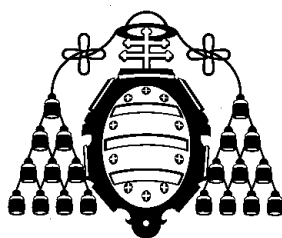


UNIVERSIDAD DE OVIEDO

PROGRAMA DE DOCTORADO: QUÍMICA ORGANOMETÁLICA



**SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS
BINUCLEARES INSATURADOS DE MOLIBDENO
CON LIGANDOS CARBINO.**

TESIS DOCTORAL

Sonia Menéndez Barrero

2011

Memoria presentada en la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo por Dña. Sonia Menéndez Barrero para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Oviedo.

Oviedo, Diciembre de 2011.

ÍNDICE

Lista de abreviaturas empleadas.	X
1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1 ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.	3
1.2. LA QUÍMICA DE LOS ENLACES MÚLTIPLES M-M.	8
1.2.1. Síntesis de complejos organometálicos con enlaces múltiples Metal-Metal.	9
1.2.2. Reactividad de complejos dinucleares con enlaces múltiples Metal-Metal.	12
1.2.2.1. Reacciones con bases de Lewis.	12
1.2.2.2. Reacciones de adición y oxidación con elementos del bloque p.	15
1.2.2.3. Reacciones de protonación.	16
1.2.2.4. Reacciones de formación de agregados metálicos.	17
1.3. COMPLEJOS CON LIGANDOS CARBINO.	19
1.3.1. Reactividad de complejos con ligandos carbino.	21
1.3.1.1. Reacciones con electrófilos.	22
1.3.1.2 Reacciones con nucleófilos.	24
1.3.1.3. Reacciones con calcógenos.	25
1.3.1.4. Reacciones con otros complejos metálicos.	26
1.3.1.5. Reacciones de acoplamiento C-C.	27
1.4. RADICALES ORGANOMETÁLICOS.	32
1.4.1. Reactividad de radicales organometálicos.	32
1.4.1.1. Reactividad de complejos paramagnéticos con ligandos carbino.	39
2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	43
2.1. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ (I).	45
2.1.1. Reacciones frente a electrófilos.	45
2.1.1.1. Reacción de metilación.	46

2.1.1.2. Reacción de protonación.	50
2.1.2. Reacción de oxidación.	52
2.1.2.1. Mecanismo propuesto para la oxidación de 1 .	60
2.1.2.2. Comportamiento del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COH})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (2).	61
2.1.2.3. Síntesis del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]$ (<i>cis</i> - 6).	62
2.1.2.4. Formación y comportamiento del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\text{OH})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$ (5).	65
2.1.2.5. Efecto del anión BF_4^- vs BAR'_4^- .	68
2.1.3. Reacciones con moléculas sencillas de elementos representativos.	70
2.1.3.1. Adición de ligandos sencillos mono y bidentados.	70
2.1.3.2. Adición de moléculas orgánicas insaturadas.	70
2.1.3.3. Adición de ligandos con enlaces E-H.	71
2.1.4. Reacciones de adición de fragmentos metálicos.	78
2.1.4.1. Adición de fragmentos de 16 electrones.	79
2.1.4.1.A. Adición de $\text{MnL}(\text{CO})_2$ (L = Cp, Cp').	79
2.1.4.1.B. Adición de $\text{M}(\text{CO})_4$ (M = Fe, Ru).	79
2.1.4.1.C. Adición de otros fragmentos de 16 electrones.	85
2.1.4.2. Reacción con $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.	86
2.2. REACTIVIDAD DE LA ESPECIE PARAMAGNÉTICA $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]\text{BF}_4$ (4).	98
2.2.1. Reacción con NO.	99
2.2.2. Reacciones con ligandos que poseen uniones E-H.	103
2.2.2.1. Reacción con $\text{BH}_3\text{NH}_2^t\text{Bu}$ y Ph_2SiH_2 .	103
2.2.2.2. Reacción con <i>PhOH</i> .	106
2.2.2.3. Reacción con <i>PHEt</i> ₂ .	107
2.2.2.4. Reacción con <i>PhCOOH</i> .	116
2.2.2.5. Reacción con <i>PhSH</i> y con <i>Ph</i> ₂ <i>S</i> ₂ .	120
2.2.2.6. Reactividad de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SPh})(\text{CO})]\text{BF}_4$ (17).	124
2.2.2.6.A. Reacción de 17 frente a CO.	129
2.2.2.6.B. Reacción de 17 frente a CN^tBu .	138
2.2.3. Reacciones con ligandos bidentados.	145
2.2.3.1. Reacción con $(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})$ y $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})$.	146

2.2.3.2. Reacción con $(NH_2)C_6H_4(OH)$.	153
2.2.3.3. Reacción con $(OH)C_6H_4(OH)$.	154
2.3. REACCIONES DE ACOPLAMIENTO C-C.	163
2.3.1 Reactividad del complejo $[Mo_2Cp_2(\mu-COMe)(\mu-CPh)(\mu-PCy_2)]BF_4$ (1).	164
2.3.1.1. Reacción con CO.	164
2.3.1.2. Desacoplamiento C-C en el complejo <i>trans</i> - 29' .	167
2.3.1.3. Reacción con CNR ($R = {}^tBu, Xyl$).	167
2.3.2 Reactividad del complejo $[Mo_2Cp_2(\mu-COH)(\mu-CPh)(\mu-PCy_2)]BF_4$ (2).	172
2.3.2.1. Reacción con CO.	172
2.3.2.2. Desacoplamiento C-C en el complejo 31 .	175
2.3.2.3. Reacción con CNR ($R = {}^tBu, Xyl$).	175
2.3.3 Reactividad del complejo $[Mo_2Cp_2\{\mu-\eta^1:\eta^1-C(CO)Ph\}(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ (III).	183
2.3.3.1. Reacciones de metilación y protonación.	182
2.3.3.2. Oxidación del complejo III .	183
2.4. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[Mo_2Cp_2(\mu-CPh)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ (II).	186
2.4.1 Reacciones frente a electrófilos.	186
2.4.1.1. Reacción de metilación.	187
2.4.1.2. Reacción de protonación.	188
2.4.1.2.A. Caracterización estructural del complejo 33 .	190
2.4.1.2.B. Caracterización estructural del complejo 34 .	191
2.4.1.3. Reacciones con $[Au(PR_3)]^+$.	192
2.4.2. Reacción de oxidación.	202
2.4.2.1. Mecanismo propuesto para la oxidación de II .	203
2.4.2.2. Síntesis de <i>trans</i> - $[Mo_2Cp_2(\mu-CPh)(O)(\mu-PCy_2)(CO)]$ (<i>trans</i> - 6).	204
2.4.3. Reacciones con moléculas sencillas de elementos representativos.	207
2.4.3.1. Adición de ligandos simples.	207
2.4.3.1.A. Reacción con CO.	207
2.4.3.1.B. Reacción con CN^tBu .	208
2.4.3.2. Adición de diazoalcanos.	210
2.4.3.2.A. Reacción con Ph_2CN_2 .	210

2.4.3.2.B. Reacción con CH ₂ CN ₂ .	218
2.4.3.3. Adición de bencilazida.	221
2.4.3.4. Adición de alquinos.	224
2.4.4. Reacciones con calcógenos.	231
2.4.5. Reacciones de adición de fragmentos metálicos.	238
2.4.5.1. Adición de fragmentos de 16 electrones.	239
2.4.5.2. Reacción con CuCl.	241
3. PARTE EXPERIMENTAL.	247
3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.	249
3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo.	249
3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.	249
3.1.3. Análisis elemental.	250
3.1.4. Difracción de rayos X.	250
3.1.5. Voltametría cíclica	251
3.1.6. Cálculos teóricos	251
3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.	253
3.3. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.	255
3.3.1. Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-COMe)(μ-CPh)(μ-PCy ₂)]BF ₄ (1).	255
3.3.2. Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-COMe)(μ-CPh)(μ-PCy ₂)]CF ₃ SO ₃ (1').	255
3.3.3. Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-COMe)(μ-CPh)(μ-PCy ₂)]BAr' ₄ (1'').	256
3.3.4. Preparación de disoluciones del compuesto [Mo ₂ Cp ₂ (μ-COH)(μ-CPh)(μ-PCy ₂)]BF ₄ (2).	257
3.3.5. Síntesis de <i>cis</i> -[Mo ₂ Cp ₂ (μ-η ¹ :η ³ -CHPh)(O)(μ-PCy ₂)(CO)]BF ₄ (cis-3).	259
3.3.6. Síntesis de <i>cis</i> -[Mo ₂ Cp ₂ (μ-η ¹ :η ³ -CHPh)(O)(μ-PCy ₂)(CO)]CF ₃ SO ₃ (cis-3').	259
3.3.7. Síntesis de <i>cis</i> -[Mo ₂ Cp ₂ (μ-η ¹ :η ³ -CHPh)(O)(μ-PCy ₂)(CO)]BAr' ₄ (cis-3'').	260
3.3.8. Síntesis de <i>trans</i> -[Mo ₂ Cp ₂ (μ-η ¹ :η ³ -CHPh)(O)(μ-PCy ₂)(CO)]BF ₄ (trans-3).	261
3.3.9. Formación de <i>cis</i> -[Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(OH)(μ-PCy ₂)(CO)]BF ₄ (5).	262
3.3.10. Síntesis de <i>cis</i> -[Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(O)(μ-PCy ₂)(CO)] (cis-6).	262

3.3.11.Síntesis de <i>trans</i> -[Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(O)(μ-PCy ₂)(CO)] (trans-6).	263
3.3.12.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(μ-PCy ₂)(μ-SiPh ₂)] (7).	264
3.3.13.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(μ-PCy ₂)(μ-κ ¹ _{Si} :κ ² _{O,Si} -OSiPh ₂)] (8).	265
3.3.14.Síntesis de [Mo ₂ FeCp ₂ (μ ₃ -CPh)(μ-PCy ₂)(CO ₅)] (9a).	266
3.3.15.Síntesis de [Mo ₂ RuCp ₂ (μ ₃ -CPh)(μ-PCy ₂)(CO ₅)] (9b).	267
3.3.16.Síntesis de [Co ₂ Mo ₂ Cp ₂ (μ ₃ -CPh)(μ-PCy ₂)(CO) ₇] (10).	268
3.3.17.Síntesis de [Co ₂ Mo ₂ Cp ₂ (μ ₃ -CPh)(μ-PCy ₂)(CO) ₄ (μ-CO) ₃] (11).	269
3.3.18.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(μ-NO)(μ-PCy ₂)]BF ₄ (12).	270
3.3.19.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-CHPh)(NO)(O)(μ-PCy ₂)] (13).	271
3.3.20.Síntesis de <i>cis</i> -[Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(OPh)(μ-PCy ₂)(CO)]BF ₄ (14).	272
3.3.21.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-η ¹ :κ ¹ ,η ¹ -CPhPEt ₂)(μ-PEt ₂)(CO)(PHEt ₂)]BF ₄ (15).	273
3.3.22.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(μ-κ ¹ :κ ¹ -O ₂ CPh)(μ-PCy ₂)]BF ₄ (16).	274
3.3.23.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(μ-PCy ₂)(μ-SPh)(CO)]BF ₄ (17).	275
3.3.24.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(μ-PCy ₂)(μ-SPh)]BF ₄ (18).	276
3.3.25.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-η ¹ :κ ¹ ,η ¹ -CPhPCy ₂)(μ-SPh)(CO) ₃]BF ₄ (20).	277
3.3.26.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-η ¹ :κ ¹ ,η ¹ -CPhPCy ₂)(μ-SPh)(CO) ₂]BF ₄ (21).	278
3.3.27.Síntesis de <i>cis</i> -[Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(μ-PCy ₂)(μ-SPh)(CN ^t Bu) ₂]BF ₄ (22).	279
3.3.27.Síntesis de <i>trans</i> -[Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(μ-PCy ₂)(CN ^t Bu) ₄](BAR' ₄) ₂ (23).	280
3.3.29.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(μ-κ ¹ _S :κ ² _{S,N} -SC ₆ H ₄ NH ₂)(μ-PCy ₂)(CO)]BF ₄ (24a).	281
3.3.30.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(μ-κ ¹ _S :κ ² _{S,O} -SC ₆ H ₄ OH)(μ-PCy ₂)(CO)]BF ₄ (24b).	282
3.3.31.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(μ-κ ¹ _S :κ ² _{S,O} -SC ₆ H ₄ O)(μ-PCy ₂)(CO)] (25).	283
3.3.32.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(μ-PCy ₂)(κ ² _{N,O} -NH ₂ C ₆ H ₄ O)(CO)]BF ₄ (26).	284
3.3.33.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ (μ-CPh)(μ-PCy ₂)(κ ¹ -OC ₆ H ₄ OH)(CO)]BF ₄	285

- (27).
- 3.3.34. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\kappa^2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CO})]$ (**28**). 285
- 3.3.35. Síntesis de *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-C(OMe)C(Ph)}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (*trans*-**29'**). 286
- 3.3.36. Síntesis de *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-C(OMe)C(Ph)}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CN}^t\text{Bu})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (*trans*-**30a'**). 287
- 3.3.37. Síntesis de *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-C(OMe)C(Ph)}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CNXyl})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (*trans*-**30b'**). 289
- 3.3.38. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-C(OH)C(Ph)}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ (**31**). 290
- 3.3.39. Síntesis de *cis*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-C(Ph)C(NH}^t\text{Bu)}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CN}^t\text{Bu})_2]\text{BF}_4$ (*cis*-**32a**) 291
- 3.3.40. Síntesis de *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-C(Ph)C(NHXyl)}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CNXyl})_2]\text{BF}_4$ (*trans*-**32b**). 292
- 3.3.41. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-}\kappa^1:\eta^2\text{-PHCy}_2)(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ (**33**). 293
- 3.3.42. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-CHPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ (**34**). 293
- 3.3.43. Síntesis de *trans*- $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]\text{PF}_6$ (*trans*-**35a**). 294
- 3.3.44. Síntesis de *cis*- $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]\text{PF}_6$ (*cis*-**35a**). 295
- 3.3.45. Síntesis de *trans*- $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]\text{PF}_6$ (*trans*-**35b**). 296
- 3.3.46. Síntesis de *cis*- $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]\text{PF}_6$ (*cis*-**35b**). 297
- 3.3.47. Síntesis de *trans*- $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (*trans*-**35c**). 297
- 3.3.48. Síntesis de *cis*- $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (*cis*-**35c**). 298
- 3.3.49. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-C(Ph)CO}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})]$ (**36**). 299
- 3.3.50. Síntesis de *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\kappa^1\text{-N}_2\text{CPh}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]$ (*trans*-**37**). 300
- 3.3.51. Síntesis de *cis*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\kappa^1\text{-N}_2\text{CPh}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]$ (*cis*-**37**). 301
- 3.3.52. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-C(Ph)CO}\}(\kappa^1\text{-N}_2\text{CPh}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]$ 302

PCy ₂ (CO)] (trans-38).	
3.3.53.Síntesis de <i>cis</i> -[Mo ₂ Cp ₂ {μ-η ¹ :η ² -C(Ph)CO}(κ ¹ -N ₂ CPh ₂)(μ-PCy ₂)(CO)] (cis-38).	303
3.3.54.Síntesis de <i>trans</i> -[Mo ₂ Cp ₂ {μ-η ¹ :η ² -CPhCH ₂ }(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (39).	304
3.3.55.Síntesis de <i>trans</i> -[Mo ₂ Cp ₂ {μ-η ¹ ,κ ¹ :η ¹ -C(Ph)N(CH ₂ Ph)}(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (40).	305
3.3.56.Síntesis de [Mo ₂ Cp ₂ {μ-η ² :η ³ -C(CO ₂ Me)C(H)CPh)}(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (trans-41a).	306
3.3.57.Síntesis de <i>trans</i> -[Mo ₂ Cp ₂ {μ-η ² :η ³ -C(CO ₂ Me)C(CO ₂ Me)CPh)}(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (trans-41b).	307
3.3.58.Síntesis de <i>cis</i> -[Mo ₂ Cp ₂ {μ-η ² :η ³ -C(CO ₂ Me)C(CO ₂ Me)CPh)}(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (cis-41b).	308
3.3.59.Síntesis de <i>trans</i> -[Mo ₂ Cp ₂ {μ-η ¹ ,κ ¹ :η ¹ ,κ ¹ -C(Ph)S)}(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (trans-42a).	308
3.3.60.Síntesis de <i>cis</i> -[Mo ₂ Cp ₂ {μ-η ¹ ,κ ¹ :η ¹ ,κ ¹ -C(Ph)S)}(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (cis-42a).	309
3.3.61.Síntesis de <i>trans</i> -[Mo ₂ Cp ₂ {μ-η ¹ ,κ ¹ :η ¹ ,κ ¹ -C(Ph)Se)}(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (trans-42b).	310
3.3.62.Síntesis de <i>cis</i> -[Mo ₂ Cp ₂ {μ-η ¹ ,κ ¹ :η ¹ ,κ ¹ -C(Ph)Se)}(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (cis-42b).	311
3.3.63.Síntesis de [Mo ₂ WCp ₂ (μ ₃ -CPh)(μ-PCy ₂)(CO) ₇] (43).	312
3.3.64.Síntesis de [CuMo ₂ ClCp ₂ (μ ₃ -CPh)(μ-PCy ₂)(CO) ₂] (44).	313
4. CONCLUSIONES.	315
5. BIBLIOGRAFÍA.	321

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS.

