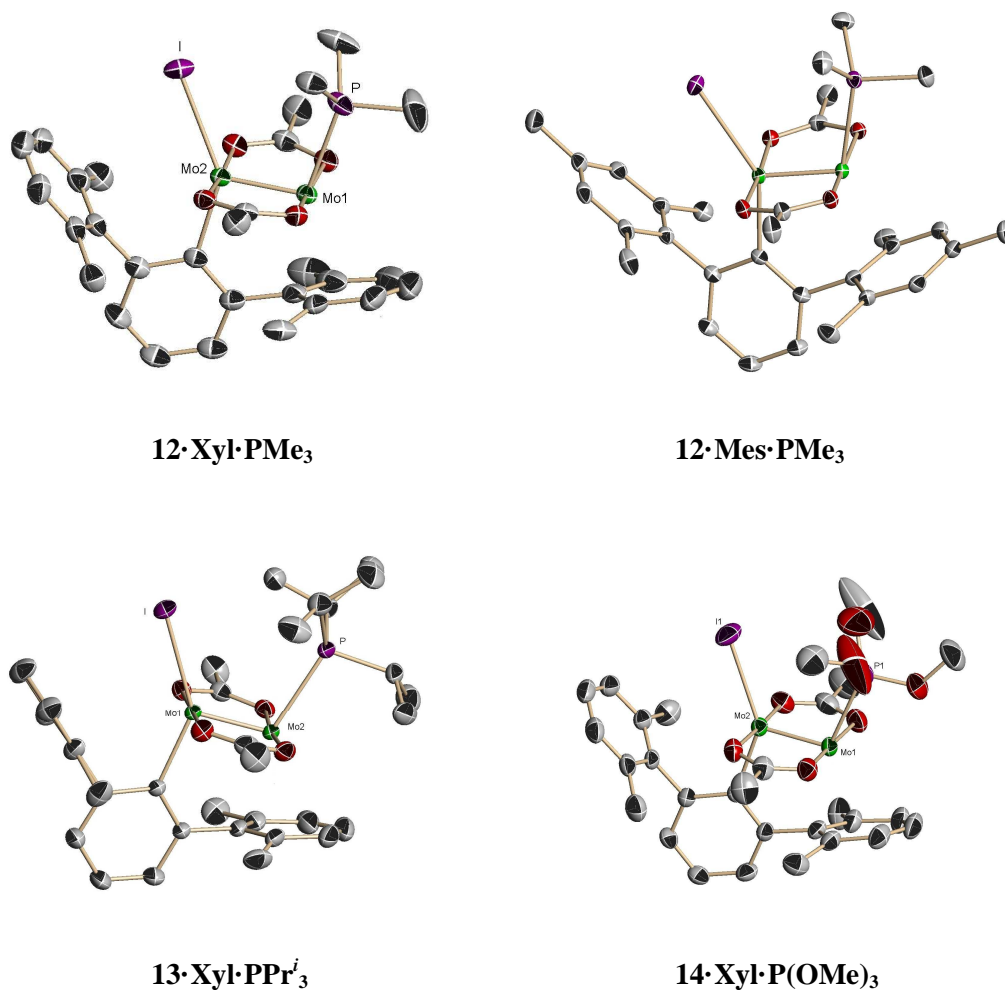
**Figura 79.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN en  $\text{C}_6\text{D}_6$  para el complejo  $13\cdot\text{Xyl}\cdot\text{PPr}^i_3$ .

En claro contraste con esta situación, en disolventes de tipo éter se detectan las señales de  $\text{PR}_3$  coordinado y libre en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , con valores de  $\delta$  iguales a 47.5 y 19.4 ppm, para  $13\cdot\text{Xyl}\cdot\text{PPr}^i_3$ , y de 154 y 139 ppm, respectivamente, para  $14\cdot\text{Xyl}\cdot\text{P}(\text{OMe})_3$ , cuando el disolvente es THF. El ligando libre aparece también en los espectros de  $^1\text{H}$ , y en el de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se pierde además el acoplamiento entre el núcleo de  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{Mo}-\text{C}_{\text{ar}}$ , y el de  $^{31}\text{P}$ . En estos disolventes etéreos se aprecian asimismo las señales de resonancia características de  $11\cdot\text{Xyl}\cdot\text{OEt}_2$  (aducto de  $\text{Et}_2\text{O}$ ) o las del aducto análogo de THF. Los espectros VIS-UV registrados en estos disolventes, que se discutirán más adelante, proporcionan evidencias adicionales sobre estos procesos de disociación.

Las estructuras cristalinas de estos cuatro compuestos resultantes de la interacción de las moléculas de **11** con ligandos fosforados ( $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PPr}^i_3$  y  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), se han determinado mediante difracción de rayos X de monocristal. La



Figura 80 recoge sus representaciones ORTEP y la Tabla 6 resume algunas distancias y ángulos de enlace característicos. Las estructuras son similares entre sí y análogas a las de otros compuestos ya descritos, por lo que requieren pocas explicaciones adicionales. Es, sin embargo, procedente reseñar que las  $d(\text{Mo}-\text{Mo})$  varían muy poco de unos compuestos a otros (entre 2.098(1) Å y 2.107(1) Å) y pueden por tanto considerarse idénticas, dentro del margen del error experimental.



**Figura 80.** Representaciones ORTEP de los complejo fosforados  $[\text{Mo}_2(\text{Ar})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{I})(\text{L})]$ ,  $\text{L} = \text{PMe}_3$  (**12**),  $\text{PPr}_3$  (**13**) y  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (**14**).

## Distancias de enlace / Å

| complejo      | ligando                            | d(Mo–Mo) | d(Mo–C <sub>ar</sub> ) | d(Mo···C <sub>areno</sub> ) <sup>a</sup> | d(Mo–I)  | d(Mo–P)  |
|---------------|------------------------------------|----------|------------------------|--|----------|----------|
| <b>12·Xyl</b> | <b>PMe<sub>3</sub></b>             | 2.107(1) | 2.176(3)               | 2.636(1)                                 | 2.831(1) | 2.492(1) |
| <b>12·Mes</b> | <b>PMe<sub>3</sub></b>             | 2.099(1) | 2.190(3)               | 2.569(3)                                 | 2.832(1) | 2.486(1) |
| <b>13·Xyl</b> | <b>PPr<sup>i</sup><sub>3</sub></b> | 2.102(1) | 2.188(1)               | 2.687(1)                                 | 2.821(1) | 2.569(1) |
| <b>14·Xyl</b> | <b>P(OMe)<sub>3</sub></b>          | 2.098(1) | 2.180(1)               | 2.638(1)                                 | 2.789(1) | 2.478(1) |

(a) Distancia M–C correspondiente al carbono *orto* del anillo lateral (*orto*-areno).

## Ángulos de enlace / °

| complejo      | Ligando, L                         | L–Mo–Mo | I–Mo–Mo | C <sub>ar</sub> –Mo–I | C <sub>ar</sub> –Mo–Mo |
|---------------|------------------------------------|---------|---------|-----------------------|------------------------|
| <b>12·Xyl</b> | <b>PMe<sub>3</sub></b>             | 101     | 120     | 143                   | 98                     |
| <b>12·Mes</b> | <b>PMe<sub>3</sub></b>             | 101     | 116     | 147                   | 98                     |
| <b>13·Xyl</b> | <b>PPr<sup>i</sup><sub>3</sub></b> | 106     | 121     | 140                   | 99                     |
| <b>14·Xyl</b> | <b>P(OMe)<sub>3</sub></b>          | 104     | 119     | 142                   | 100                    |

**Tabla 6.** Selección de algunas distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en los complejos fosforados [Mo<sub>2</sub>(Ar')(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(I)(L)], L= PMe<sub>3</sub> (**12**), PPr<sup>i</sup><sub>3</sub> (**13**) y P(OMe)<sub>3</sub> (**14**).

El mismo comentario es aplicable a las d(Mo–C<sub>ar</sub>), que cambian entre 2.176(3) y 2.190(3) Å. En cambio, la d(Mo–P) es prácticamente la misma en los compuestos de PMe<sub>3</sub> y P(OMe)<sub>3</sub> (~2.48 Å), pero aumenta de manera significativa en el derivado de PPr<sup>i</sup><sub>3</sub> (~2.569(1) Å), muy probablemente como consecuencia de su elevado tamaño (Θ=160°). Finalmente, las distancias Mo···C<sub>areno</sub> (interacción secundaria) varían entre ~ 2.57 y 2.69 Å. Utilizando la serie de derivados de Xyl a efectos comparativos (el ligando terfenilo, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Xyl<sub>2</sub>, se representa simplídicamente como Ar'), en los complejos [Mo<sub>2</sub>Ar'(O<sub>2</sub>CMe)<sub>3</sub>], **9·Xyl** y [Mo<sub>2</sub>Ar'(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(I)(OEt<sub>2</sub>)], **11·Xyl**, esta distancia tiene un valor aproximado de 2.57 Å y aumenta hasta ~ 2.64 Å en los complejos [Mo<sub>2</sub>Ar'(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(I)(PR<sub>3</sub>)], en los que R=Me y OMe, y a 2.69 Å en el derivado de PPr<sup>i</sup><sub>3</sub>. El incremento en la distancia Mo···C<sub>areno</sub> se produce en el sentido esperado, y no parece deberse a

efectos electrónicos (el parámetro electrónico de Tolman tiene valores de 2064 y 2080  $\text{cm}^{-1}$ , para  $\text{PMe}_3$  y  $\text{P(OMe)}_3$ , respectivamente), sino a los estéricos. De hecho, en el complejo,  $[\text{Mo}_2(\text{Ar}')_2(\text{O}_2\text{CH})_2]$ , dicha distancia vale 2.78(1) Å.

#### IV.4.2 Reacciones de los compuestos $11\cdot\text{Xyl}\cdot\text{OEt}_2$ y $11\cdot\text{Mes}\cdot\text{OEt}_2$ con CO y con $\text{CNXyl}$ (Xyl= 2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)

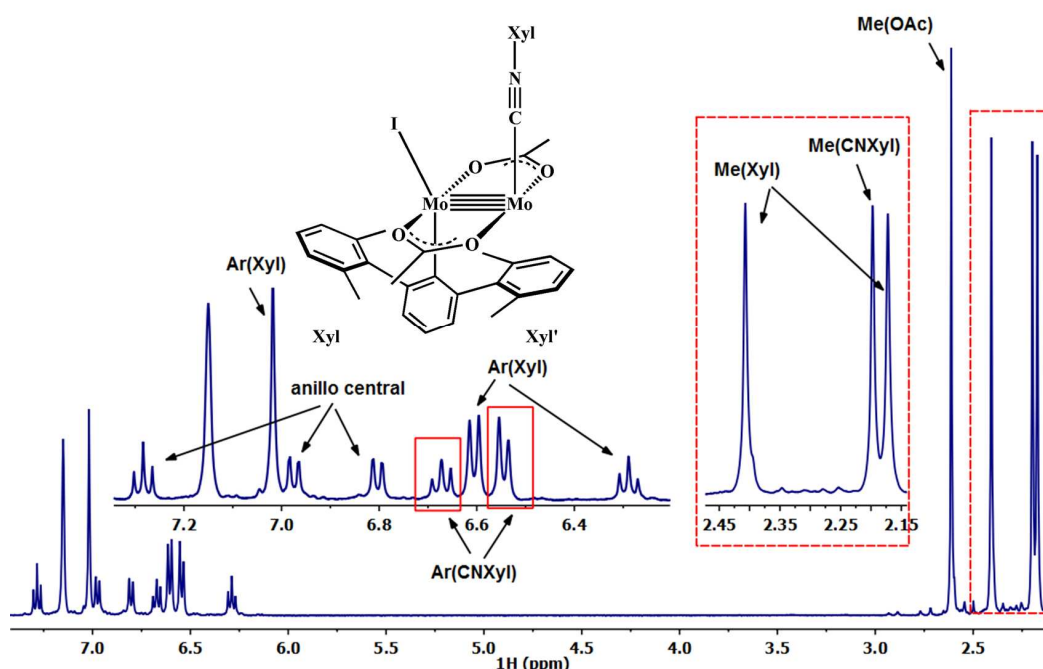
La facilidad con que se sustituye la molécula de  $\text{Et}_2\text{O}$  de los compuestos **11** por otras bases de Lewis determinó el estudio de su reactividad frente al monóxido de carbono y el isonitrilo aromático,  $\text{CNXyl}$ . El CO es el prototipo de ligando aceptor  $\pi$ , y los isonitrilos aromáticos se comportan también frecuentemente como tales. No obstante, la capacidad donadora  $\sigma$  del CO es muy baja, aunque es, en cambio, un excelente aceptor  $\pi$ , mientras que los isonitrilos tienen mejor capacidad donadora  $\sigma$  que el CO pero son peores aceptores  $\pi$ .<sup>87</sup>

El tratamiento de las disoluciones de los compuestos con CO (1 atm) no produce cambio alguno, ni a la temperatura ambiente ni a reflujo en THF (66 °C), y de las disoluciones resultantes se recuperan los materiales de partida inalterados. Es probable que la falta de reactividad se deba, por una parte a la ya aludida escasa capacidad donadora  $\sigma$  del CO, y por otra a la imposibilidad de retrodonación  $\pi$  de los átomos de Mo del complejo. El enlace  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  es fuerte, y como los orbitales  $d\pi$  de los átomos metálicos participan en esta interacción, no se encuentran disponibles para enlazarse con una molécula de CO.

Para confirmar esta hipótesis se llevó a cabo la reacción análoga con  $\text{CNXyl}$ , que se produce, en cambio, una instantánea y espectacular modificación del color, desde el azul-violeta inicial al verde, consecuencia del desplazamiento de la banda de absorción desde ~540 nm (18520  $\text{cm}^{-1}$ ) hasta ~630 nm (15875  $\text{cm}^{-1}$ ). De estas disoluciones se aislan los nuevos complejos  $15\cdot\text{Xyl}\cdot\text{CNXyl}$  y

<sup>87</sup> (a) Treichel, P. M., *Avd. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 21 (b) Yamamoto, Y., *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *32*, 193 (c) Singleton, E.; Oosthuizen, H. E.; *Avd. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 209.

**15·Mes·CNXyl** como sólidos cristalinos de color verde, muy reactivos frente al O<sub>2</sub> y el agua. Bajo atmosfera inerte son estables, tanto en el estado sólido como en disolución, aunque en este último caso se requiere usar Et<sub>2</sub>O o benceno o tolueno como disolvente, puesto que se descomponen en THF y en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Sus datos de RMN son similares a los de otros compuestos ya analizados y no requieren discusión adicional, aunque conviene recordar que el intercambio de los grupos Me de los sustituyentes aromáticos laterales, que no resulta evidente del análisis de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H (Figura 81), se detecta con claridad en los experimentos de NOESY realizados.



**Figura 81.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> para el complejo **15·Xyl·CNXyl**.

En estos compuestos el estudio de sus espectros de IR resulta del mayor interés, porque permite apreciar la existencia de una banda de absorción a ~2140 cm<sup>-1</sup>, atribuible a la vibración de tensión del enlace C≡N del isonitrilo coordinado. Esta banda se encuentra desplazada unos 25 cm<sup>-1</sup> hacia regiones de frecuencia mayor (en realidad número de ondas) con respecto al isonitrilo libre. La diferencia

$\Delta$  entre  $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$  en un complejo y el ligando CNR libre puede ser positiva (mayores valores de  $\bar{\nu}$  en el complejo) o negativa, dependiendo de la naturaleza del enlace M–CNR.<sup>87</sup> Por lo general  $\Delta$  es negativa cuando el metal se encuentra en estado de oxidación bajo y el isonitrilo se comporta como un ligando aceptor  $\pi$  muy eficaz. Por contra, cuando el ligando CNR se une a un metal en estado de oxidación elevado, incapaz de participar en la retrodonación  $\pi$ , el isonitrilo cede densidad electrónica en la interacción  $\sigma \text{M}\leftarrow\text{CNR}$  desde un orbital concentrado sobre el átomo de carbono, que tiene un pequeño carácter antienlazante con respecto al enlace C–N. Ello se traduce en un reforzamiento del enlace C–N y origina valores positivos de  $\Delta$ .<sup>88</sup> El valor positivo de  $\Delta$  encontrado para nuestros complejos indica que la interacción Mo–CNR es mayoritariamente de naturaleza  $\sigma$ , es decir,  $\text{M}\leftarrow\text{CNR}$ , lo que refuerza la hipótesis antes apuntada en relación con la falta de reactividad de los complejos **11** frente al CO.

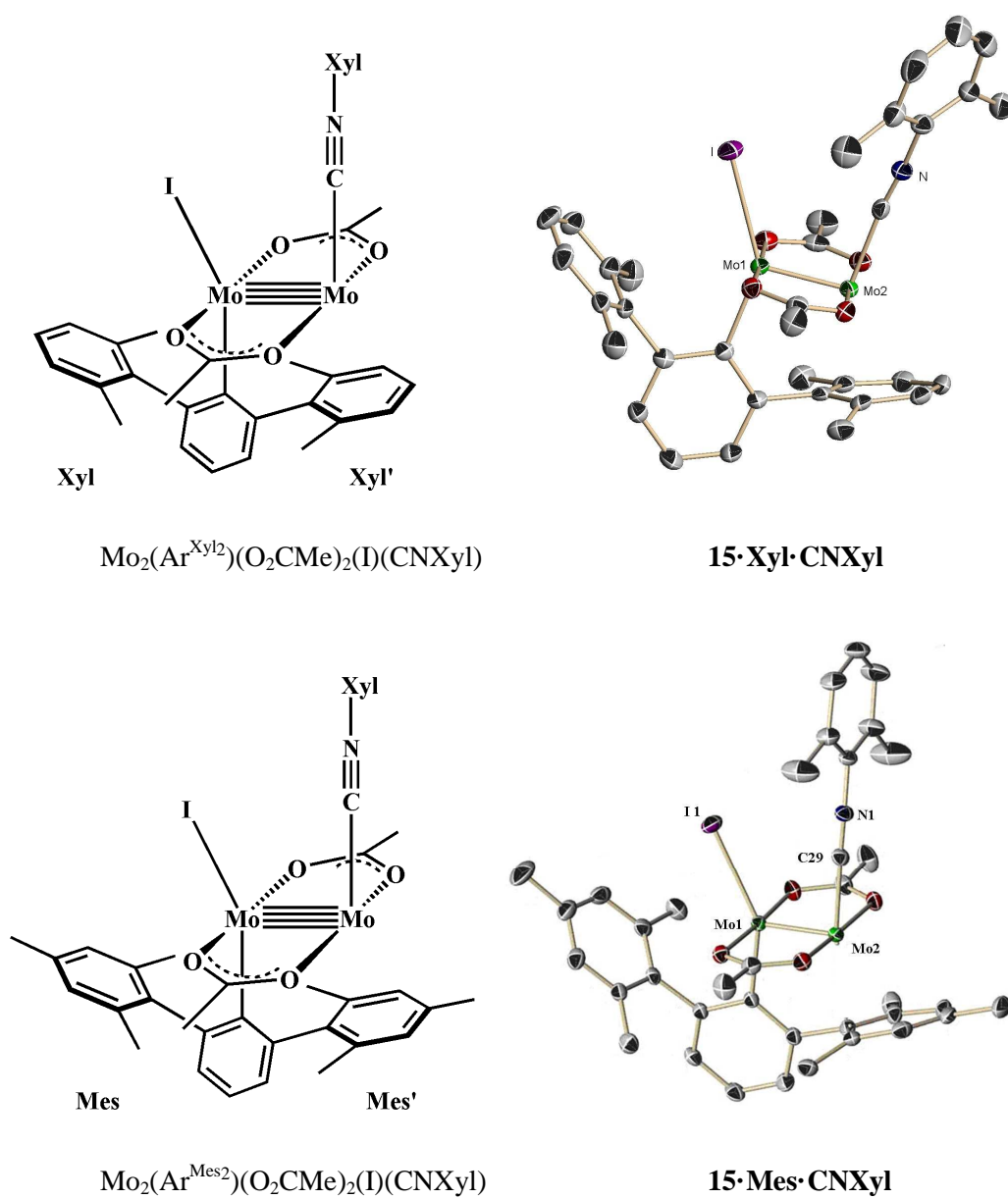
La Figura 82 (véase en la página siguiente) contiene las representaciones ORTEP de la estructura molecular de estos complejos que se caracterizan por  $d(\text{Mo}-\text{Mo})$  próximas a 2.12 Å,  $d(\text{Mo}-\text{C}_{\text{ar}})$  de ~2.18 Å y  $d(\text{Mo}\cdots\text{C}_{\text{areno}})$  de ~2.64 Å. Además se muestran algunos datos de distancias y ángulos de enlace para los complejos **15** (Tabla 7).

| complejo            | $d(\text{Mo}-\text{Mo})$ | $d(\text{Mo}-\text{C}_{\text{ar}})$ | $d(\text{Mo}\cdots\text{C}_{\text{areno}})$ | $d(\text{Mo}-\text{I})$ | $d(\text{Mo}-\text{CN})$ |
|---------------------|--------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------|--------------------------|
| <b>15-Xyl·CNXyl</b> | 2.117(1)                 | 2.186(3)                            | 2.644(3) <sup>a</sup>                       | 2.822(1)                | 2.118(4)                 |
| <b>15-Mes·CNXyl</b> | 2.107(1)                 | 2.178(2)                            | 2.619(2) <sup>a</sup>                       | 2.792(1)                | 2.109(2)                 |

(a) Distancia M–C correspondiente al carbono *orto* del anillo lateral (*orto-areno*).

**Tabla 7.** Distancias de enlace para los complejos **15**.

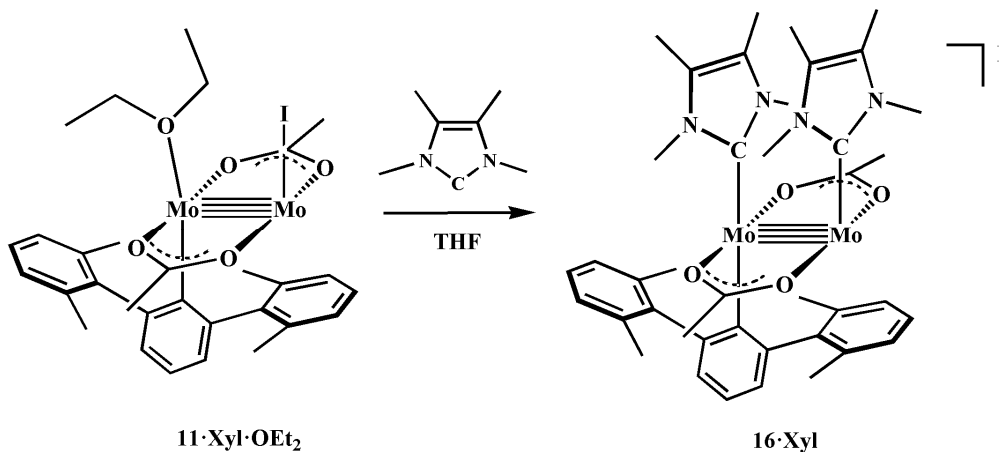
<sup>88</sup> Conejo, M. del Mar.; Parry, J. S.; Carmona, E.; Schultz, M.; Brennann, J. G.; Beshouri, S. M.; Andersen, R. A.; Rogers, R. D.; Coles, S.; Hursthouse, M. B., *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3000.



**Figura 82.** Estructuras moleculares y representaciones ORTEP de los complejos **15**.

#### IV.4.3 Reacción del complejo $11 \cdot \text{Xyl} \cdot \text{OEt}_2$ con un ligando carbeno N-heterocíclico

Al igual que en las interacciones químicas descritas en apartados anteriores, el tratamiento del derivado  $11 \cdot \text{Xyl} \cdot \text{OEt}_2$  con el ligando 1,3,4,5-tetrametilimidazol-2-ilideno,<sup>89</sup>  $\text{C}\{\text{N}(\text{Me})\text{CMe}\}_2$ , ocasiona un cambio de color a fucsia (555 nm,  $18020 \text{ cm}^{-1}$ ), aunque en este caso el producto de la reacción es insoluble en el medio de reacción (THF) y precipita como sólido microcristalino (Esquema 38). El estudio del nuevo producto, que se designará abreviadamente  $16 \cdot \text{Xyl}$ , demuestra una formulación iónica, en la que un anión yoduro no coordinado neutraliza la carga positiva del catión  $[\text{Mo}_2\text{Ar}'(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{NHC})_2]^+$  que resulta de la incorporación de dos moléculas del ligando NHC a la agrupación  $\text{Mo}_2^{4+}$ .

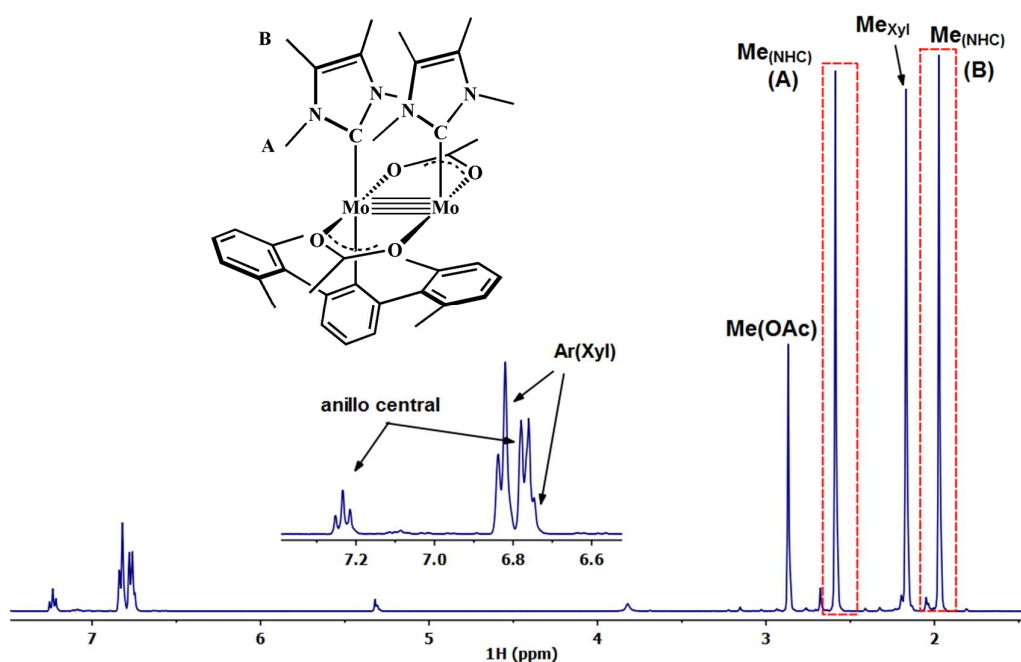


**Esquema 38.** Formación del complejo  $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}2})(\text{C}\{\text{N}(\text{Me})\text{CMe}\}_2)_2(\text{O}_2\text{CMe})_2]\text{I}$ .

En su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  registrado en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Figura 83) se aprecian sólo cuatro señales de resonancia para los grupos metilo de la molécula catiónica ( $\delta$ : 1.90 ( $\text{Me}_{\text{NHC(B)}}$ ), 2.09 ( $\text{Me}_{\text{Xyl}}$ ), 2.52 ( $\text{Me}_{\text{NHC(A)}}$ ) y 2.80 ( $\text{Me}_{\text{OAc}}$ ) ppm), en desacuerdo con una estructura rígida como la del Esquema 38, en la que los dos ligandos NHC, y los dos anillos Xyl, serían inequivalentes entre sí. Aunque no se

<sup>89</sup> Kuhn, N.; Kratz, T., *Imidazole Chemistry*, **1993**, 6, 561.

ha investigado con detalle, ni desde el punto de vista experimental ni desde el computacional, es probable que el comportamiento fluxional se deba al desplazamiento 1,2 del ligando terfenilo, Ar', desde un átomo de Mo al otro, a través de una estructura puente,  $\text{Mo}_2(\mu\text{-Ar}')$ .

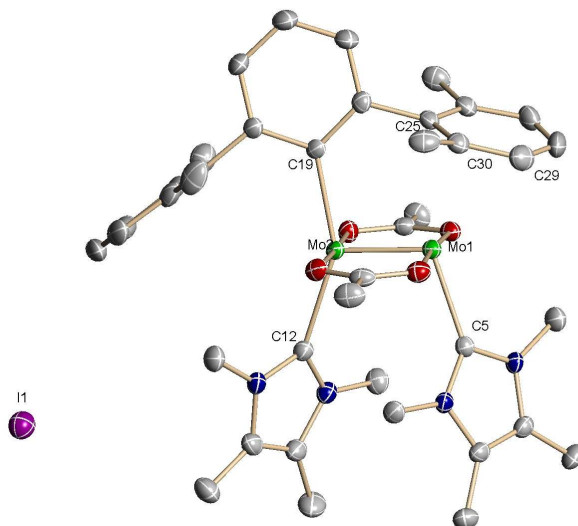


**Figura 83.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **16·Xyl**.

La Figura 84 revela la estructura de las moléculas catiónicas de este complejo en el estado sólido. La distancia Mo–Mo no cambia de forma apreciable con respecto a la encontrada en otros compuestos ya estudiados ( $2.1043(3)$  Å), pero sí lo hace, en cambio la  $d(\text{Mo}-\text{C}_{\text{ar}})$  que aumenta desde el valor medio de  $2.18$  Å hasta  $2.229(3)$  Å en **16·Xyl**, circunstancia que casi con toda probabilidad refleja la elevada influencia *trans* del ligando NHC. Los dos ligandos NHC coordinados se caracterizan, como por otra parte es de esperar, por distancias Mo–C (Tabla 8) significativamente distintas, de  $2.318(3)$  Å la *trans* respecto a Mo– $\text{C}_{\text{ar}}$ , y de



2.211(3) Å, la *trans* respecto a  $\text{Mo}\cdots\text{C}_{\text{areno}}$ . Por su parte esta última interacción se extiende a una distancia de 2.66 Å, una vez más indicativa de muy escasa (o ninguna) compartición de densidad electrónica entre los átomos.



**Figura 84.** Estructura molecular del complejo **16·Xyl**.

**Distancias de enlace / Å**

| complejo      | ligando    | $d(\text{Mo}-\text{Mo})$ | $d(\text{Mo}-\text{C}_{\text{ar}})$ | $d(\text{Mo}\cdots\text{C}_{\text{areno}})^{\text{a}}$ | $d(\text{Mo}-\text{NHC})$                                     |
|---------------|------------|--------------------------|-------------------------------------|--|---|
| <b>16·Xyl</b> | <b>NHC</b> | 2.104(1)                 | 2.229(3)                            | 2.658(3)   | 2.831(1), $\text{NHC}_{(12)}$<br>2.492(1), $\text{NHC}_{(5)}$ |

(a) Distancia M–C correspondiente al carbono *orto* del anillo lateral (*orto*-areno).

**Ángulos de enlace / °**

| complejo      | Ligando, L | L–Mo–Mo   | $\text{C}_{\text{ar}}-\text{Mo}-\text{NHC}_{(12)}$ | $\text{C}_{\text{ar}}-\text{Mo}-\text{Mo}$ |
|---------------|------------|---|--|--|
| <b>16·Xyl</b> | <b>NHC</b> | 110, $\text{NHC}_{(12)}$<br>106, $\text{NHC}_{(5)}$ | 151.5  | 98.5                                       |

**Tabla 8.** Distancias y ángulos de enlace del complejo **16·Xyl**.

#### IV.4.4 Espectros electrónicos de los complejos de dimolibdeno que contienen ligandos terfenilo

Los complejos de dimolibdeno que poseen un enlace  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  presentan bandas de absorción tanto en la región ultravioleta como en la visible del espectro. Las primeras corresponden a transiciones de transferencia de carga que suelen ser de naturaleza LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer), mientras que las segundas se asignan a la transición  $\delta^2 \rightarrow \delta\delta^*$ , y son responsables de los variados y atractivos colores que estos compuestos presentan.<sup>90</sup>

En las décadas precedentes, en especial en las finales del siglo XX, se llevaron a cabo rigurosos y detallados estudios de las propiedades estructurales de estos compuestos, que incluyeron tanto el análisis de la distribución tridimensional de sus átomos como el de sus características espectroscópicas (espectros UV-VIS, IR, Raman y RMN), electrónicas y de enlace. En esta línea, destacan los esfuerzos encaminados a correlacionar más propiedades físicas con otras en series de compuestos estrechamente relacionados entre sí, cabe mencionar entre ellos los numerosos trabajos de la escuela de Cotton,<sup>38</sup> de los que únicamente se hará referencia aquí a los relacionados con la transición electrónica  $\delta^2 \rightarrow \delta\delta^*$  en la serie de compuestos  $\text{Mo}_2\text{X}_4(\text{PR}_3)_4$ , siendo X un ligando haluro ( $\text{F}^-$  a  $\text{I}^-$ ) o pseudohaluro como NCO, NCS (y también otros como  $\text{CH}_3$ , etc.), y  $\text{PR}_3$  una fosfina terciaria. Así, se ha estudiado la relación entre la energía de la transición y el primer potencial de reducción,<sup>91</sup> el coseno del ángulo  $2\alpha$ , (siendo  $\alpha$  el ángulo de desviación de la conformación eclipsada o *twist angle*),<sup>92</sup> o la capacidad aceptora  $\pi$

<sup>90</sup> Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Walton, R. A., *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3rd ed., chapter 4 y 16, Springer Science and Business Media, New York, 2005.

<sup>91</sup> Cotton, F. A.; Matusz, M. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2127.

<sup>92</sup> (a) Cotton, F. A.; Powell, G. L., *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1507; (b) Campbell, F. L.; Cotton, F. A.; Powell, G. L., *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 177; (c) Campbell, F. L.; Cotton, F. A.; Powell, G. L., *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4384.

de los ligandos fosfina.<sup>93</sup> Resulta asimismo pertinente citar la relación encontrada en los compuestos anteriores entre la energía de la transición  $\delta^2 \rightarrow \delta\delta^*$  y propiedades tales como la energía de la banda LMCT, la distancia de enlace Mo–X y los valores del desplazamiento químico de RMN.<sup>94,95</sup>

Los nuevos compuestos con enlace Mo $\equiv$ Mo que se han descrito en esta Tesis Doctoral tienen, por lo general, colores característicos, ocasionados por una banda de absorción localizada en la región visible del espectro en el intervalo aproximado de longitudes de onda de 400 a 650 nm. Aunque estos datos se han recopilado en la Parte Experimental de esta Memoria, procede discutir aquí los correspondientes a los complejos que contienen ligandos terfenilo, porque la sustitución de un segundo grupo acetato de los complejos Mo<sub>2</sub>(Ar')(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (**9•Xyl** y **9•Mes**) por ligandos I y L (L = OEt<sub>2</sub> o THF; fosfina terciaria o P(OMe)<sub>3</sub> y NHC) proporciona una serie de compuestos similares entre sí que no obstante, tienen colores variados. Al ser éste un efecto esperado, y analizado por diversos grupos con detalle en otras familias de compuestos,<sup>90-95</sup> no se ha considerado de interés su estudio en profundidad, de tal manera que en los párrafos siguientes se desarrollará tan sólo la descripción de los espectros UV-VIS de estos compuestos.

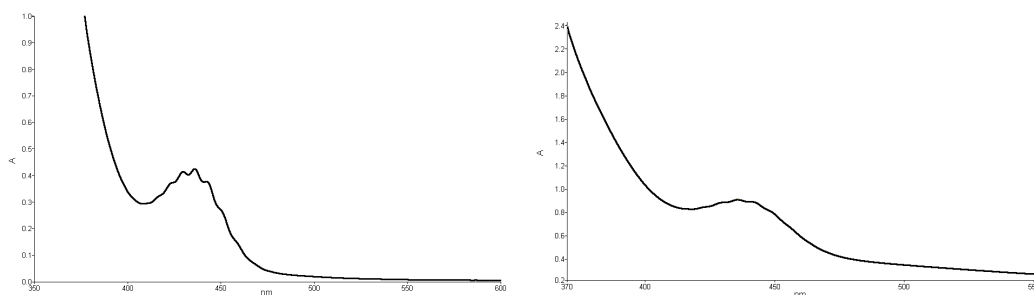
A título informativo, la Figura 85 presenta los espectros de absorción en las regiones UV y Vis de los tetracarboxilatos de dimolibdeno de partida, los dos de color amarillo, Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>4</sub> (R=H, izquierda; R=CH<sub>3</sub>, derecha). En ambos casos la transición  $\delta^2 \rightarrow \delta\delta^*$  tiene energía similar, y se sitúa en las proximidades de 435 nm ( $\sim 23000 \text{ cm}^{-1}$ ),<sup>96</sup> con un coeficiente de extinción molar,  $\epsilon_{\text{max}} \sim 260 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . La sustitución de uno de los ligandos acetato por un grupo terfenilo, que origina los compuestos Mo<sub>2</sub>(Ar')(O<sub>2</sub>CR)<sub>3</sub> (Ar'=C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Xyl<sub>2</sub>, **9•Xyl**; Ar'=C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Mes<sub>2</sub>,

<sup>93</sup> Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Powell, G. L.; Kahaian, A. J.; Smith, T. J.; Vogel, E. F., *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *144*, 109.

<sup>94</sup> Cotton, F. A.; Wiesinger, K. J., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 920.

<sup>95</sup> Hopkins, M. D.; Schaefer, W. P.; Bronikowski, M. J.; Woodruff, W. H.; Miskowski, V. M.; Dallinger, R. F.; Gray, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 408.

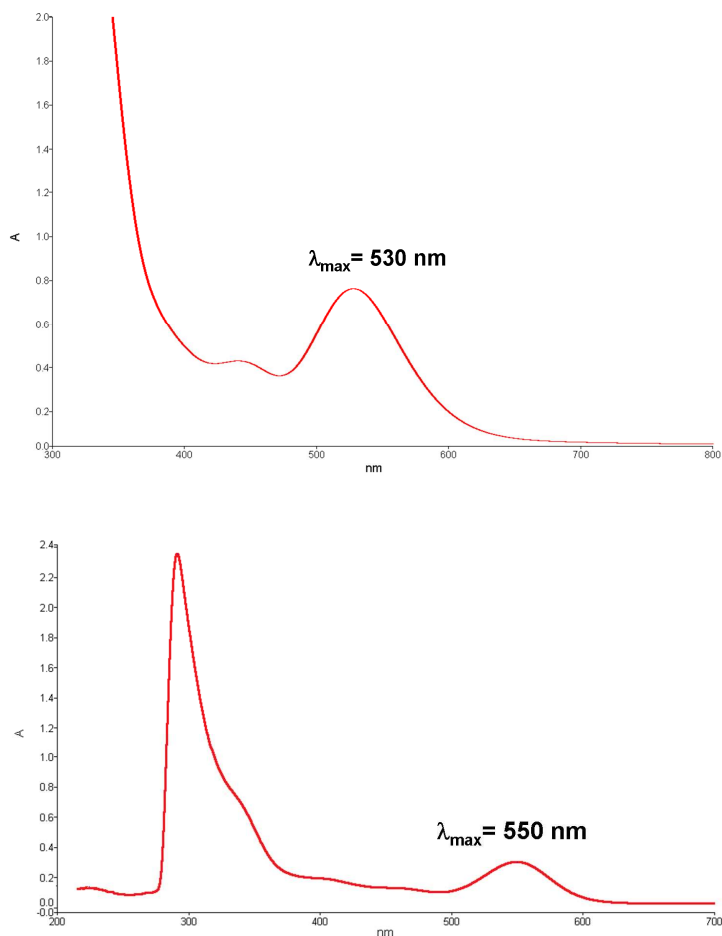
<sup>96</sup> Martin, D. S.; Newman, R. A.; Fanwick, P. E., *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2511



**Figura 85.** Espectro UV-visible de los carboxilatos de molibdeno  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$  ( $\text{R}=\text{H}$ , izquierda;  $\text{R}=\text{Me}$ , derecha).

**9•Mes**), ambos de color rojo oscuro, se manifiesta en el desdoblamiento de la correspondiente banda de absorción hacia regiones de menor energía (Figura 86A). Los espectros se han registrado utilizando benceno como disolvente y la banda, que se centra a unos 530 nm ( $18870 \text{ cm}^{-1}$ ), tiene un valor de  $\epsilon_{\text{max}}$  de unos  $1100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (véase la Parte Experimental para los valores precisos de estos parámetros). De forma similar, en el compuesto  $\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Xyl}_2)_2(\text{O}_2\text{CH})_2$ , **10**, asimismo de color rojo, la transición  $\delta^2 \rightarrow \delta\delta^*$  se localiza a 550 nm ( $\sim 18180 \text{ cm}^{-1}$ ) con un  $\epsilon_{\text{max}} = 3100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (Figura 86B). Estos valores son comparables a los descritos en la bibliografía para otros compuestos de la agrupación  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ .<sup>37,38,90-95</sup> En este caso particular, el Dr. Joaquín López Serrano ha confirmado mediante cálculos computacionales basados en la Teoría del Funcional de la Densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) que la banda de la región del visible del espectro (valor calculado de  $\lambda_{\text{max}} = 595 \text{ nm}$ ,  $\sim 16800 \text{ cm}^{-1}$ ) está asociada con una transición electrónica desde el HOMO (orbital  $\delta$  Mo–Mo) al LUMO ( $\delta^*$  Mo–Mo) de esta molécula, orbitales que tienen las características que se mostraron en la Figura 70 (página 170).

Como se discutió en un apartado anterior, la reacción del complejo **9•Xyl** con  $\text{MgI}_2$ , en  $\text{Et}_2\text{O}$  como disolvente produce el complejo **11•Xyl•OEt<sub>2</sub>**, cuya molécula de  $\text{Et}_2\text{O}$  coordinada es muy lábil y se sustituye con facilidad por los

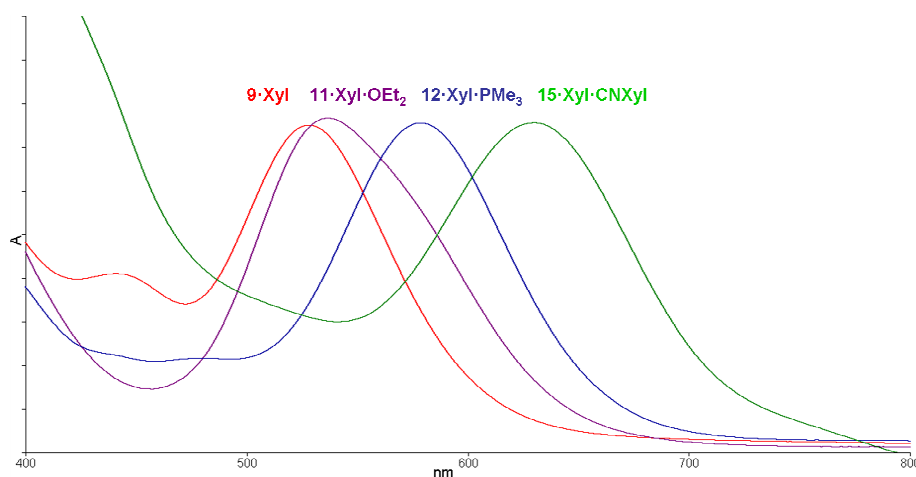


**Figura 86.** (A) Espectro visible del complejo **9·Xyl** registrado en  $C_6H_6$ . (B) Espectro de UV-visible del complejo **10** en  $Et_2O$ .

ligandos fosforados  $PMe_3$ ,  $PPr^i_3$  y  $P(OMe)_3$  (compuestos **12–14**), y por el isonitrilo CNXyl (complejo **15**). Todos estos compuestos tienen composición general  $[Mo_2(Ar')(OAc)_2(I)(L)]$ , y por tanto poseen un ligando I coordinado, el cual se ve desplazado de la esfera de coordinación del metal en el curso de la reacción de **11·Xyl·OEt<sub>2</sub>** con el ligando NHC,<sup>89</sup>  $C\{N(Me)C(Me)\}_2$  para originar el complejo catiónico **16·Xyl**. En la Tabla 9 se recopilan los valores de  $\lambda_{max}$  y  $\epsilon_{max}$  de estas sustancias, junto con los correspondientes al complejo precursor, **9·Xyl**, y en las Figuras 87 y 88 se representan sus respectivos espectros electrónicos. Como puede

| complejo                         | $\lambda_{max}$ (nm) | $\epsilon_{max}$ $M^{-1}cm^{-1}$ | color   |
|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|---------|
| <b>9·Xyl</b>                     | 530                  | 1100                             | rojo    |
| <b>11·Xyl·OEt<sub>2</sub></b>    | 540                  | 1700                             | morado  |
| <b>12·Xyl·PMe<sub>3</sub></b>    | 580                  | 1500                             | azul    |
| <b>13·Xyl·PPr<sub>3</sub></b>    | 580                  | 1700                             | púrpura |
| <b>14·Xyl·P(OMe)<sub>3</sub></b> | 585                  | 1525                             | violeta |
| <b>15·Xyl·CNXyl</b>              | 630                  | 1780                             | verde   |
| <b>16·Xyl</b>                    | 555                  | 1575                             | fucsia  |

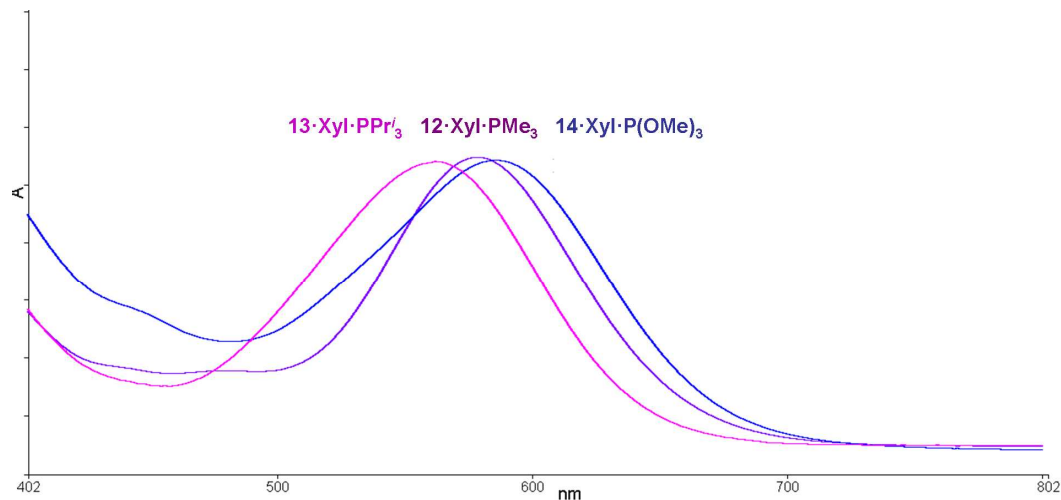
**Tabla 9.** Datos experimentales de  $\lambda_{max}$  y  $\epsilon_{max}$  de los complejos **9-16** con los correspondientes colores observados.



**Figura 87.** Espectros electrónicos registrados en  $C_6H_6$  de los complejos **9·Xyl** (rojo), **11·Xyl·OEt<sub>2</sub>** (morado), **12·Xyl·PMe<sub>3</sub>** (azul) y **15·Xyl·CNXyl** (verde).

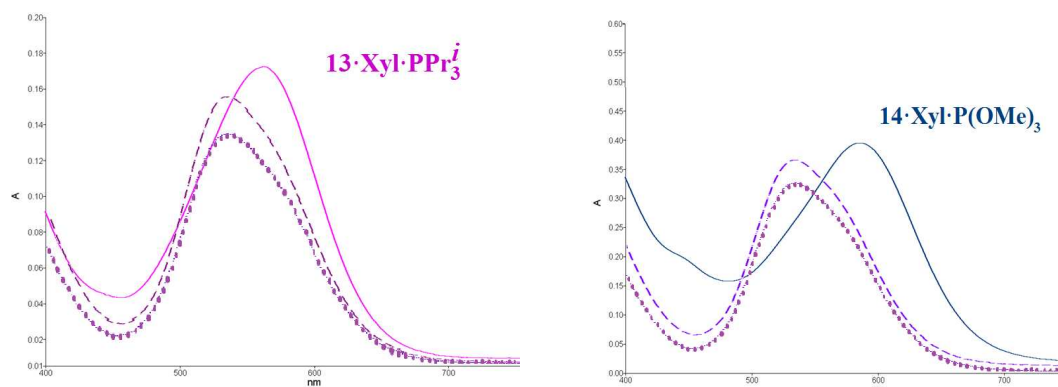
apreciarse, el valor de  $\epsilon$  se extiende en el intervalo de longitud de onda de 530 a 630 nm (número de ondas 18870 a 18020  $cm^{-1}$ ), siendo de esta manera responsable de la variabilidad de color que se recoge también en la Figura 87. Esta situación es similar a otros ya descritos en la bibliografía. Así, por ejemplo, en la serie de complejos  $Mo_2X_4(PMe_3)_4$  estudiada por Cotton,<sup>94</sup> Gray<sup>95</sup> y sus colaboradores,  $\lambda_{max}$

cambia entre 550 (X=F) y 633 nm (X=I), atribuyéndose las variaciones de unos complejos a otros a las alteraciones que se producen en la energía del LUMO ( $\delta^*$ ) más que en la del HOMO ( $\delta$ ).<sup>94</sup>



**Figura 88.** Espectros electrónicos registrados en  $C_6H_6$  de los complejos  $13 \cdot Xyl \cdot PPr^i_3$  ( $\lambda_{max} = 560$  nm),  $12 \cdot Xyl \cdot PMe_3$  ( $\lambda_{max} = 580$  nm) y  $14 \cdot Xyl \cdot P(OMe)_3$  ( $\lambda_{max} = 585$  nm).

Para concluir, debe mencionarse que la espectroscopía VIS-UV demuestra de manera inequívoca la disociación de los ligandos  $PPr^i_3$  y  $P(OMe)_3$  en las disoluciones en THF de los complejos  $13 \cdot Xyl \cdot PPr^i_3$  y  $14 \cdot Xyl \cdot P(OMe)_3$ , a la que se hizo referencia en un apartado anterior al discutir los espectros de RMN de  $^1H$  y  $^{31}P\{^1H\}$  de estas especies. La Figura 89 contiene los espectros de ambos complejos en  $C_6H_6$  (línea de trazo continuo) y en THF (trazo discontinuo), y también los del complejo precursor,  $11 \cdot Xyl \cdot OEt_2$ , disuelto asimismo en THF, disolvente en el que la molécula de  $Et_2O$  se sustituye por THF. La identidad de estos últimos no deja margen de duda a la sustitución de los ligandos fosforados de estos derivados por una molécula de THF.



**Figura 89.** Espectros electrónicos de los complejos **13·Xyl·PPr<sub>3</sub>** ( $\lambda_{\text{max}} = 560$  nm) y **14·Xyl·P(OMe)<sub>3</sub>** ( $\lambda_{\text{max}} = 585$  nm) en en disoluciones de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (—) y en disoluciones de THF (-----). El espectro representado con línea de puntos (·····) es el de una disolución del complejo **11·Xyl·OEt<sub>2</sub>** en THF.



## **V. Bibliografía**



1. Barr, D.; Clegg, W.; Snaith, R., *Chem. Commun.* **1984**, 469.
2. Barr, D.; Clegg, W.; Mulvey, R. E.; Snaith, R., *Chem. Commun.* **1984**, 700.
3. (a) Kempe, R., *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 478; (b) Kempe, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 468; (c) Lappert, M. F.; Power, P. P.; Sanger, A. R.; Srivastava, R. C., *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, **1980**.
4. Kempe, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 791.
5. Scott, N. M.; Schareina, T.; Tok, O.; Kempe, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3297.
6. Scott, N. M.; Kempe, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1319.
7. Skvortsov, G. G.; Fukin, G. K.; Trifonov, A. A.; Noor, A.; Döring, C.; Kempe, R., *Organometallics* **2007**, *26*, 5770.
8. Qayyum, S.; Skvortsov, G. G.; Fukin, G. K.; Trifonov, A. A.; Kretschmer, W. P.; Kempe, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 248.
9. Kretschmer, W. P.; Hessen, B.; Noor, A.; Scott, M. N.; Kempe, R., *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4569.
10. Noor, A.; Wagner, F. R.; Kempe, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7246.
11. Noor, A.; Glatz, g.; Müller, R.; Kaupp, M.; Demeshko, S.; Kempe, R., *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 322.
12. Wagner, F. R.; Noor, A.; Kempe, R., *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 529.
13. Cotton, F. A.; Mester, Z. C.; Webb, T. R., *Acta Crystallogr.* **1974**, *B30*, 2768.
14. Cotton, F. A.; Koch, S. A.; Schultz, A. J.; Williams, J. M., *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2093.
15. Cotton, F. A.; Ilsley, W. H.; Kaim, W., *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2717.
16. (a) Hao, S.; Gambarotta, S.; Bensimon, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3556; (b) Hao, S.; Song, J. I.; Berno, P.; Gambarotta, S., *Organometallics* **1994**, *13*, 1326.
17. Elschenbroich, C., *Organometallics, 3rd ed.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.