Ar'	3,5-bis(trifluorometil)fenilo	$C_6H_3(CF_3)_2$
'Bu	<i>tert</i> -Butilo	$C(CH_3)_3$
Cp	Ciclopentadienilo	C_5H_5
Cp*	Pentametilciclopentadienilo	$C_5(CH_3)_5$
Cp'	Metilciclopentadienilo	$C_5H_4(CH_3)$
Cy	Ciclohexilo	C_6H_{11}
d	distancia	
DBU	1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno	$C_9H_{16}N_2$
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad	
dmpm	<i>bis</i> (dimetilfosfino)metano	$(CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_2$
dppm	<i>bis</i> (difenilfosfino)metano	$(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_2$
Et	etilo	C_2H_5
e⁻	electrón/electrones	
HOMO	Orbital Molecular ocupado de mayor energía	
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence	
IR	Infrarrojo	
L	Ligando dador de 2 electrones	
LUMO	Orbital Molecular desocupado de menor energía	
M	Metal	
Me	Metilo	CH_3
Mes*	Supermesitilo	$2,4,6-C_6H_2^tBu_3$
NOE	Nuclear Overhauser Effect	
Ph	Fenilo	C_6H_5
[PPN]⁺	Catión bis(trifenilfosfina)iminio	$[N(PPh_3)_2]^+$
pz	Pirazolil	$C_3H_4N_2$
<i>p</i>-tol	<i>para</i> -tolilo	$4-C_6H_4-CH_3$
ⁱPr	<i>iso</i> -propilo	$CH(CH_3)_2$
R	Grupo alquilo	

RMN	Resonancia Magnética Nuclear	
ta	temperatura ambiente	
tedip	tetraetilpirofosfito,	$(C_2H_5O)_2POP(OC_2H_5)_2$
THF	Tetrahidrofurano	C_4H_8O
UV	Ultravioleta	
Xyl	Xilyl	$2,6-C_6H_3(CH_3)_2$

En los espectros de infrarrojo

d	débil
da	débil ancha
f	fuerte
h	hombro
m	media
mf	muy fuerte

En los espectros de resonancia magnética nuclear

a	ancha
δ	desplazamiento químico
d	doblete
dd	doblete de dobletes
ddd	doble doblete de dobletes
J	constante de acoplamiento
m	multiplete
s	singlete
sa	singlete ancho
t	triplete
fd	falso doblete
ft	falso triplete

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.

El presente trabajo se enmarca dentro de la química organometálica de especies dinucleares de metales de transición que poseen enlaces múltiples metal-metal. Estas especies son de interés no sólo por su estructura geométrica y electrónica, sino porque de su naturaleza insaturada se deriva una alta actividad química. La presencia de enlaces múltiples metal-metal les permite reaccionar en condiciones suaves con un gran número de moléculas, obteniéndose así compuestos inaccesibles por otras vías sintéticas. Esto les otorga un gran valor como intermedios sintéticos dentro de la química organometálica. En este sentido, nuestro grupo de investigación viene realizando en los últimos años un amplio estudio acerca de la síntesis y reactividad de especies carbonílicas dinucleares insaturadas de los grupos 6 y 7 principalmente.

La reactividad de estos sistemas puede modificarse adicionalmente a través de distintas estrategias, tales como la introducción de cargas netas positivas¹ o negativas,² o de electrones desapareados.³ Durante los últimos años, además, se ha introducido como estrategia para incrementar la reactividad del centro dimetálico el simultanear la presencia en la misma molécula de enlaces múltiples metal-metal con otros enlaces de alta actividad química, tales como los enlaces múltiples M-P y M-C.

En todos los casos, los sustratos estudiados poseen ligandos fósforo-adores puente, tales como difosfinas ($R_2PCH_2PR_2$; $R = Me, Ph$), pirofosfitos $[(EtO)_2POP(OEt)_2]$, fosfuros (PR_2) o fosfinidenos (PR). El papel de estos ligandos es crucial, ya que la fortaleza de los enlaces M-P permite mantener la

¹ Alvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 433 y referencias allí citadas.

² (a) Liu, X. Y.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 4500 y referencias allí citadas. (b) García, M. E.; Melón, S.; Ramos, A.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Belletti, D.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 1983. (c) García, M. E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, *39*, 8171. (d) Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F. *Organometallics* **2010**, *29*, 512.

³ García, M. E.; Riera, V.; Rueda, M. T.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4060 y referencias allí citadas.

integridad de la unidad dimetálica en el transcurso de las distintas reacciones. Además, la presencia de estos ligandos permite un seguimiento rápido, sencillo y bastante efectivo de las reacciones mediante medidas de RMN de fósforo-31 en disolución.

De este modo, se han podido aislar y caracterizar compuestos con órdenes de enlace entre 1.5 y 3, con cargas netas comprendidas entre -2 y +2, como se recoge en la Figura 1.^{4,2b,3,5,6,7}

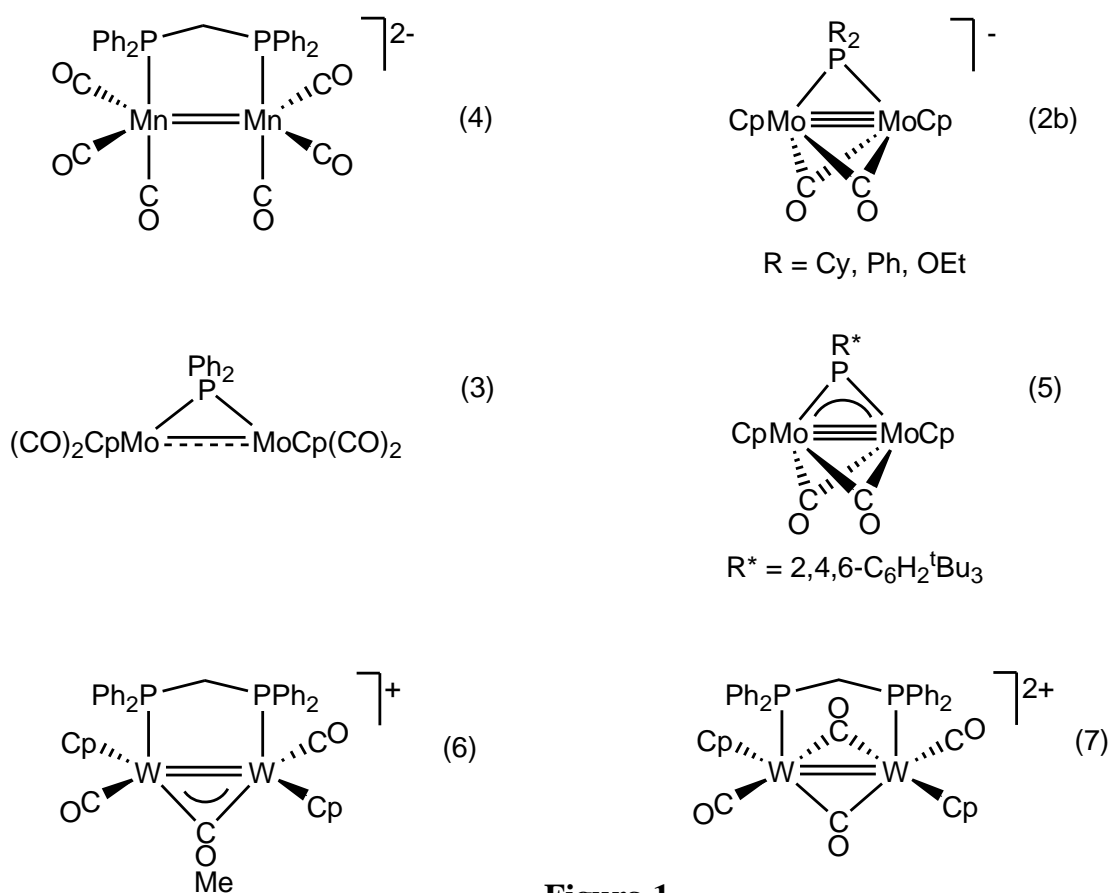


Figura 1

⁴ (a) Liu, X-Y; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **1994**, *13*, 2925. (b) Liu, X-Y; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C. *Organometallics* **2001**, *20*, 3007.

⁵ (a) Gacía, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304. (b) Gacía, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J. C.; Ris-Johannessen, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13044. (c) Amor, I.; Gacía, M. E.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J. C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4857.

⁶ (a) Alvarez, M. A.; Gacía, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **1999**, *18*, 634. (b) Alvarez, M. A.; Bois, C.; Gacía, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 102.

⁷ Alvarez, M. A.; Gacía, G.; Gacía, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **1999**, *18*, 4509.

En los últimos años, nuestro grupo ha concentrado buena parte de los estudios en el análisis del efecto de interacción o cooperación que supone la existencia en la misma molécula de los enlaces múltiples metal-metal con los enlaces múltiples metal-carbono.

En este contexto, y como resultado de investigaciones previas, se ha desarrollado considerablemente la química de complejos hidroxí- y alcoxicarbino en entornos insaturados, prácticamente sin explorar con anterioridad,⁸ gracias a la puesta a punto de métodos preparativos para la síntesis de los complejos neutros **A**^{2b,9} y **B**,¹⁰ o los cationes de tipo **C** y **D** (Cp = η^5 -C₅H₅; E = Me, H; M = Mo, W; R = Et, Ph)^{8a,9} de la Figura 2.

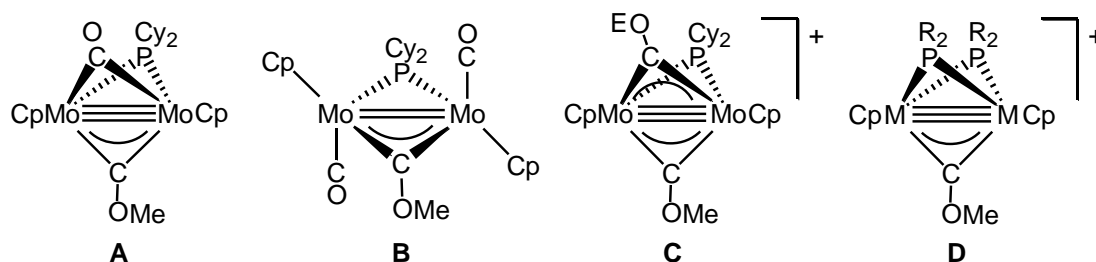


Figura 2

En el transcurso de investigaciones recientes se ha descubierto una ruta preparativa que permite acceder a especies análogas a los complejos **A** y **B**, pero ahora poseedoras de un ligando fenilcarbino (bencilidino) puente, concretamente el monocarbonilo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ (**I**) y el dicarbonilo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**II**).^{11, 12} Este último se obtiene mediante carbonilación de **I**, lo que conduce inicialmente al inusual complejo cetenilo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-C(CO)Ph}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**III**), cuya descarbonilación

⁸(a) García, M. E.; Riera, V.; Rueda, M. T.; Ruiz, M. A.; Halut, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1960. (b) Alvarez, M. A.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Robert, F. *Organometallics* **2002**, *21*, 1177 y referencias allí citadas.

⁹ García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Alvarez, S.; Aullón, G. *Organometallics* **2007**, *26*, 4930.

¹⁰ García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Alvarez, S.; Aullón, G. *Organometallics* **2007**, *26*, 5912.

¹¹ Alvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Menéndez, S.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2010**, *29*, 710.

¹² Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Martínez, M. E.; Ruiz, M. A. *Organometallics*, **2011**, *30*, 2189.

térmica genera finalmente **II**.¹² La existencia de ambos complejos proporciona una inestimable oportunidad no sólo para investigar el comportamiento de ligandos fenilcarbino sobre enlaces intermetálicos de orden dos y tres (lo que en sí mismo ya justificaría la investigación, dada su extremada rareza en el conjunto de los complejos organometálicos), sino también para realizar un estudio comparativo frente a los ligandos alcoxicarbino.

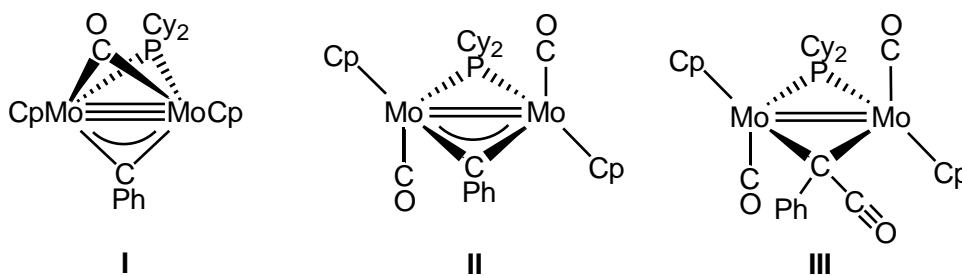


Figura 3

Respecto a la consecución de estos objetivos planteados inicialmente cabe mencionar la inesperada generación “in situ” de la especie paramagnética $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]\text{BF}_4$ (**4**) como consecuencia de la oxidación del complejo carbino **I**. Este radical combina la presencia de un electrón desapareado y un ligando fenilcarbino, además del enlace múltiple intermetálico, lo que abre la posibilidad de sintetizar nuevas especies insaturadas que no pueden ser obtenidas a partir del complejo diamagnético precursor **I** pudiendo resultar, en definitiva, un intermedio de síntesis de gran utilidad.¹¹

Teniendo en cuenta estas consideraciones, la presente investigación se ha planteado con los siguientes objetivos:

- 1) Estudio de la reactividad del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ (**I**) y su comparación con la del complejo alcoxicarbino análogo.
- 2) Estudio de la generación y reactividad del catión radical $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]\text{BF}_4$ (**4**).

- 3) Estudio de la reactividad del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (II) y su comparación con la del complejo alcoxycarbino análogo.

Una vez establecidos los objetivos de esta investigación, parece razonable comenzar (Capítulo de Introducción) con una revisión muy general de las peculiaridades y comportamiento químico de las especies dinucleares organometálicas insaturadas, así como una breve introducción sobre los complejos con ligandos carbino y la química de las especies organometálicas paramagnéticas, con especial énfasis en las especies binucleares. En el Capítulo 2 se recoge la discusión de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, tanto en los aspectos estructurales como en los sintéticos y mecanísticos. En el Capítulo 3 (Parte Experimental) se recogen todos los datos experimentales relativos a la síntesis de nuevas especies químicas, así como los datos espectroscópicos y analíticos en los que se apoya su caracterización estructural. Las principales conclusiones que se derivan del trabajo de investigación se recogen en el Capítulo 4 y la Memoria finaliza (Capítulo 5) con una relación de las referencias bibliográficas en las que se apoya la introducción y la discusión de resultados llevada a cabo.

1.2. LA QUÍMICA DE LOS ENLACES MÚLTIPLES METAL-METAL.

El estudio de los compuestos que presentan enlaces múltiples metal-metal dentro del campo de la química de los metales de transición es un área muy activa y de gran interés por sus aplicaciones en la síntesis de nuevos compuestos. En la actualidad existen recogidas en la bibliografía desde interacciones débiles hasta otras correspondientes a órdenes de enlace 4, como en el caso del complejo $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$,^(13,14) e incluso superiores, como el complejo $[\text{Cr}_2\text{Ar}_2]$ [Ar = C₆H₃-2,6-(C₆H₃-2,6-ⁱPr)], primer compuesto químico estable que presenta un enlace quíntuple entre dos átomos metálicos.¹⁵

En general, la fortaleza de las interacciones metal-metal se incrementa al descender en los grupos de la tabla periódica y con estados de oxidación bajos, debido al mayor solapamiento de los orbitales “d”.¹⁶ En muchos casos la presencia de ligandos puente entre los dos átomos metálicos estabiliza adicionalmente la unión metal-metal al dificultar la disociación del enlace intermetálico.¹⁴

La presencia de enlaces múltiples en compuestos organometálicos está bien documentada, sobre todo para complejos carbonílicos ciclopentadienílicos,¹⁷ siendo los elementos que muestran mayor tendencia los del grupo 6, aunque también se pueden encontrar ejemplos entre los metales de los grupos 5 a 9. La condición para la estabilidad de estos compuestos es que la unidad dimetálica esté protegida por ligandos voluminosos o por un gran número de ellos, lo que confiere una elevada protección estérica al centro metálico.

¹³ Cotton, F. A.; Curtis, N. F.; Harris, C. B.; Jhonson, B. F. G.; Lippard, S. J.; Mague, J. T.; Robinson, W. R.; Wood, J. S. *Science* **1964**, *145*, 1305.

¹⁴ Cotton, F. A.; Walton, R. A. “*Multiple Bonds Between Metal Atoms*”, 2ª Ed. Oxford University Press, Oxford, **1993**.

¹⁵ Nguyen, T.; Sutton, A. D.; Brynda, M.; Fettingner, J. C.; Long, G. J.; Power, P. P. *Science* **2005**, *310*, 844.

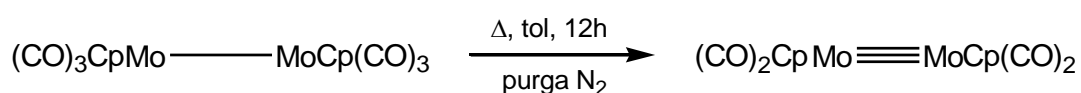
¹⁶ Porterfiel W. W. “*Inorganic Chemistry. A Unified Approach*”, 2ª Ed., Academic, Press, Inc. New York, **1993**, 678.

¹⁷ Winter, M. J. *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 101.

La regla del número atómico efectivo (NAE) y las medidas de distancia de enlace en los compuestos organometálicos con enlaces múltiples metal-metal nos permiten asignar el orden formal de enlace. La regla de los 18 electrones se cumple para muchos complejos de metales de transición en estado de oxidación bajo y con ligandos aceptores salvo en contadas excepciones. El incremento en el orden de enlace se corresponde generalmente con una disminución en la distancia intermetálica pero, a su vez, esta distancia también se ve influenciada por las características electrónicas del metal, así como de los ligandos y de la carga neta de la molécula. Por tanto, el valor de la distancia intermetálica no debe tomarse como un indicador absoluto del orden de enlace intermetálico, pero debe existir una correlación coherente con los valores encontrados en compuestos comparables.¹⁴

1.2.1. SÍNTESIS DE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON ENLACES MÚLTIPLES METAL-METAL.

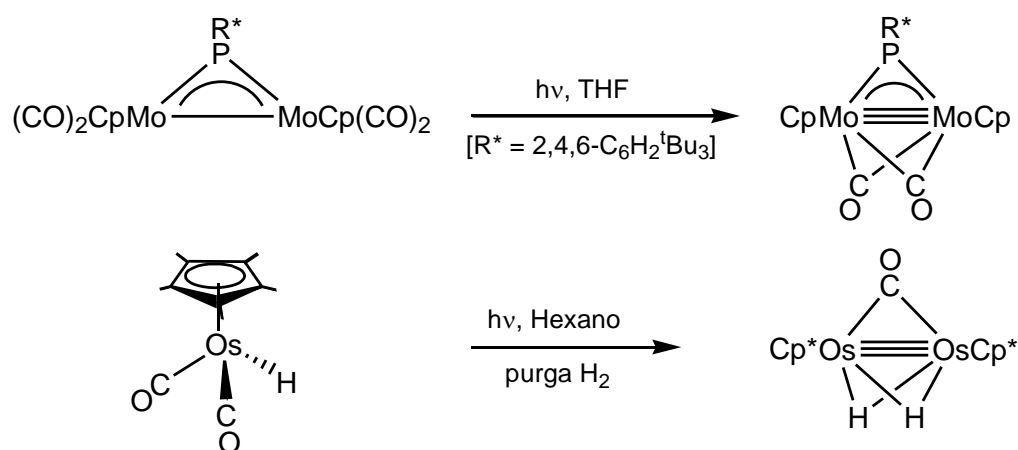
Existen diversos procedimientos para la síntesis de compuestos organometálicos con enlace metal-metal. Uno de los más comunes es la eliminación de ligandos de la esfera de coordinación, provocando así una insaturación electrónica y coordinativa que puede ser compensada con la formación de enlaces intermetálicos. Uno de los ligandos más susceptible de ser desplazado es el monóxido de carbono (reacción de descarbonilación)¹⁸ en reacciones tanto térmicas¹⁹ como fotoquímicas (Esquema 1).^{5,20}



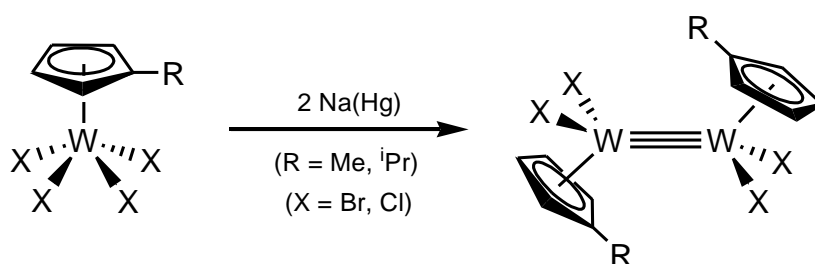
¹⁸ Meyer, T. J.; Caspar, J. V. *Chem. Rev.* **1985**, 85, 187.

¹⁹ (a) Kingler, R. J.; Butler, W.; Curtis, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3535. (b) Curtis, M. D.; Klinger, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 161, 23.

²⁰ Hoyano, J. K.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3722

**Esquema 1**

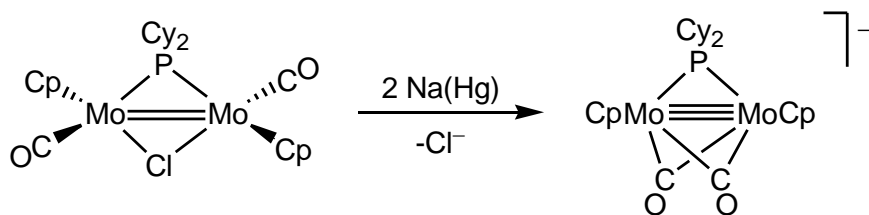
Otro método de síntesis consiste en la reducción química. Éste es un método menos efectivo porque supone el aumento en el número de electrones del sistema. Sin embargo, sí hay ejemplos de ello en la bibliografía en los que mediante reducción de especies mononucleares en altos estados de oxidación se obtienen complejos con enlaces múltiples metal-metal (Esquema 2).²¹

**Esquema 2**

Son pocos los compuestos preparados a partir de especies binucleares que poseen un enlace intermetálico, porque la reducción puede provocar la desaparición de dicho enlace con formación de especies mononucleares.²² Sin embargo, esta fragmentación no sucede cuando la especie reactiva tiene ligandos puente o si tiene lugar la pérdida de ligandos de la esfera de coordinación de los metales (Esquema 3).^{2b}

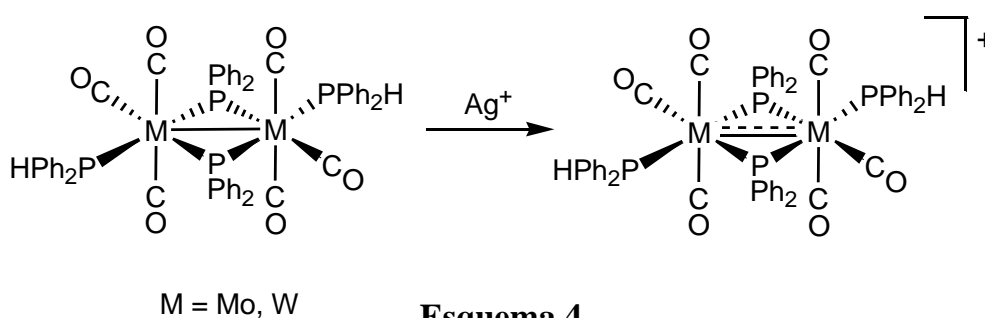
²¹ Green, M. L. H.; Hubert, J. D.; Mountford, P. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3793.

²² (a) Kadish, K. M.; Lacombe, D. A.; Anderson, J. E. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2246. (b) Moulton, R.; Weidman, T. W.; Voldhart, C. P. K.; Bard, A. J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1946.



Esquema 3

Por el contrario, la pérdida de uno o más electrones por oxidación química en especies dinucleares crea una insaturación en el metal que puede ser compensada con la formación de enlaces múltiples intermetálicos. A diferencia de la descarbonilación, donde además de una insaturación electrónica también se generaba una insaturación coordinativa, la reacción de oxidación no altera la esfera de coordinación de los átomos metálicos. La acción oxidante puede producir la escisión del enlace metal-metal, por lo que la presencia de ligandos puente resulta básica para el mantenimiento de la unidad dimetálica (Esquema 4).²³

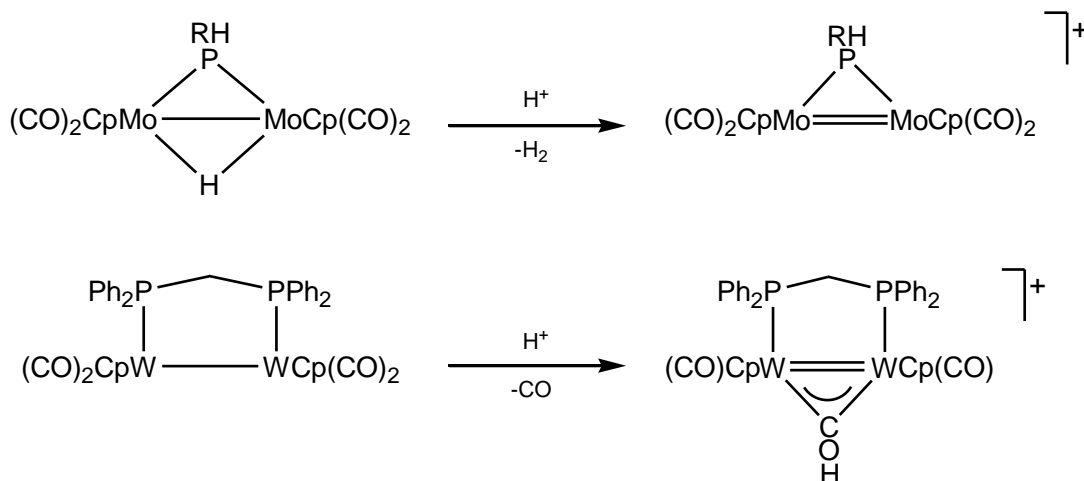


Esquema 4

Otros métodos de síntesis de enlaces múltiples metal-metal no son tan obvios como los anteriores; este es el caso de las reacciones de protonación, que a veces inducen la salida de ligandos en sistemas dinucleares. En particular, nuestro grupo de investigación ha sido capaz de inducir procesos de deshidrogenación²⁴ o procesos de descarbonilación^{6b} en condiciones suaves mediante reacciones de protonación (Esquema 5).

²³ Keiter, R. L.; Keiter, E. A.; Rust, M. S.; Miller, D. R.; Sherman, E. O.; Cooper, D. E. *Organometallics*, **1992**, *11*, 487.

²⁴ Alvarez, C. M.; Alvarez, M. A.; García-Vivó, D.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Falvello, L. R.; Soler, T.; Herson, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 4168.



Esquema 5

1.2.2. REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DINUCLEARES CON ENLACES MÚLTIPLES METAL-METAL.

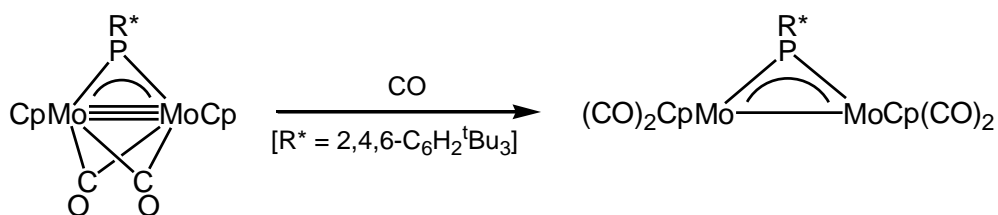
Los complejos organometálicos dinucleares insaturados más estudiados son los derivados carbonílicos ciclopentadienílicos¹⁷ y entre éstos el dímero $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$.²⁵ Por esta razón, muchos de los ejemplos a los que aludiremos a continuación están referidos a complejos de esta tipología.

1.2.2.1. REACCIONES CON BASES DE LEWIS.

Este tipo de complejos posee una insaturación tanto coordinativa como electrónica, lo que se manifiesta en la gran facilidad con que experimentan reacciones de adición²⁵ con moléculas sencillas que actúan como nucleófilos dadores de 2 electrones, tales como CO,^{5a} CNR,²⁶ fosfinas terciarias o fosfitos¹⁹ hasta conseguir la saturación del complejo organometálico (Esquema 6).

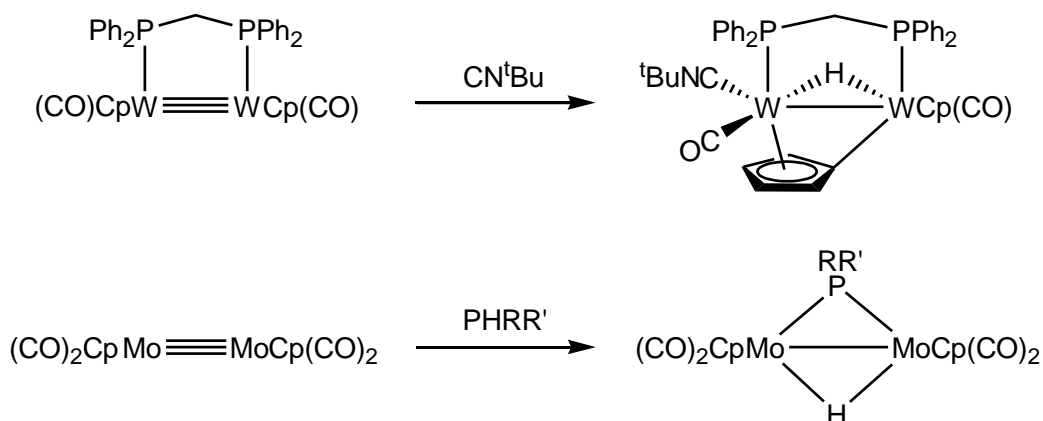
²⁵ Curtis, M. D. *Polyhedron* **1987**, *6*, 759.

²⁶ Adams, H.; Bailey, N. A.; Bannister, C.; Faers, M. A.; Fedorko, P.; Osborn, V. A.; Winter, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 341.



Esquema 6

Además de las reacciones de adición simple al enlace múltiple, estos compuestos también pueden presentar reacciones de adición oxidante intra²⁷ o intermolecular.²⁸ Tanto la adición de ligandos dadores como la activación intramolecular de ligandos reducen la insaturación electrónica y/o coordinativa, generando especies saturadas estables (Esquema 7).



Esquema 7

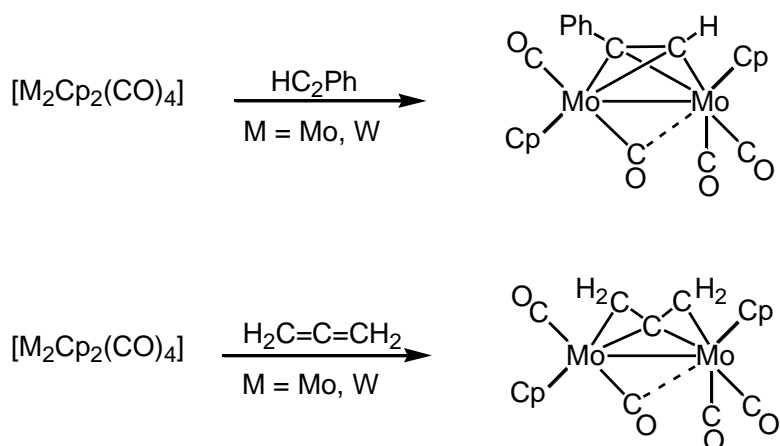
También estos compuestos reaccionan con moléculas orgánicas como alquinos,²⁹ alenos³⁰ y diazoalcanos dando lugar a los productos de adición correspondientes (Esquema 8).

²⁷ Alvarez, M. A.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C.; Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3786.

²⁸ Ebsworth, E. A. V.; McIntosh, A. P.; Schröder, M. J. *Organomet. Chem.* **1986**, *312*, C41.

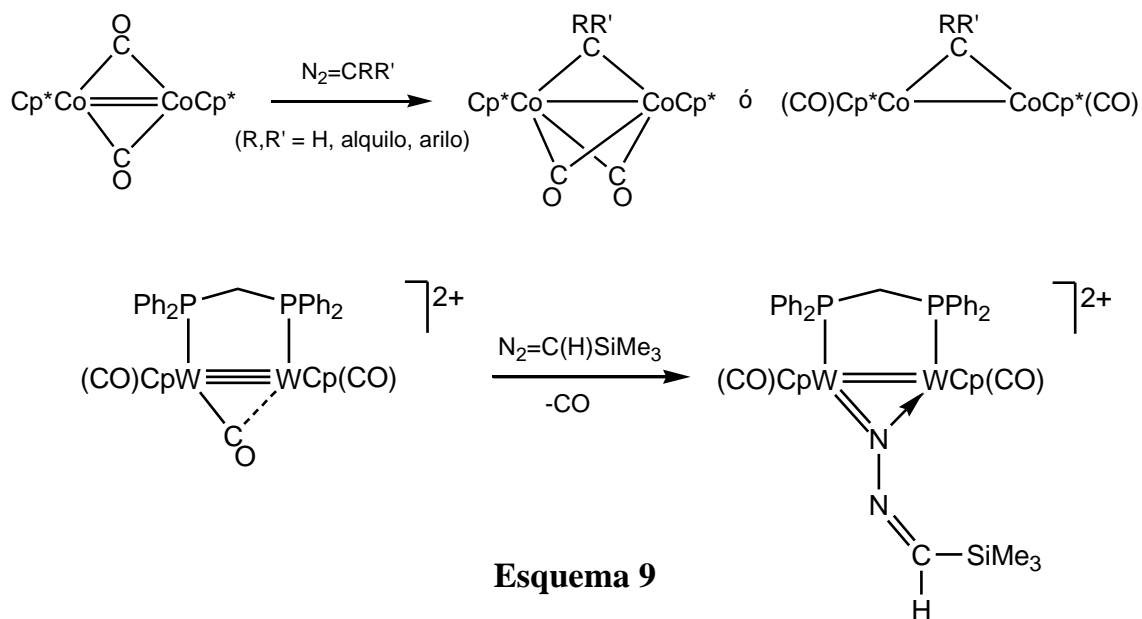
²⁹ Knox, S. A. R.; Lloyd, B. R.; Morton, D. A. V.; Orpen, A. G.; Turner, M. L.; Hogarth, G. *Polyhedron*, **1995**, *14*, 2723. (b) Holton, J.; Lappert, M. F.; Pearce, R. Yarrow, P. I. W. *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 135. (c) Mercer, R. J.; Green, M.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 567.

³⁰ Bailey, W. J.; Chisholm, M. H.; Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Rankel, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 802.



Esquema 8

Sin embargo, en el caso de los diazoalcanos puede producirse tanto la adición del fragmento alquilideno ($:CR_2$) en posición puente, con la correspondiente pérdida del N_2 ,³¹ como la coordinación del diazoalcano sin la eliminación de N_2 (Esquema 9).^{32,33,34}



³¹(a) Hermann, W. A.; Huggins, J. M.; Reiter, B.; Bauer, C. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 214, C19. (b) Hermann, W. A.; Huggins, J. M.; Bauer, C.; Smischek, H.; Pfister, H.; Ziegler, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 226, C59. (c) Hermann, W. A.; Bauer, C.; Huggins, J. M.; Pfister, H.; Ziegler, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 81.

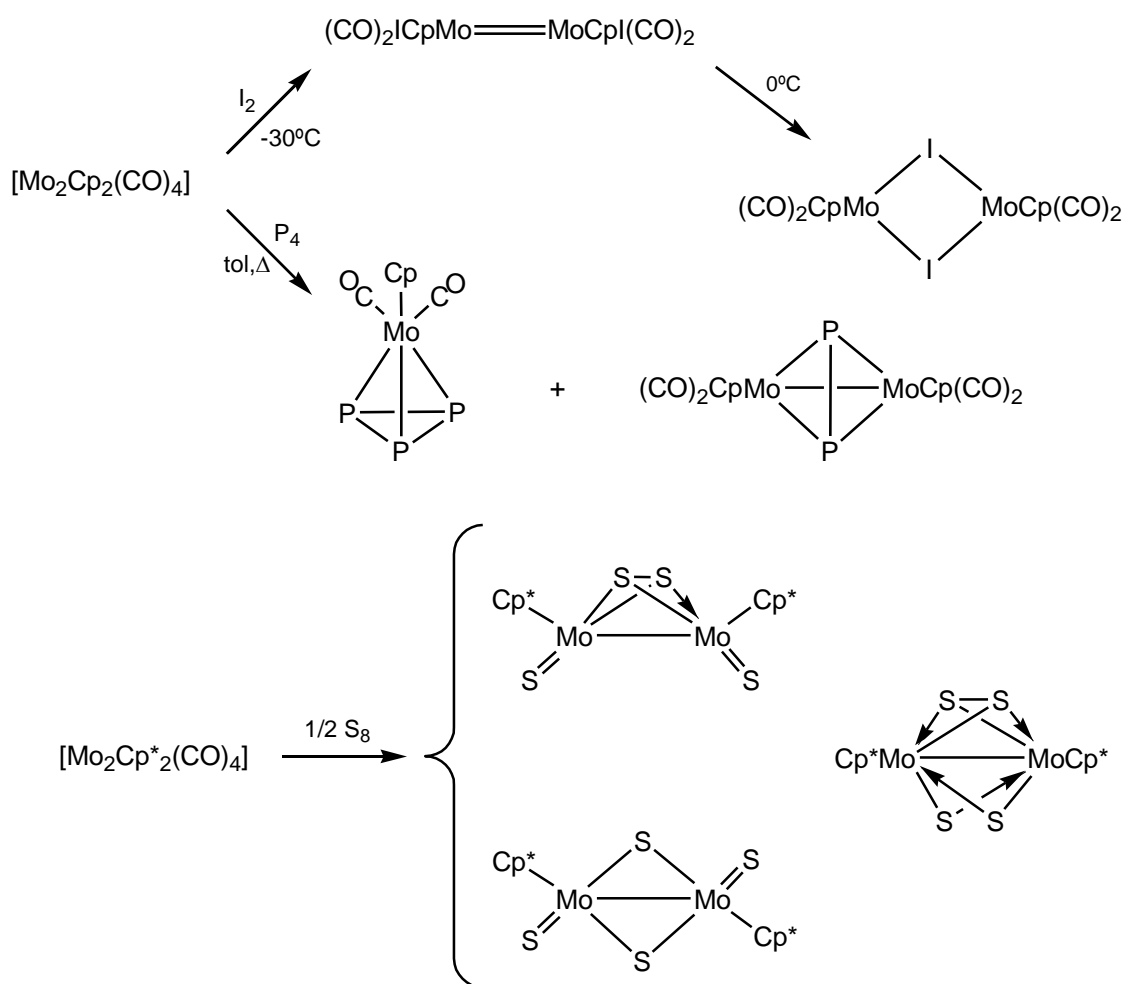
³² Alvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2004**, 23, 433.