18. El valor medio para una interacción Mo–CH<sub>3</sub> encontrado en la base de datos cristalográfica de Cambridge es 2.23 Å, con un intervalo de 2.03–2.40 Å.
19. Cotton, F. A.; Troup, J. M.; Webb, R. T.; Williamson, D. H.; Wilkinson, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*:12, 3824.
20. Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Álvarez, S., *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
21. Morris, R. J.; Girolami, G. S., *Organometallics* **1989**, *8*, 1478.
22. (a) Füstner, A.; Krause, H.; Lehmann, C. W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 440; (b) Füstner, A.; Martin, R.; Krause, H.; Seidel, G.; Goddard, R.; Lehmann, C. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8773.
23. Forder, R. A.; Prout, K., *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 2318.
24. Mandel, A.; Magull, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 945.
25. Liu, S.-C.; Ke, W.-L.; Yu, J.-S. K.; Kuo, T.-S.; Tsai, Y.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6394.
26. (a) Bader, R. F., *Atom in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1995**; (b) Bader, R. F. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
27. Cossío, F. P.; Alonso, C.; Lecea, B.; Ayerbe, M.; Rubiales, G.; Palacios, F., *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2839.
28. (a) Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F., Versión 3.1, ed; (b) Reed, A. E.; Curtis, L. A.; Weinhold, F., *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
29. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross,

- J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., in *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2009**.
30. F. Biegler-König, J. Schönbohm, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1489.
31. Whitesides, G. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6521.
32. (a) Kempe, R., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 468; (b) Barker, J.; Kilner, M., *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219.
33. La base de datos estructural de Cambridge (CSD, versión 5.26, Noviembre **2004**) contiene más de 2000 estructuras con ligandos amidinato coordinados a un metal  $[R^1NC(R^2)NR^3]$ , amidinatos sustituidos con un heteroátomo (E)  $[R^1NC(R^2)ER^3]$ , o ligandos guanidinato  $[R^1NC(NR_2^2)NR^3]$ .
34. Grove, D. M.; Kotten, G. V.; Ubbels, H. J. C.; Vrieze, K.; Niemann, L. C.; Stam, C. H., *J. Chem. Soc., Dalton trans.* **1986**, 717.
35. Schmidt, J. A.; Arnold, J., *Organometallics* **2002**, *21*, 2306.
36. Cotton, F. A.; Donahue, J. P.; Murillo, C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5436.
37. Brown, D. J.; Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C., *Dalton Trans.* **2008**, 1615.
38. Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Walton, R. A., *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3rd ed., Springer Science and Business Media, New York, **2005**.
39. Elschenbroich, C., *Organometallics*, 3rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**, pág. 41.
40. (a) Shin, J. H.; Parkin, G., *Chem. Commun.* **1998**, 1273; (b) Elcesser, W. L.; Sörlie, M.; Hubbard, J. L., *Organometallics* **1996**, *15*, 2534.
41. (a) García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Marchio, L., *Organometallics* **2007**, *26*, 6197; (b) Álvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 6293; (c) Álvarez,

- M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ruiz, M. A., *Organometallics* **2010**, *29*, 904.
42. Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A., *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
43. (a) Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Parkin, G., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 6908; (b) Brookhart, M.; Green, M. L. H., *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.
44. Tolman, C. A., *Chem. Rev.* **1970**, *77*, 313.
45. (a) Girolami, G. S.; Mainz, V. V.; Andersen, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3953; (b) G. S. Girolami, G. S.; Mainz, V. V.; Andersen, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2041.
46. Atwood, J. L.; Darensbourg, D. J., *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2314.
47. Tsai, Y.-C.; Chen, H.-Z.; Chang, C.-C.; Yu, J.-S. K.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Kuo, T.-S., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12534.
48. (a) Chiu, K. W.; Jones, R. A.; Wilkinson, G.; Galas, A. M. R.; Hursthouse, M. B., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1892; (b) Cotton, F. A.; Leung, P. C. W.; Roth, W. J.; Schultz, A. J.; Williams, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 117; (c) Cotton, F. A.; Donahue, J. P.; Huan, P.; Murillo, C. A.; Villagrán, D., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2606; (d) Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Zhao, Q., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6858.
49. Pregosin, P. S., *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley-vch, **2012**.
50. Cotton, F. A.; Daniels, M. L.; Jordan, G. T.; Lin, C.; Murillo, C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3398.
51. (a) Burrow, T. E.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Lane, J. D.; Morris, R. H.; Richards, R. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1813; (b) Burrow, T. E.; Lough, J. A.; Morris, R. H.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Lane, J. D.; Richards, R. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2519; (c) Burrow, T. E.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Lane, J. D.; Lazarowych, N. J.; Maguire, M. J.; Morris, R. H.; Richards, R. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1757.

52. (a) Schafer II, D. F.; Wolczanski, P. T., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4881; (b) Schrock, R. R.; Shih, K.-Y.; Dobbs, D. A.; Davis, W. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6609; (c) Turner, H. W.; Schrock, R. R.; Fellmann, J. D.; Holmes, S. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4942.
53. (a) Kubas, G. J., *Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes*, Kluwer/Plenum, New York, **2001**; (b) Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Swanson, B. I.; Vergamini, P. J.; Wasserman, H. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451.
54. Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578.
55. Green, M. L. H., *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127.
56. Parkin, G., *Struct. Bond.* **2010**, *136*, 113.
57. Green, J. C.; Green, L. H. M.; Parkin, G., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11481.
58. Tsai, Y.-C.; Chen, H.-Z.; Chang, C.-C.; Yu, J.-S. K.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Kuo, T.-S., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12534.
59. (a) Merino, G.; Donald, K. L.; D'Acchioli, J. S.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15295; (b) Weinhold, F.; Landis, C. R., *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **2005**, 555.
60. Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Hillard, E. A.; Murillo, C. A., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2466.
61. (a) Chisholm, M. H., in *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, ed. Chisholm, M. H. (ACS Symposium Series) **1981**, *155*, 17-39; (b) Chisholm, M. H., *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 419; (c) Chisholm, M. H., *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 235; (d) Curtis, M. D.; Messerle, L.; Fotinos, N. A.; Gerlach, R. F., in *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, ed. Chisholm, M. H. (ACS Symposium Series) **1981**, *155*, 221.
62. Sattelberger, A. P.; Wilson, R. B. Jr; Huffman, J. C., *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4179.
63. Kajita, Y.; Ogawa, T.; Matsumoto, J.; Masuda, H., *Inorg. Chem.* **2009**, *21*, 9069.

64. Ogawa, T.; Kajita, Y.; Masuda, H., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2011**, *50*, 01AK05-1.
65. (a) Sekiguchi, A.; Ebata, K.; Kabuto, C.; Sakurai, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1464; (b) Cassani, M. C.; Duncalf, D. J.; Lappert, M. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12958; (c) Sattler, A.; Parkin, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2355.
66. (a) Bradley, D. C. *Chem. Br.* **1975**, *11*, 393; (b) Bradley, D. C.; Hursthouse, M. B.; Rodesiler, P. F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 14; (c) Fisher, K. J.; Bradley, D. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2058; (d) Maitlis, P. M.; Balakrishnan, P. V., *J. Chem. Soc.* **1971**, 1737; (e) Manriquez, J. M.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6229; (f) Lappert, M. F.; Pedley, J. B.; Sharp, G. J.; Bradley, D. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1737; (g) Bradley, D. C.; Chisholm, M. H. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 273.
67. (a) Threlkel, R. S.; Bercaw, J. E., *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 1; (b) Kohl, F. X.; Jutzi, P., *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119; (c) Jutzi, P.; Burford, N., *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969; (d) Janiak, C.; Schumann, H., *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 291.
68. Hartwig, J. F., *Organotransition Metal Chemistry: From bonding to Catalysis*, University Science Books, **2010**; (b) Hartwig, J. F., *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534; (c) Surry, D. S.; Buchwald, S. L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338; (d) Tomori, H.; Fox, J. M.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5334; (e) Kaye, S.; Fox, J. M.; Hicks, F. A.; Buchwald, S. L., *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 789.
69. (a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39; (b) Crabtree, R. H., *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451; (c) Peris, E.; Crabtree, R. H., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239; (d) Crudden, M. C.; Allen, D. P., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247; (e) Fortman, G. C.; Nolan, S. P., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151.
79. (a) Nguyen, T.; Sutton, A. D.; Brynda, M.; Fettinger, J. C.; Long, G. J.; Power, P. P., *Science* **2005**, *310*, 844; (b) Wolf, R.; Ni, C.; Nguyen, T.; Brynda, M.;



- Long, G. J.; Sutton, A. D.; Fischer, R. C.; Fettingner, J. C.; Hellman, M.; Pu, L.; Power, P. P., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11277.
80. Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Hillard, E. A.; Murillo, C. A., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2466.
81. (a) Brynda, M.; Gagliardi, L.; Widmark, P.-O.; Power, P. P.; Roos, B. O., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3804; (b) La Macchia, G.; Gagliardi, L.; Power, P. P.; Brynda, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5104.
82. Butts, M. D.; Scott, B. L.; Kubas, G. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11831.
83. Tsang, W.C.P.; Jamieson, J. Y.; Aeilts, S. L.; Hultsch, K. C.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H., *Organometallics* **2004**, *23*, 1997.
84. Cotton, F.A.; Feng, X.; Kibala, P. A.; Matusz, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2807.
85. Sarkar, S.; Mc Gowan, K. P.; Kuppuswamy, S.; Ghiviriga, I.; Abboud, K. A.; Veige, A. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4509.
86. Goedde, D. M.; Girolami, G. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12230.
87. (a) Treichel, P. M., *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 21 (b) Yamamoto, Y., *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *32*, 193 (c) Singleton, E.; Oosthuizen, H. E.; *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 209.
88. Conejo, M. del Mar.; Parry, J. S.; Carmona, E.; Schultz, M.; Brennann, J. G.; Beshouri, S. M.; Andersen, R. A.; Rogers, R. D.; Coles, S.; Hursthouse, M. B., *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3000.
89. Kuhn, N.; Kratz, T., *Imidazole Chemistry*, **1993**, *6*, 561.
90. Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Walton, R. A., *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3rd ed., chapter 4 y 16, Springer Science and Business Media, New York, **2005**.
91. Cotton, F. A.; Matusz, M. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2127.
92. (a) Cotton, F. A.; Powell, G. L., *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1507; (b) Campbell, F. L.; Cotton, F. A.; Powell, G. L., *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 177; (c) Campbell, F. L.; Cotton, F. A.; Powell, G. L., *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4384.

93. Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Powell, G. L.; Kahaian, A. J.; Smith, T. J.; Vogel, E. F., *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *144*, 109.
94. Cotton, F. A.; Wiesinger, K. J., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 920.
95. Hopkins, M. D.; Schaefer, W. P.; Bronikowski, M. J.; Woodruff, W. H.; Miskowski, V. M.; Dallinger, R. F.; Gray, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 408.
96. Martin, D. S.; Newman, R. A.; Fanwick, P. E., *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 251.

**Capítulo III**  
**Parte Experimental**



## **I. Parte Experimental**

En este último capítulo se describe en primer lugar algunas consideraciones generales para los materiales y métodos empleados en este trabajo. Además, se detalla la síntesis de los precursores metálicos y la preparación de los distintos ligandos voluminosos (aminopiridinato, amidinato y terfenilo) y de sus respectivas sales de litio. A continuación se expone la síntesis y la caracterización estructural de los nuevos complejos de molibdeno estabilizados mediante ligandos nitrogenados de tipo quelato (aminopiridinato y amidinato) y finalmente la de los complejos de molibdeno soportados por ligandos de tipo terfenilo.

### **I.1 Materiales y métodos. Consideraciones Generales**

Todos los nuevos compuestos que se describen en la parte experimental son muy reactivos frente al oxígeno y al agua, y se descomponen si se calientan durante largos períodos de tiempo a altas temperaturas (~ 100 °C). Algunos de ellos como los complejos de [Mo<sub>2</sub>-areno] son además fotosensibles. Por ello, todas las manipulaciones llevadas a cabo en el laboratorio se realizaron utilizando las

técnicas convencionales de Schlenk y la cámara seca, bajo atmósfera de argón y de nitrógeno de alta pureza, respectivamente. Los disolventes utilizados se secaron y se desgasificaron antes de usarse y se conservaron sobre un tamiz molecular de 4 Å. Los disolventes ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ), tolueno ( $C_7H_8$ ), n-hexano ( $C_6H_{14}$ ) y n-pentano ( $C_5H_{12}$ ) se destilaron bajo nitrógeno en presencia de sodio. El dietil éter ( $Et_2O$ ) y el tetrahidrofurano (THF) se destilaron bajo nitrógeno sobre sodio/benzofenona. Los disolventes deuterados benceno- $d_6$  ( $C_6D_6$ ) y THF- $d_8$  se destilaron bajo argón sobre sodio/benzofenona y el tolueno- $d_8$  ( $C_7D_8$ ) y el ciclohexano- $d_{12}$  ( $C_6D_{12}$ ) se destilaron bajo argón en contacto con sodio metálico. La piridina y la  $PMe_3$  se destilaron sobre hidróxido de potasio y sodio respectivamente, mientras que los reactivos  $P(OMe)_3$  y  $PPr^i_3$  se conservaron sobre tamiz molecular de 4 Å.

Los complejos de dimolibdeno  $Mo_2(O_2CR)_4$  ( $R = Me$  y  $R = H$ ), los ligandos aminopiridinato (Ap), formamidinato  $H\{HC(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)_2\}$  y los yodados de terfenilo ( $2,6-Ar'_2C_6H_3I$ ), así como sus respectivas sales de litio,  $LiAp$ ,  $Li\{HC(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)_2\}(THF)_2$  y  $Li(C_6H_3-2,6-Ar'_2)$  se prepararon de acuerdo con los métodos descritos en la bibliografía. Al final de esta sección se describen los procedimientos de síntesis a las escalas superiores que se han empleado en nuestro laboratorio y algunos tratamientos adicionales que recibieron estos precursores antes de su uso para eliminar los restos de acidez y de etanol. Todos los demás compuestos se utilizaron como se recibieron desde la casa comercial.

En las reacciones fotoquímicas se emplearon ampollas de cuarzo y una lámpara de mercurio de baja presión, modelo 3010 (PHOTOCHEMICAL REACTORS LTD). Los espectros de IR se registraron en un espectrómetro Bruker Vector 22 y Tensor 27 y los de Resonancia Magnética Nuclear en espectrómetros Bruker, modelos DPX-300, DRX-400 y DRX-500. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de  $^1H$  y de  $^{13}C$  se han referenciado con respecto al tetrametilsilano, usando las señales residuales de resonancia de  $^1H$  y de  $^{13}C$  del

disolvente empleado en cada caso como referencia interna. La mayoría de las asignaciones de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  realizadas se basan en el análisis de experimentos mono y bidimensionales (experimentos  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}$ -gated, COSY, NOESY, HSQC, HMBC, etc.). Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ , de  $^{19}\text{F}$  y de  $^7\text{Li}$  están referenciados con respecto al  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,<sup>1,2</sup>  $\text{CFCl}_3$  y  $\text{LiCl}$  respectivamente. El análisis elemental de los nuevos compuestos se llevó a cabo en el Servicio de Microanálisis del Instituto de Investigaciones Químicas de Sevilla (LECO TruSpec CHN) y los espectros UV-visible se registraron en un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 750.

Los estudios de difracción de rayos X de monocristal se realizaron en el Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS) y en el Instituto de Investigaciones Químicas de Sevilla.

## I.2 Susceptibilidad magnética.

La medida de la susceptibilidad magnética se ha realizado en una balanza magnética electrónica (Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance) fundamentada en la originaria balanza de Gouy. El dispositivo electrónico facilita el cálculo de la susceptibilidad magnética por unidad de masa ( $\chi_g$ ). La muestra finamente pulverizada y cuidadosamente empaquetada se introduce en un tubo de muestra de cuarzo, el cual se sitúa en la cavidad de medida de la balanza. Al introducir datos como la altura (mm) y el peso de la muestra (g), la balanza suministra directamente el valor de  $\chi_g$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Para el calibrado de la balanza se han empleado dos patrones conocidos,  $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$  y  $\text{Ni}(\text{en})_3\text{S}_2\text{O}_3$  y una muestra-ejemplo de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  con valores de  $10^5 \cdot \chi_g$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) = +1.660, +1.070 y +4.700 respectivamente, y sus momentos magnéticos (expresados en magnetones de Bohr, M.B.) calculados a 20 °C son 4.42, 2.91 y 6.27 respectivamente.

<sup>1</sup> Gorenstein, D. G., *Phosphorous-31 NMR, principles and applications*, Academic Press, Inc., London, **1984**.

<sup>2</sup> Brevard, C., *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, John Wiley & Sons, Inc., **1981**.

Para calcular el momento magnético efectivo, las susceptibilidades magnéticas molares,  $\chi_m$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) se han corregido sustrayendo la contribución diamagnética, que se ha estimado a partir de las constantes de Pascal.<sup>3</sup> El momento magnético  $\mu$ , se calcula mediante las ecuaciones 1-3:

$$\chi_m = \chi_g \cdot PM \quad (1)$$

$$\chi_m(p) = \chi_m - \chi_m(d) \quad (2)$$

$$\mu = 2.83 \sqrt{\chi_m(p) \cdot T} \quad (M.B.) \quad (3)$$

PM = masa molecular ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$\chi_g$  = susceptibilidad magnética por gramo.

$\chi_m$  = susceptibilidad magnética molar.

$\chi_m(p)$  = componente paramagnética de la susceptibilidad.

$\chi_m(d)$  = componente diamagnética de la susceptibilidad.

T = temperatura del experimento (293 K).

$\mu$  = momento magnético (expresado en magnetones Bohr).

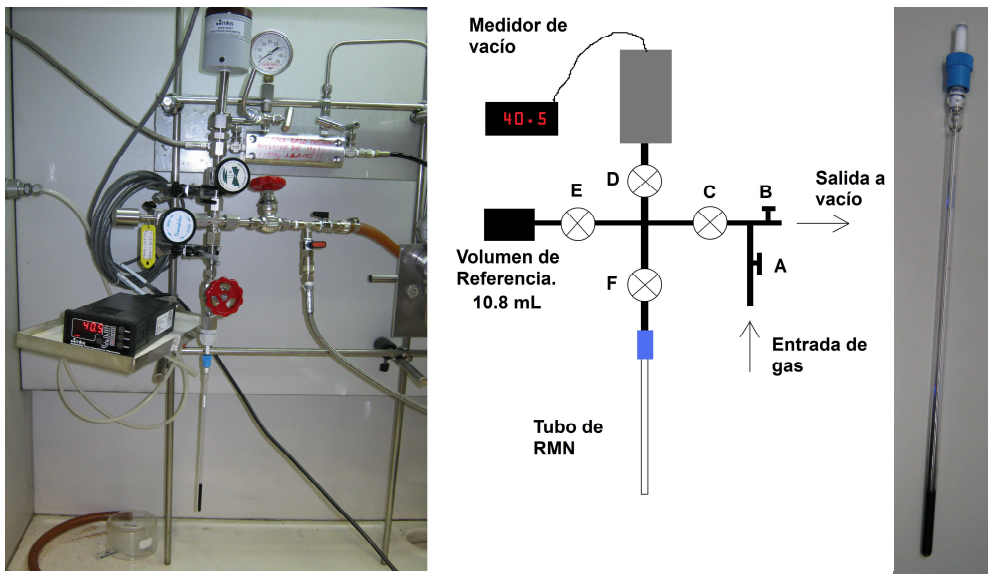
En este trabajo se ha llevado a cabo la medida de la susceptibilidad magnética en compuestos que no contienen electrones desapareados pero en los que puede existir una interacción de segundo orden por efecto del campo magnético externo entre el estado fundamental de tipo singlete y estados excitados de la misma simetría inaccesibles térmicamente. La simplificación de la ecuación de Van Vleck conduce a una susceptibilidad magnética constante y positiva  $\chi = N \sum 2E_n^{(2)}$ , que se conoce como el paramagnetismo independiente de la temperatura, **TIP**. Su valor es pequeño y como ya se ha dicho positivo, pero en nuestro caso todos los complejos estudiados tienen un valor de  $\chi_g$  negativo y son, por tanto, diamagnéticos.

---

<sup>3</sup> Bain, G. A.; Berry, J. F., *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.



### I.3 Sistema de carga de dihidrógeno.



Como se muestra en la fotografía y en el esquema adjunto, el sistema contiene una entrada de gas (en este caso  $H_2$ ), y una salida a través de la cual se aplica el vacío, controladas por las llaves A y B, respectivamente, que se unen al resto del dispositivo a través de la llave C. Como instrumentos de medida posee un medidor de vacío conectado mediante la llave D (que permanece siempre abierta y podría eliminarse en el esquema adjunto), y un depósito cilíndrico, cuyo volumen exactamente medido (10.8 mL) se emplea como volumen de referencia, y se une al sistema mediante la llave E. Finalmente, la llave F permite la conexión con el tubo de RMN, cuyas características se muestran con el detalle necesario en la figura. Como éste posee su propia llave, la F no resulta necesaria en estas medidas y permanece siempre abierta. En resumen, lo que designamos con el término de *sistema* es el volumen determinado por las llaves C y E, el medidor de vacío y la llave del tubo de RMN. El volumen del sistema y el de sus diferentes secciones se puede determinar por diferencias de presión. Así, para medir el volumen del sistema, se carga con una determinada presión,  $P_1$ , la región delimitada por el tubo de RMN y las conexiones hasta las llaves C y E (volumen que se denominará  $V_s$ ).

Posteriormente se abre la llave E, que delimita con el volumen de referencia, inicialmente bajo vacío, y se mide la nueva presión,  $P_0$ , para todo este nuevo volumen,  $V_0$  ( $V_0 = V_s + 10.8 \text{ mL}$ ). La ecuación  $P_1 \cdot V_s = P_0 \cdot V_0$  permite despejar el volumen del sistema,  $V_s$ .

De manera análoga se puede determinar el volumen del tubo de RMN. Sabiendo el volumen del tubo de RMN (nota 1), y una vez conocido, haciendo uso de la ecuación de los gases ideales,  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , se puede añadir el número de moles de  $H_2$  deseado cargando  $H_2$  con la presión correspondiente.

NOTA 1: Para medir el volumen libre del tubo de RMN que contiene la disolución del compuesto en  $CD_2Cl_2$ , se congela ésta, bajo vacío, mediante un recipiente que contenga  $N_2$  líquido, procurando que el nivel de nitrógeno líquido en el recipiente criogénico tenga altura comparable al del  $CD_2Cl_2$  en el tubo de RMN (4 cm). El vacío alcanza al volumen delimitado por el medidor de presión, las llaves C y E (cerradas) y el nivel del  $CD_2Cl_2$  en el tubo de RMN. A continuación se cierra la llave del tubo de RMN y se carga el sistema con una presión de  $H_2$  igual a  $P_1$  (volumen  $V_s$ ). Se abre entonces la llave del tubo de RMN y se mide la nueva presión,  $P_2$ , que corresponde a un volumen  $V_2 = V_s + V_t$ , calculándose así el volumen libre del tubo,  $V_t$ .

NOTA 2: Si se desea introducir un total de  $n_t$  moles de  $H_2$  en el tubo de RMN, el volumen del sistema (tubo de RMN sometido a vacío, con su llave cerrada) se carga con una presión de  $H_2$  calculada mediante la ecuación:

$$P = \frac{n_t}{V_t} \cdot RT$$

a fin de tener en cuenta la posterior expansión del  $H_2$  desde  $V_s$  hasta  $V_s + V_t$ . La presión de carga debe ser la antes calculada,  $P$ , multiplicada por  $(V_s + V_t)/V_s$ .

## II

**Síntesis de materiales de partida****II.1 Preparación de precursores metálicos****a) Síntesis de *tetrakis*(acetato) de dimolibdeno,<sup>4</sup> [Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>4</sub>]**

En un matraz de 3 litros provisto de un sistema de reflujo se mezclan 1.5 L de ácido acético glacial y 150 mL de anhídrido acético. Bajo atmósfera de nitrógeno se añade con precaución 80 g de hexacarbonilo de molibdeno y se calienta lentamente hasta 100 °C durante 2 horas. Luego se aumenta la temperatura hasta 140-150 °C con precaución de arrastrar de nuevo al matraz de reacción, el material de partida sublimado. Después de aproximadamente 20 horas, la disolución se enfría y al día siguiente el producto cristalino amarillo se filtra, se lava con etanol, éter y se seca a vacío. Al aire, este sólido se pasa a un matraz de menor tamaño y bajo nitrógeno se lava con tolueno en caliente (2 veces). Luego se deja enfriar, se lava con pentano y se seca a vacío durante 3 horas a 110 °C (Rdto: 40 g, 62%).

**b) Síntesis de *tetrakis*(formiato) de dimolibdeno,<sup>5</sup> [Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CH)<sub>4</sub>]**

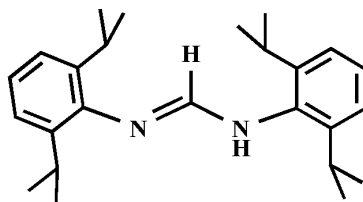
Una suspensión de Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>4</sub> (10 g, 23.4 mmol) en 500 mL de ácido fórmico se calienta hasta ebullición bajo nitrógeno. Después de 5 horas se deja enfriar y se conserva en el frigorífico a 10 °C durante 48 horas. Los cristales formados se filtran, se lavan con etanol, éter y luego con tolueno en caliente. Se deja enfriar y el sólido amarillo se lava con pentano y se seca a vacío a 110 °C durante 2 horas (Rdto: 4.7 g, 54%).

<sup>4</sup> Cotton, F. A., *Inorg. Synth.* **1972**, *XIII*, 87.

<sup>5</sup> Cotton, F. A.; Norman, J. G. Jr.; Stults, B. R.; Webb, T. R., *J. Coord. Chem.* **1976**, *5*, 217

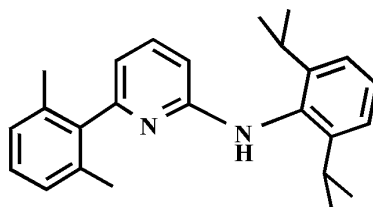
**II.2 Síntesis de 2,6-diisopropilfenil formamidina<sup>6</sup> y (2,6-diisopropilfenil)-[6-(2,6-dimetilfenil)-piridin-2-il]-amina<sup>7</sup>. Preparación de las sales de litio, [Li{HC(NDipp)<sub>2</sub>}(THF)<sub>2</sub>]<sup>8</sup> y [(LiAp)<sub>2</sub>·OEt<sub>2</sub>]<sup>7</sup>**

**a) Síntesis de H{HC(N-2,6-Pr<sup>i</sup><sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}**



En un sistema de destilación se mezclan 50 g (250 mol) de anilina, 18.5 g (125 mol) de trietil-ortoformiato y 0.750 g (12.5 mol) de ácido acético glacial. La mezcla de reacción se calienta en atmosfera de aire a 180 °C durante 12 horas mientras el etanol formado se separa por destilación. Se forma un sólido blanco cristalino, el cual se lava con pentano (3 × 60 mL) y se seca a vacío durante 3 horas (Rdto: 36.5 g, 80%).

**b) Síntesis de 2-(HNDipp)-6-(Xyl)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N, (ApH)**



Se adiciona lentamente XylMgBr previamente preparado (a partir de 28.2 mL de XylBr y 6 g. de magnesio en 120 mL de THF) sobre una mezcla enfriada a 0 °C que contiene 2,6-dibromopiridina (47.46 g, 200 mmol), triciclohexilfosfina

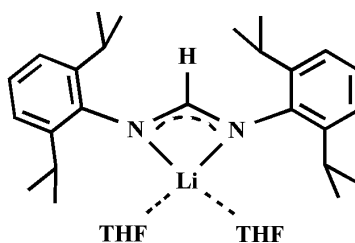
<sup>6</sup> Kolychev, E. L.; Portnyagin, I. A.; Shuntikov, V. V.; Khrustalev, V. N.; Nechaev, M. S., *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2454.

<sup>7</sup> Scott, N. M.; Schareina, T.; Tok, O.; Kempe, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3297.

<sup>8</sup> Cole, M. L.; Davies, A. J.; Jones, C.; Junk, P. C., *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3093.

(0.126 g, 0.45 mmol) y  $[\text{NiBr}_2(\text{dme})]$  (0.072 g, 0.23 mmol) en 100 mL de THF. Se forma un precipitado beige mientras la mezcla alcanza lentamente la temperatura ambiente y después de 1 hora se calienta a 50 °C durante 72 horas. Se deja enfriar y el crudo de reacción se trata con 200 mL de agua y 250 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La fase orgánica se separa y la fase inorgánica se extrae con 200 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se combinan las fases orgánicas, se lava con una disolución saturada de NaCl (200 mL) y se seca con  $\text{MgSO}_4$ . Se elimina todo el disolvente en el rotavapor y el producto se purifica por cromatografía en columna de sílice utilizando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como eluyente y luego por cristalización desde pentano a -23 °C durante 12 horas (Rdto: 41.0 g, 78%). El producto obtenido anteriormente se pone en un matraz de reacción junto con *t*-BuONa (17.0 g, 176 mmol), *tris*(dibencilidenacetona) de dipaladio (1.260 g, 1.39 mmol), 1,3-bis(difenilfosfinil)propano (1.150 g, 2.8 mol) y 29 mL (155 mmol) de anilina. Se adiciona 200 mL de tolueno y se calienta a 95 °C durante 72 horas. El crudo de reacción se trata con 200 mL de agua y 250 mL de éter. La fase orgánica se separa y se seca con  $\text{MgSO}_4$ . Se elimina todo el disolvente en el rotavapor y el producto se purifica por cromatografía en columna de sílice utilizando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como eluyente y luego por cristalización de pentano a -23 °C (Rdto: 39.1 g, 70%).