³³ Curtis, M. D.; Messerle, L.; D'Errico, J. J.; Butler, W. M.; Hay, M. S. *Organometallics* **1986**, 5, 2283.

³⁴ Messerle, L.; Curtis, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7789.

1.2.2.2. REACCIONES DE ADICIÓN Y OXIDACIÓN CON ELEMENTOS DEL BLOQUE p.

En la bibliografía se pueden encontrar un gran número de ejemplos de reactividad de complejos con enlaces múltiples metal-metal frente a los elementos del bloque p, siendo los complejos $[M_2L_2(CO)_4]$ ($M = Mo, W; L = Cp, Cp'$) los más estudiados en este tipo de reacciones.^{17,25} Dichos complejos presentan una elevada reactividad frente a halógenos (X_2),³⁵ azufre elemental (S_8)³⁶ o fósforo blanco (P_4)³⁷ (Esquema 10).



Esquema 10

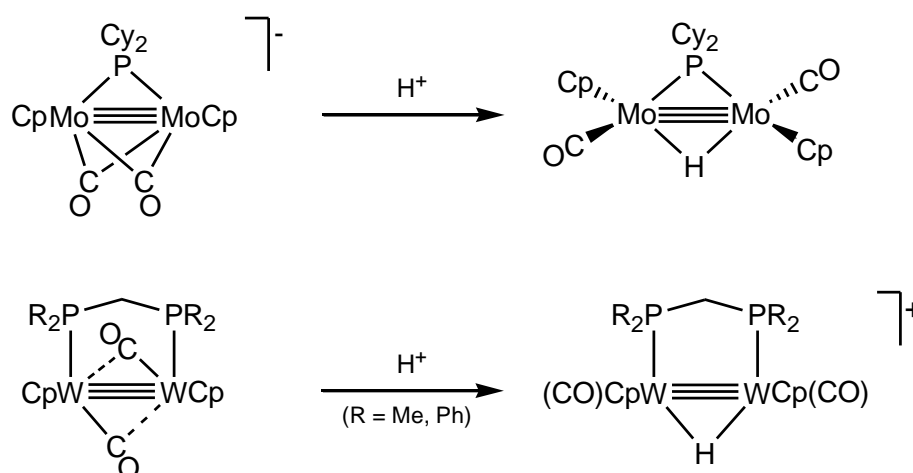
³⁵ Curtis, M. D.; Fotinos, N. A.; Han, K. R.; Butler, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2686.

³⁶ Brunner, H.; Meier, W.; Watcher, J.; Guggolz, E.; Zahn, T.; Ziegler, M. L. *Organometallics* **1982**, *1*, 1107.

³⁷ Scherer, O. J.; Sitzmann, H.; Wolmershäuser, G. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, C9.

1.2.2.3. REACCIONES DE PROTONACIÓN.

Debido a la acumulación de densidad electrónica en la región intermetálica, los complejos con enlaces múltiples M-M también pueden comportarse como nucleófilos o bases. De esta forma, cuando se lleva a cabo la reacción de protonación de dichos complejos con ácidos cuyo anión no es coordinante se produce la entrada de un átomo de hidrógeno sobre la zona intermetálica, obteniéndose el hidruro correspondiente siempre y cuando la molécula no posea otros centros nucleofílicos (Esquema 11).^{2b,6a}

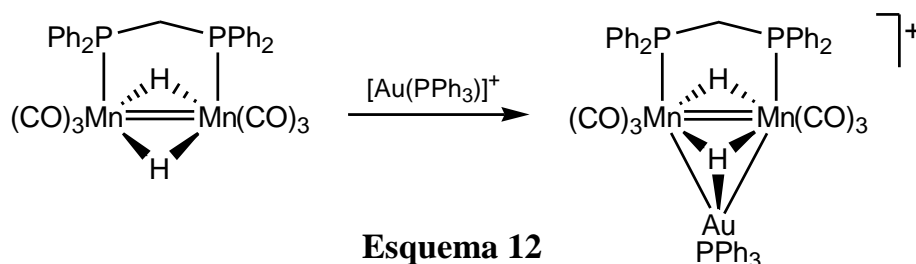


Esquema 11

Teniendo en cuenta las relaciones isolobulares existentes entre el protón y los fragmentos $[\text{AuPR}_3]^+$,³⁸ los complejos con enlaces múltiples metal-metal también son capaces de adicionar fragmentos catiónicos de oro al enlace intermetálico, generándose entonces complejos heterometálicos como el recogido en el Esquema 12.³⁹

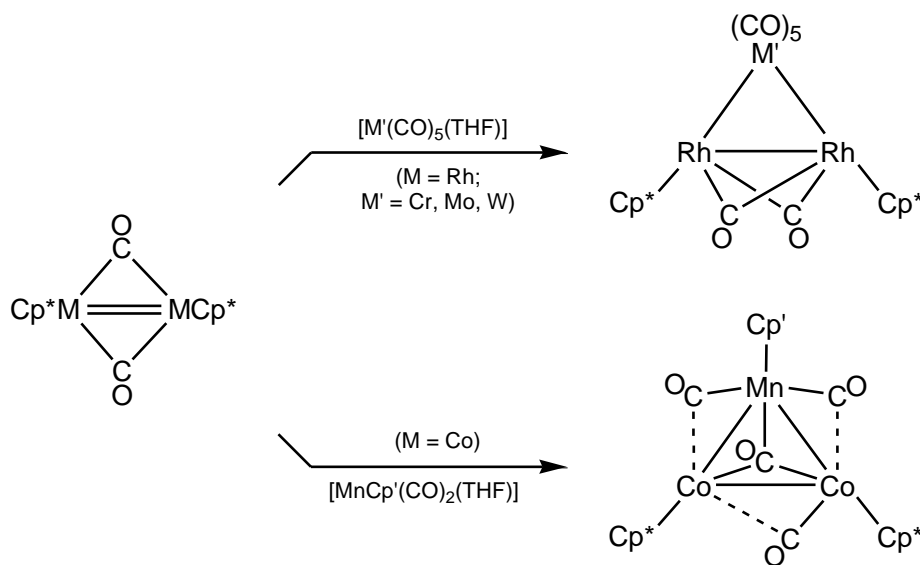
³⁸ (a) Evans, D. G.; Mingos, D. M. P. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 171. (b) Lauher, J. W.; Wald, K. J. *Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7648.

³⁹ Carreño, R.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C.; Jeannin, Y. *Organometallics* **1992**, 11, 2923.



1.2.2.4. REACCIONES DE FORMACIÓN DE AGREGADOS METÁLICOS

Los complejos con enlaces múltiples metal-metal son buenos precursores de agregados polinucleares. De acuerdo con las analogías isolobulares⁴⁰ que relacionan los fragmentos metálicos con fragmentos orgánicos se sabe, por ejemplo, que hay una relación de este tipo entre los alquenos y los complejos $[\text{M}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$), lo que también debería quedar reflejado en su reactividad frente a otros fragmentos metálicos. Así, en el Esquema 13 se puede apreciar cómo el complejo insaturado es capaz de adicionar fragmentos “ $\text{M}(\text{CO})_5$ ” ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)⁴¹ y “ $\text{Mn}(\text{Cp}')(\text{CO})_2$ ” ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$).⁴²



⁴⁰ Hoffmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.

⁴¹ (a) Barr, R. D.; Green, M.; Marsden, K.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 507. (b) Barr, R. D.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B.; Orpen, A. G.; Sone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2757.

⁴² Cirjak, L. M.; Huang, J.-S.; Zhu, Z.-H.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6623.

En resumen, el estudio de la síntesis y reactividad de las especies dinucleares con enlaces múltiples metal-metal es un campo de la química organometálica de gran interés y continuo desarrollo. Ello es consecuencia de la importante reactividad derivada de la insaturación electrónica y coordinativa que presentan este tipo de complejos y que les permite reaccionar en condiciones suaves con un gran número de moléculas, provocando en ocasiones reordenamiento de las mismas o incluso procesos de activación de los ligandos presentes en la esfera de coordinación de los metales.

1.3. COMPLEJOS CON LIGANDOS CARBINO.

En 1973 E.O. Fischer y colaboradores identificaron los primeros compuestos que presentaban un triple enlace formal $M\equiv C$, concretamente los halocomplejos $[M(CR)(X)(CO)_4]$ ($M = Cr, Mo, W$; $R = Me, Ph$; $X = Cl, Br, I$).⁴³ Desde entonces, el campo de los complejos con ligandos carbino ha experimentado un enorme desarrollo. La literatura científica ha recogido innumerables complejos con ligandos carbino en disposición terminal y puente entre dos o más centros metálicos (Figura 4) y con diferentes restos alquílicos y arílicos, pero también con grupos silil, amino, fosfino, tio, seleno, halógeno, alcoxi e hidroxicarbino. Y aunque los primeros complejos carbino sintetizados fueron aquellos con metales del grupo 6 (Cr, Mo, W), ahora es conocido que los metales de transición de los grupos 5 (Ta), 7 (Mn, Re) y 8 (Fe, Ru, Os) son todos buenos estabilizadores de los ligandos carbino.⁴⁴

El descubrimiento de los complejos carbino ha supuesto una nueva área en las investigaciones organometálicas comparable al descubrimiento de los carbenos, que habían sido introducidos por E.O. Fischer y colaboradores una década antes. Las contribuciones más importantes a la química de los carbinos procedieron en un principio del grupo de Fischer; sin embargo, desde entonces, muchos otros grupos investigadores han participado activamente en el desarrollo de esta química que posee como elemento singular el enlace múltiple metal-carbono. Así, en 1978, el grupo de Schrock introdujo un segundo tipo de complejos con ligandos carbino. En contraste con los de Fischer, estos compuestos se caracterizaban por poseer centros metálicos (predominantemente Mo y W) en altos estados de oxidación. A partir de ese momento los complejos

⁴³ Fischer, E. O.; Kreis, G.; Kreiter, C. G.; Müller, J.; Huttner, G.; Lorenz, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 564.

⁴⁴ (a) Mayr, A.; Hoffmeister, H. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 259. (b) Fischer, H.; Hofmann, P.; Kreissl, F. R.; Schrock, R. R.; Schubert, U.; Weiss, K. "Carbyne complexes", VCH Publishers, Weinheim, Germany, **1988**. (c) Angelici, R. J.; Heesook, K. P. *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 51. (d) Stone, F. G. A. "Leaving No Stone Unturned: pathways in organometallic chemistry", American Chemical Society, Washington DC, **1993**.

carbino se clasifican en dos grupos, como ocurre con los complejos carbeno, los carbinos de tipo Fischer y los de tipo Schrock.^{44b}

En los años 80 fueron muy numerosas las aportaciones a la química de los complejos carbino, como las que procedieron del laboratorio de Stone,^{44d} donde se prepararon numerosos complejos heteronucleares con ligandos carbinos puente, de Kreissl, donde se investigó acerca de la reactividad de dichos ligandos en compuestos mononucleares, o las aportaciones de los grupos de Hofmann y Weiss, que analizaron la estructura electrónica de estos complejos y la aplicación de los mismos como catalizadores en algunos procesos químicos respectivamente.^{44b}

Mientras que en los primeros años los complejos carbino parecían ser algo exótico y de interés puramente académico, progresivamente ha aumentado el interés por la química de estas especies organometálicas. Ello no se debe exclusivamente a la amplia reactividad que presenta el enlace $M\equiv C$, sino que existen otros elementos adicionales de interés, como el hecho de que las uniones metal-carbono aparezcan postuladas como intermedios de reacción tan importantes a nivel teórico y práctico como en la síntesis de Fischer-Tropsch⁴⁵ donde se produce la hidrogenación de monóxido de carbono en sistemas heterogéneos a través, posiblemente, de un intermedio hidroxycarbino⁴⁶ o la metátesis de alquinos catalizada tanto heterogéneamente⁴⁷ como homogéneamente. En este último caso, complejos de W, Mo ó Re con ligandos carbino actúan como catalizadores para producir el intercambio de los sustituyentes del alquino. Otra reacción de gran interés que se ha estudiado en complejos con ligandos carbino son los acoplamientos C-C que dan lugar a moléculas orgánicas dentro de la esfera de coordinación de un metal de transición y que se estudiarán brevemente en esta Introducción.

⁴⁵ (a) Maitlis, P. M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4366. (b) Maitlis, P. M. *J. Mol. Catal. A.* **2003**, 204-205, 55. (c) Maitlis, P. M.; Zanotti, V. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2009**, 1619.

⁴⁶ Nicholas, K. M. *Organometallics* **1982**, 1, 1713.

⁴⁷ (a) Katz, T. J.; McGinnis, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1592. (b) Bunz, U. H. F. *Science* **2005**, 308, 216.

1.3.1. REACTIVIDAD DE COMPLEJOS CON LIGANDOS CARBINO.

Los cálculos teóricos realizados sobre complejos mononucleares con ligandos carbino, en concreto $[\text{Mn}(\equiv\text{CR})\text{Cp}(\text{CO})_2]^+$ y $[\text{Cr}(\equiv\text{CNEt}_2)(\text{CO})_5]^+$, indican que el enlace triple metal-carbono consta de tres componentes, una de ellas de tipo σ y otras dos de tipo π (Figura 4).^{48a} Esta situación genera en el átomo de carbono una gran densidad de carga, como consecuencia de la retrodonación π del centro metálico, de tal modo que dicho átomo puede comportarse como una base de Lewis, reaccionando por tanto con electrófilos.

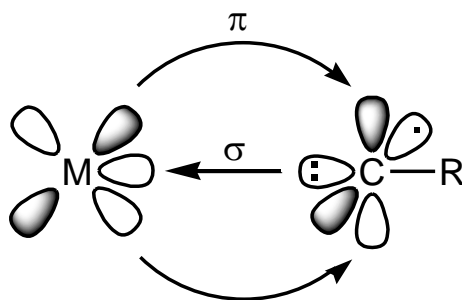


Figura 4: Interacción del ligando carbino con el centro metálico (sólo se representa una de las componentes π).

Aunque la carga acumulada sobre el átomo de carbono promueve la adición de electrófilos sobre el ligando carbino, también se han descrito reacciones de adición nucleofílica sobre el átomo de carbono del mismo.^{48b} Los cálculos de OM para los complejos catiónicos de Mn y Cr anteriores permiten concluir que el LUMO y otros orbitales moleculares vacíos próximos en energía de la molécula son de tipo π^* respecto a la unión metal-carbono. Basándose en estos resultados, Kostić y Fenske han sugerido que el ataque nucleofílico al carbono del carbino es una reacción de control orbital ya que, además, los

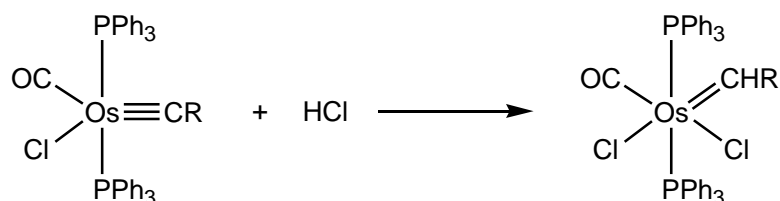
⁴⁸ (a) Ushio, J.; Nakatsuji, H.; Yonezawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5892. (b) Kostić, N.; Fenske, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4677. (c) Kostić, N.; Fenske, R. F. *Organometallics* **1982**, *1*, 489.

cálculos indican que la carga del carbono es significativamente negativa, lo que induciría un comportamiento contrario bajo condiciones de control de carga.^{48b,c}

Este doble carácter (nucleofílico y electrofílico) del ligando carbino le confiere una gran versatilidad en cuanto al tipo y número de moléculas capaces de reaccionar con el grupo $M\equiv CR$, tal como mostraremos a continuación. Para mayor brevedad, omitiremos ejemplos de reactividad donde el ligando carbino juega un papel de mero espectador.

1.3.1.1. REACCIONES CON ELECTRÓFILOS.

Las reacciones de protonación de complejos carbino son muy interesantes ya que su resultado puede dar idea de la distribución de los centros nucleofílicos en los mismos. Por lo general, en complejos ricos en densidad electrónica, el primer paso es la unión del protón al carbono del ligando carbino para formar complejos con ligandos carbeno, como ocurre en el ejemplo que se muestran en el Esquema 14.⁴⁹



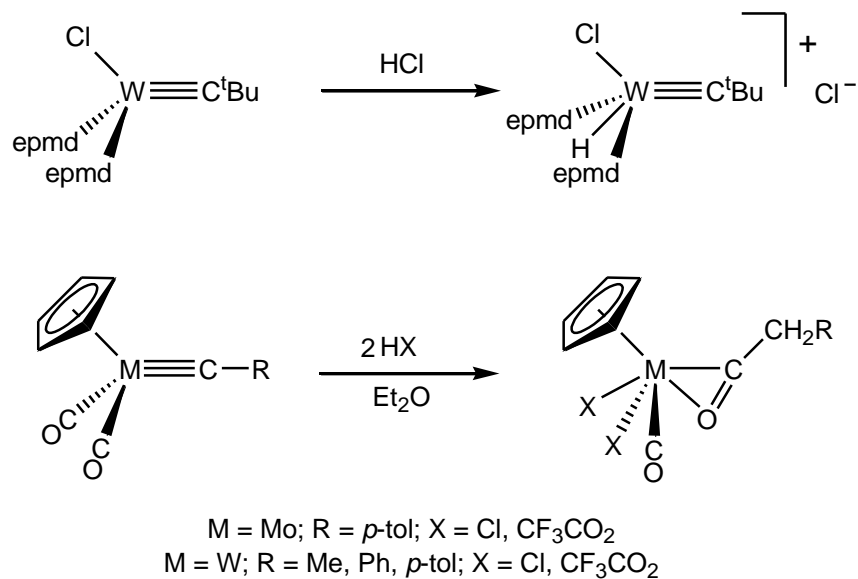
Esquema 14

No obstante, aunque el ataque inicial del protón sea sobre el átomo de carbono del ligando carbino para generar el alquilideno, el producto final puede ser diferente debido, por ejemplo, a una migración del átomo de hidrógeno para generar complejos hidruro alquilidino,⁵⁰ o para producir una reorganización de los ligandos presentes,⁵¹ como se muestran en los siguientes ejemplos recogidos en el Esquema 15:

⁴⁹ Edwards, D. S.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6806.

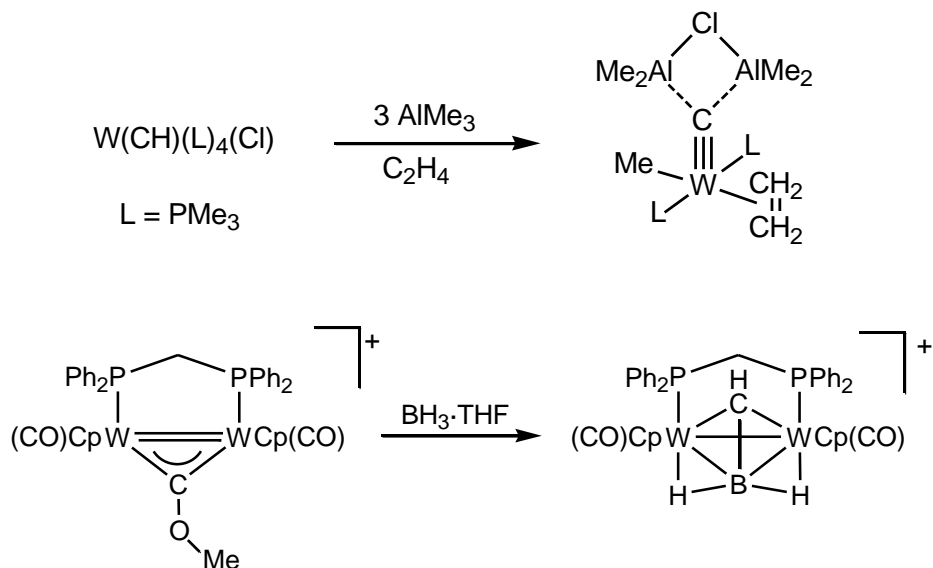
⁵⁰ Holmes, S. J.; Clark, D. N.; Turner, H. W.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6322.

⁵¹ Kreissl, F. R.; Sieber, W. J.; Keller, H.; Riede, J.; Wolfgruber, M. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 83.



Esquema 15

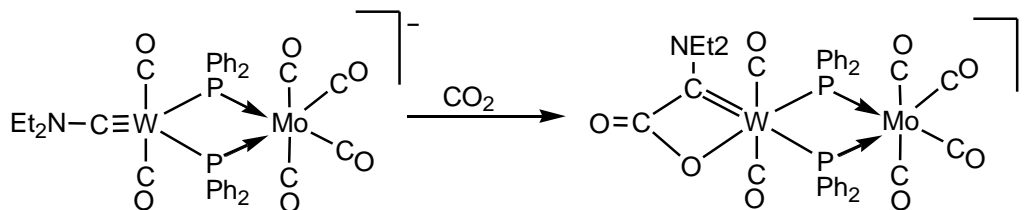
Los complejos con ligandos carbeno, además, son capaces de reaccionar con otros electrófilos como AlMe₃,⁵² BH₃,^{6b} fosfinidenos electrofílicos,⁵³ CO₂,⁵⁴ etc; algunos de estos ejemplos se muestran en el Esquema 16.



⁵² Sharp, P. R.; Holmes, S. J.; Schrock, R. R.; Churchill, M. R.; Vasserman, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 965.

⁵³ Huy, N. H. T.; Fischer, J.; Mathey, F. *Organometallics* **1988**, *7*, 240.

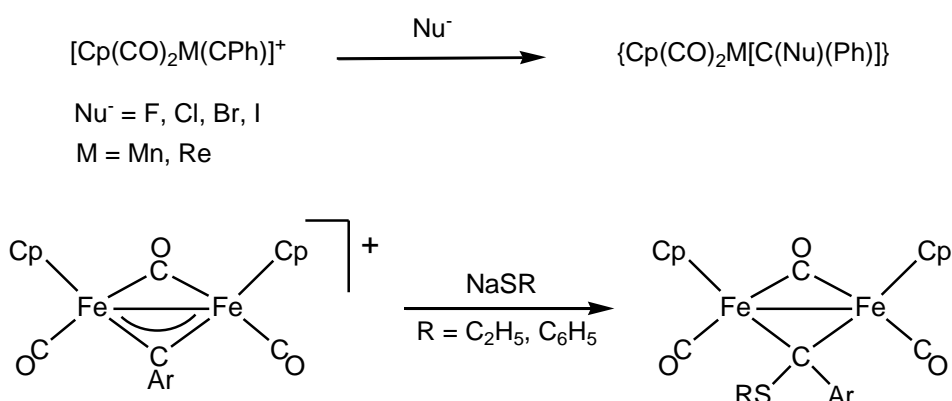
⁵⁴ Fischer, E. O.; Filippou, A. C.; Alt, H. G.; Thewalt, U. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 203.



Esquema 16

1.3.1.2. REACCIONES CON NUCLEÓFILOS.

Este tipo de reacciones transcurren mediante la adición nucleofílica al átomo de carbono del grupo carbino, lo que supone una ruta sintética muy útil para determinados carbenocomplejos, tal y como se muestra en el siguiente esquema, que recoge algunas reacciones con halogenuros⁵⁵ o tiolatos.⁵⁶ (Esquema 17)



Esquema 17

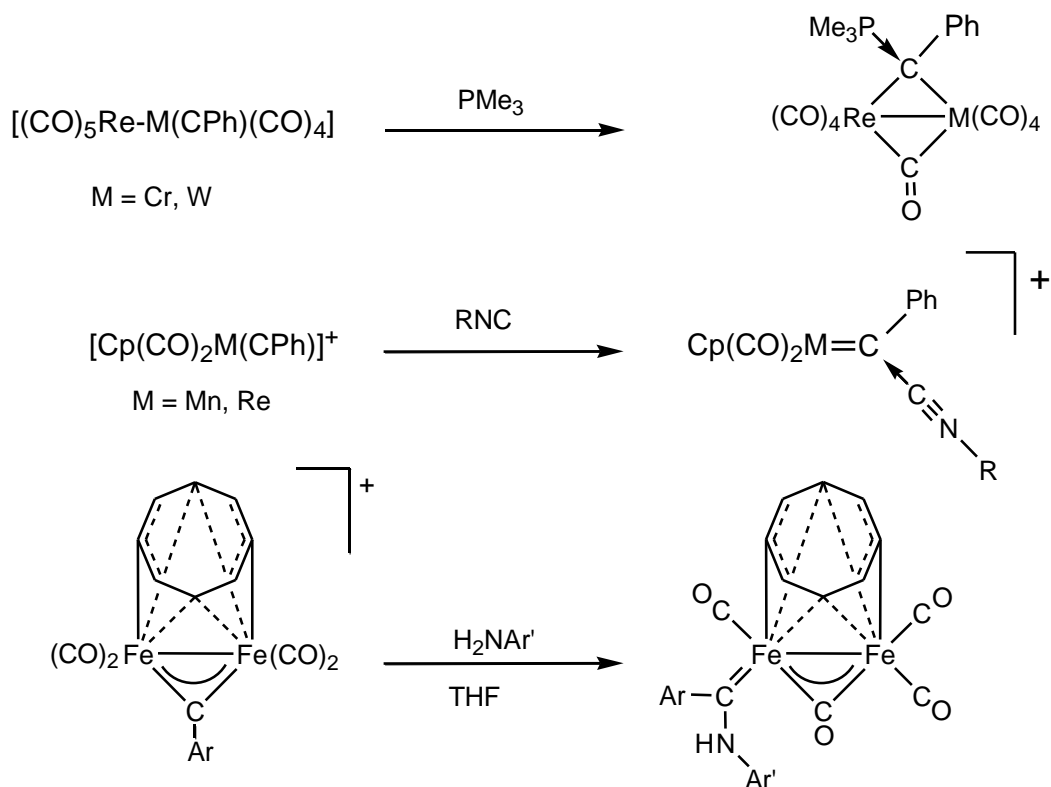
Además de los aniónicos, también se pueden adicionar al átomo de carbono del carbino nucleófilos neutros tales como fosfinas,⁵⁷ isocianuros,⁵⁸ y aminas;⁵⁶ alguno de estos ejemplos aparecen reflejados en el Esquema 18.

⁵⁵ Greaves, W. W.; Angelici, R. J.; Helland, B. J.; Klima, R.; Jacobson, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7618.

⁵⁶ Zhang, S.; Xu, Q.; Sun, J.; Chen, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 1816.

⁵⁷ Clark, G. R.; Marsden, K.; Roper, W. R.; Wright L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6570.

⁵⁸ Fischer, E. O.; Schambeck, W. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 311.



Esquema 18

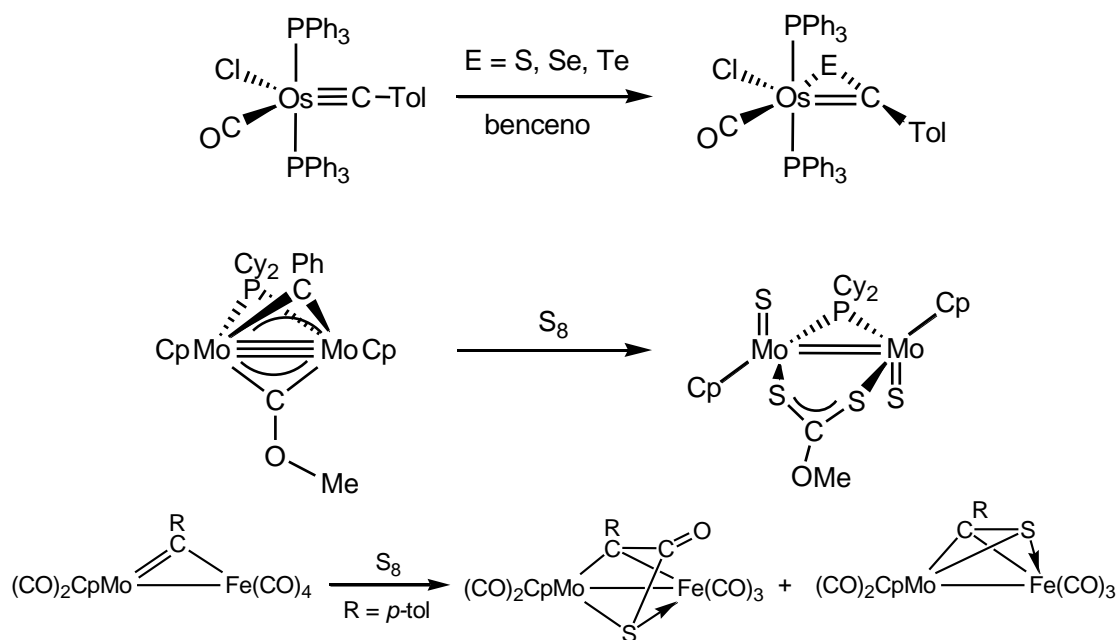
1.3.1.3. REACCIONES CON CALCÓGENOS.

Los enlaces múltiples $\text{M}\equiv\text{C}$ presentan una elevada reactividad frente a los calcógenos. Dado que un átomo de calcógeno puede poner en juego al menos un par de electrones, pero también un orbital de valencia vacío, su interacción con el enlace triple metal-carbono es compleja, siendo posible que estos átomos del grupo 16 pasen a ocupar posiciones puente sobre el triple enlace metal-carbono,⁵⁹ o induzcan la formación de productos de poliadición.⁶⁰ En otras ocasiones, el calcógeno puede forzar el acoplamiento entre algún ligando del complejo y el carbino,⁶¹ como se muestra en el Esquema 19.

⁵⁹ Clark, G. R.; Cochrane, C. M.; Marsden, K.; Roper, W. R.; Wright, L. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 211.

⁶⁰ García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2010**, 29, 2157.

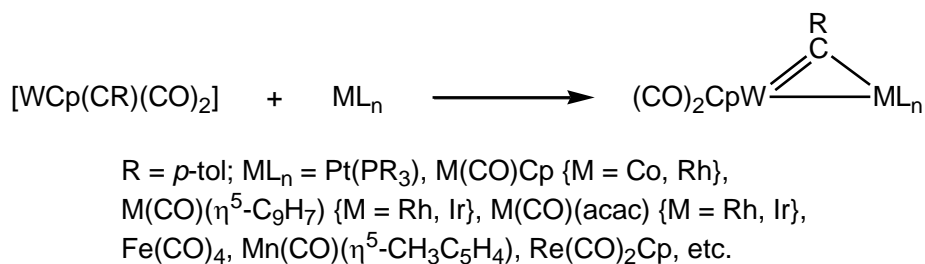
⁶¹ Byrne, P. G.; García, M. E.; Jeffery, J. C.; Sherwood, P.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1215.



1.3.1.4. REACCIONES CON OTROS COMPLEJOS METÁLICOS.

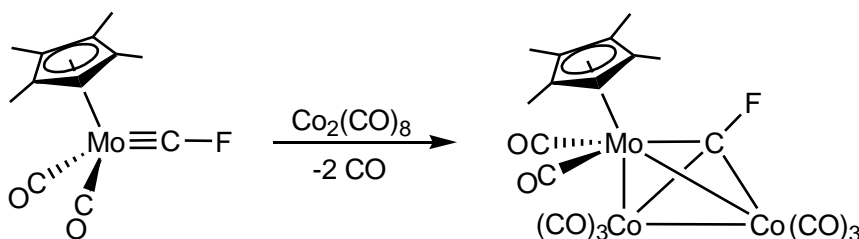
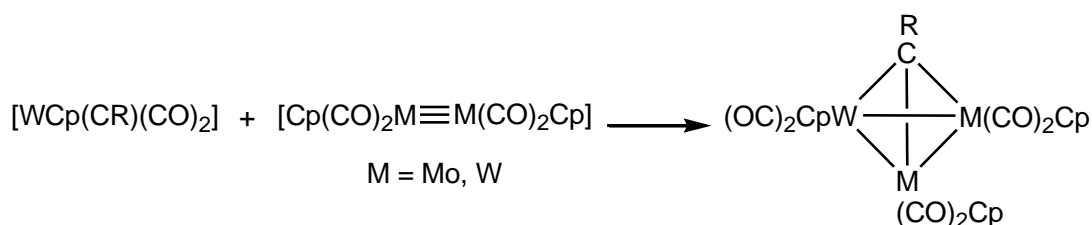
Stone y colaboradores, usando las relaciones isolobulares entre el enlace $C\equiv C$ de alquinos orgánicos y el enlace $M\equiv C$ de los complejos metálicos con ligandos carbino, prepararon una gran variedad de complejos polinucleares con ligandos carbino puente. El compuesto $[WCp_2(CO)_2(\equiv C-p\text{-tol})]$, por ejemplo, muestra una reactividad hacia otros complejos que es similar a la de los alquinos. Este tipo de reactividad de los carbinos ha sido empleada para preparar una gran variedad de “clusters” heterometálicos.^{44d,62} Para ello, se emplearon complejos metálicos mononucleares o dinucleares que se hicieron reaccionar con otros complejos aniónicos, neutros o incluso con fragmentos metálicos insaturados con claro carácter electrofílico, como se muestra en el Esquema 20.

⁶² Stone, F. G. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 89.



Esquema 20

Otra reacción general de los carbinos terminales es la adición de fragmentos dinucleares metálicos con enlaces triple metal-metal, tales como $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ o $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$, como se muestra en el siguiente esquema donde el segundo ejemplo exhibe la reacción del primer fluorocarbino con $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.⁶³



Esquema 21

1.3.1.5. REACCIONES DE ACOPLAMIENTO C-C.

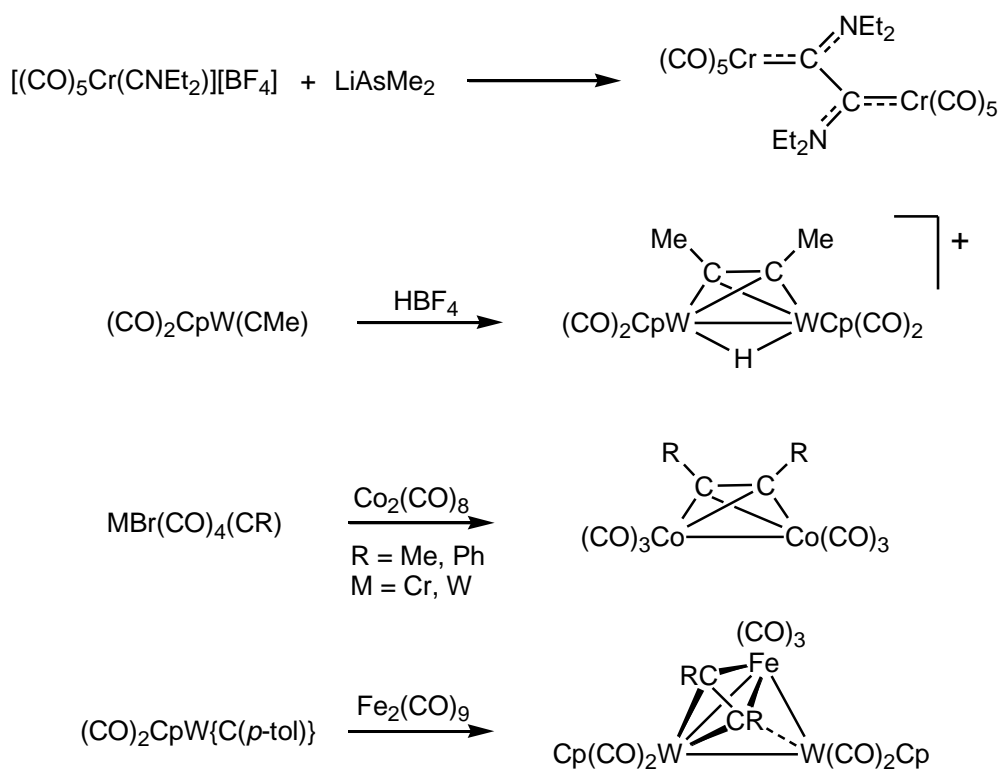
El acoplamiento carbono-carbono es una reacción de especial interés, por su potencial relación con las etapas elementales que ocurren en algunos procesos catalíticos importantes, como la síntesis de Fischer-Tropsch,⁴⁵ la metátesis de alquinos⁴⁷ o la polimerización de cadenas hidrocarbonadas.⁶⁴

⁶³ Huang, H.; Hughes, R. P.; Landis, C. R.; Rheingold, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7454.