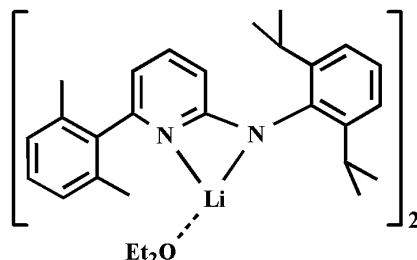
c) Síntesis de  $\text{Li}\{\text{HC}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}(\text{THF})_2$



Una disolución de  $\text{H}\{\text{HC}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}$  (7.0 g, 19.2 mmol) en THF (30 mL) se enfría a 0 °C y se añade lentamente 14 mL (22.4 mmol) de *n*-BuLi. La mezcla de reacción se agita durante 12 horas mientras alcanza lentamente la

temperatura ambiente. Se elimina el disolvente a vacío y el sólido blanco se lava con 30 mL de pentano (Rdto: 9.0 g, 91%).

**d) Síntesis de  $\text{Li}_2\{(\text{2-(NDipp)-6-(Xyl)C}_5\text{H}_3\text{N})_2(\text{Et}_2\text{O})\}$ ,  $\{(\text{LiAp})_2\cdot\text{OEt}_2\}$**

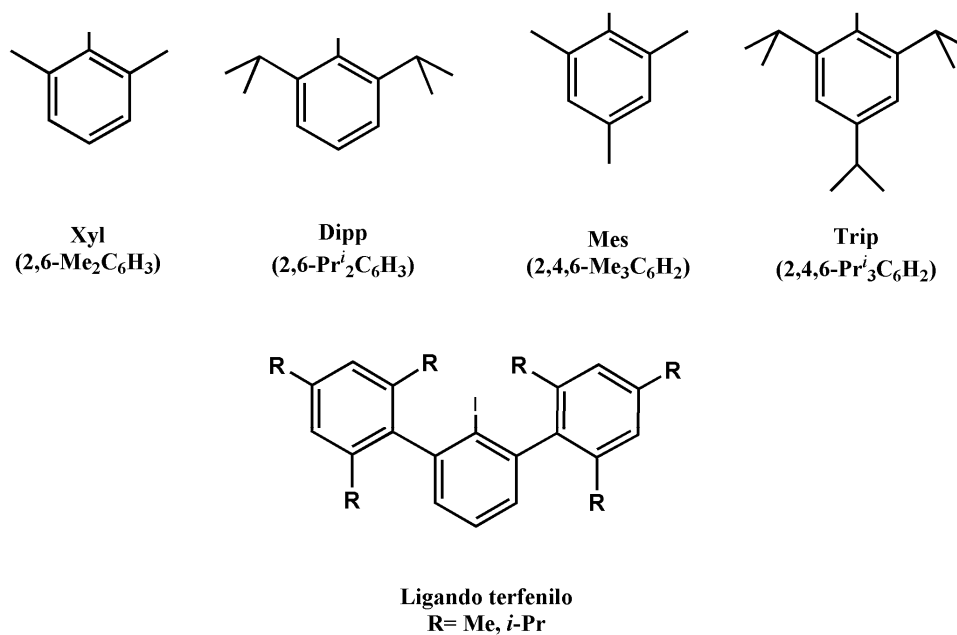


Se disuelve 3.0 g (8.4 mmol) de **ApH** en 20 mL de éter, se enfría a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  y se añade lentamente 6.8 mL (10.8 mmol) de *n*-BuLi. La mezcla de reacción se agita durante 12 horas mientras alcanza lentamente la temperatura ambiente. Se elimina el disolvente bajo vacío y el crudo se lava con hexano (20 mL). El sólido formado se separa de la disolución y se seca a vacío. Se obtiene una segunda fracción cuando el sobrenadante se concentra y se enfría a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas (Rdto. total: 2.60 g, 78%).

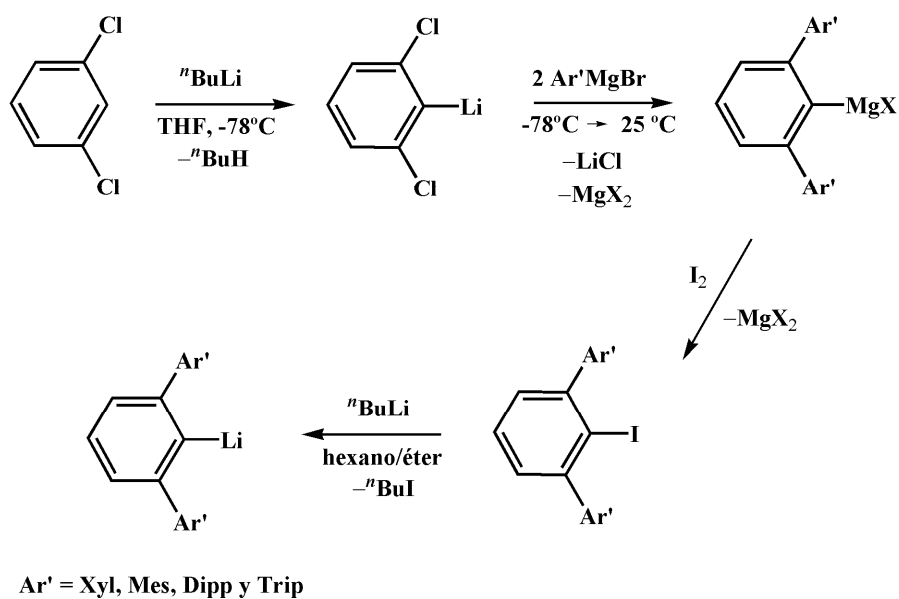
**II.3 Síntesis de ligandos terfenilo (2,6- $\text{Ar}'_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$ ) y preparación de las sales de litio ( $\text{Li}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}\text{Ar}'_2\}$ )**

Se han preparado cuatro tipo de terfenilos de yodo (2,6- $\text{Ar}'_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$ ) con distintos anillos laterales ( $\text{Ar}'$ ) sustituidos en las posiciones 2 y 6 (Xyl y Dipp) y en las posiciones 2, 4 y 6 (Mes y Trip) (Figura 1). Su preparación se lleva a cabo a gran escala (aprox. 15 gramos) a través de una ruta directa bajo atmósfera de nitrógeno hasta la obtención de la especie yodada ( $\text{ArI}$ ).<sup>9</sup> La extracción y purificación del producto yodado se realiza al aire. Finalmente las correspondientes sales de litio,  $\text{LiAr}$ , se pueden generar rápidamente por tratamiento de la especie  $\text{ArI}$  con *n*-BuLi en una mezcla de hexano-éter (Esquema 1).

<sup>9</sup> Power, P. P., *Main Group Chemistry*, **1998**, 2, 275.



**Figura 1.** Ligandos terfenilo  $2,6\text{-Ar}'_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$  con sustituyentes  $\text{Ar}' = \text{Xyl}, \text{Dipp}, \text{Mes}$  y  $\text{Trip}$ .



**Esquema 1.** Ruta de síntesis del ligando terfenilo ( $\text{ArI}$ ) y su conversión en la sal de litio ( $\text{LiAr}$ ) por reacción con  $n\text{-BuLi}$ .

## Procedimiento general de síntesis del ligando terfenilo 2,6-Ar<sup>2</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I

### A) Preparación de Ar'MgBr

A una suspensión de Mg (3 g, 125 mmol) en THF (70 mL) se añade gota a gota una disolución de Ar'Br (100 mmol) en THF (30 mL). Con agitación la reacción se activa con calor observándose una disolución de color gris-verdosa (Tabla 1).

| Ar'Br     | mmol | ml   | * tiempo | activación                    |
|-----------|------|------|----------|-------------------------------|
| XylBr     | 100  | 13.6 | 4 h      | térmica                       |
| MesBr     | 100  | 15.4 | 5 h      | térmica                       |
| TripBr    | 100  | 26.6 | 12 h     | térmica y<br>1,2-dibromoetano |
| ** DippBr | 100  | 18.7 | 12 h     | térmica y<br>1,2-dibromoetano |

**Tabla 1.** Cantidades empleadas de Ar'Br.

(\*) Tiempo de reacción después de activar la mezcla de reacción térmicamente o con ayuda de un iniciador como el 1,2 dibromoetano.

(\*\*) Los reactivos XylBr, MesBr y TripBr son comerciales, pero el DippBr no está disponible comercialmente y se prepara de acuerdo con el método descrito en la referencia 10.

### B) Preparación de (2,6-diclorofenil)litio

A una disolución de 1,3-diclorobenceno (5.8 mL, 50 mmol) en THF (50 mL) enfriada a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  se le añade gota a gota *n*-BuLi (32 mL, 50 mmol) observándose la formación de un sólido blanco. Después de añadir todo, la mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos.

<sup>10</sup> Schrock, R. R.; Wesolek, M.; Liu, A. H.; Wallace, K. C.; Dewan, J. C., *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2050.



**C) Preparación de 2,6-Ar'C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>MgX**

La mezcla de reacción preparada en el apartado **B** se mantiene a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  e inmediatamente, tras su preparación, se le añade lentamente la disolución del reactivo de Grignard (Ar'MgBr) preparado en el apartado **A** dejando que la mezcla alcance la temperatura ambiente durante la noche.

**D) Preparación de 2,6-Ar'C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I**

La disolución que resulta del apartado **C** se calienta a reflujo durante 3 horas y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se enfría con un baño de hielo y se añade I<sub>2</sub> (14 g, 55 mmol) dejando alcanzar la temperatura ambiente durante la noche y con agitación. En este punto la mezcla de reacción se trabaja al aire y el exceso de yodo se elimina con una disolución saturada de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> en agua (25 g en 300 mL). La capa acuosa se separa y se extrae con éter (2 x 150 mL). Se combinan todos los extractos orgánicos y se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro. Se elimina todo el material volátil, primero en el rotavapor y después en la línea de vacío. El residuo sólido se suspende en etanol absoluto (200 mL) y se calienta a reflujo durante 12 horas. Después se deja enfriar y se pone a  $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ , formándose un sólido blanco que se lava con metanol absoluto a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La disolución madre se concentra y se pone de nuevo a  $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se juntan todas las fracciones del sólido blanco obtenido y se seca bajo vacío a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas. Si el crudo de reacción contiene muchas impurezas se puede sublimar calentado el sólido bajo vacío por debajo del punto de fusión del correspondiente ligando terfenilo ArI (Tabla 2).

| $2,6\text{-Ar}'_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$  | masa / g | * Rdto. (%) |
|---|----------|-------------|
| $2,6\text{-Xyl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$  | 14       | 70          |
| $2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$  | 14.3     | 65          |
| $2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$ | 18       | 60          |
| $2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$ | 14.4     | 55          |

**Tabla 2.** (\*) Rendimiento global para la formación del ligando terfenilo ArI.

### Síntesis de la sal de litio $\text{Li}(2,6\text{-Ar}'_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (refer. 11)

A una suspensión de  $2,6\text{-Ar}'_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$  en una mezcla de disolventes (hexano/éter) se le añade *n*-BuLi (15 % de exceso) a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . La mezcla de reacción se agita toda la noche y se deja alcanzar poco a poco la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se concentra hasta la mitad del volumen y se pone a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  durante la noche. Se forman cristales incoloros del compuesto que se separan de la disolución y se secan a vacío (Tabla 3).

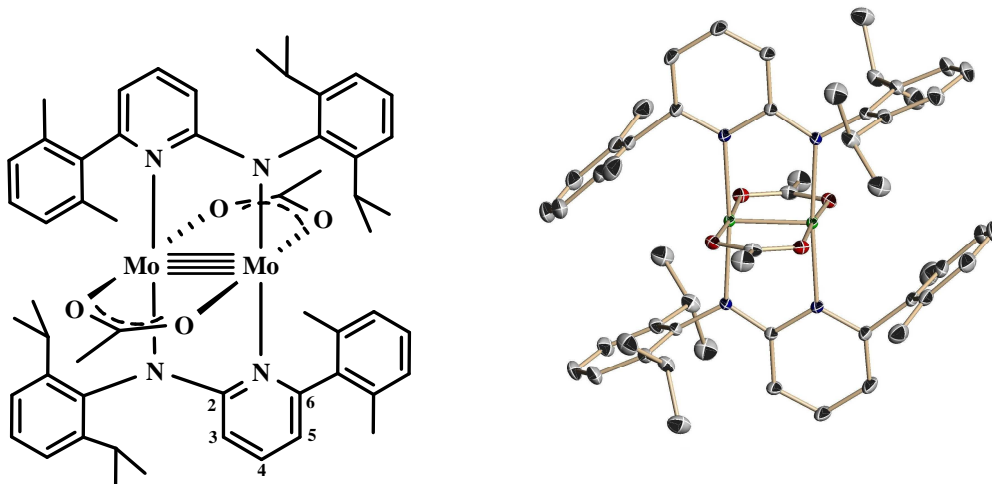
| $2,6\text{-Ar}'_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$  | masa (mmol)  | disolvente                  | <i>n</i> -BuLi (1.6 M) | *Rdto.(LiAr) |
|---|--------------|-----------------------------|------------------------|--------------|
| $2,6\text{-Xyl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$  | 6.0 g (14.5) | 30 mL hexano;<br>30 mL éter | 10.5 mL                | 3.40 g (80%) |
| $2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$  | 6.0 g (13.6) | 40 mL hexano;<br>30 mL éter | 9.7 mL                 | 3.00 g (75%) |
| $2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$ | 4.0 g (6.5)  | 40 mL hexano;<br>20 mL éter | 4.7 mL                 | 2.50 g (70%) |
| $2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$ | 3.0 g (5.3)  | 45 mL hexano                | 3.8 mL                 | 1.80 g (80%) |

**Tabla 3.** (\*) Rendimiento de las sales de litio ( $\text{LiC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-Ar}'_2$ ) de los correspondientes ligandos terfenilo ( $2,6\text{-Ar}'_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$ ).

<sup>11</sup> Rivard, E.; Power, P. P., *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10047.

## Síntesis de complejos de molibdeno con ligandos nitrogenados (aminopiridinato y amidinato)

Síntesis de  $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2\{2\text{-(NDipp)-6-(Xyl)C}_5\text{H}_3\text{N}\}_2]$ , 1



En un tubo de Schlenk, se mezclan los reactivos  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4$  (428 mg, 1.0 mmol) y  $\{\text{Li}(2\text{-NDipp)-6-(Xyl)C}_5\text{H}_3\text{N}\}_2(\text{OEt}_2)$  (803 mg, 1.0 mmol). El matraz de reacción se enfría a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , se añaden 25 mL de éter, se agita durante 24 horas y se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. Se elimina el disolvente bajo vacío y el crudo se extrae con 35 mL de hexano, resultando una suspensión de color marrón-naranja que se centrifuga. La disolución transparente se trasvasa a un tubo de Schlenk y se lleva a sequedad. Después de añadir 25 mL de hexano, la disolución naranja se concentra a la mitad y se deja en la nevera a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  durante dos días. Se forman grandes cristales de color naranja del compuesto, que se separan de la disolución y se secan a vacío durante 2 horas (Rdto: 800 mg, 80%).

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido de color naranja-amarillo inestable al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color marrón. Es muy soluble en hexano, en éter etílico y en otros disolventes orgánicos comunes.

Masa molecular: 1025 g/mol.

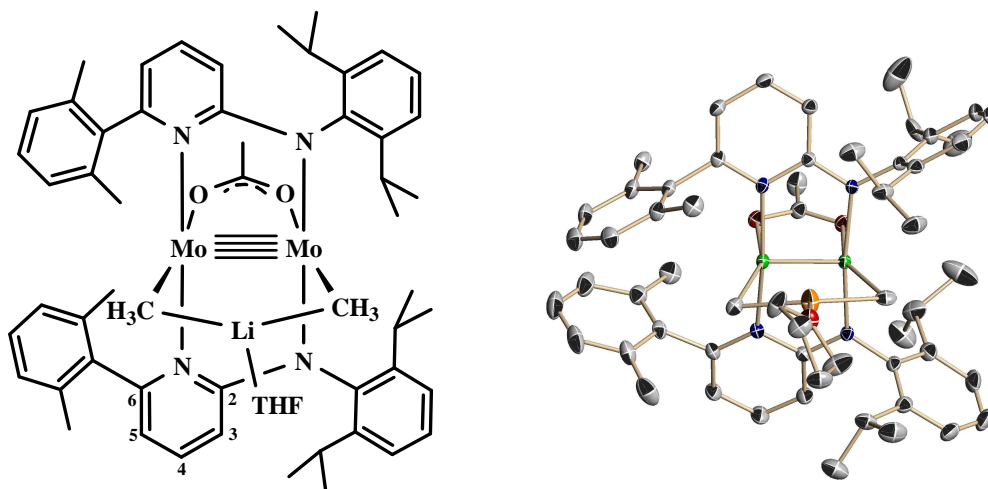
**UV-Visible** (disolución en Et<sub>2</sub>O 10<sup>-4</sup> M):  $\lambda = 250$  y  $335$  nm;  $\lambda = 380, 440$  y  $500$  nm, con valores de  $\varepsilon = 5300, 6200, 1800$  mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta = 1.16$  (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, Me<sub>Dipp</sub>(exo)), 1.21 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, Me<sub>Dipp</sub>(endo)), 2.06 (s, 12 H, Me<sub>Xyl</sub>), 2.42 (s, 6 H, Me<sub>OAc</sub>), 3.38 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 5.61 (dd, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 5-py), 6.29 (dd, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 3-py), 6.60 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *m*-Xyl), 6.71 (dd, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 4-py), 6.79 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *p*-Xyl), 7.08 (s, 6 H, sistema AB<sub>2</sub>, *m*-Dipp y *p*-Dipp).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta = 19.4$  (Me<sub>Xyl</sub>), 22.6 (Me<sub>OAc</sub>), 25.2 (Me<sub>Dipp</sub>(exo)), 25.3 (Me<sub>Dipp</sub>(endo)), 27.51 (CHMe<sub>2</sub>), 107.4 (5-py), 110.8 (3-py), 124.5 (*m*-Dipp), 126.1 (*p*-Dipp), 127.6 (*m*-Xyl), 129.0 (*p*-Xyl), 133.4 (4-py), 136.0 (*o*-Xyl), 137.7 (*ipso*-Xyl), 142.5 (*ipso*-Dipp), 145.8 (*o*-Dipp), 157.3 (6-py), 167.6 (2-py), 178.6 (O<sub>2</sub>CMe).

**Rayos X:** cristal de color amarillo. Distancia (Mo–Mo) = 2.089(1) Å.

**Anal. Cald.** para C<sub>54</sub>H<sub>64</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C, 63.28; H, 6.29; N, 5.47. **Expt.:** C, 62.9; H, 6.5; N, 5.9.

**Síntesis de  $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})\{\text{Me}_2\text{Li}(\text{THF})\}\{(2\text{-NDipp})\text{-6-(Xyl)}\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}_2]$ , 2.**


A una disolución enfriada a  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  de **1** (600 mg, 0.58 mmol) en 12 mL de THF, con agitación, se añade LiMe (1 mL, 1.6 M en éter). Después de 3 horas a esta temperatura se deja que la disolución de color rojo alcance lentamente la temperatura ambiente. Se elimina entonces el disolvente bajo vacío y el crudo de reacción se extrae con 35 mL de pentano, resultando una suspensión de color rojo que se centrifuga. La disolución transparente se trasvasa a un tubo de Schlenk, se concentra y se cristaliza a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  durante 48 horas. Se forman cristales rojos del compuesto, que se separan de la disolución y se secan a vacío durante 2 horas (Rdto: 320 mg, 51%).

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido de color rojo oscuro muy inestable al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color marrón. Es muy soluble en éter etílico, en pentano y en otros disolventes orgánicos comunes.

Peso molecular: 1075 g/mol.

**UV-Visible** (disolución en hexano  $10^{-4}$  M):  $\lambda = 255$  y  $338$  nm;  $\lambda = 420$  y  $506$  nm, con valores de  $\varepsilon = 3100, 6000\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$ , respectivamente.

**Nota:** los núcleos de protón y de carbono designados con prima (') se corresponden con aquéllos que están situados al otro lado del espacio que el grupo acetato ( $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ).

**$^1\text{H}$  RMN** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = -0.41$  (s ancho, 6 H,  $\{\text{Mo}_2\text{Me}_2\text{Li}\cdot\text{THF}\}$ ), 0.97 (d, 6 H,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}(\text{endo})$ ), 1.12 (d, 6 H,  $\text{Me}'_{\text{Dipp}}(\text{endo})$ ), 1.19 (m, 4 H,  $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.27 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}(\text{exo})$ ), 1.28 (d, 6 H,  $\text{Me}'_{\text{Dipp}}(\text{exo})$ ), 2.05 (s, 6 H,  $\text{Me}'_{\text{Xyl}}$ ), 2.21 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ), 2.31 (s, 6 H,  $\text{Me}_{\text{Xyl}}$ ), 3.23 (sept, 2 H,  $\text{CH}'\text{Me}_2$ ), 3.39 (m, 4 H,  $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.44 (sept, 2 H,  $\text{CHMe}_2$ ), 5.76 (dd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 5-py), 6.47 (dd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 3-py), 6.67 (dd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 4-py), 6.71 (t aparente, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, *m*-Xyl y *m'*-Xyl), 6.85 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, *p*-Xyl), 7.17-7.22 (m, 6 H, *m'*-Dipp, *m*-Dipp, *p*-Dipp). Todas las constantes de acoplamiento para los grupos  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$  y  $\text{CH}_{\text{Dipp}}$  tienen un valor  $^3J_{\text{HH}} \sim 7$  Hz

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = -1.4, 4.5$  (q, 1 C cada uno,  $^1J(^{13}\text{C}, ^7\text{Li}) = 12$  Hz,  $\{\text{Mo}_2\text{Me}_2\text{Li}\cdot\text{THF}\}$ ), 20.3 ( $\text{Me}'_{\text{Xyl}}$ ), 21.0 ( $\text{Me}_{\text{Xyl}}$ ), 22.9 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ), 24.5 ( $\text{Me}_{\text{Dipp}}(\text{endo})$ ), 24.8 ( $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 25.3, 25.5 ( $\text{Me}'_{\text{Dipp}}(\text{exo})$  y  $\text{Me}_{\text{Dipp}}(\text{exo})$ ), 25.8 ( $\text{Me}'_{\text{Dipp}}(\text{endo})$ ), 27.9 ( $\text{CHMe}_2$ ), 28.4 ( $\text{CH}'\text{Me}_2$ ), 68.2 ( $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 108.2 (5-py), 112.5 (3-py), 124.2 (*m*-Dipp), 124.5 (*m'*-Dipp), 125.0 (*p*-Dipp), 126.4 (*m'*-Xyl), 128.2 (*p*-Xyl), 128.5 (*m*-Xyl), 130.9 (4-py), 135.9, 136.0 (*o*-Xyl), 139.7 (*ipso*-Xyl), 144.1 (*o'*-Dipp), 145.8 (*o*-Dipp), 146.9 (*ipso*-Dipp), 157.7, 169.5 (6-py y 2-py), 177.3 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ).

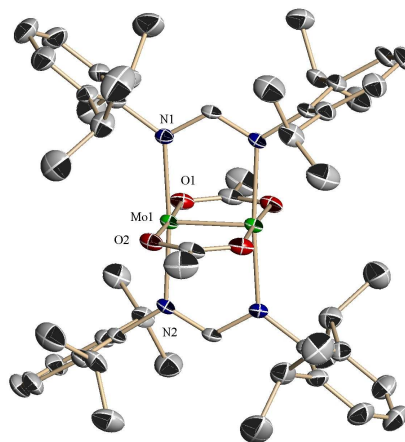
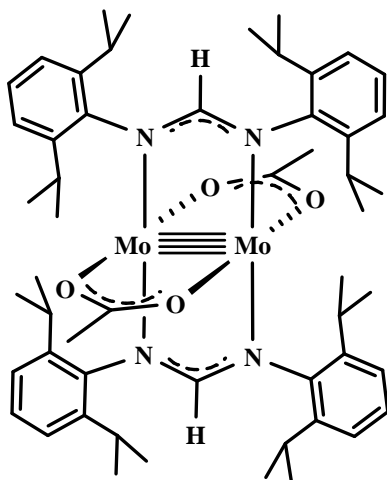
**$^{13}\text{C}, ^1\text{H}$  RMN** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = -1.4, 4.5$  (qq, 1 C cada uno,  $^1J_{\text{CH}} \sim 112$  Hz,  $\{\text{Mo}_2\text{Me}_2\text{Li}\cdot\text{THF}\}$ ).

**$^7\text{Li}$  RMN** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 2.15$  (s ancho).

**Rayos X:** cristal de color rojo. Distancia (Mo–Mo) = 2.107(1) Å.

**Anal. Cald.** para  $\text{C}_{58}\text{H}_{75}\text{LiMo}_2\text{N}_4\text{O}_3$ : C, 64.80; H, 7.03; N, 5.21. **Expt.:** C, 64.9; H, 6.9; N, 5.0.

### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2\{\mu\text{-HC}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2]$ , **3a**



En la cámara seca se mezclan  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4$  (428 mg, 1.0 mmol) y  $\text{Li}\{\text{HC}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}(\text{THF})_2$  (1030 mg, 2.0 mmol). El matraz de reacción se enfría a  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  y se añaden 35 mL de THF resultando una disolución amarilla después de 3 horas de agitación. La mezcla de reacción se continúa agitando durante 12 horas más, dejando que alcance lentamente la temperatura ambiente, observándose la formación de un sólido amarillo que se lava con THF ( $2 \times 25\text{ mL}$ ) y con pentano (25 mL). El sólido se seca a vacío durante 2 horas para obtener 930 mg (90%) de un producto puro, el cual se puede cristalizar de una disolución saturada de tolueno en caliente (250 mg; 10 mL).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo inestable al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color marrón. Es muy insoluble en THF y en tolueno a la temperatura ambiente.

Peso molecular: 1037.1 g/mol.

**UV-Visible** (disolución en THF  $10^{-4}\text{ M}$ ):  $\lambda = 255, 319, 347$  y  $500\text{ nm}$ , con valores de  $\epsilon = 21900, 6700, 5700$  y  $230\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$ , respectivamente.

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 1.22 (d, 24 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, Me<sub>Dipp</sub>(exo)), 1.26 (d, 24 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, Me<sub>Dipp</sub>(endo)), 2.71 (s, 6 H, Me<sub>OAc</sub>), 3.56 (sept, 8 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 7.0-7.1 (m, 12 H, sistema AB<sub>2</sub>, *m*-Dipp y *p*-Dipp), 7.79 (s, 2 H, NC(H)N).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 22.8 (Me<sub>OAc</sub>), 25.1 (Me<sub>Dipp</sub>(endo)), 26.1 (Me<sub>Dipp</sub>(exo)), 27.5 (CHMe<sub>2</sub>), 123.8 (*m*-Dipp), 126.2 (*p*-Dipp), 143.3 (*ipso*-Dipp), 145.4 (*o*-Dipp), 162.7 (NC(H)N), 178.4 (O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>).

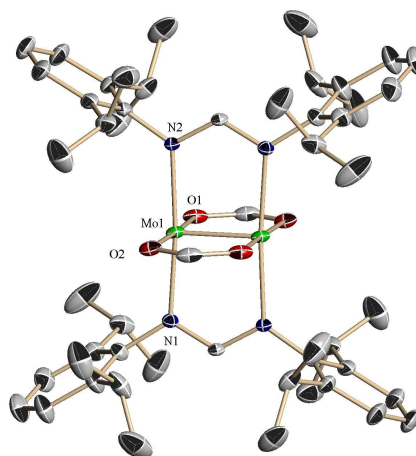
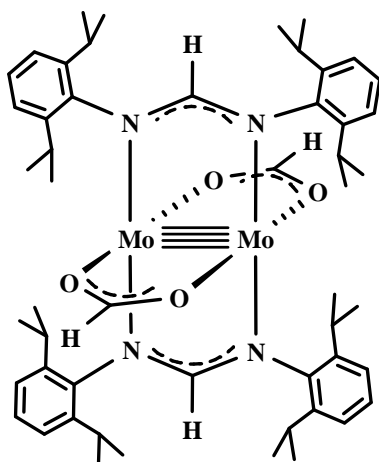
**Rayos X:** cristal de color amarillo. Distancia (Mo–Mo) = 2.089(1) Å.

**Susceptibilidad magnética:**  $\chi = -17.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**Anal. Cald.** para C<sub>54</sub>H<sub>76</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C, 62.54; H, 7.39; N, 5.40. **Expt.:** C, 62.6; H, 7.4; N, 5.1.



### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_2\{\mu\text{-HC}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2]$ , **3b**



Se utiliza el mismo procedimiento empleado para el compuesto **3a**, mezclando en un tubo de Schlenk  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$  (372 mg, 1.0 mmol) y  $\text{Li}\{\text{HC}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}(\text{THF})_2$  (1030 mg, 2.0 mmol) para obtener 760 mg (75%) de un producto puro cristalizado de una solución de THF en caliente.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo inestable al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color marrón. Es insoluble en THF y en tolueno a la temperatura ambiente.

Masa molecular: 1009 g/mol

**UV-Visible** (disolución en THF  $10^{-4}$  M):  $\lambda = 255, 280, 324$  y  $423$  nm, con valores de  $\epsilon = 22400, 18000, 6200$  y  $700$   $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$ , respectivamente.

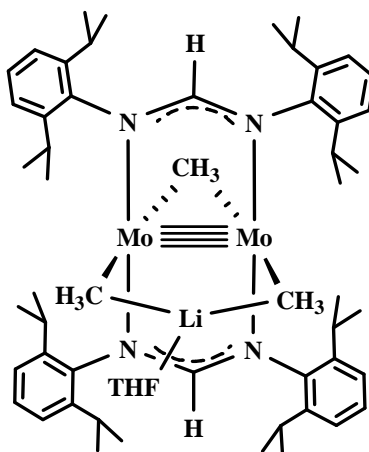
**$^1\text{H}$  RMN** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 1.17$  (d, 24 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}(\text{exo})$ ), 1.22 (d, 24 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}(\text{endo})$ ), 3.49 (sept, 8 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 7.00-7.08 (m, 12 H, sistema  $\text{AB}_2$ , *m*-Dipp y *p*-Dipp), 7.87 (s, 2 H,  $\text{NC}(\text{H})\text{N}$ ), 8.74 (s, 2 H,  $\text{O}_2\text{CH}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 24.7 ( $\text{Me}_{\text{Dipp}}(\text{endo})$ ), 25.6 ( $\text{Me}_{\text{Dipp}}(\text{exo})$ ), 27.7 ( $\text{CHMe}_2$ ), 123.9 (*m*-Dipp), 126.2 (*p*-Dipp), 143.2 (*ipso*-Dipp), 144.9 (*o*-Dipp), 163.6 ( $\text{NC(H)N}$ ), 168.2 ( $\text{O}_2\text{CH}$ ).

**Rayos X:** cristal de color amarillo. Distancia (Mo–Mo) = 2.105(1) Å.

**Anal. Cald.** para  $\text{C}_{52}\text{H}_{72}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_4$ : C, 61.90; H, 7.19; N, 5.55. **Expt.:** C, 62.0; H, 7.1; N, 5.7.

**Síntesis de  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Me})\{\text{Me}_2\text{Li}(\text{THF})\}\{\text{HC}(\text{N-2,6-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2]$ , **4****



A una suspensión de **3a** (2.075 g, 2.0 mmol) en THF (50 mL) enfriada a 0 °C, se le adiciona lentamente LiMe (4.3 mL, 1.6 M, 15 % de exceso). Después de agitar durante 3 horas a esta temperatura, se continúa con la agitación toda la noche, dejando que la mezcla alcance poco a poco la temperatura ambiente. Se concentra a vacío hasta aproximadamente la mitad del volumen, se añade éter (25 mL) y se centrifuga. La disolución transparente se trasvasa a un tubo de Schlenk y se cristaliza durante 72 horas a  $-23$  °C. Se forman cristales rojos que se separan y se secan a vacío durante 2 horas. La disolución que sobrenada se concentra hasta unos 20 mL, se añade éter (10 mL) y se cristaliza a  $-23$  °C, resultando un rendimiento global de 1.080 g (52%).

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido de color marrón-rojizo, muy sensible al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color amarillo. Es soluble en THF, poco soluble en tolueno y en éter e insoluble en pentano.

Masa molecular: 1043.2 g/mol

**UV-Visible** (disolución en THF  $10^{-4}$  M):  $\lambda = 420$  nm (banda ancha), con valor de  $\epsilon = 2200 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ .

**Nota:** los núcleos de protón y de carbono designados con prima (') se corresponden con los que están en la región del espacio en la que está situada la unidad {Mo<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Li·THF}.

<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = -0.55 (s ancho, 6 H, {Mo<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Li·THF}), 0.98 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, Me<sub>Dipp</sub>(endo)), 1.27 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, Me'<sub>Dipp</sub>(endo)), 1.32 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, Me'<sub>Dipp</sub>(exo)), 1.35 (m, 4 H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.38 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, Me<sub>Dipp</sub>(exo)), 1.74 (s, 3 H, μ-Me), 3.55 (m, 4 H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.76 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, CH'Me<sub>2</sub>), 4.11 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 7.02 (dd, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, *m*-Dipp), 7.06 (t, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *p*-Dipp), 7.11 (dd, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, *m'*-Dipp), 8.59 (s, 2 H, NC(H)N).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 4.4 (m, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>7</sup>Li) ~ 8 Hz, {Mo<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Li·THF}), 7.14 (s, μ-Me), 24.5 (Me<sub>Dipp</sub>(endo)), 25.0 (Me'<sub>Dipp</sub>(endo)), 25.6 (O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.6 (Me<sub>Dipp</sub>(exo)), 28.4 (CH'Me<sub>2</sub>), 28.5 (CHMe<sub>2</sub>), 28.7 (Me'<sub>Dipp</sub>(exo)), 124.1, 124.2 (*m*-Dipp y *m'*-Dipp), 125.7 (*p*-Dipp), 143.9 (*o'*-Dipp), 145.4 (*o*-Dipp), 143.3 (*ipso*-Dipp), 161.3 (NC(H)N).

<sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H RMN (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 4.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> ~ 112 Hz, {Mo<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Li·THF}), 7.14 (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> ~ 112 Hz, μ-Me).

<sup>7</sup>Li RMN (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 2.51 (s ancho).

**Muestra enriquecida en <sup>13</sup>C al 100%:**

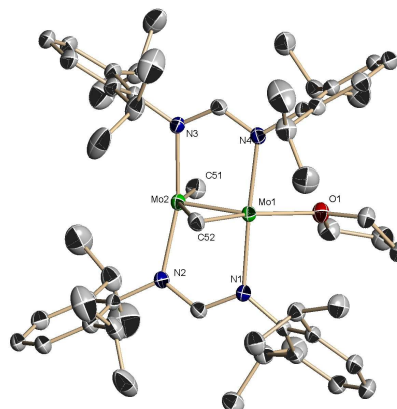
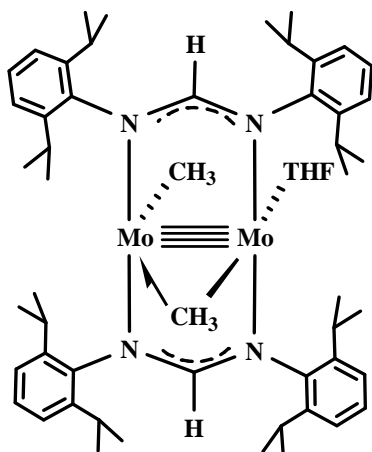
<sup>1</sup>H RMN (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = -0.55 (d, 6 H, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> ~ 112 Hz, {Mo<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Li·THF}), 1.74 (t, 3 H, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> ~ 112 Hz, μ-Me).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 4.4 (m, 2 C, {Mo<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Li·THF}), 7.14 (t, 1 C, <sup>2</sup>J<sub>CCtrans</sub> ~ 8 Hz, μ-Me).

**Rayos X:** cristal de color rojo. Distancia (Mo–Mo) = 2.075(1) Å.

**Anal. Cald.** para C<sub>57</sub>H<sub>87</sub>LiMo<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O: C, 65.63; H, 8.41; N, 5.37. **Expt.:** C, 66.2; H, 8.7; N, 5.9.

### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Me})(\text{Me})\{\text{HC}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2(\text{THF})], 5 \cdot \text{THF}$



Una disolución del compuesto **4** (2.0 g, 1.9 mmol) en tolueno-hexano (30 mL: 10 mL) se calienta a 100 °C durante 5 horas. La mezcla resultante se centrifuga y la disolución roja se lleva a sequedad. Se adicionan 0.3 mL de THF y se prepara una disolución saturada del compuesto en tolueno, la cual se cristaliza a -23 °C durante 48 horas, formándose cristales de color rojo que se separan de la disolución y se secan a vacío durante 2 horas para obtener 930 mg del producto (48%).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo, muy sensible al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color amarillo. Es soluble en tolueno, en éter y en otros disolventes orgánicos comunes.

Masa molecular: 1021.2 g/mol

**UV-Visible** (disolución en benceno  $10^{-4}$  M):  $\lambda = 480$  nm, con valores de  $\epsilon = 2160 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  RMN** (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 1.08, 1.15$  (d, 12 H cada uno,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 1.26 (m, 4 H,  $\text{O-CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.33, 1.36 (d, 12 H cada uno,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$

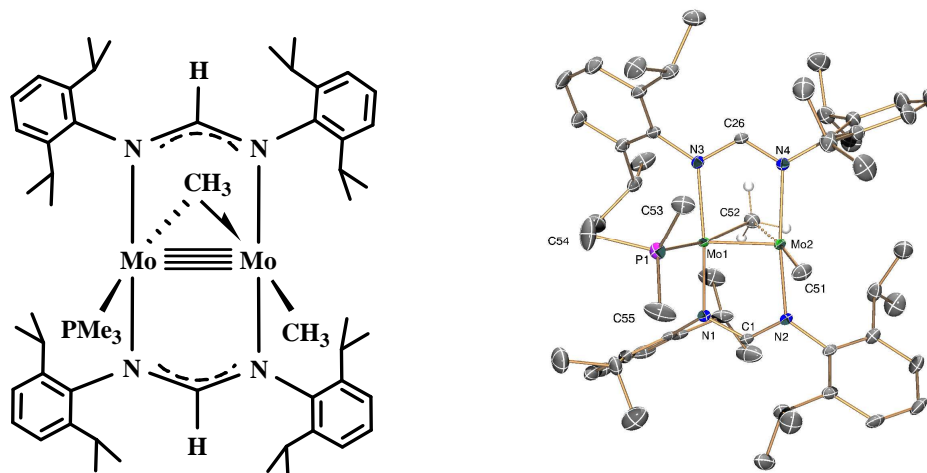
Hz, Me<sub>Dipp</sub>), 1.89 (s, 6 H, Mo-Me<sub>t</sub>), 3.39 (m, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.81, 4.04 (sept, 4 H cada uno, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 6.98-7.06 (m, *m*-Dipp, *m'*-Dipp y *p*-Dipp), 8.28 (s, 2 H, NC(H)N).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 15.9 (s, Mo-Me<sub>t</sub>), 24.9, 25.0 (Me<sub>Dipp</sub>), 25.7 (O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.3, 26.7 (Me<sub>Dipp</sub>), 28.5, 28.7 (CHMe<sub>2</sub>), 68.2 (O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 124.1, 124.2 (*m*-Dipp), 126.0 (*p*-Dipp), 144.5, 145.0 (*o*-Dipp), 145.9 (*ipso*-Dipp), 162.0 (NC(H)N).

<sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H RMN (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 15.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> ~ 118 Hz, Mo-Me<sub>t</sub>).

**Rayos X:** cristal de color rojo. Distancia (Mo-Mo) = 2.087(1) Å.

**Anal. Cald.** para C<sub>56</sub>H<sub>84</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O: C, 65.87; H, 8.29; N, 5.49. **Expt.:** C, 66.0; H, 8.4; N, 5.7.

Síntesis de  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Me})(\text{Me})\{\text{HC}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2(\text{PMe}_3)], 5 \cdot \text{PMe}_3$ 

A una disolución del compuesto **5**·(THF) (500 mg, 0.49 mmol) en tolueno (10 mL) se le añaden 1.5 equivalentes de  $\text{PMe}_3$ . Después de 2 horas de agitación, se elimina el disolvente bajo vacío y el residuo se lava con pentano (5 mL) a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , para obtener 340 mg (67%) de un producto puro que se cristaliza desde una disolución concentrada de tolueno a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido de color rojo pálido, muy sensible al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color marrón. Es insoluble en pentano y soluble en éter, en tolueno y en otros disolventes orgánicos comunes.

Masa molecular: 1025.1 g/mol

**UV-Visible** (disolución en benceno  $10^{-4}$  M):  $\lambda = 339$  (hombro), 390 (hombro) y 540 nm, con valor de  $\varepsilon = 1270\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  RMN** (500 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $-45\text{ }^\circ\text{C}$ ), todas las resonancias observadas son anchas:  $\delta = 0.25$  (s, 3 H,  $\text{Mo-Me}_t$ ), 0.45, 0.67 (d, 6 H cada uno,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 0.95 (m, 9 H,  $\text{PMe}_3$ ), 0.97, 1.06, 1.17 (s, 6 H cada uno,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 1.22 (m, 9 H,  $\text{Mo-}\mu\text{-Me}$  y  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 1.32, 1.37 (s, 6 H cada uno,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 3.40 (m, 4 H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.82, 3.93 (m,

2 H cada uno,  $CHMe_2$ ), 6.8-7.07 (m, 12 H, *m*-Dipp, *m'*-Dipp y *p*-Dipp), 8.67 (s, 2 H, NC(H)N).

$^{13}C\{^1H\}$  RMN (125 MHz,  $C_7D_8$ ,  $-45\text{ }^\circ C$ ):  $\delta = 2.5$  (d,  $^2J_{PC} = 40$  Hz,  $\mu-Me$ ), 14.4 (d,  $^1J_{PC} = 18$  Hz,  $PMe_3$ ), 17.5 (Mo- $Me_t$ ), 23.3, 23.5, 24.5, 24.6, 25.7, 26.8, 27.2, 27.4 ( $Me_{Dipp}$ ), 26.7, 28.1, 28.2, 28.3 ( $CHMe_2$ ), 123.4-125.6 (*m*-Dipp<sup>a</sup>, *m'*-Dipp<sup>a</sup>, *p*-Dipp<sup>a</sup>, *m*-Dipp<sup>b</sup>, *m'*-Dipp<sup>b</sup> y *p*-Dipp<sup>b</sup>), 141.2, 143.2, 143.3, 144.0 (*o*-Dipp), 145.8, 145.9 (*ipso*-Dipp), 162.5 (NC(H)N).

$^{13}C,^1H$  RMN (125 MHz,  $C_7D_8$ ,  $-45\text{ }^\circ C$ ):  $\delta = 2.5$  (dq,  $^1J_{CH} \sim 115$  Hz,  $^2J_{PCtrans} = 40$  Hz,  $\mu-Me$ ), 17.5 (q,  $^1J_{CH} \sim 115$  Hz, Mo- $Me_t$ ).

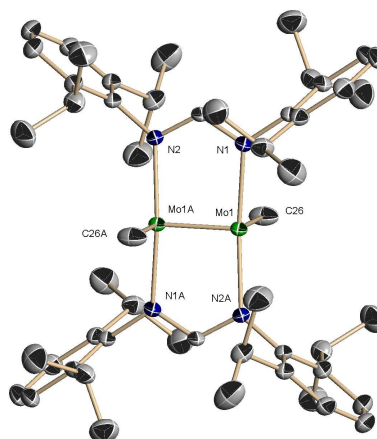
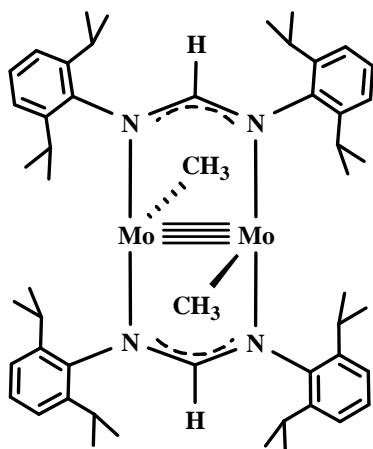
$^{31}P\{^1H\}$  RMN (200 MHz,  $C_7D_8$ ,  $-45\text{ }^\circ C$ ):  $\delta = -23.4$ .

**Rayos X:** cristal de color rojo. Distancia (Mo-Mo) = 2.087(1) Å.

**Anal. Cald.** para  $C_{55}H_{85}Mo_2N_4P$ : C, 64.44; H, 8.36; N, 5.47. **Expt.:** C, 64.5; H, 8.8; N, 5.9.



## Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3)_2\{\text{HC}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2]$ , **5**



Una muestra sólida del compuesto **5**·THF (500 mg, 0.49 mmol) se calienta a 70 °C bajo vacío durante 12 horas. El sólido que resulta se disuelve en tolueno en caliente y se cristaliza a -23 °C durante 48 horas, formándose cristales de color rojo que se separan de la disolución y se secan a vacío durante 1 hora (Rdto: 200 mg, 42%).

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo, muy sensible al oxígeno y a la humedad. El calentamiento a temperaturas superiores a 100 °C lo descompone. Es insoluble en pentano y soluble en éter, en tolueno y en otros disolventes orgánicos comunes.

Masa molecular: 949.1 g/mol

**UV-Visible** (disolución en benceno  $10^{-4}$  M):  $\lambda = 480$  nm, con valores de  $\epsilon = 2000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  RMN** (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 1.01, 1.16, 1.26, 1.37$  (d, 12 H cada uno,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 1.89 (s, 6 H,  $\text{Mo-Me}_t$ ), 3.54, 4.25 (sept, 4 H cada uno,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 6.92 (dd, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, *m*-Dipp), 7.03

(t aparente, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, *p*-Dipp), 7.09 (dd, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, *m'*-Dipp), 8.31 (s, 2 H, NC(H)N).

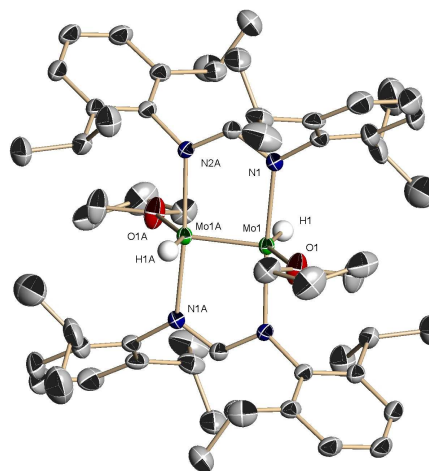
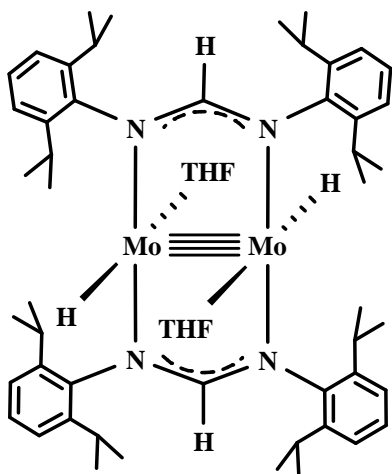
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 14.7$  (s, Mo-*Me<sub>t</sub>*), 25.0, 25.1, 25.3, 26.0 (*Me<sub>Dipp</sub>*), 28.3, 29.7 (*CHMe<sub>2</sub>*), 123.5 (*m*-Dipp), 124.9 (*m'*-Dipp), 126.3 (*p*-Dipp), 143.9 (*o'*-Dipp), 144.9 (*o*-Dipp), 145.4 (*ipso*-Dipp), 161.6 (NC(H)N).

$^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  RMN (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 14.7$  (q,  $^1J_{\text{CH}} \sim 120$  Hz, Mo-*Me<sub>t</sub>*).

**Rayos X:** cristal de color rojo. Distancia (Mo-Mo) = 2.081(1) Å.

**Anal. Cald.** para  $\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{Mo}_2\text{N}_4$ : C, 65.81; H, 8.07; N, 5.90. **Expt.:** C, 66.0; H, 8.4; N, 6.1.

### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{H})_2\{\text{HC}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2(\text{THF})_2], 6 \cdot \text{THF}$



Una disolución del compuesto **5·THF** (600 mg, 0.58 mmol) en tolueno (10 mL), se agita durante 24 horas a la temperatura ambiente bajo un presión de  $\text{H}_2$  de 1 atm. A continuación se elimina el disolvente bajo vacío y el crudo se lava con pentano (8mL) a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Se añade la mínima cantidad de THF para disolver el sólido amarillo y se enfría en la nevera a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 días, hasta conseguir cristales amarillos (Rdto: 470 mg, 75%).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo (color rojo en disolución). Es inestable al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color marrón. Es soluble en tolueno, en THF y muy poco soluble en pentano y en hexano.

Masa molecular: 1065.2 g/mol

**UV-Visible** (disolución en benceno  $10^{-4}$  M):  $\lambda = 348, 425$  y  $548$  nm, con valores de  $\epsilon = 5300, 2000$  y  $1200\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$ , respectivamente.

**IR** (Nujol):  $\bar{\nu}(\text{Mo-H}) = 1525\text{ cm}^{-1}$

**$^1\text{H}$  RMN** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 1.02, 1.09$  (d, 12 H cada uno,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 1.27 (m, 8 H,  $\text{O-CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.35 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 1.48 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 3.40 (m, 8 H,  $\text{O-CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.80 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 4.46 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 5.67 (s, 2 H,  $\text{Mo-H}$ ), 7.01- 7.09 (m, 12 H, *m*-Dipp, *m'*-Dipp y *p*-Dipp), 8.45 (s, 2 H,  $\text{NC(H)N}$ ).

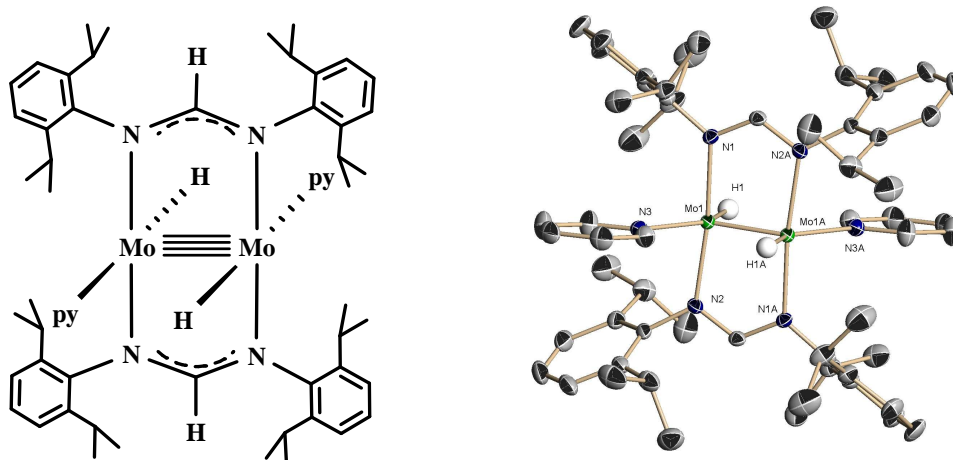
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 24.9, 25.0$  ( $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 25.6 ( $\text{O-CH}_2\text{CH}_2$ ), 25.7, 27.0 ( $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 28.3, 28.5 ( $\text{CHMe}_2$ ), 69.2 ( $\text{O-CH}_2\text{CH}_2$ ), 123.7, 123.9 (*m*-Dipp), 126.0 (*p*-Dipp), 144.9, 143.9 (*o*-Dipp), 145.9 (*ipso*-Dipp), 161.6 ( $\text{NC(H)N}$ ).

**Rayos X:** cristal de color amarillo. Distancia ( $\text{Mo-Mo}$ ) = 2.090(1) Å.

**Susceptibilidad magnética:**  $\chi = -12.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**Anal. Cald.** para  $\text{C}_{58}\text{H}_{88}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_2$ : C, 65.40; H, 8.33; N, 5.26; **Expt.:** C, 65.1; H, 7.9; N, 5.0.

**Síntesis de  $[\text{Mo}_2(\text{H})_2\{\text{HC}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2(\text{py})_2]$ , **6**·py**



A una disolución del compuesto **6**·THF (300 mg, 0.28 mmol) en tolueno (8 mL) se le añade piridina anhidra (2.5 equiv.) y se agita durante 2 horas a la temperatura ambiente. La disolución se lleva a sequedad y se lava con pentano en frío. El producto se cristaliza desde una disolución saturada de tolueno en caliente dejando enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. El producto se conserva en el frigorífico a 8 °C formándose microcristales de color púrpura muy brillantes que se secan a vacío durante 1 hora (Rdto: 190 mg, 64%).

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido de color púrpura, inestables al oxígeno y a la humedad. Es insoluble en pentano y poco soluble en éter y en tolueno.

Masa molecular: 1079.2 g/mol

**UV-Visible** (disolución en benceno  $10^{-4}$  M):  $\lambda = 396$  y  $629$  nm, con valores de  $\epsilon = 3055$  y  $1300 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ , respectivamente.

**IR** (Nujol):  $\bar{\nu} (\text{Mo-H}) = 1520 \text{ cm}^{-1}$

**$^1\text{H}$  RMN** (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.40, 1.15, 1.35, 1.59 (d, 12 H cada uno,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 3.25, 5.02 (sept, 4 H cada uno,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ) 6.17. (s ancho, 4 H, 3-py), 6.49 (t aparente, 2 H, 4-py), 7.09 (dd, 4 H,  $^2J_{\text{HH}} = 1.5$ , Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *m*-Dipp), 6.87 (s, 2 H, Mo-*H*), 6.94 (t aparente, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, *p*-Dipp), 7.09 (dd, 4 H,  $^2J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, *m'*-Dipp), 8.47 (s, 2 H, NC(H)N).