⁶⁴ Beanan, L. R.; Keister, J. B. *Organometallics* **1983**, *2*, 1062.

La conversión de CO y otros ligandos C dadores en compuestos orgánicos, a través de reacciones mediadas por metales de transición, es uno de los mayores éxitos en la química organometálica. En este contexto, las reacciones de acoplamiento de ligandos carbonilo o isocianuro con ligandos carbino para formar alquinos ha atraído la atención de muchos grupos investigadores.

Experimentalmente, se ha comprobado que se puede inducir el acoplamiento entre ligandos carbino de tres modos diferentes, mediante reducción,⁶⁵ protonación⁶⁶ o reacción con otros complejos metálicos,⁶⁷ formándose complejos di o polinucleares, como se ilustra en los ejemplos recogidos en el Esquema 22.



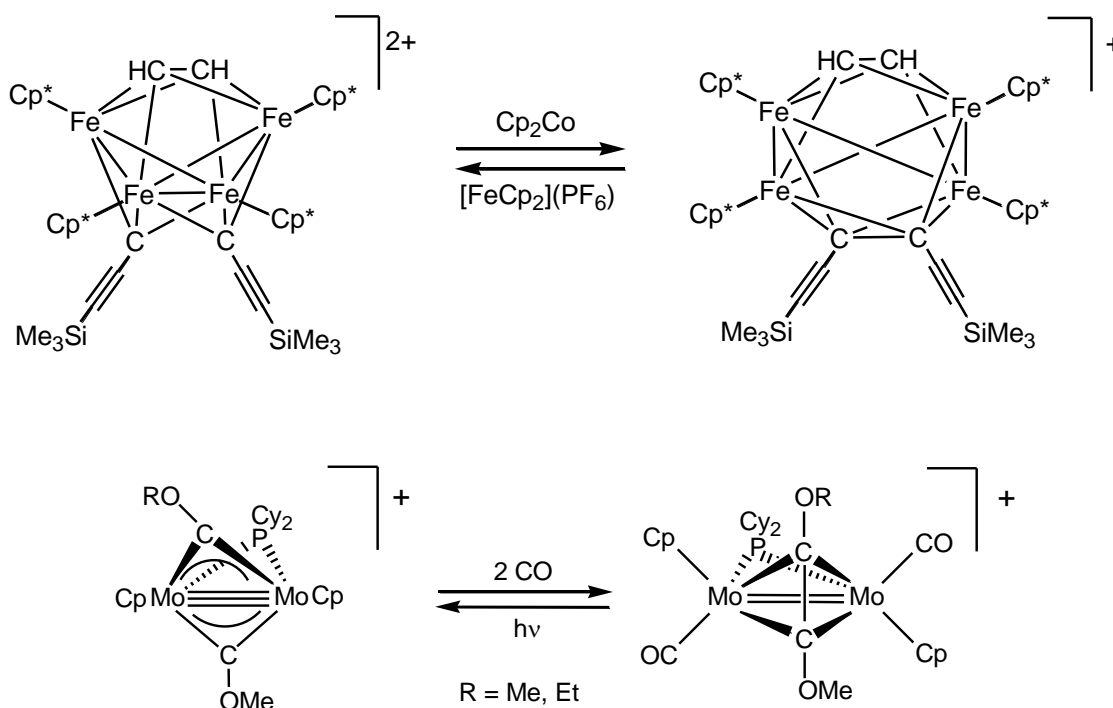
Esquema 22

⁶⁵ Fischer, E. O.; Wittmann, P.; Himmelreich, D.; Neugebauer, D.; *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.* **1982**, *21*, 444.

⁶⁶ Jeffery, J. C.; Laurie, J. C. V.; Moore, I.; Stone, F. G. A. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, C37.

⁶⁷ Bussetto, L.; Jeffery, J. C.; Mills, R. M.; Stone, F. G. A.; Went, M. J.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 101.

Recientemente se han descrito formas más específicas para inducir acoplamiento C-C en complejos di o polinucleares que poseen dos o más ligandos carbino. Tal proceso se induce generalmente por medio de un aporte de electrones al sistema, lo que se puede conseguir mediante una reducción controlada del complejo,⁶⁸ o por la adición de ligandos al mismo, tal y como aparece reflejado en los siguientes ejemplos (Esquema 23), en donde además los acoplamiento son reversibles.⁶⁹ Cabe señalar que la reversibilidad del proceso de acoplamiento no es habitual y son muy escasos el número de complejos organometálicos que lo experimentan.^{70,71}



Esquema 23

Otro tipo de acoplamiento es el que se produce entre grupos carbino y carbonilo para formar un grupo cetenilo. Los complejos dinucleares con enlace

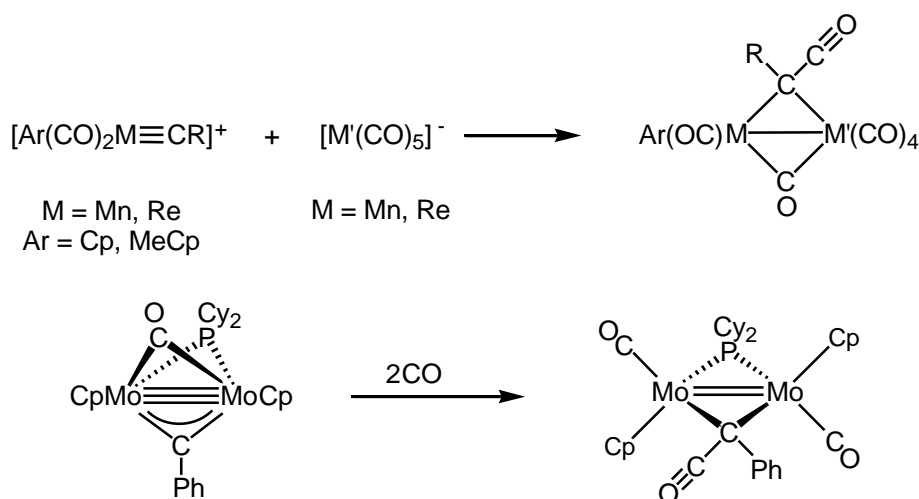
⁶⁸ Okazaki, M.; Takano, M. Ozawa, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1684.

⁶⁹ Álvarez, C. M.; Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; *Organometallics* **2005**, *24*, 4122.

⁷⁰ (a) Okazaki, M.; Ohtani, T.; Takano, M.; Ogino, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 4055. (b) Nuel, D.; Dahan, F.; Mathieu, R. *Organometallics* **1985**, *4*, 1436.

⁷¹ García, M. E.; García-Vivó, D., Ruiz, M. A. *Organometallics* **2008**, *27*, 543.

metal-metal y una unidad cetenilo puente $[\mu\text{-C(R')-C}\equiv\text{O}]$ se pueden formar por reacción entre carbinos catiónicos mononucleares y complejos del tipo carbonilato⁷² o bien por la transferencia de un ligando carbonilo al carbono de un ligando carbino previamente coordinado entre dos metales.^{11,12} En el esquema 24 se muestran dos ejemplos de formación de complejos cetenilo por estos mecanismos.

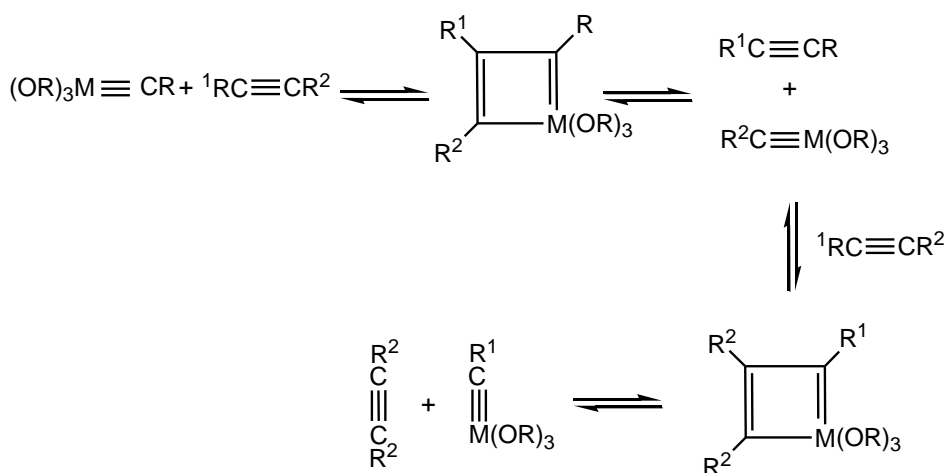


Esquema 24

Si los complejos carbino pueden experimentar reacciones de acoplamiento mutuo, también pueden reaccionar con otras moléculas carbonadas, además de CO o CNR. Un grupo de éstas muy reactivas frente a complejos carbino son los alquinos, especies relacionadas isolobularmente con ellos. Dentro de estas reacciones, hay que diferenciar entre los procesos de metátesis de alquinos y las reacciones de acoplamiento de alquinos con el grupo carbino.

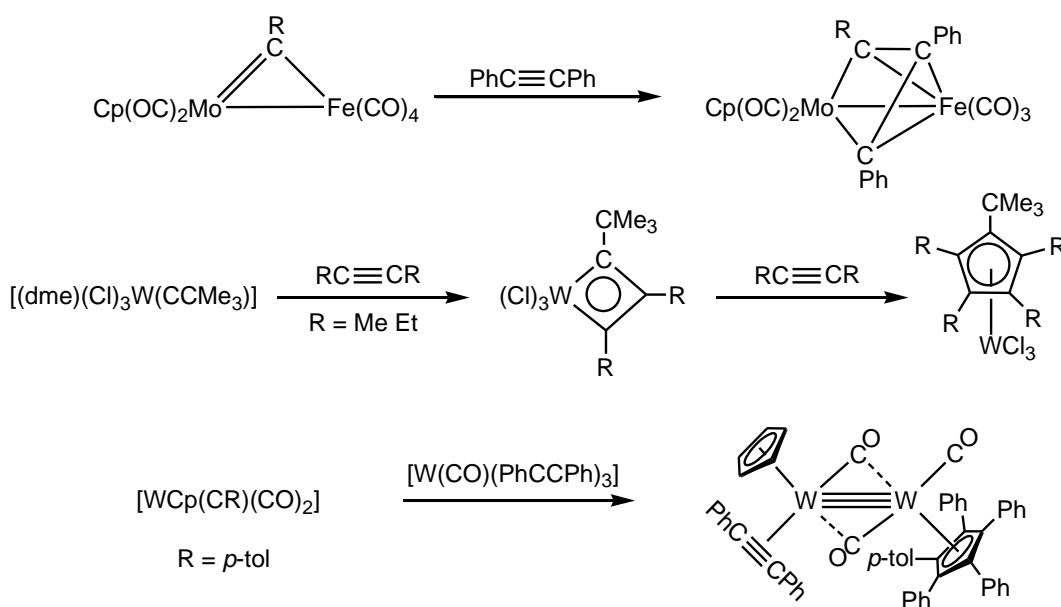
Por lo que se refiere a la metátesis, los estudios iniciales de reactividad permitieron comprobar que los carbinos de Fischer del tipo $[\text{WBr}(\text{CO})_4(\equiv\text{CPh})]$ no son activos en metátesis de alquinos. Sin embargo, Schrock y colaboradores han demostrado que los complejos con metales en altos estados de oxidación, como por ejemplo $[(\text{Me}_3\text{CO})_3\text{W}(\equiv\text{C-CMe}_3)]$, son capaces de inducir procesos de metátesis, que implican intermedios de tipo metalaciclobutadieno, (Esquema 25).^{47b}

⁷² Martin-Gil, J.; Howard, J. A. K.; Navarro, R.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1168.



Esquema 25

Dentro del segundo grupo de reacciones, la reacción con el alquino puede producir el acoplamiento esperado ^{73 a} o conducir a la obtención del correspondiente metalaciclobutadieno, que a su vez puede llegar a incorporar una segunda molécula de alquino, generándose así un anillo ciclopentadienílico, ^{73b} proceso que puede ocurrir también en entornos binucleares (Esquema 26). ^{73c}



Esquema 26

⁷³ (a) García M. E.; Jeffery, J. C.; Sherwood, P.; Stone F. G. A.; Gordon A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 9, 2431. (b) Pederson, S. F.; Schrock, R. R.; Churchill, M. R.; Wasserman, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6808. (c) Carriedo, G. A.; Howard, J. A. K.; Lewis, D. B.; Lewis, G. E.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 905.

1.4. RADICALES ORGANOMETÁLICOS.

Los compuestos que contienen un número impar de electrones constituyen una clase relativamente rara dentro de la gran familia de los compuestos organometálicos de los elementos de transición, pues la presencia de electrones desapareados en estas moléculas les confiere una elevada reactividad que impide en general su obtención y aislamiento, e incluso simplemente su detección.

La mayor parte de los estudios de estas especies se han realizado en el grupo de los radicales mononucleares⁷⁴ y, entre las especies dinucleares, en aquellas donde los dos átomos metálicos están unidos a través de ligandos puente que contienen sistemas π deslocalizados (poliaromáticos, cumulenos, etc.), por su interés como componentes electrónicos moleculares.⁷⁵ Sin embargo, los ejemplos de radicales con enlaces metal-metal son escasos, en especial los de compuestos que poseen un orden formal mayor que 1. Sin duda, la falta de un conocimiento profundo de estas especies tiene su origen en la inestabilidad que, salvo excepciones, presentan las mismas; esto lleva a menudo simplemente a postular su existencia a la luz de sus efectos.

1.4.1. REACTIVIDAD DE RADICALES ORGANOMETÁLICOS

Las propiedades más relevantes de los complejos paramagnéticos proceden de la presencia de un electrón desapareado en el HOMO de la molécula (orbital molecular semicupado SOMO). Las consecuencias principales que se derivan de ello en general son una rica química redox y una apreciable labilidad de los ligandos coordinados.

Los radicales organometálicos se pueden obtener mediante reacciones de transferencia electrónica,⁷⁶ así como por métodos fotoquímicos, térmicos y

⁷⁴ Sun, S.; Sweigart, D. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *40*, 171.

⁷⁵ (a) Ward, M. D. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 121. (b) Astruc, D. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 383.

⁷⁶ Connelly, N. G., Geiger, W. E.; *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *24*, 87.

electroquímicos.^{77, 78} Como se ha indicado anteriormente, los radicales binucleares que presentan enlace M-M que han sido detectados o aislados hasta la fecha son muy escasos, particularmente con menos de 34 electrones; normalmente, estas especies se han generado, pero no aislado, mediante reacciones de transferencia electrónica de su precursor. Por ello, la reactividad de estas especies insaturadas, bastante inestables, es casi desconocida salvo en lo que se refiere a su electroquímica.⁷⁸

Aunque en la actualidad se cuenta con escasos antecedentes bibliográficos, no hay ninguna razón que impida a los radicales organometálicos experimentar las mismas reacciones que el resto de las especies paramagnéticas, como son las de extracción de átomos, transferencia electrónica, adición oxidante, eliminación reductora, asociación o disociación de ligandos,^{3a,75-77} así como las de isomerización.⁷⁹ A continuación se describen una serie de ejemplos de complejos paramagnéticos que experimentan algunas de las citadas reacciones.

Se han podido estudiar con cierto detalle las reacciones de los compuestos de 33 electrones $[\text{Fe}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_7]$ y $[\text{CoTa}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{Cp}_3]$ frente a las fosfinas,⁸⁰ o a disulfuros orgánicos.⁸¹ Así, el primero de éstos experimenta una rápida sustitución de un ligando CO por diferentes fosfinas terciarias, L, generando los productos mono o disustituídos también de 33 electrones (Esquema 27).

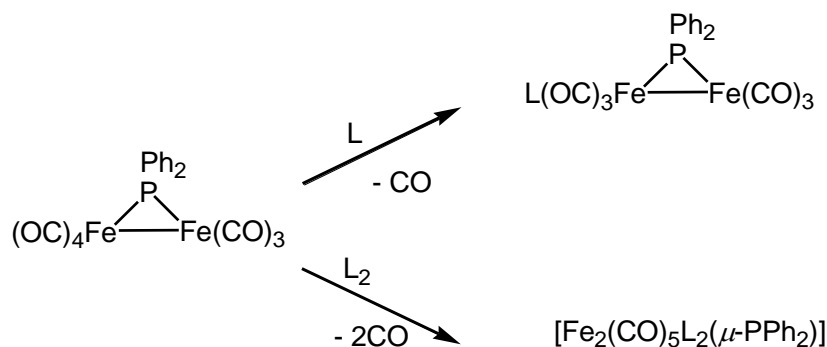
⁷⁷ (a) Tyler, D. R. *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, 36, 125. (b) Trogler, W. C. “*Organometallic Radical Processes*”, Ed. Elsevier: Amsterdam **1990**.

⁷⁸ Astruc, D. “*Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*”, VCH Publishers, Inc. **1995**.

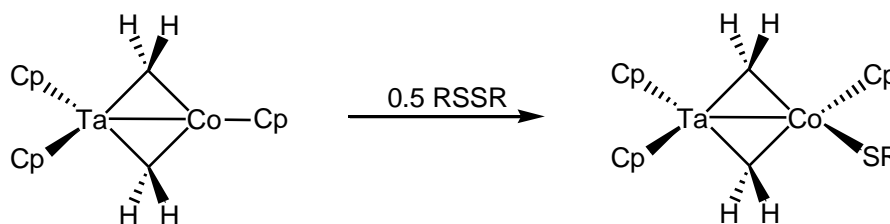
⁷⁹ Pombeiro, A. J. L.; Guedes da Silva, M. F.; Lemos M. A. N. D. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 53.