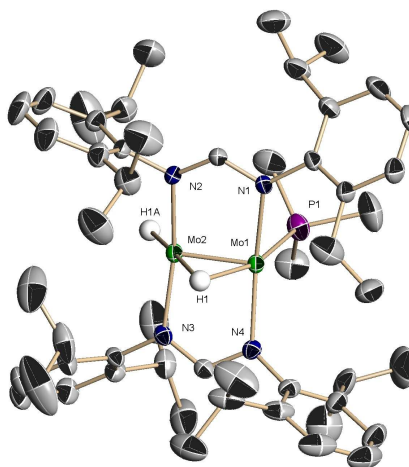
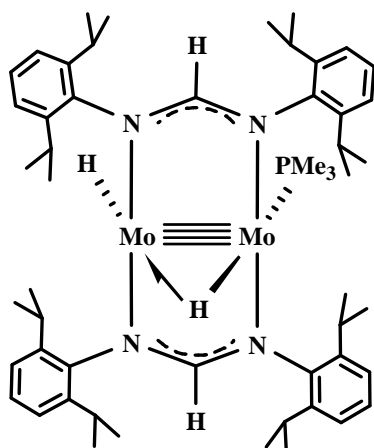
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 24.1, 24.5, 26.0 ( $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 27.5, 28.8 ( $\text{CHMe}_2$ ), 29.4 ( $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 123.3 (*m*-Dipp), 123.8, (*m'*-Dipp), 123.9 (3-py), 124.9 (*p*-Dipp), 136.4 (4-py), 143.6, 144.9 (*o*-Dipp), 147.6 (*ipso*-Dipp), 162.2 (NC(H)N).

Las señales de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  correspondientes a los grupos 2-CH del ligandos piridina no se detectaron debido a su fluxionalidad.

**Rayos X:** cristal de color púrpura. Distancia (Mo–Mo) = 2.095(1) Å.

**Anal. Cald.** para  $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{Mo}_2\text{N}_6$ : C, 66.77; H, 7.66; N, 7.79; **Expt.:** C, 66.2; H, 7.3; N, 7.3

### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{H})_2\{\text{HC}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2(\text{PMe}_3)], 6 \cdot \text{PMe}_3$



A una disolución del complejo **6·THF** (400 mg, 0.38 mmol) en tolueno (8 mL) se le añade  $\text{PMe}_3$  (1.5 equiv.) y se agita durante 3 horas a la temperatura ambiente. A continuación se elimina el disolvente bajo vacío, se disuelve el residuo en éter (~ 12 mL), se centrifuga y se trasvasa a un tubo de Schlenk. La disolución se concentra, se conserva en la nevera a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 días y se obtienen cristales de color rojo (Rdto: 210 mg, 55%).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo, muy inestables al oxígeno y a la humedad. Es soluble en éter, en tolueno y en otros disolventes orgánicos comunes.

Masa molecular: 997.1 g/mol

**UV-Visible** (disolución en benceno  $10^{-4}$  M):  $\lambda = 329, 369$  y  $496$  nm, con valores de  $\epsilon = 8900, 5800$  y  $800\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$ , respectivamente.

**IR** (Nujol):  $\bar{\nu}(\text{Mo}-\text{H}_{\text{terminal}}) = 1510\text{ cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  RMN** (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.47$  (m, 12 H,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ),  $1.07$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ),  $1.21$ - $1.24$  (m, 18 H,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ),  $1.27$  (d, 9 H,  $^2J_{\text{PH}} = 6.6$  Hz,

$PMe_3$ ), 1.32 (d, 6 H,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz,  $Me_{Dipp}$ ), 1.43 (d, 6 H,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz,  $Me_{Dipp}$ ), 3.35 (dd, 1 H,  $^2J_{HH} = 11.9$  Hz,  $^2J_{PH} = 55.7$  Hz,  $\mu-H$ ), 3.69 (m, 4 H,  $CHMe_2$ ), 3.93 (sept, 2 H,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz,  $CHMe_2$ ), 4.38 (sept, 2 H,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz,  $CHMe_2$ ), 6.96-7.09 (m, 12 H, protones aromáticos, Dipp), 8.56 (s, 2 H,  $NC(H)N$ ), 9.04 (d, 1 H,  $^2J_{HH} = 11.9$  Hz,  $Mo-H_t$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  RMN (100 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta = 19.7$  (d,  $^1J_{PC} = 21$  Hz,  $PMe_3$ ), 23.9, 24.5, 24.6, 24.7, 25.4, 25.6, 26.1, 27.5 ( $Me_{Dipp}$ ), 28.2, 28.3, 28.4, 28.5 ( $CHMe_2$ ), 123.7, 123.9, 124.0, 124.9 ( $m$ -Dipp), 125.9, 126.2 ( $p$ -Dipp), 141.9, 143.6, 144.4, 144.7 ( $o$ -Dipp), 145.1, 145.9 ( $ipso$ -Dipp), 162.8 ( $NC(H)N$ ).

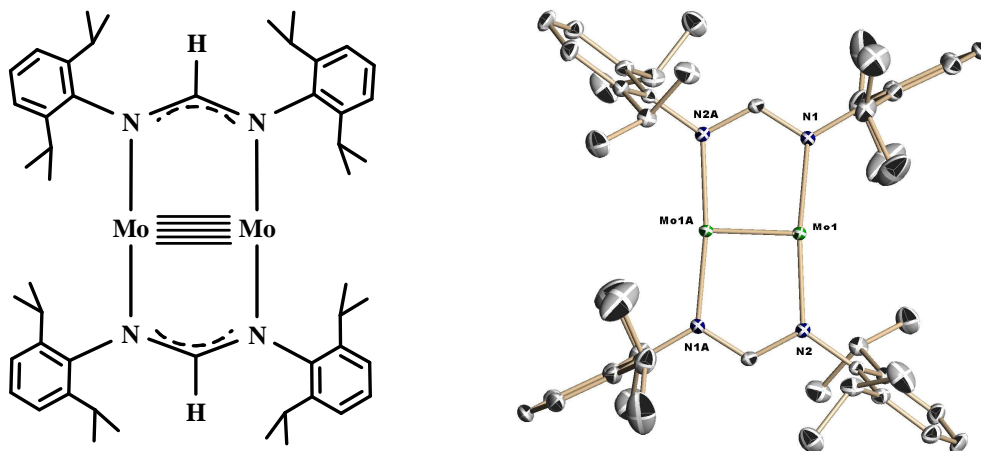
$^{31}P\{^1H\}$  RMN (200 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta = -15.8$  ppm.

**Rayos X:** cristal de color rojo. Distancia (Mo-Mo) = 2.077(1) Å.

**Anal. Cald.** para  $C_{53}H_{81}Mo_2N_4P$ : C, 63.84; H, 8.19; N, 5.62; **Expt.:** C, 64.0; H, 8.4; N, 5.9.



### Síntesis de $[\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2]$ , 7



Una disolución del complejo **6**·THF (430 mg, 0.40 mmol) en ciclohexano (15 mL), se irradia con luz ultravioleta, con agitación, durante 24 horas, realizando varios ciclos de vacío/argón mientras tiene lugar la fotólisis. La disolución se filtra, se concentra hasta saturación y se pone en el frigorífico a 8 °C durante 24 horas. Los microcristales formados se separan de la disolución y se secan a vacío durante 1 hora (Rdto: 270 mg, 75%).

#### Datos espectroscópicos:

Cristales de color rojo, muy inestables al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color marrón. Es soluble en THF, en tolueno y poco soluble en pentano.

Masa molecular: 919.0 g/mol

$^1\text{H}$  RMN (500 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.86 (d, 24 H, Me<sub>Dipp</sub>'), 1.49 (d, 24 H, Me<sub>Dipp</sub>), 4.34 (sept, 8 H, CHMe<sub>2</sub>), 6.98-7.04 (m, 12 H, *meta*-Dipp y *para*-Dipp, sistema AB<sub>2</sub>), 9.18 (s, 2 H, NC(H)N).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (125 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C)  $\delta$  = 24.9 (Me<sub>Dipp</sub>), 25.4 (Me<sub>Dipp'</sub>), 29.2 (CHMe<sub>2</sub>), 123.7 (*meta*-Dipp), 126.4 (*para*-Dipp), 144.8 (*orto*-Dipp), 146.7 (*ipso*-Dipp), 165.4 (NC(H)N).

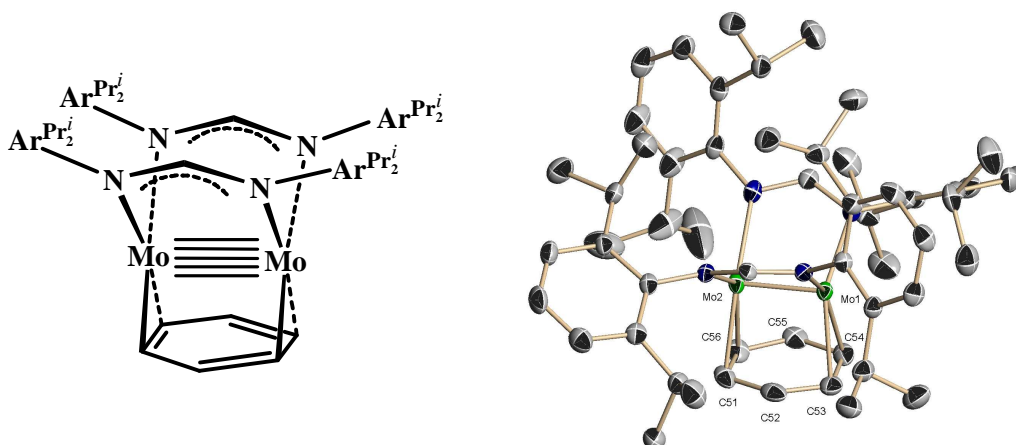
**Rayos X:** cristal de color rojo. Distancia (Mo–Mo) = 2.033(1) Å.

Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  son idénticos a los publicados por el grupo de Tsai.<sup>12</sup> De igual forma, los parámetros estructurales determinados mediante difracción de rayos X para un solvato de ciclohexano de esta sustancia son prácticamente idénticos a los referidos en la bibliografía para un solvato análogo de tolueno.

---

<sup>12</sup> Tsai, Y.C.; Chen, H. Z.; Chang, C. C.; Yu, J. S.; Lee, G. H.; Wang, Y.; Kuo, T.S., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12534.

### Síntesis de $[\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2(\text{C}_6\text{H}_6)], 8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$



Una disolución del complejo **6**·THF (400 mg, 0.38 mmol) en benceno (10 mL), se irradia con luz ultravioleta durante 24 horas, con agitación. La disolución se evapora y se protege de la luz para lavar el sólido con pentano a 0 °C, obteniendo un crudo suficientemente puro para estudios de reactividad con un rendimiento de *ca.* 265 mg (70%). El producto se cristaliza desde una disolución de hexano con pequeñas cantidades de benceno y de éter, que se mantienen en la nevera durante 48 horas a –23 °C, formándose microcristales del compuesto que se separan de la disolución y se secan a vacío durante 1 hora.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales de color rojo, muy inestables al oxígeno y a la humedad. Se protege de la luz cuando se utiliza un disolvente que no sea benceno. Es soluble en benceno, en éter, en THF y en tolueno e insoluble en pentano.

Masa molecular: 997.1 g/mol

$^1\text{H}$  RMN (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C)  $\delta$  = 0.04, 0.76, 0.98, 1.05, 1.06, 1.12, 1.19, 1.51 (d, 6 H cada uno,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ), 2.54, 2.89, 3.39, 3.59 (sept, 2 H cada uno,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.87 (s, 6 H,  $\text{Mo}_2\text{-C}_6\text{H}_6$ ), 6.92 (dd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  =

6.7 Hz,  ${}^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz,  $m'$ -Dipp<sup>b</sup>), 6.95-7.00 (m, 6 H,  $m$ -Dipp<sup>b</sup>,  $p$ -Dipp<sup>b</sup>,  $m$ -Dipp<sup>a</sup>), 7.09 (t, 2 H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $p$ -Dipp<sup>a</sup>), 7.20 (dd, 2 H,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  ${}^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz,  $m'$ -Dipp<sup>a</sup>), 7.56 (s, 2 H, NC(H)N).

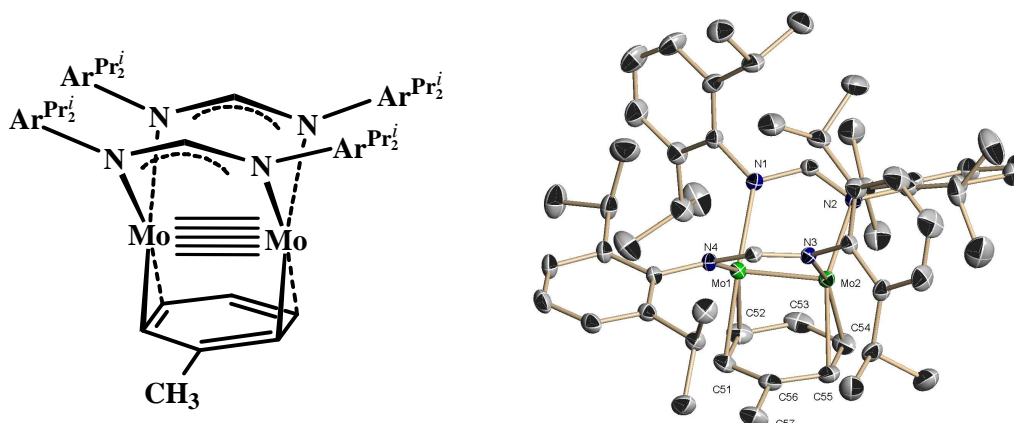
${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$  RMN (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C)  $\delta = 23.3, 24.3, 24.4, 24.7, 25.3, 25.6$  (Me<sub>Dipp</sub>), 27.1 (Me<sub>Dipp</sub> y CHMe<sub>2</sub>), 27.6, 27.8 (CHMe<sub>2</sub>), 27.9 (Me<sub>Dipp</sub>), 28.3 (CHMe<sub>2</sub>), 71.7 (Mo<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 123.0, 123.4, 124.7, 124.9 ( $m$ -Dipp), 125.0, 125.1 ( $p$ -Dipp), 141.7, 143.4, 143.9, 144.3 ( $o$ -Dipp), 144.8, 147.4 (*ipso*-Dipp), 161.1 (NC(H)N).

**Susceptibilidad magnética:**  $\chi = -15.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**Rayos X:** cristal de color rojo. Distancia (Mo–Mo) = 2.106(1) Å.

**Anal. Cald.** para C<sub>56</sub>H<sub>76</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>4</sub>: C, 67.45; H, 7.68; N, 5.62; **Expt.:** C, 67.8; H, 8.0; N, 5.9.

Síntesis de  $[\text{Mo}_2\{\text{HC}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)], 8 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$



Se utiliza el mismo procedimiento descrito para  $8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ , empleando como disolvente tolueno. Se obtiene un sólido suficientemente puro para estudios de reactividad con un rendimiento de *ca.* 250 mg (65%), el cual se cristaliza de pentano con la mínima cantidad de tolueno.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Cristales de color rojo, muy inestables al oxígeno y a la humedad. Se protege de la luz cuando se utiliza un disolvente que no sea tolueno. Es soluble en benceno, en éter, en THF y en tolueno e insoluble en pentano.

Masa molecular: 1011.1 g/mol

$^1\text{H RMN}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 0.05, 0.85$  (d, 6 H cada uno,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ),  $0.99\text{-}1.02$  (m, 12 H,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ),  $1.06$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ),  $1.17, 1.20$  (d, 6 H cada uno,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ),  $1.50$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{Me}_{\text{Dipp}}$ ),  $1.60$  (s, 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ ),  $2.64$  (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ),  $3.10$  (sept, 2 H,  $\text{CHMe}_2$ ),  $3.31\text{-}3.37$  (m, 4 H, (*m*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ ), (*p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ ) y  $\text{CHMe}_2$ ),  $3.40$  (d ancho, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} \sim 1.2$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ ),  $3.58$  (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ),  $4.88$  (m, 1 H, *o'*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ ),  $5.14$  (t ancho, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, (*m'*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ ),  $6.91$  (d

ancho, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, *m*-Dipp<sup>b</sup>), 6.96 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, *p*-Dipp<sup>b</sup>), 7.00 (m, 2 H, *m*-Dipp<sup>a</sup>), 7.06 (m, 2 H, *m'*-Dipp<sup>b</sup>), 7.11 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, *p*-Dipp<sup>a</sup>), 7.21 (d ancho, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, *m'*-Dipp<sup>a</sup>), 7.57 (s, 2 H, NC(H)N).

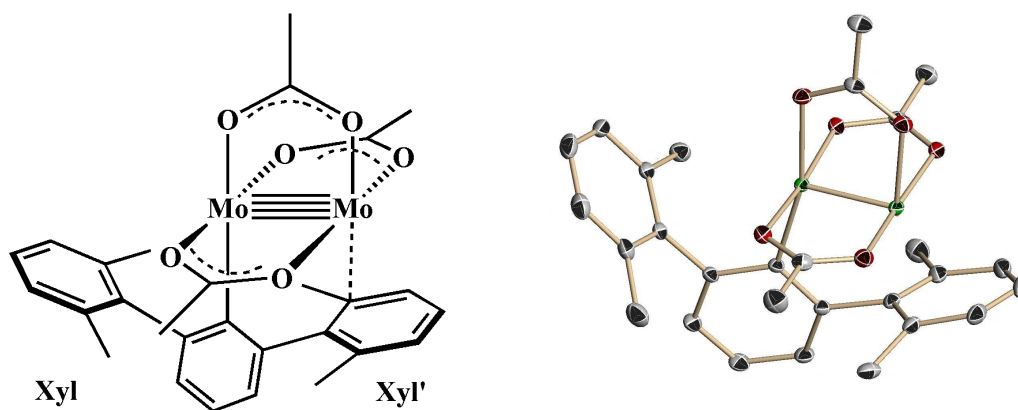
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta = 17.3$  (Mo<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me), 23.5, 24.3, 24.7, 24.8, 25.5, 25.7, 27.3 (Me<sub>Dipp</sub>), 27.4, 27.6, 27.8 (CHMe<sub>2</sub>), 27.9 (Me<sub>Dipp</sub>), 28.3 (CHMe<sub>2</sub>), 59.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me), 62.3 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me), 65.1 (*o'*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me), 70.1 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me), 91.6 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me), 92.5 (*m'*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me), 123.1, 123.6, 124.8, 124.9, 125.0, 125.1 (*m*-Dipp<sup>a</sup>, *m'*-Dipp<sup>a</sup>, *p*-Dipp<sup>a</sup>, *m*-Dipp<sup>b</sup>, *m'*-Dipp<sup>b</sup> y *p*-Dipp<sup>b</sup>), 142.0, 143.1, 144.4, 144.7 (*o*-Dipp), 144.9 (*ipso*-Dipp<sup>a</sup>), 147.6 (*ipso*-Dipp<sup>b</sup>), 161.3 (NC(H)N).

**Rayos X:** cristal de color rojo. Distancia (Mo–Mo) = 2.105(1) Å.

**Anal. Cald.** para C<sub>57</sub>H<sub>78</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>4</sub>: C, 67.71; H, 7.78; N, 5.54; **Expt.:** C, 68.0; H, 8.1; N, 5.7.

## Síntesis de complejos de molibdeno con ligandos terfenilo

### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})(\text{O}_2\text{CMe})_3] \cdot 9 \cdot \text{Xyl}$



En la cámara seca se mezclan  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$  (1.46 g, 3.42 mmol) y  $\text{LiAr}^{\text{Xyl}_2}$  (1.0 g, 3.42 mmol). La mezcla de reacción se enfría a  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , se añaden 20 mL de THF y se agita la mezcla durante 12 horas, dejando que alcance poco a poco la temperatura ambiente. Se elimina entonces el disolvente bajo vacío y se extrae con 20 mL de tolueno, resultando una suspensión de color rojo-vino que se centrifuga. La disolución transparente se trasvasa a un tubo de Schlenk, se concentra hasta la mitad y se conserva en la nevera a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  durante la noche. Se forman microcristales de color rojo brillante del compuesto, que se separan de la disolución y se secan a vacío durante 3 horas, con un rendimiento del 63% (1.41 g).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales de color rojo-vino, muy inestables al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color marrón. Es soluble en tolueno, éter y THF e insoluble en pentano.

Masa molecular: 654.4 g/mol

**UV-Visible** (disolución en  $C_6H_6$   $10^{-4}$  M):  $\lambda = 530$  nm, con valor de  $\varepsilon = 1100$   $mol^{-1} L cm^{-1}$ ; (disolución en éter  $10^{-4}$  M):  $\lambda = 280, 445$  y  $530$  nm, con valores de  $\varepsilon = 13360, 540$  y  $1080$   $mol^{-1} L cm^{-1}$ , respectivamente.

**$^1H$  RMN** (400 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C)  $\delta = 2.00$  (s, 3 H, *trans*-Me<sub>OAc</sub>), 2.18 (s, 6 H, Me<sub>Xyl'</sub>), 2.35 (s, 6 H, Me<sub>Xyl</sub>), 2.51 (s, 6 H, Me<sub>OAc</sub>), 6.14 (t, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, *p*-Xyl'), 6.49 (d, 2 H,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, *m*-Xyl'), 6.78-6.86 (m, 3 H, sistema AB<sub>2</sub>, *m*-Xyl y *p*-Xyl), 6.89 (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, *m'*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.06 (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.31 (t, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

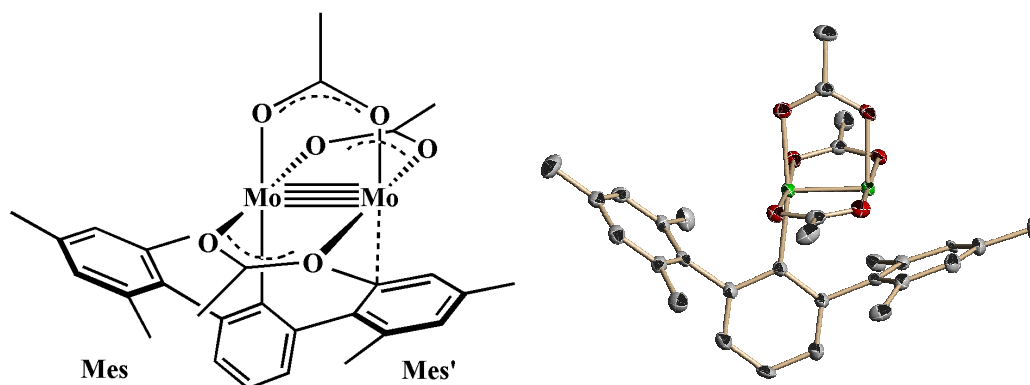
**$^{13}C\{^1H\}$  RMN** (100 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C)  $\delta = 20.9$  (Me<sub>Xyl</sub>), 22.1 (Me<sub>Xyl'</sub>), 22.7 (*trans*-Me<sub>OAc</sub>), 23.5 (Me<sub>OAc</sub>), 123.5 (*m'*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 125.7 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.6 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.9 (*p*-Xyl), 127.4 (*m*-Xyl), 128.5 (*p*-Xyl'), 129.2 (*m*-Xyl'), 135.5 (*o*-Xyl'), 136.3 (*o*-Xyl), 143.3 (*i*-Xyl), 145.7 (*i*-Xyl'), 147.4 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 148.0 (*o'*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 180.1 (Mo-C<sub>ar</sub>), 183.7 (O<sub>2</sub>CMe), 183.8 (*trans*-O<sub>2</sub>CMe).

**Rayos X:** cristal de color rojo-vino. Distancia (Mo–Mo) = 2.086(1) Å.

**Anal. Cald.** para C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C, 51.4; H, 4.6; **Expt.:** C, 51.3; H, 4.6.



### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Mes}_2})(\text{O}_2\text{CMe})_3] \cdot 9 \cdot \text{Mes}$



En la cámara seca se mezclan en un tubo de Schlenk,  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$  (1.00 g, 2.34 mmol) y  $\text{LiAr}^{\text{Mes}_2}$  (0.75 g, 2.34. mmol). La mezcla de reacción se enfría a  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , se añade THF (20 ml) y se agita la mezcla durante 12 horas, dejando que alcance poco a poco la temperatura ambiente. Se elimina entonces el disolvente bajo vacío y se extrae con 25 ml de tolueno, resultando una suspensión de color rojo-vino que se centrifuga. La disolución transparente se trasvasa a un tubo de Schlenk, se concentra hasta observar la formación de pequeños cristales rojos y se conserva en la nevera a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  durante la noche. Los cristales se separan de la disolución y se secan a vacío durante 3 horas, obteniendo 1.05 g del compuesto (Rdto. 66%).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales de color rojo-vino, muy inestables al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando de color a marrón. Es soluble en tolueno, éter y THF y poco soluble en pentano y hexano.

Masa molecular: 682.5 g/mol

**UV-Visible** (disolución en  $C_6H_6$   $10^{-4}$  M):  $\lambda = 530$  nm, con valor de  $\epsilon = 1080$   $mol^{-1} L cm^{-1}$ ; (disolución en  $Et_2O$   $10^{-4}$  M):  $\lambda = 280, 445$  y  $530$  nm, con valores de  $\epsilon = 17400, 700$  y  $1400$   $mol^{-1} L cm^{-1}$ .

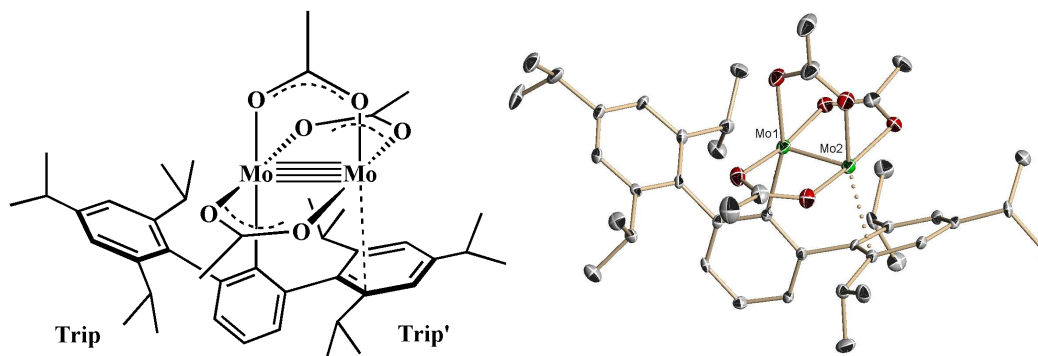
**$^1H$  RMN** (400 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C)  $\delta = 1.40$  (s, 3 H,  $p-Me_{Mes'}$ ), 1.93 (s, 3 H,  $p-Me_{Mes}$ ), 2.00 (s, 3 H,  $trans-Me_{OAc}$ ), 2.21 (s, 6 H,  $o-Me_{Mes'}$ ), 2.37 (s, 6 H,  $o-Me_{Mes}$ ), 2.53 (s, 6 H,  $Me_{OAc}$ ), 6.36 (s, 2 H,  $m-Mes'$ ), 6.66 (s, 2 H,  $m-Mes$ ), 6.95 (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  $m'-C_6H_3$ ), 7.12 (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  $m-C_6H_3$ ), 7.34 (t, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  $p-C_6H_3$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$  RMN** (100 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C)  $\delta = 20.2$  ( $p-Me_{Mes'}$ ), 20.9 ( $p-Me_{Mes}$ ), 21.2 ( $o-Me_{Mes}$ ), 22.4 ( $o-Me_{Mes'}$ ), 23.0 ( $trans-Me_{OAc}$ ), 23.8 ( $Me_{OAc}$ ), 123.6 ( $m-C_6H_3$ ), 125.7 ( $m'-C_6H_3$ ), 126.4 ( $p-C_6H_3$ ), 128.1 ( $m-Mes$ ), 129.8 ( $m-Mes'$ ), 135.6 ( $p-Mes$ ), 135.9, 136.0 ( $o-Mes'$ ,  $o-Mes$ ), 138.7 ( $p-Mes'$ ), 140.3 ( $i-Mes$ ), 141.3 ( $i-Mes'$ ), 147.4, 147.9 (cada uno,  $o-C_6H_3$ ), 181.5 ( $Mo-C_{ar}$ ), 183.4 ( $O_2CMe$ ), 183.5 ( $trans-O_2CMe$ ).