⁸⁰ Baker, R. T.; Calabrese, J. C.; Krusic, P. J.; Therien, M. J.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8392.

⁸¹ Aubart, M. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1793.

**Esquema 27**

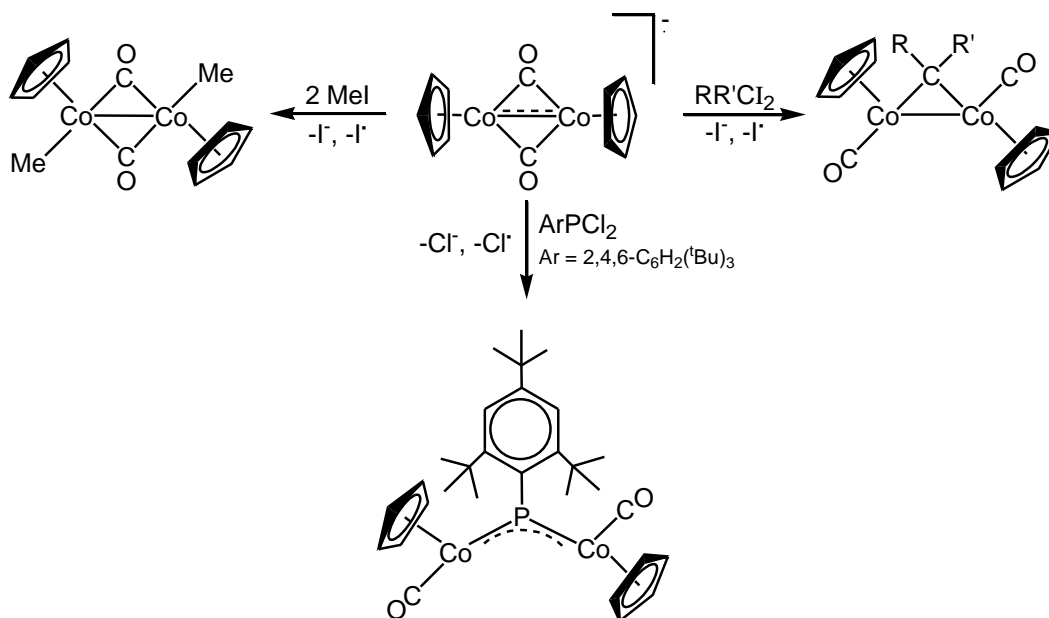
Por su parte, el radical heterometálico reacciona rápida y selectivamente con disulfuros orgánicos formando los correspondientes complejos tiolato diamagnéticos (Esquema 28).

**Esquema 28**

Un ejemplo de radical estable lo constituye el anión dinuclear $[\text{Co}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2]^-$, que además ha podido ser aislado y cristalizado como sal del catión PPN^+ . La sal sódica de este anión se obtiene mediante la reducción del complejo $[\text{CoCp}(\text{CO})_2]$ con Na en THF, proceso en el que además se obtiene el complejo aniónico $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$.⁸² Esta especie paramagnética es capaz de producir rupturas homolíticas en reactivos como los haluros de alquilo, dihaloalcanos o dihalofosfinas, produciendo la incorporación al centro dimetálico de ligandos alquilo, alquilideno puente o fosfinideno puente respectivamente, con

⁸² Schore, N. E.; Ilenda, C. S.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1781.

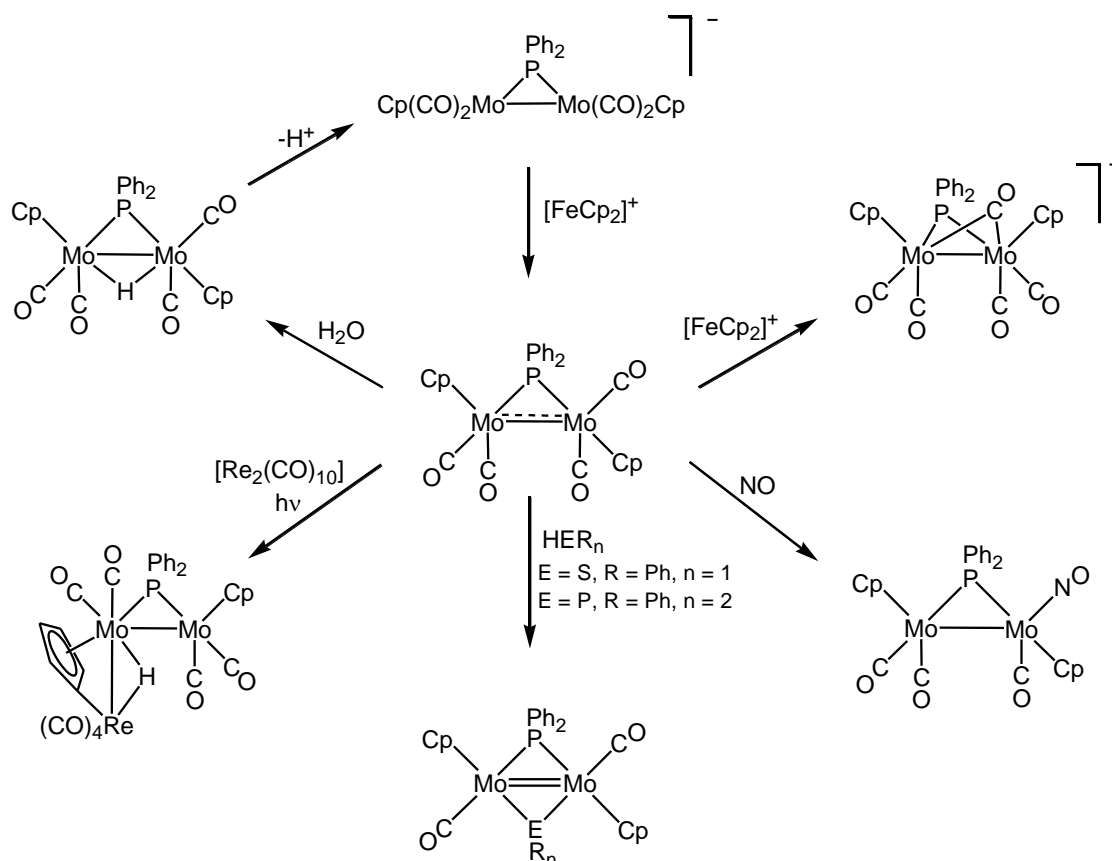
la consiguiente eliminación tanto de un anión como de un radical halogenuro, tal y como se puede observar en el Esquema 29.⁸³



Esquema 29

Hace algunos años, nuestro grupo de investigación sintetizó el radical $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4]$,^{3a} siendo éste el primer ejemplo descrito en la bibliografía de un compuesto neutro que tiene un centro metálico del tipo M_2^{3+} (M = metal del grupo 6). Un aspecto destacable de este complejo de 33 electrones es su moderada estabilidad, que permite su purificación y aislamiento, a la vez que exhibe una alta reactividad frente a una variedad de reactivos, de tal forma que su química puede ser explorada en detalle (Esquema 30).^{3a,84} En todas las reacciones estudiadas, la unidad Mo_2 se mantiene íntegra, gracias en buena medida a la fortaleza del ligando puente difenilfosfuro y los robustos enlaces Mo-P que éste establece.

⁸³ Schore, N. E.; Ilenda, C. S.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7436. (b) Theopold, K. H.; Bergman R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 464. (c) Arif, A. M.; Cowley, A. H.; Norman, N. C.; Orpen, A. G.; Pakulski, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1267.



Esquema 30: Reacciones del radical $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4]^{3a,84}$

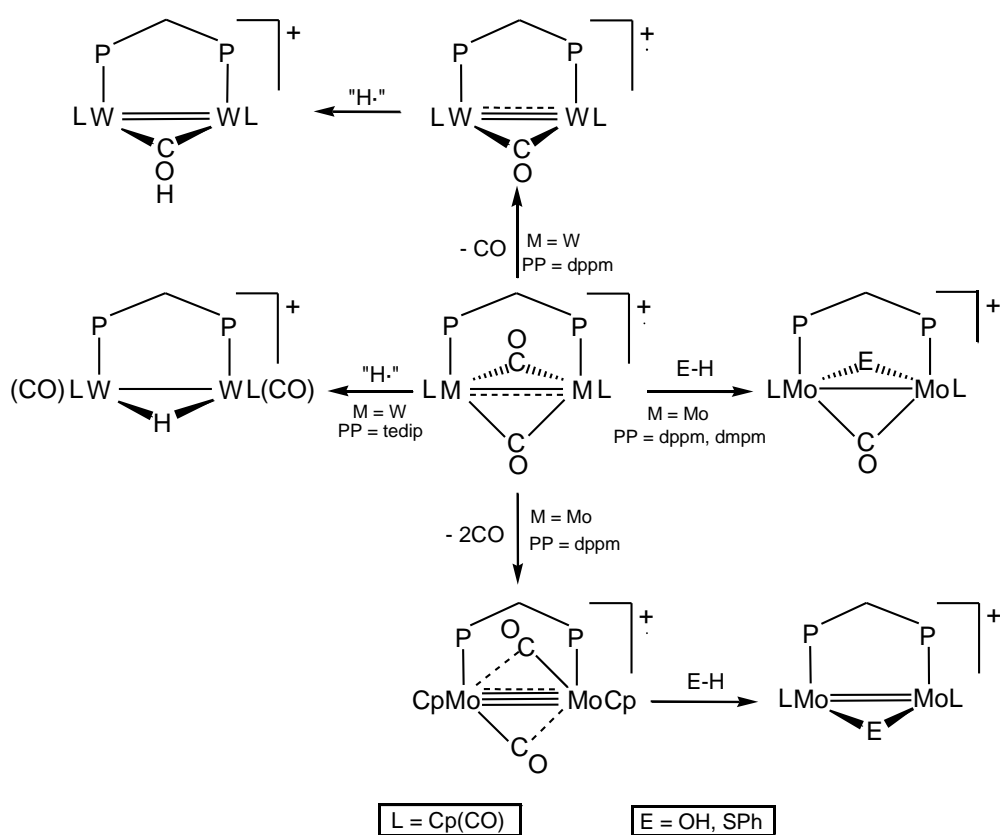
Más recientemente, nuestro grupo de investigación también ha demostrado que la oxidación del complejo neutro $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-L}_2)]$ [$\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L}_2 = \text{dppm}, \text{dmpm}, \text{tedip}$] con $[\text{FeCp}_2]\text{BAR}'_4$ genera en todos los casos radicales de 33 electrones $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-L}_2)]\text{BAR}'_4$ que evolucionan de diferentes formas dependiendo del metal y del ligando puente. Así, los derivados de W con ligandos puente tedip son inestables y se transforman en un complejo hidruro, mientras que con Mo y ligandos dppm y dmpm experimentan una descarbonilación para generar nuevos radicales dicarbonilo de 29 electrones o tricarbonilo de 31 electrones.⁸⁵ Estas especies demostraron ser aislables y por tanto adecuadas para estudios de reactividad, resultando ser capaces de reaccionar con NO, halógenos, agua y tioles.⁸⁶ Además los radicales de 33

⁸⁴ Alvarez, C. M.; García, M. E.; Rueda, M. T.; Ruiz, M. A.; Sáez, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 650.

⁸⁵ Alvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2003**, *22*, 456.

⁸⁶ Alvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 3950.

electrones también reaccionan con alquinos, y sus productos han podido ser aislados y caracterizados estructuralmente. Estos compuestos son el resultado de varios procesos, tales como la adición de los alquinos al metal, acoplamiento P-C o acoplamiento C-C. Debe señalarse que todas estas reacciones tienen lugar a temperatura ambiente y sus resultados son dependientes del alquino empleado.⁸⁷ En el siguiente esquema se muestra un resumen de la reactividad general de los radicales $[M_2Cp_2(\mu-CO)_2(CO)_2(\mu-L_2)]BAr'_4$ [$M = Mo, W$; $L_2 = dpmm, dmpm, tedip$].

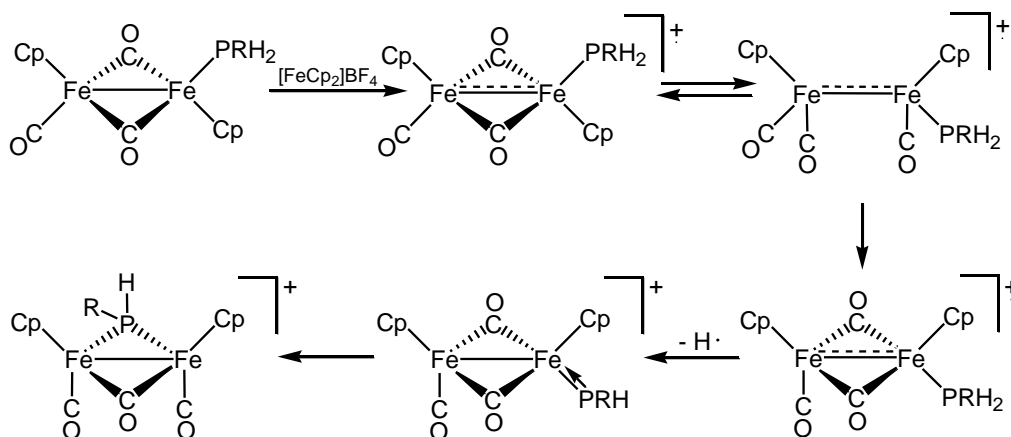


Esquema 31

Por otra parte, las especies paramagnéticas también son capaces de producir expulsiones de átomos de modo intramolecular para convertirse en especies diamagnéticas; este es el caso del radical inestable $[Fe_2Cp_2(\mu-CO)_2(CO)(PRH_2)]BF_4$ sintetizado en nuestro grupo de investigación mediante la oxidación química del complejo $[Fe_2Cp_2(\mu-CO)_2(CO)(PRH_2)]$. Este radical

⁸⁷ Álvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2005**, *24*, 2452.

produce la fisión homolítica del enlace P-H del ligando fosfina con pérdida del radical $\text{H}\cdot$ para generar finalmente un complejo diamagnético con ligando fósforo que adopta una disposición puente entre los dos centros metálicos, como se muestra en el Esquema 32.⁸⁸ Este proceso constituye un método novedoso de síntesis de ligandos fósforo frente a la clásica síntesis de adición oxidante de un enlace P-H a un precursor diamagnético.

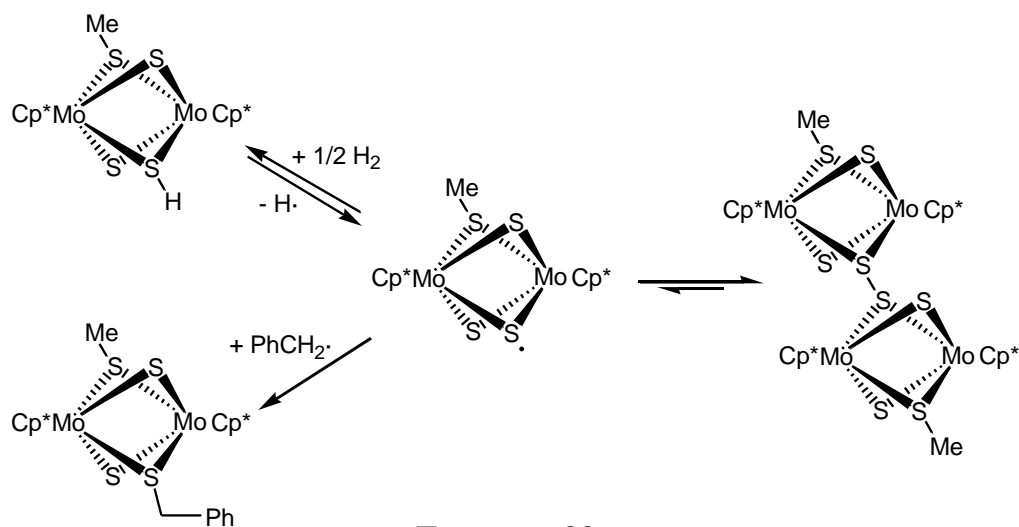


Esquema 32

Otro ejemplo reciente lo constituye el radical binuclear $[\text{Mo}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-S})_3(\mu\text{-SMe})]$ que se genera por extracción del átomo de hidrógeno del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-SH})]$, el cual es capaz de experimentar varias reacciones importantes, no sólo en procesos catalíticos sino también en distintos procesos estequiométricos, como son la transferencia de átomos de hidrógeno, adición de hidrógeno, adición y transferencia de grupos alquilo y formación y ruptura de enlaces disulfuro, como se muestran en el siguiente esquema:⁸⁹

⁸⁸ Alvarez, M. A.; García, M. E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 1102.

⁸⁹ Apple, A. M.; Lee, S.; Franz, J. A.; DuBois, D. L.; DuBois, M. R.; Birnbaum, J. C.; Twamley, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8940.



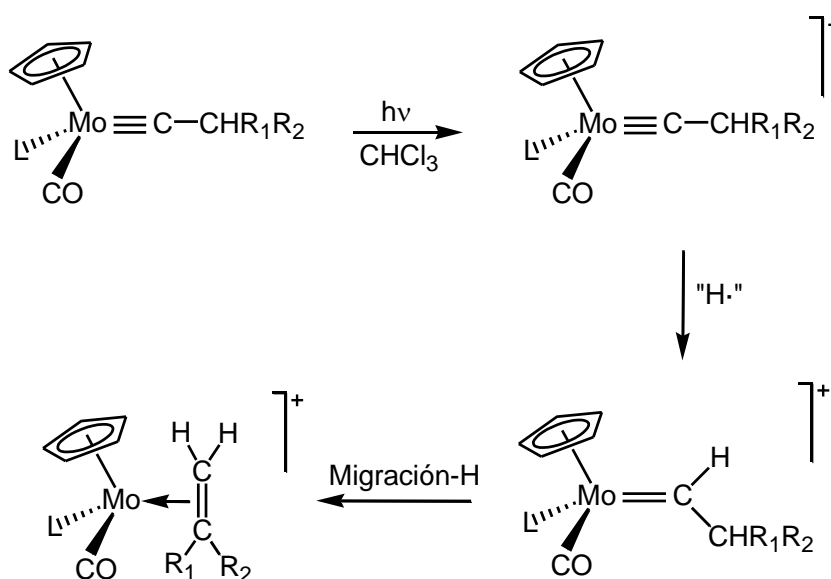
1.4.1.1. REACTIVIDAD DE COMPLEJOS PARAMAGNÉTICOS CON LIGANDOS CARBINO.