**Rayos X:** cristal de color rojo-vino. Distancia (Mo–Mo) = 2.083(1) Å.

**Anal. Cald.** para  $C_{30}H_{34}Mo_2O_6$ : C, 52.8; H, 5.0; **Expt.:** C, 53.1; H, 5.3.

## Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Trip2}})(\text{O}_2\text{CMe})_3] \cdot 9 \cdot \text{Trip}$



En la cámara seca se mezclan en un tubo de Schlenk,  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$  (0.760 g, 1.77 mmol) y  $(\text{Et}_2\text{O})\text{LiAr}^{\text{Trip2}}$  (1.0 g, 1.77. mmol). La mezcla de reacción se enfría a  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , se añade éter (30 mL) y se agita la mezcla durante 12 horas, dejando que alcance poco a poco la temperatura ambiente. Resulta una suspensión de color rojo-vino que se centrifuga y se trasvasa a un tubo de Schlenk. Se concentra hasta un volumen de  $\sim 10$  mL, se añade pentano (5 mL) y se conserva en la nevera a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  durante dos días. Los cristales formados se separan de la disolución y se secan a vacío durante 2 horas, obteniendo 720 mg del compuesto (Rdto. 48%).

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales de color rojo-vino, muy inestables al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando de color a marrón. Es muy soluble en tolueno, éter y THF y poco en pentano y hexano.

Masa molecular: 851 g/mol

**UV-Visible** (disolución en  $\text{C}_6\text{H}_6$   $10^{-4}$  M):  $\lambda = 530$  nm, con valor de  $\epsilon = 1160$   $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ; (disolución en  $\text{Et}_2\text{O}$   $10^{-4}$  M):  $\lambda = 280, 445$  y  $530$  nm, con valores de  $\epsilon = 18000, 750$  y  $1300$   $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ .

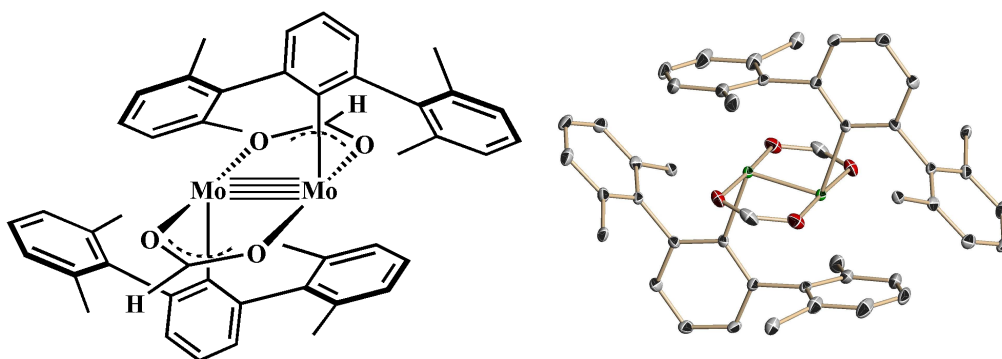
$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C)  $\delta$  = 1.00, 1.20 (d, 3 H cada uno, *p*- $\text{CHMe}_{2\text{Trip}}$ '), 1.20, 1.35 (d, 3 H cada uno, *p*- $\text{CHMe}_{2\text{Trip}}$ ), 1.40-1.70 (d, 6 H cada uno, *o*- $\text{CHMe}_{2\text{Trip}}$ ), 2.00 (s, 3 H, *trans*- $\text{Me}_{\text{OAc}}$ ), 2.50 (s, 6 H,  $\text{Me}_{\text{OAc}}$ ), 3.40, 3.52 (sept, 1 H cada uno, *p*- $\text{CHMe}_{2\text{Trip}}$ ), 3.70, 3.80 (sept, 2 H cada uno, *o*- $\text{CHMe}_{2\text{Trip}}$ ), 6.36 (s, 2 H, *m*- $\text{Trip}'$ ), 6.66 (s, 2 H, *m*- $\text{Trip}$ ), 6.95 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, *m'*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.12 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.34 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C)  $\delta$  = 20.2, 20.4 (*p*- $\text{CHMe}_{2\text{Trip}}$ '), 20.9, 21.0 (*p*- $\text{CHMe}_{2\text{Trip}}$ ), 21.2-22.7 (*o*- $\text{CHMe}_{2\text{Trip}}$ , *o*- $\text{CHMe}_{2\text{Trip}}$ '), 23.0 (*trans*- $\text{Me}_{\text{OAc}}$ ), 23.8 ( $\text{Me}_{\text{OAc}}$ ), 123.6 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 125.7 (*m'*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 126.4 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 128.1 (*m*- $\text{Trip}$ ), 129.8 (*m*- $\text{Trip}'$ ), 135.6 (*p*- $\text{Trip}$ ), 135.9, 136.0 (*o*- $\text{Trip}'$ , *o*- $\text{Trip}$ ), 138.7 (*p*- $\text{Trip}'$ ), 140.3 (*i*- $\text{Trip}$ ), 141.3 (*i*- $\text{Trip}'$ ), 147.4, 147.9 (cada uno, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 181.0 ( $\text{Mo-C}_{\text{ar}}$ ), 183.4 ( $\text{O}_2\text{CMe}$ ), 183.5 (*trans*- $\text{O}_2\text{CMe}$ ).

**Rayos X:** cristal de color rojo-vino. Distancia ( $\text{Mo-Mo}$ ) = 2.086(1) Å.

**Anal. Cald.** para  $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{Mo}_2\text{O}_6$ : C, 59.3; H, 6.9; **Expt.:** C, 58.6; H, 6.2.

### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})_2(\text{O}_2\text{CH})_2]$ , **10**



En la cámara seca se mezclan,  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$  (372 mg, 1 mmol) y  $\text{LiAr}^{\text{Xyl}_2}$  (585 mg, 2 mmol). La mezcla de reacción se enfría a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , se añaden 25 mL de éter enfriados a la misma temperatura y se agita durante 24 horas dejando que alcance lentamente la temperatura ambiente. La disolución de color rojo se centrifuga y se trasvasa a un tubo de Schlenk. Se concentra hasta un volumen reducido y se deja en la nevera a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 días. Los cristales que se forman se separan de la disolución y se secan durante 2 horas bajo vacío, obteniéndose 260 mg del producto (Rdto. 30%).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales de color rojo muy inestables al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color marrón. Soluble en tolueno, éter y THF y poco en pentano y hexano.

Masa molecular: 853 g/mol

**UV-Visible** (disolución en  $\text{Et}_2\text{O}$   $10^{-4}\text{M}$ ):  $\lambda = 290, 450$  y  $550\text{ nm}$ , con valores de  $\epsilon = 23500, 1350$  y  $3100\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$ , respectivamente.

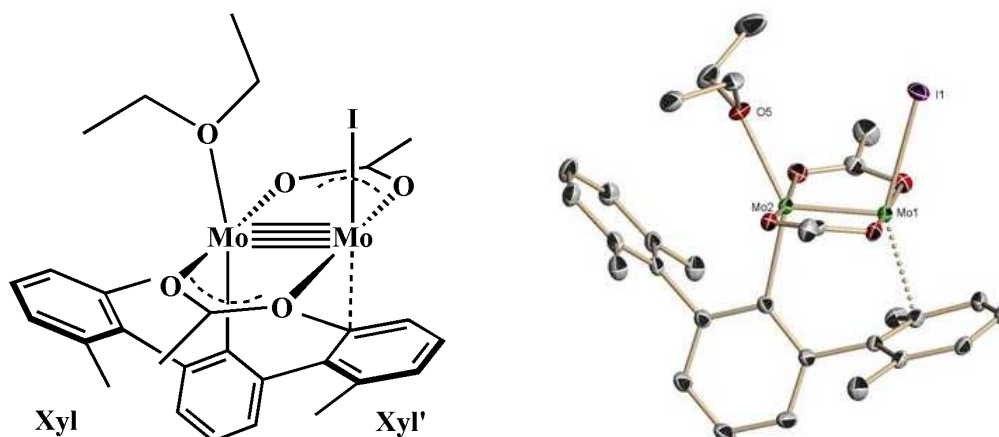
**$^1\text{H}$  RMN** (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C)  $\delta$  = 1.94 (s, 12 H,  $\text{Me}_{\text{Xyl}}$ ), 2.17 (s, 12 H,  $\text{Me}_{\text{Xyl}}$ ), 6.10 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $m\text{-Xyl}$ ), 6.28 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $p\text{-Xyl}$ ), 6.58 (dd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz,  $m'\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 6.74 (dd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 6.89-6.96 ( $m$ , 6 H, sistema  $\text{AB}_2$ ,  $m\text{-Xyl}$  y  $p\text{-Xyl}$ ), 7.13 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 8.97 (s, 2 H,  $\text{HCO}_2$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C)  $\delta$  = 21.5 ( $\text{Me}_{\text{Xyl}}$ ), 22.6 ( $\text{Me}_{\text{Xyl}}$ ), 124.8 ( $m'\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 126.4 ( $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 126.7 ( $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 126.8 ( $p\text{-Xyl}$ ), 127.3 ( $m\text{-Xyl}$ ), 128.5 ( $m\text{-Xyl}$ ), 129.2 ( $p\text{-Xyl}$ ), 135.5 ( $o\text{-Xyl}$ ), 137.7 ( $o\text{-Xyl}$ ), 143.7 ( $i\text{-Xyl}$ ), 144.2 ( $i\text{-Xyl}$ ), 146.6, 147.1 (2 C cada uno,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $o'\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 171.7 ( $\text{HCO}_2$ ), 174.0 ( $\text{Mo-C}_{\text{ar}}$ ).

**Rayos X:** cristal de color rojo. Distancia ( $\text{Mo-Mo}$ ) = 2.095(1) Å.

**Anal. Cald.** para  $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{Mo}_2\text{O}_4$ : C, 64.8; H, 5.2; **Expt.:** C, 65.4; H, 5.8

### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{I})(\text{OEt}_2)]$ , $11 \cdot \text{Xyl} \cdot \text{OEt}_2$



Se prepara una mezcla de  $9 \cdot \text{Xyl}$ , (655 mg, 1.0 mmol) y  $\text{MgI}_2$  anhidro (140 mg, 0.5 mmol). Se enfría  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , se añade éter (25 mL) y se continúa la agitación toda la noche dejando que la mezcla de reacción alcance poco a poco la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se centrifuga y la disolución transparente de color azul-violeta se trasvasa a un tubo de Schlenk. Luego se concentra hasta un volumen de 10 mL aproximadamente y se deja en la nevera toda la noche a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  formándose grandes cristales del compuesto que se separan de la disolución y se secan a vacío durante 3 horas con un rendimiento del 55 % (438 mg).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales de color azul-violeta, muy inestables al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color marrón. Soluble en tolueno, éter y THF tolueno y en otros disolventes orgánicos comunes.

Masa molecular: 796.4 g/mol

**UV-Visible** (disolución en Et<sub>2</sub>O 10<sup>-4</sup>M):  $\lambda = 535$  nm con un valor de  $\epsilon = 1500$  mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup> (banda asimétrica); (disolución en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 10<sup>-4</sup> M):  $\lambda = 540$  nm, con valor de  $\epsilon = 1700$  mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>;

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 10 °C)  $\delta = 1.07$  (t, 30 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 6 H, Me<sub>Xyl'</sub>), 2.23 (s, 6 H, Me<sub>Xyl</sub>), 2.59 (s, 6 H, Me<sub>OAc</sub>), 3.22 (q, 20 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.23 (t ancho, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *p*-Xyl'), 6.56 (d ancho, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *m*-Xyl'), 6.64 (d ancho, 1 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.71 (s ancho, 3 H, *m*-Xyl y *p*-Xyl), 6.89 (d ancho, 1 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.25 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

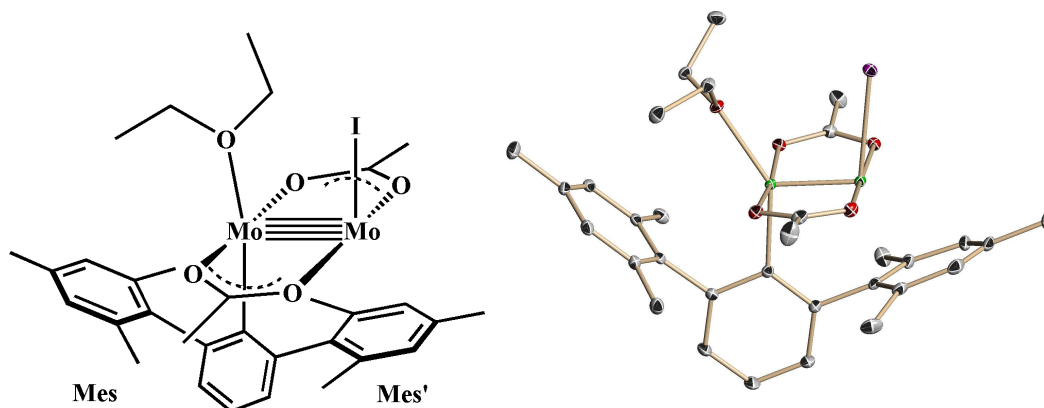
**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 10 °C)  $\delta = 15.11$  (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.8 (Me<sub>Xyl</sub>), 22.6 (Me<sub>Xyl'</sub>), 23.8 (Me<sub>OAc</sub>), 65.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 124.6, 125.7 (cada uno, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.2 (*m*-Xyl), 126.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.8 (*p*-Xyl), 129.5 (*p*-Xyl'), 129.6 (*m*-Xyl'), 136.4 (*o*-Xyl), 137.1 (*o*-Xyl'), 139.0 (*i*-Xyl'), 142.8 (*i*-Xyl), 146.0, 147.2 (cada uno, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 177.2 (Mo-C<sub>ar</sub>), 184.6 (O<sub>2</sub>CMe).

**Rayos X:** cristal de color violeta. Distancia (Mo–Mo) = 2.098(1) Å.

**Anal. Cald.** para C<sub>30</sub>H<sub>37</sub>IMo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: C, 45.2; H, 4.7; **Expt.:** C, 46.0; H, 5.3.



### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Mes}_2})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{I})(\text{OEt}_2)]$ , $11 \cdot \text{Mes} \cdot \text{OEt}_2$



Se prepara una mezcla de **9·Mes**, (680 mg, 1.0 mmol) y  $\text{MgI}_2$  anhidro (140 mg, 0.5 mmol). Se enfría  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , se añade éter (30 mL) y se continúa la agitación toda la noche dejando que la mezcla de reacción alcance poco a poco la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se centrifuga y la disolución transparente de color azul-violeta se trasvasa a un tubo de Schlenk. Luego se concentra hasta un volumen de 10 mL aproximadamente y se deja en la nevera durante 48 horas a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  formándose grandes cristales del compuesto que se separan de la disolución y se secan a vacío durante 3 horas con un rendimiento del 48 % (400 mg).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales de color azul-violeta, muy inestables al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color marrón. Soluble en tolueno, éter y THF tolueno y en otros disolventes orgánicos comunes.

Masa molecular: 824.5 g/mol

**UV-Visible** (disolución en Et<sub>2</sub>O 10<sup>-4</sup>M):  $\lambda = 535$  nm con un valor de  $\epsilon = 1600$  mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup> (banda asimétrica); (disolución en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 10<sup>-4</sup> M):  $\lambda = 540$  nm, con valor de  $\epsilon = 1500$  mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>;

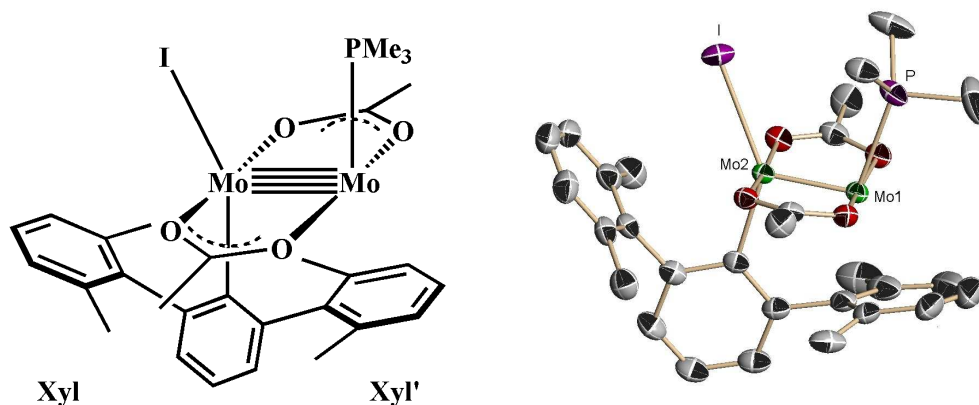
**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 10 °C)  $\delta = 1.07$  (t, 30 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 6 H, Me<sub>Xyl'</sub>), 2.23 (s, 6 H, Me<sub>Xyl</sub>), 2.59 (s, 6 H, Me<sub>OAc</sub>), 3.22 (q, 20 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.23 (br. t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *p*-Xyl'), 6.56 (br. d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, *m*-Xyl'), 6.64 (br. d, 1 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.71 (br. s, 3 H, *m*-Xyl y *p*-Xyl), 6.89 (br. d, 1 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.25 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 10 °C)  $\delta = 15.11$  (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.8 (Me<sub>Xyl</sub>), 22.6 (Me<sub>Xyl'</sub>), 23.8 (Me<sub>OAc</sub>), 65.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 124.6 y 125.7 (cada uno, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.2 (*m*-Xyl), 126.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.8 (*p*-Xyl), 129.5 (*p*-Xyl'), 129.6 (*m*-Xyl'), 136.4 (*o*-Xyl), 137.1 (*o*-Xyl'), 139.0 (*i*-Xyl'), 142.8 (*i*-Xyl), 146.0 y 147.2 (cada uno, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 177.2 (Mo-C<sub>Ar</sub>), 184.6 (O<sub>2</sub>CMe).

**Rayos X:** cristal de color violeta. Distancia (Mo–Mo) = 2.096(1) Å.

**Anal. Cald.** para C<sub>32</sub>H<sub>41</sub>IMo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: C, 46.6; H, 5.0; **Expt.:** C, 47.0; H, 5.6.

### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{I})(\text{PMe}_3)]$ , $12 \cdot \text{Xyl} \cdot \text{PMe}_3$



A una disolución de  $11 \cdot \text{Xyl} \cdot \text{OEt}_2$  (400 mg, 0.5 mmol) en éter (15 mL), enfriada a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , se le añade lentamente  $\text{PMe}_3$  (1.0 M en tolueno, 0.8 mL). La mezcla de reacción cambia rápidamente de color morado a azul intenso y se continúa la agitación durante 3 horas, dejando que alcance poco a poco la temperatura ambiente. Tras ello se centrifuga y la disolución transparente se trasvasa a un tubo de Schlenk, se concentra bajo vacío y se cristaliza durante un día en la nevera a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$ , formándose grandes cristales de color azul intenso que se separan de la disolución y se secan a vacío durante 3 horas. Rendimiento del 64 % (255 mg).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales de color azul oscuro, muy inestables al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color marrón. Muy soluble en THF y moderadamente soluble en éter y tolueno.

Masa molecular: 798.4 g/mol

**UV-Visible** (disolución en  $\text{C}_6\text{H}_6$   $10^{-4}$  M):  $\lambda = 580\text{ nm}$ , con valor de  $\epsilon = 1500\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$  = 1.00 (d, 9 H, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 9 Hz, PMe<sub>3</sub>), 2.13 (s, 6 H, Me<sub>Xyl'</sub>), 2.43 (s, 6 H, Me<sub>Xyl</sub>), 2.53 (s, 6 H, Me<sub>OAc</sub>), 6.19 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *p*-Xyl') 6.51 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *m*-Xyl'), 6.74 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, *m'*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.01 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.05 (s ancho, 3 H, *m*-Xyl y *p*-Xyl), 7.27 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

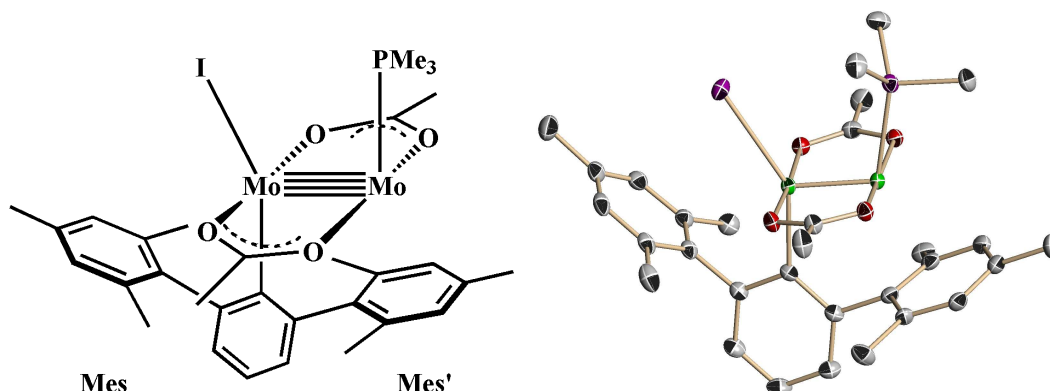
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$  = 13.31 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 27 Hz, PMe<sub>3</sub>), 21.1 (Me<sub>Xyl</sub>), 22.3 (Me<sub>Xyl'</sub>), 23.6 (Me<sub>OAc</sub>), 124.0 (*m'*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.0 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.7 (debajo de la señal C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *m*-Xyl, *p*-Xyl y *p*-Xyl'), 128.4 (*m*-Xyl'), 136.0 (*o*-Xyl), 138.1 (*o*-Xyl'), 138.9 (*i*-Xyl), 139.6 (*i*-Xyl'), 145.2, 148.8 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> y *o'*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 173.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC(trans)</sub> = 9 Hz, Mo-C<sub>ar</sub>), 183.7 (O<sub>2</sub>CMe).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$  = + 3.73 ppm.

**Rayos X:** cristal de color azul. Distancia (Mo–Mo) = 2.107(1) Å.

**Anal. Cald.** para C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>IMo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P: C, 43.6; H, 4.6; **Expt.:** C, 43.9; H, 4.5.

### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Mes}_2})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{I})(\text{PMe}_3)]$ , $12 \cdot \text{Mes} \cdot \text{PMe}_3$



Se utiliza el mismo procedimiento empleado para el compuesto  $12 \cdot \text{Xyl} \cdot \text{PMe}_3$ , añadiendo a una disolución de  $11 \cdot \text{Mes} \cdot \text{OEt}_2$  (500 mg, 0.60 mmol) en éter (20 mL) enfriada a  $-30^\circ\text{C}$ , 1 mL de  $\text{PMe}_3$  (1.0 M en tolueno). Rendimiento del 55% (270 mg).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales de color azul oscuro, muy inestables al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color marrón. Muy soluble en THF y moderadamente soluble en éter y tolueno.

Masa molecular: 826.4 g/mol

**UV-Visible** (disolución en  $\text{C}_6\text{H}_6$   $10^{-4}$  M):  $\lambda = 580$  nm, con valor de  $\varepsilon = 1395$   $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  RMN** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta = 1.02$  (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 9$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 1.46 (s, 3 H,  $p\text{-Me}_{\text{Mes}'}$ ), 2.14 (s, 6 H,  $o\text{-Me}_{\text{Mes}'}$ ), 2.20 (s, 3 H,  $p\text{-Me}_{\text{Mes}}$ ), 2.43 (s, 6 H,  $o\text{-Me}_{\text{Mes}}$ ), 2.56 (s, 6 H,  $\text{Me}_{\text{OAc}}$ ), 6.34 (s, 2 H,  $m\text{-Mes}'$ ), 6.82 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,

$m'$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.34 (s, 2 H,  $m$ -Mes), 7.07 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $m$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.30 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

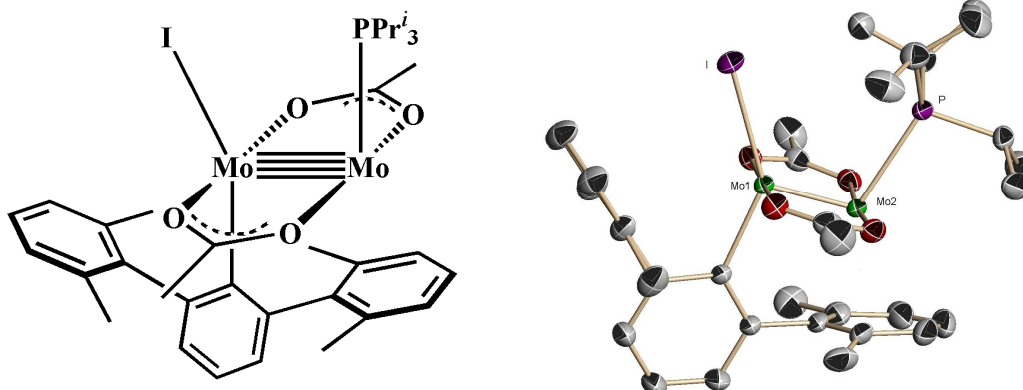
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta = 12.8$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 27.5$  Hz, PMe<sub>3</sub>), 19.7 ( $p$ -Me<sub>Mes'</sub>), 21.0 ( $o$ -Me<sub>Mes</sub>), 21.1 ( $p$ -Me<sub>Mes</sub>), 22.3 ( $o$ -Me<sub>Mes'</sub>), 23.6 (Me<sub>OAc</sub>), 124.2 ( $m'$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.3 ( $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.0 ( $m$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.5 ( $m$ -Mes'), 129.0 ( $m$ -Mes), 135.6 ( $o$ -Mes'), 135.9 ( $i$ -Mes'), 136.3 ( $i$ -Mes), 136.5 ( $p$ -Mes'), 137.9 ( $p$ -Mes), 138.3 ( $o$ -Mes), 145.1 ( $o'$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 148.6 ( $o$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 175.0 (d,  $^3J_{\text{PC(trans)}} = 9$  Hz, Mo-C<sub>ar</sub>), 183.6 (O<sub>2</sub>CMe).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta = + 1.63$  ppm.

**Rayos X:** cristal de color azul. Distancia (Mo–Mo) = 2.099(1) Å.

**Anal. Cald.** para C<sub>31</sub>H<sub>40</sub>IMo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P: C, 45.1; H, 4.9; **Expt.:** C, 45.6; H, 5.6.

### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{I})(\text{PPr}^i_3)]$ , $13 \cdot \text{Xyl} \cdot \text{PPr}^i_3$



A una disolución de  $11 \cdot \text{Xyl} \cdot \text{OEt}_2$  (500 mg 0.625 mmol) en éter/pentano (5 mL/5mL), enfriada a 0 °C, se le añade  $\text{PPr}^i_3$  (0.3 mL) y se agita durante 4 horas, precipitando un sólido de color púrpura. Se elimina el disolvente y el sólido se lava varias veces con pentano (3×8 mL) para eliminar los restos de triisopropilfosfina. Se añade THF (10 mL) para disolver el precipitado, se centrifuga y la disolución transparente se trasvasa a un tubo de Schlenk y se concentra a vacío. Al enfriar durante 24 horas en la nevera a -23 °C se forman grandes cristales de color púrpura que se separan de la disolución y se secan a vacío durante 3 horas, resultando un rendimiento del 70 % (380 mg).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales de color púrpura inestables al oxígeno y a la humedad. Soluble en THF y poco soluble en tolueno e insoluble en pentano. Se descompone cambiando a color marrón.

Masa molecular: 882.5 g/mol

**UV-Visible** (disolución en  $C_6H_6$   $10^{-4}$  M):  $\lambda = 585$  nm, con valor de  $\varepsilon = 1700$   $mol^{-1} L cm^{-1}$ ; (disolución en  $CH_2Cl_2$   $10^{-4}$  M):  $\lambda = 550$  nm con un valor de  $\varepsilon = 1300$   $mol^{-1} L cm^{-1}$ .

**$^1H$  RMN** (500 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C)  $\delta = 0.75$  (d, 9 H,  $^3J_{PH} = 7.2$  Hz,  $P(CHMe_2)_3$ ), 0.78 (d, 9 H,  $^3J_{PH} = 7.1$  Hz,  $P(CHMe_2)_3$ ), 2.10 (s, 6 H,  $Me_{Xyl}$ ), 2.32 (oct, 3 H,  $^3J_{PH} = 7.4$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz,  $P(CHMe_2)_3$ ), 2.47 (s, 6 H,  $Me_{Xyl'}$ ), 2.59 (s, 6 H,  $Me_{OAc}$ ), 6.35 (t, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz,  $p$ -Xyl'), 6.58 (d, 2 H,  $m$ -Xyl'), 6.65 (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz,  $m$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.97 (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz,  $m'$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.09 (s ancho, 3 H,  $m$ -Xyl y  $p$ -Xyl), 7.22 (t, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz,  $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**$^{13}C\{^1H\}$  RMN** (125 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C)  $\delta = 19.6$  (s,  $^1J_{PC} = 0$  Hz,  $P(CHMe_2)_3$ ), 21.3 ( $Me_{Xyl}$ ), 22.3 (d,  $^1J_{PC} = 17$  Hz,  $P(CHMe_2)_3$ ), 22.7 ( $Me_{Xyl'}$ ), 24.5 ( $Me_{OAc}$ ), 124.0 ( $m'$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.3 ( $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.2-128.2 (debajo de la señal  $C_6D_6$ ,  $m$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,  $p$ -Xyl y  $m$ -Xyl), 128.8 ( $m$ -Xyl'), 128.9 ( $p$ -Xyl'), 136.2 ( $o$ -Xyl), 138.1 ( $o$ -Xyl'), 138.7 ( $i$ -Xyl), 141.0 ( $i$ -Xyl'), 144.8, 149.0 (cada uno,  $o$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 171.6 (d,  $^3J_{PC(trans)} = 8.6$  Hz, Mo-C<sub>ar</sub>), 184.3 ( $O_2CMe$ ).

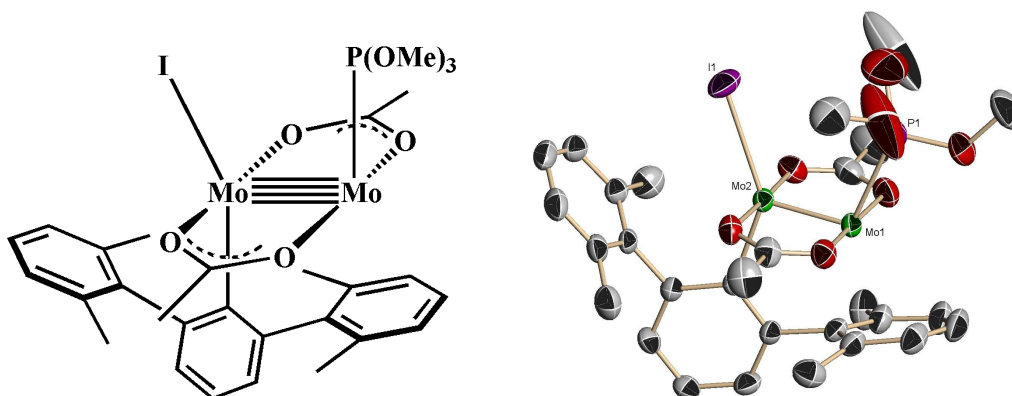
**$^{31}P\{^1H\}$  RMN** (200 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C)  $\delta = +47.5$  ppm.

**Rayos X:** cristal de color púrpura. Distancia (Mo–Mo) = 2.102(1) Å.

**Anal. Cald.** para  $C_{29}H_{36}IMo_2O_7P$ : C, 47.6; H, 5.5; **Expt.:** C, 47.4; H, 5.6.



### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{I})(\text{P}(\text{OMe})_3)]$ , $14 \cdot \text{Xyl} \cdot \text{P}(\text{OMe})_3$



A una disolución de  $11 \cdot \text{Xyl} \cdot \text{OEt}_2$  (500 mg 0.625 mmol) en éter (20 mL), enfriada a 0 °C, se le añade  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (0.3 mL), y se agita durante 3 horas, observándose la precipitación de un sólido de color violeta. Se elimina el disolvente y el sólido se lava varias veces con pentano ( $3 \times 20$  mL) para eliminar los restos de fosfito. Se añade éter-THF (20 mL/0.5 mL) para disolver el precipitado y se centrifuga. La disolución transparente se trasvasa a un tubo de Schlenk, se concentra bajo vacío y se cristaliza durante 48 horas en la nevera, a -23 °C. Se forman grandes cristales de color morado en el fondo de la disolución que se separan y se secan bajo vacío durante 3 horas, resultando un rendimiento del 75 % (400 mg).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales de color azul-violeta oscuro, muy inestables al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color marrón. Muy soluble en THF y moderadamente soluble en éter y tolueno.

Masa molecular: 846.4 g/mol

**UV-Visible** (disolución en  $C_6H_6$   $10^{-4}$  M):  $\lambda = 586$  nm, con valor de  $\varepsilon = 1525$  mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C)  $\delta = 2.02$  (s, 6 H, Me<sub>Xyl</sub>), 2.18 (s, 6 H, Me<sub>Xyl'</sub>), 2.85 (s, 6 H, Me<sub>OAc</sub>), 3.50 (d, 9 H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 11 Hz, P(OMe)<sub>3</sub>), 6.75 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *p*-Xyl') 6.78 (m, 3 H, *m*-Xyl y *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.84 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *p*-Xyl), 6.88 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *m'*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.93 (d, 2 H, *m*-Xyl' y *p*-Xyl'), 7.27 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

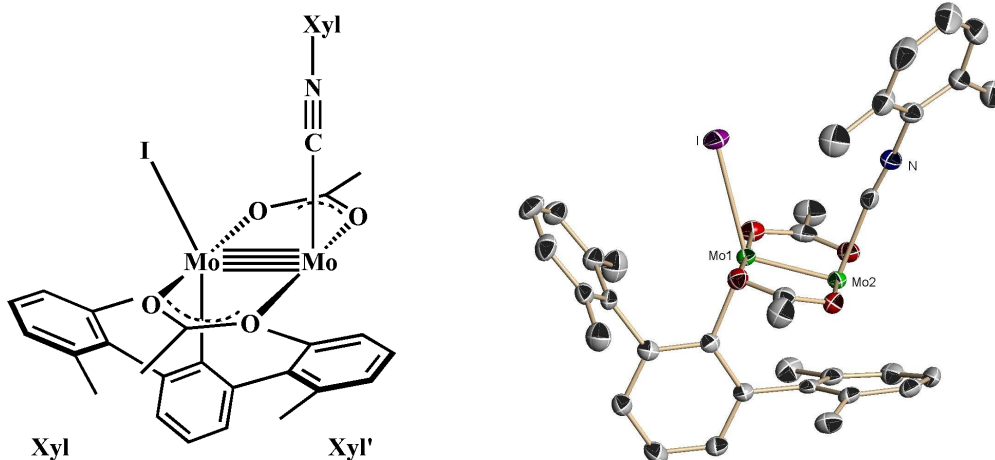
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C)  $\delta = 20.7$  (Me<sub>Xyl</sub>), 22.6 (Me<sub>Xyl'</sub>), 24.4 (Me<sub>OAc</sub>), 53.2 (s, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 0 Hz, P(OMe)<sub>3</sub>), 124.7 (*m'*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.5 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.9 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, *p*-Xyl y *m*-Xyl), 128.9 (*p*-Xyl'), 129.0 (*m*-Xyl'), 136.5 (*o*-Xyl), 138.4 (*o*-Xyl'), 138.9 (*i*-Xyl), 139.3 (*i*-Xyl'), 145.1, 147.3 (cada uno, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 171.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC(trans)</sub> = 10.5 Hz, Mo-C<sub>ar</sub>), 185.3 (O<sub>2</sub>CMe).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN** (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C)  $\delta = + 154$  ppm.

**Rayos X:** cristal de color morado. Distancia (Mo–Mo) = 2.098(1) Å.

**Anal. Cald.** para C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>IMo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>P: C, 41.2; H, 4.3; **Expt.:** C, 41.6; H, 4.5.

### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}_2})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{I})(\text{CNXyl})]$ , $15 \cdot \text{Xyl} \cdot \text{CNXyl}$



A una disolución de  $11 \cdot \text{Xyl} \cdot \text{OEt}_2$  (400 mg, 0.5 mmol) en éter (10 mL), enfriada a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , se le añade otra de CNXyl (65 mg, 0.5 mmol) en éter (10 mL). La disolución de color azul-violeta cambia rápidamente a color verde continuándose la agitación hasta alcanzar la temperatura ambiente. Después de 3 horas la disolución se centrifuga, se trasvasa a un tubo de Schlenk, se concentra hasta la mitad y se guarda en la nevera a  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas, formándose cristales de color verde que se separan de la disolución y se secan a vacío durante 2 horas. Rendimiento del 68 % (290 mg).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales de color verde, muy inestables al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color amarillo. Moderadamente soluble en éter y tolueno.

Masa molecular: 853.4 g/mol

**UV-Visible** (disolución en  $C_6H_6$   $10^{-4}$  M):  $\lambda = 630$  nm, con valor de  $\varepsilon = 1760$  mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>.

**IR (CsI-Nujol):**  $\bar{\nu}(C\equiv NXyl) = 2135$  cm<sup>-1</sup> ( $\Delta\nu = + 22$  cm<sup>-1</sup> respecto del ligando libre)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta = 2.17$  (s, 6 H, Me<sub>Xyl'</sub>), 2.19 (s, 6 H, Me<sub>CNXyl</sub>), 2.41 (s, 6 H, Me<sub>Xyl</sub>), 2.61 (s, 6 H, Me<sub>OAc</sub>), 6.29 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *p*-Xyl'), 6.54 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *m*-CNXyl), 6.60 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, *m*-Xyl'), 6.67 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *p*-CNXyl), 6.80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, *m'*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.97 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.02 (s ancho, 3 H, *m*-Xyl, *p*-Xyl), 7.28 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

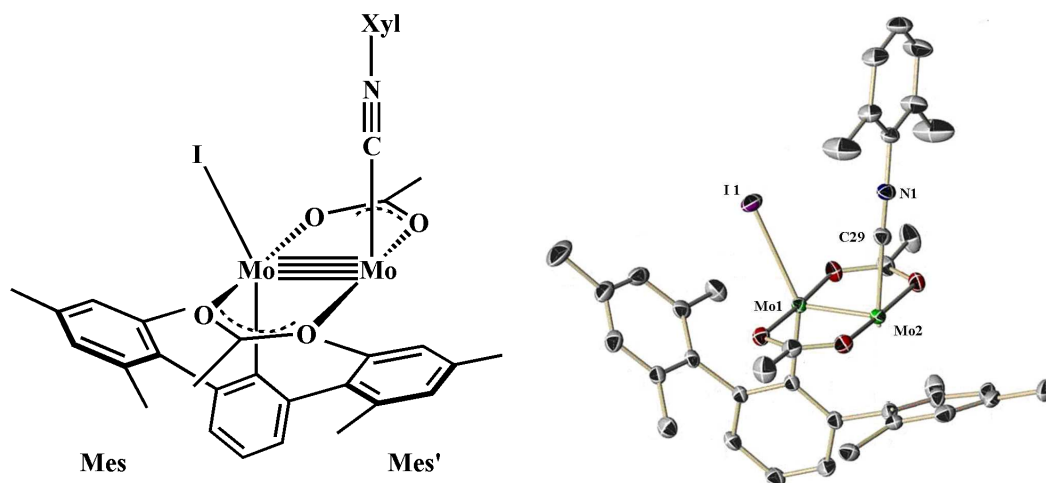
**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta = 19.2$  (Me<sub>CNXyl</sub>), 21.6 (Me<sub>Xyl</sub>), 22.9 (Me<sub>Xyl'</sub>), 24.2 (Me<sub>OAc</sub>), 124.5 (*m'*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.3 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.6 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.9-128.4 (debajo de la señal C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *m*-Xyl, *p*-Xyl, *m*-CNXyl, *i*-CNXyl), 128.9 (*p*-Xyl'), 129.3 (*m*-Xyl'), 129.7 (*p*-CNXyl), 134.8 (*o*-CNXyl), 136.4 (*o*-Xyl), 138.1 (*o*-Xyl'), 139.0 (*i*-Xyl), 142.2 (*i*-Xyl'), 144.9 y 147.9 ( cada uno, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 174.5 (Mo-C<sub>ar</sub>), 185.1 (O<sub>2</sub>CMe),

No se ha observado la resonancia para el carbono del grupo isonitrilo CN.

**Rayos X:** cristal de color verde. Distancia (Mo–Mo) = 2.117(1) Å.

**Anal. Cald.** para C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>IMo<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>: C, 49.3; H, 4.3; N, 1.6; **Expt.:** C, 49.3; H, 4.1; N, 1.7.

### Síntesis de $[\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Mes}_2})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{I})(\text{CNXyl})]$ , $15 \cdot \text{Mes} \cdot \text{CNXyl}$



Se utiliza el mismo procedimiento empleado para el compuesto  $15 \cdot \text{Xyl} \cdot \text{CNXyl}$ , añadiendo a una disolución de  $11 \cdot \text{Mes} \cdot \text{OEt}_2$  (200 mg, 0.25 mmol) en éter (10 mL), enfriada a  $-30^\circ\text{C}$ , otra de CNXyl (32 mg, 0.25 mmol) en éter (10 mL). Rendimiento del 60 % (130 mg).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales de color verde, muy inestables al oxígeno y a la humedad. Se descompone cambiando a color amarillo. Moderadamente soluble en éter y tolueno.

Masa molecular: 881.5 g/mol

**UV-Visible** (disolución en  $\text{C}_6\text{H}_6$   $10^{-4}$  M):  $\lambda = 630$  nm, con valor de  $\epsilon = 1800$   $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$ .

**IR (CsI-Nujol):**  $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{NXyl}) = 2140$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = + 27$   $\text{cm}^{-1}$  respecto del ligando libre)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$  = 1.51 (s, 3 H, *p*-Me<sub>Mes'</sub>), 2.14 (s, 3 H, *p*-Me<sub>Mes</sub>), 2.18 (s, 6 H, Me<sub>CNXyl</sub>), 2.20 (s, 6 H, *o*-Me<sub>Mes'</sub>), 2.41 (s, 6 H, *o*-Me<sub>Mes</sub>), 2.65 (s, 6 H, Me<sub>OAc</sub>), 6.48 (s, 2 H, *m*-Mes'), 6.53 (d, 2 H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *m*-CNXyl), 6.67 (t, 1 H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *p*-CNXyl), 6.83 (s, 2 H, *m*-Mes), 6.88 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *m'*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.05 (d, 1 H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.32 (t, 1 H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

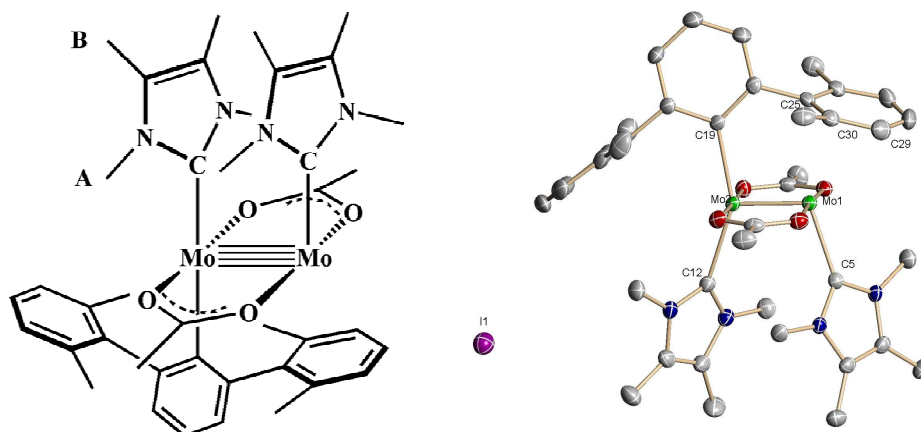
**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$  = 18.7 (Me<sub>CNXyl</sub>), 20.1 (*p*-Me<sub>Mes'</sub>), 20.6 (*p*-Me<sub>Mes</sub>), 21.0 (*o*-Me<sub>Mes'</sub>), 22.4 (*o*-Me<sub>Mes</sub>), 23.7 (Me<sub>OAc</sub>), 124.2 (*m'*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.7 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 127.9-128.4 (debajo de la señal C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, *i*-CNXyl), 128.2 (*m*-CNXyl), 128.6 (*m*-Mes'), 129.1 (*p*-CNXyl), 129.5 (*m*-Mes), 134.3 (*o*-CNXyl), 135.4 (*i*-Mes'), 135.6 (*o*-Mes), 136.8 (*p*-Mes), 137.9 (*i*-Mes), 138.1 (*o*-Mes'), 139.0 (*p*-Mes), 144.5, 147.3 (cada uno, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 175.6 (Mo-C<sub>ar</sub>), 184.5 (O<sub>2</sub>CMe).

No se ha observado la resonancia para el carbono del grupo isonitrilo CN.

**Rayos X:** cristal de color verde. Distancia (Mo–Mo) = 2.107(1) Å.

**Anal. Cald.** para C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>IMo<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>: C, 50.4; H, 4.6; N, 1.6; **Expt.:** C, 49.8; H, 4.5; N, 1.9.

### Síntesis de $[\{\text{Mo}_2(\text{Ar}^{\text{Xyl}2})(\text{C}\{\text{N}(\text{Me})\text{CMe}\}_2)_2(\text{O}_2\text{CMe})_2\}]\text{I}$ , **16·Xyl**



A una disolución de **11·Xyl·OEt<sub>2</sub>** (300 mg 0.38 mmol) en THF (5 mL), enfriada a 0 °C, se le añade una disolución de  $\text{C}\{\text{N}(\text{Me})\text{CMe}\}_2$  (80 mg, 0.80 mmol) en THF (3 mL) y se agita durante 2 horas, precipitando un sólido de color fucsia. Se elimina el disolvente y el sólido se lava varias veces con pentano (2×8 mL) para eliminar los restos de carbeno. Se prepara una disolución saturada del complejo en una mezcla de diclorometano-tolueno y se pone en la nevera a 5 °C formándose cristales brillantes de **16·Xyl** resultando un rendimiento del 60 % (220 mg).

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales de color fucsia inestables al oxígeno y a la humedad. Soluble en diclorometano e insoluble en THF, tolueno y pentano. Se descompone cambiando a color marrón.

Masa molecular: 971 g/mol

**UV-Visible** (disolución en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $10^{-4}\text{M}$ ):  $\lambda = 555$  nm con un valor de  $\epsilon = 1575$   $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  RMN** (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 1.90 (s, 12 H,  $\text{Me}_{\text{NHC(B)}}$ ), 2.10 (s, 12 H,  $\text{Me}_{\text{Xyl}}$ ), 2.52 (s, 12 H,  $\text{Me}_{\text{NHC(A)}}$ ), 2.80 (s, 6 H,  $\text{Me}_{\text{OAc}}$ ), 6.67 (m, 4 H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $p\text{-Xyl}$ ), 6.74 (m, 4 H,  $m\text{-Xyl}$ ), 7.14 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN** (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 9.7 (s,  $\text{Me}_{\text{NHC(B)}}$ ), 22.3, (s,  $\text{Me}_{\text{Xyl}}$ ), 25.1 (s,  $\text{Me}_{\text{OAc}}$ ), 34.4 ( $\text{Me}_{\text{NHC(A)}}$ ), 126.2 ( $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 126.3 ( $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 127.9 ( $\text{C}\{\text{N}(\text{Me}_\text{A})\text{CMe}_\text{B}\}_2$ ), 128.1 ( $p\text{-Xyl}$ ), 128.2 ( $m\text{-Xyl}$ ), 138.6 ( $o\text{-Xyl}$ ), 141.3 ( $i\text{-Xyl}$ ), 148.3 ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 173.6 ( $\text{Mo-C}_{\text{ar}}$ ), 184.6 ( $\text{C}\{\text{N}(\text{Me}_\text{A})\text{CMe}_\text{B}\}_2$ ), 185.7 ( $\text{O}_2\text{CMe}$ ).

**Rayos X:** cristal de color fucsia. Distancia (Mo–Mo) = 2.104(1) Å.

**Anal. Cald.** para  $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{IMo}_2\text{O}_4$ : C, 49.5; H, 5.3; N, 5.8; **Expt.:** C, 49.1; H, 5.6; N, 5.1.



## **Conclusiones**



## Conclusiones

1. La estabilización de especies bimetálicas con bajo número de coordinación y elevados órdenes de enlace metal-metal requiere el empleo de ligandos de gran tamaño que ofrece alta protección estérica y mayor estabilidad cinética. Los ligandos de tipo aminopiridinato, amidinato y terfenilo empleados en esta Tesis Doctoral proporcionan la estabilidad necesaria para aislar especies de dimolibdeno con enlace cuádruple y quíntuple Mo–Mo.

2. La reacción de la sal de litio del ligando aminopiridinato Ap, (2,6-diisopropilfenil)-[6-(2,6-dimetilfenil)-piridin-2-il]-amina, con acetato de molibdeno ( $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4$ ), ha dado lugar a un complejo de composición  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{Ap})_2$  que a su vez reacciona con LiMe formando un complejo *ate* de formulación  $\text{Mo}_2\text{Me}_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{Ap})_2\text{Li}(\text{THF})$ . Ninguna de estas especies aisladas y caracterizadas por difracción de rayos X son sustratos adecuados para la transformación de  $\text{Mo}^{\text{II}}\equiv\text{Mo}^{\text{II}}$  a  $\text{Mo}^{\text{I}}\equiv\text{Mo}^{\text{I}}$  con los agentes reductores utilizados, por ejemplo, Na, Na-Hg, K,  $\text{KC}_8$ , KH, etc. Además, en esta última, no se ha conseguido la eliminación del grupo acetato restante para obtener la especie deseada de tipo  $\text{Mo}_2\text{Me}_2(\text{Ap})_2$  y tampoco se ha conseguido aislar otras especies análogas con grupos alquilos más voluminosos. Sin embargo, consideramos que se trata de un buen material de partida para la búsqueda de especies de  $\text{Mo}^{\text{I}}\equiv\text{Mo}^{\text{I}}$  estabilizadas por ligandos aminopiridinato y que aún no son conocidas.

3. El empleo de otra clase de ligando nitrogenado como los de tipo formamidinato ha permitido el desarrollado en nuestro laboratorio de un interesante procedimiento original y novedoso de síntesis de un enlace quíntuple Mo–Mo. El complejo  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{HC}\{\text{NDipp}\}_2)_2$  con dos ligandos acetato y dos amidinato se convierte mediante una reacción de alquilación clásica en el derivado de dimetilo  $[\text{Mo}_2\text{Me}_2(\text{HC}\{\text{NDipp}\}_2)_2(\text{THF})]$ , y éste último, por reacción con dihidrógeno

molecular en el hidruro  $[\text{Mo}_2(\text{H})_2(\text{HC}\{\text{NDipp}\}_2)_2(\text{THF})_2]$ , cuya fotólisis da lugar al complejo deseado con enlace  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ , **7**.

4. El estudio de este compuesto y de sus propiedades ha demostrado por primera vez la interconversión de la agrupación  $\text{Mo}_2^{4+}$  de un complejo de composición  $[\text{Mo}_2(\text{H})_2(\text{amidinato})_2]$  con enlace  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  y de la  $\text{Mo}_2^{2+}$  con un enlace quintuple metal-metal,  $[\text{Mo}_2(\text{amidinato})_2]$ , mediante eliminación reductora y adición oxidante de dihidrógeno, transformaciones inéditas en la química de los complejos con enlace múltiple entre átomos metálicos. Asimismo se ha demostrado que el complejo de Tsai  $[\text{Mo}_2(\text{amidinato})_2]$  reacciona de forma reversible con los hidrocarburos aromáticos benceno y tolueno, con formación de aductos de composición  $[\text{Mo}_2(\text{amidinato})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{R})]$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ) en los que la molécula del areno actúa como puente entre los dos átomos de Mo(I).

5. La extensión de este método de síntesis a nuevos complejos que contengan un enlace  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  y otros ligandos estabilizadores de la misma familia, resulta de un gran interés tanto desde el punto de vista experimental como desde el teórico. Igualmente, su posible aplicación a derivados análogos de diwolframio para obtener especies  $\text{W}_2^{2+}$  totalmente desconocida hasta la fecha, ha motivado a nuestro grupo a continuar en la búsqueda de especies bimetalicas de esta clase.

6. La familia de ligandos terfenilo  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Ar}'_2$  y el carboxilato de dimolibdeno  $(\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4)$  proporcionaron especies bimetalicas insaturadas estabilizadas por un solo ligando terfenilo de composición  $\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Ar}'_2)(\text{O}_2\text{CMe})_3$ . Sin embargo, la reacción del formiato de dimolibdeno con la sal  $\text{LiC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Xyl}'_2$  formó la especie deseada de tipo *bis(formiato)bis(terfenilo)* de dimolibdeno,  $(\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Ar}'_2)(\text{O}_2\text{CH})_2)$  conteniendo la agrupación  $\text{Mo}^{\text{II}}\equiv\text{Mo}^{\text{II}}$ . De nuevo, la reducción de estas especies de Mo(II) a Mo(I) con agentes reductores de uso común (Na, Na-Hg, K,  $\text{KC}_8$ , KH), ha sido infructuosa en todos los casos.

7. La eliminación de un segundo grupo acetato por reacción de los derivados mono(terfenilo) de dimolibdeno con  $\text{MgI}_2$ , ha dado lugar a complejos de yodo, de composición  $\text{Mo}_2(\text{Ar}')(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{I})(\text{OEt}_2)$ , que contienen una molécula neutra de éter coordinada a uno de los átomos de Mo. La sustitución de esta molécula por otras bases de Lewis ( $\text{L} = \text{PMe}_3$ ,  $\text{PPr}^i_3$ ,  $\text{P(OMe)}_3$  y  $\text{CNXyl}$ ) no altera significativamente la distancia de enlace Mo–Mo. Tampoco existe retrodonación, pero sí se ha observado que tales sustancias presentan una banda de absorción en la región del visible asociada a la transición electrónica  $\delta^2 \rightarrow \delta\delta^*$ . Los diferentes desplazamientos de  $\lambda$  que origina los distintos colores observados están asociados fundamentalmente a los cambios que experimenta el orbital antienlazante  $\delta^*$ .



## Complejos de molibdeno con enlace cuádruple y quíntuple metal-metal

El término de "enlace químico" es un concepto esencial, de extraordinaria importancia, sobre el que se fundamentan las bases de la Química. A pesar de su omnipresencia, y de su conocimiento desde hace aproximadamente un siglo, continúa siendo un concepto de importancia capital, sobre el que se investiga intensamente, y en el que se han producido notables avances en las últimas décadas. Las investigaciones realizadas en los últimos años han demostrado que el empleo de ligandos de gran tamaño permite estabilizar especies de naturaleza muy poco común, esencialmente desconocidas hasta entonces. Así, uno de los avances más importantes en los últimos años ha sido la caracterización de complejos estables de cromo y de molibdeno con un enlace quintuple metal-metal.