Si los radicales organometálicos constituyen un conjunto escaso de especies químicas, el número de ellos que además poseen un ligando carbino es realmente muy reducido, tratándose en su mayoría de compuestos mononucleares. En estos casos es habitual que se produzca la transformación de los ligandos alquil-carbino en moléculas orgánicas: cetonas, olefinas...^{90,91} El Esquema 34 muestra un ejemplo donde un compuesto de Mo con un ligando alquil-carbino se transforma en una olefina a través de la generación inicial de un catión radical, el cual experimenta captación de H· para producir un intermedio carbeno catiónico que sufre una posterior reorganización, generando finalmente la olefina.⁹²

⁹⁰ Kingsbury, K. B.; Carter, J. D.; Wilde, A.; Park, H.; Takusagawa, F.; McElwee-White, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10056.

⁹¹ Mortimer, M. D.; Carter, J. D.; McElwee-White, L. *Organometallics* **1993**, *12*, 4493.

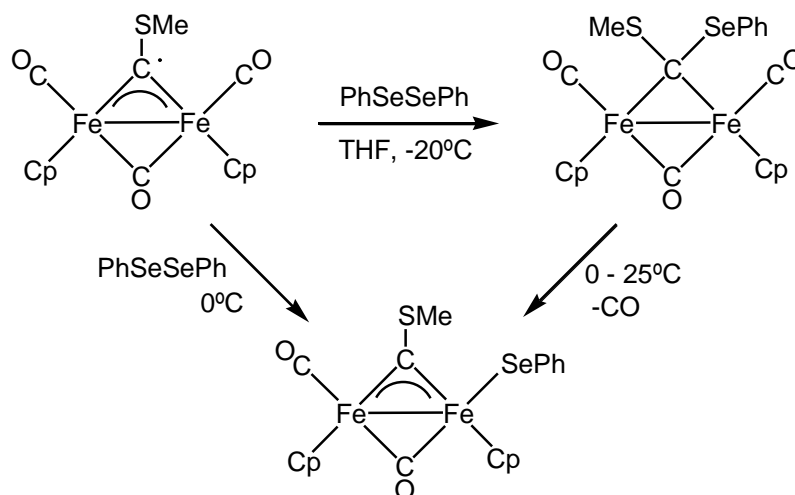
⁹² Schoch, T. K.; Orth, S. D.; Zerner, M. C.; Jorgensen, K. A.; McElwee-White, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6475.



Esquema 34

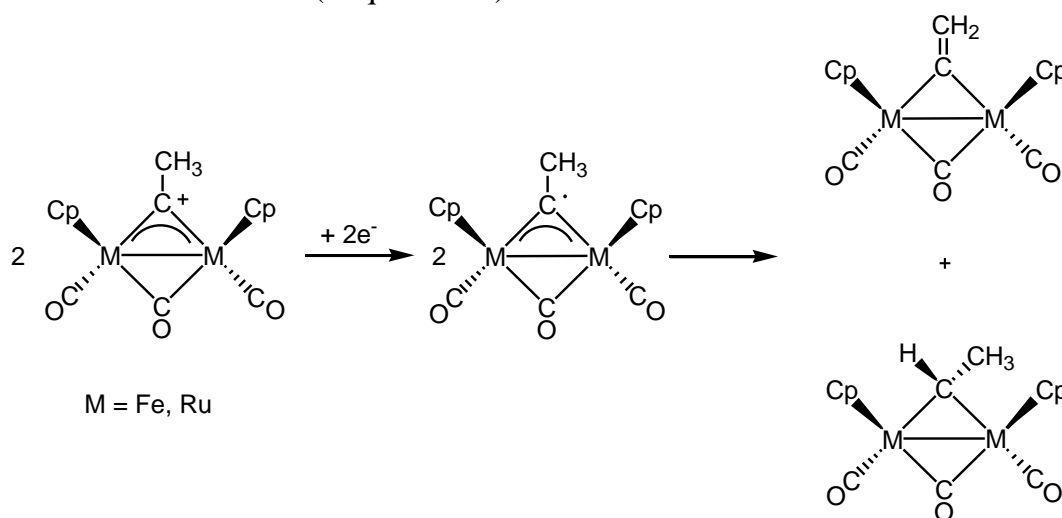
El primer ejemplo de una especie paramagnética con un ligando carbino puente entre dos metales parece ser el complejo neutro [Fe₂Cp₂(CO)₂(μ-CO)(μ-CMe)], descrito por el grupo de Angelici hace dos décadas. Este producto es estable durante una hora a 0 °C, lo que ha permitido su caracterización y el estudio de su reactividad. Así, de su reacción con Ph₂Se₂ se ha podido aislar a baja temperatura un complejo con un ligando de tipo seleniolocarbeno puente que evoluciona hacia un complejo con un ligando seleniolato terminal estable a temperatura ambiente (Esquema 35).⁹³ Este comportamiento del radical induce a pensar que el electrón desapareado se encuentra bastante localizado sobre el carbono del ligando carbino. Asimismo, dicho radical también se comporta como un intermedio lábil en la sustitución de un ligando CO por otro grupo dador como PR₃ o RNC, lo que ya ha sido comentado como una reacción típica de complejos paramagnéticos.

⁹³ Schroeder, N. C.; Angelici, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3688.



Esquema 35

Después de Angelici, pocos grupos de investigación han conseguido sintetizar radicales binucleares con ligandos carbino, entre ellos destaca el grupo de Parker que generó los complejos paramagnéticos $[M_2Cp_2(\mu-CCH_3)(\mu-CO)(CO)_2]$ $[M = Fe, Ru]$ isoelectrónicos con el complejo de hierro estudiado por Angelici. Estos complejos etilidino se transforman en dos productos, uno con un ligando vinilideno puente y otro con un μ_2 -etilideno, en una reacción que parece surgir de la transferencia de un átomo de hidrógeno entre dos moléculas de radical. Esta reacción demuestra el grado de labilidad del enlace C-H, y sugiere, al igual que en caso anterior, una gran localización del electrón desapareado en el carbono del carbino (Esquema 36).⁹⁴



Esquema 36

⁹⁴ Aase, T.; Tilset, M.; Parker, V. *Organometallics* **1989**, 8, 1558.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ (**I**).

Como ya se ha comentado en la Introducción, uno de los objetivos iniciales de la presente investigación es el estudio de la reactividad del complejo monocarbonílico **I** con el fin de realizar un análisis comparativo con el complejo alcoxicarbino análogo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$. Para ello, hemos empleado una sistemática relacionada con las características ácido-base de los reactivos empleados; se analizarán en primer lugar reacciones frente a electrófilos sencillos, de donde surge además la posibilidad de inducir procesos de oxidación; a continuación, se proseguirá el estudio de **I** frente a sistemas con comportamiento ácido-base complejo, como las moléculas orgánicas insaturadas y aquéllas con enlaces E-H de cierta actividad (E = elemento del bloque p), para finalmente analizar la actividad del complejo fenilcarbino frente a reactivos con comportamiento bifílico, como los calcógenos y fragmentos metálicos con insaturación electrónica y de coordinación.

2.1.1. REACCIONES FRENTE A ELECTRÓFILOS

En este apartado se pretende evaluar la capacidad dadora relativa de los enlaces múltiples Mo-Mo y Mo-C, así como del átomo de oxígeno del ligando carbonilo puente presente en el sustrato **I**, lo que se llevará a cabo a través de reacciones frente a carbocationes (Me^+) y frente a ácidos protónicos (H^+).

La presencia de un ligando carbonilo en esta molécula rica en electrones convierte al átomo de oxígeno en un potencial centro nucleofílico, lo que debe facilitar la incorporación de protones y otros electrófilos en esa posición. Además, en estas reacciones han aparecido productos inesperados cuya formación se ha

intentado justificar con la ayuda de los resultados de reacciones adicionales, que serán discutidas separadamente.

2.1.1.1. REACCIÓN DE METILACIÓN DEL COMPLEJO I.

Cuando a disoluciones de **I** en tolueno se le añade un equivalente de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$, se observa un progresivo cambio de color, desde el rojo inicial hacia un color amarillo-anaranjado, obteniéndose tras cuatro horas un precipitado que se corresponde mayoritariamente con el complejo esperado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**1'**), el cual se origina como consecuencia de la metilación sobre el átomo de oxígeno del ligando carbonilo. En este sólido, además, se detecta la presencia de otro producto cuya proporción es variable según las condiciones experimentales exactas. En particular, cuando la reacción se lleva a cabo empleando diez equivalentes de triflato de metilo y 1 ml de disolvente, para conseguir las condiciones de mayor concentración, se observa la formación del complejo **1'** prácticamente exento del subproducto. Este último ha sido identificado como el complejo oxocarbeno *cis*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-CHPh})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**cis-3'**), cuya síntesis selectiva y caracterización estructural se discutirá más adelante.

Los intentos de separación de los complejos **1'** y **cis-3'** mediante cristalizaciones fraccionadas resultaron infructuosas. Por otra parte, la cromatografía de la mezcla de ambos a través de alúmina conduce a la descomposición de ambas especies. Con el fin de lograr la separación de los compuestos **1'** y **3'** se procedió entonces a reemplazar el anión externo. En particular, cuando se disuelven las mezclas de los compuestos **1'** y **cis-3'** en CH_2Cl_2 y se añade un equivalente de NaBAR'_4 [$\text{Ar}' = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$] se obtiene una mezcla de los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BAR}'_4$ (**1''**) y *cis*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-CHPh})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BAR}'_4$ (**cis-3''**), cuya cromatografía a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ha permitido separar ambas sales.

Al repetir la reacción inicial con un gran exceso de un agente metilante más fuerte, como es el tetrafluoroborato de trimetiloxonio, $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$, la

reacción se completa en tres horas, obteniéndose de nuevo una mezcla de los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (**1**) y $\text{cis-}[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^3\text{-CHPh})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$ (*cis-3*). Sin embargo, en este tipo de reacción no se pueden controlar las proporciones de ambos productos y los intentos de separación de ambas sales han sido infructuosos, por lo que no presentan ventajas respecto a las sales de triflato.

La estructura del complejo **1** fue determinada mediante un estudio de difracción de rayos-X (Figura 5), recogiendo en la Tabla 1 una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

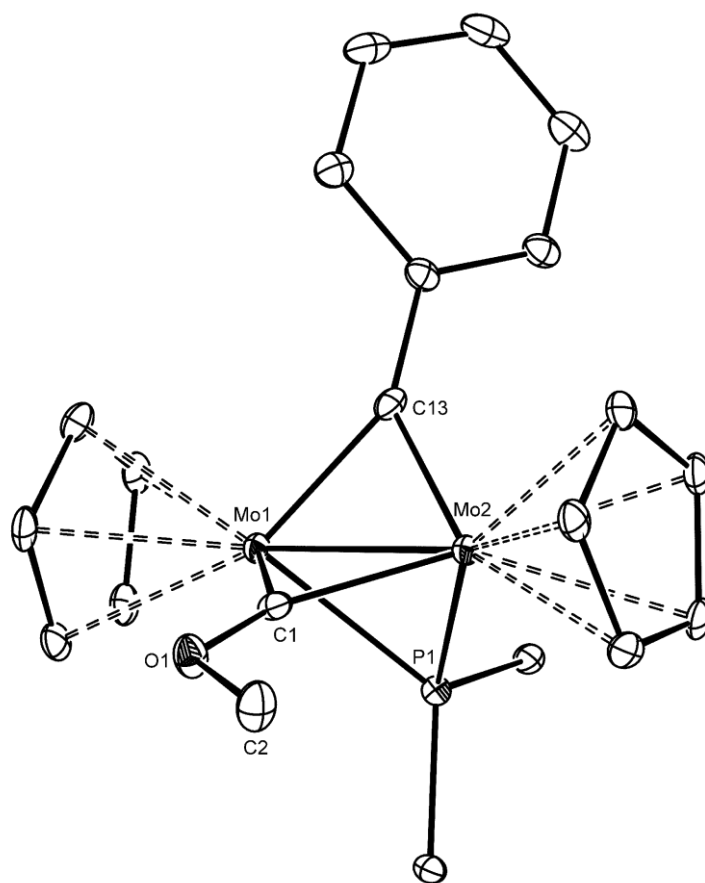


Figura 5: Diagrama ORTEP del catión en el compuesto **1**. Los grupos ciclohexilo (excepto el átomo C^1) y los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 1: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) en el compuesto **1**.

Mo(1)-Mo(2)	2.4707(3)	Mo(1)-C(1)-Mo(2)	76.0(1)
Mo(1)-C(1)	2.017(3)	Mo(2)-C(13)-Mo(1)	76.2(1)
Mo(1)-C(13)	2.004(3)	O(1)-C(1)-Mo(1)	147.0(2)
Mo(1)-P(1)	2.4103(8)	O(1)-C(1)-Mo(2)	137.0(2)
Mo(2)-C(1)	1.997(3)	C(1)-O(1)-C(2)	117.5(2)
Mo(2)-C(13)	2.002(3)	C(1)-Mo(1)-C(13)	91.3(1)
Mo(2)-P(1)	2.4221(8)	C(1)-Mo(2)-C(13)	91.9(1)
C(1)-O(1)	1.315(4)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	65.5(2)
O(1)-C(2)	1.453(3)		

Como se puede observar en la Figura 5, el complejo consiste en dos fragmentos ciclopentadienilmolibdeno unidos por tres ligandos puente: un diciclohexilfosfuro, un fenilcarbino y un metoxicarbino. La estructura es semejante a la de su precursor **I** con la única diferencia que supone la metilación en el átomo de oxígeno del ligando carbonilo puente. Se sigue tratando de una especie de 30 electrones, por lo que debe formularse un enlace triple intermetálico para cumplir la regla de la NAE. Esto resulta coherente con la distancia intermetálica encontrada, 2.4707(3) Å, que es muy parecida a la del complejo **I** [2.4651(12) Å] y a otros complejos binucleares de molibdeno de 30 electrones.

Las distancias M-C(OMe) encontradas [2.017(3) y 1.997(3) Å] son parecidas a las medidas para el complejo [Mo₂Cp₂(μ-COMe)₂(μ-PCy₂)]BF₄ [2.004(12) y 1.997(13) Å para un ligando metoxicarbino y 2.005(12) y 1.985(11) Å para el otro]⁶⁹ y resultan aproximadamente 0.1 Å más cortas que las distancias para el ligando carbonilo puente de su precursor **I** [2.112(10) Å], lo que es esperable para el paso de un ligando dador de dos electrones y enlace M-C sencillo, como es el carbonilo, a un ligando dador de tres electrones y enlace M-

C intermedio entre sencillo y doble. Por otro lado, las distancias M-C(Ph) [2.004(3) Å y 2.002(3) Å] apenas se modifican respecto a las correspondientes en el complejo precursor monocarbonílico [1.981(11) y 1.984(11) Å].

La distancia C(1)-O(1) [1.315(4) Å] es sustancialmente más larga que la de su precursor **I** [1.183(12) Å], que puede considerarse como un enlace doble, pero aún resulta más corta que la correspondiente a un enlace sencillo, como es el caso de la distancia O(1)-C(2), que es de 1.453(3) Å. De esto se deduce que el enlace C(OMe)-O presenta un carácter entre sencillo y doble debido a la contribución enlazante π entre el átomo de oxígeno y el de carbono, lo que requiere que el átomo de oxígeno presente una hibridación sp^2 ; esto resulta coherente con el valor del ángulo C(1)-O(1)-C(2), que es de $117.5(2)^\circ$, cercano a los 120° , como también se observó en el complejo bis(metoxicarbino) mencionado anteriormente.

Los datos espectroscópicos en disolución del complejo **1** son coherentes en general con la estructura encontrada en estado sólido. No obstante, debería esperarse en su espectro de ^1H RMN dos señales para los ligandos ciclopentadienilo, ya que éstos no son equivalentes. Sin embargo, los espectros ^1H y ^{13}C RMN exhiben un único singulete fino para ambos ligandos Cp, lo que sólo es posible si se asume la existencia de giro rápido, en la escala de tiempos de RMN, del grupo metoxi alrededor del enlace C-OMe (Figura 6). Dicho proceso fluxional, que es habitual en los ligandos alcoxicarbino y ha sido estudiado con detalle previamente por nuestro grupo de investigación,^{6a} generaría en nuestro caso un plano de simetría aparente que iguala los entornos químicos de ambos ligandos ciclopentadienilo.

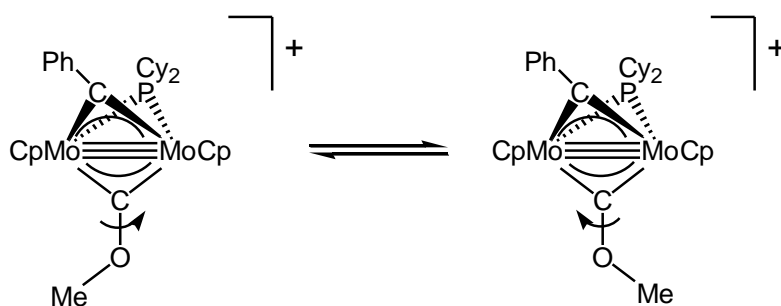


Figura 6: Proceso fluxional propuesto para los cationes de tipo **1**.

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **1** muestra un singulete muy desapantallado, a 265.6 ppm. Este elevado desplazamiento es coherente con la presencia de un enlace triple metal-metal si lo comparamos con otros complejos de 30 electrones descritos por nuestro grupo de investigación, como $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})_2(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (264.0 ppm)⁶⁹ o el hidroxycarbino catiónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COH})(\mu\text{-PCy}_2)_2]\text{BF}_4$ (278.3 ppm).⁹⁵

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN el carbono del ligando metoxycarbino origina un doblete a 365.6 ppm ($J_{\text{CP}} = 14$ Hz), cuyo desplazamiento químico resulta comparable con el de otros ligandos alcóxicarbino en complejos insaturados; por ejemplo, el complejo bis(metoxycarbino) anteriormente aludido exhibe un desplazamiento de 366 ppm ($J_{\text{CP}} = 16$ Hz) para sus ligandos metoxycarbino. Por su parte, el ligando fenilcarbino origina una resonancia en una posición muy similar a la de su precursor neutro **I** (420 ppm). La presencia de un falso plano de simetría hace que en la zona característica de los grupos ciclohexilo el compuesto **1** presente 7 de las 8 señales esperables.

Estos rasgos espectroscópicos se reproducen en las otras sales de este catión. En realidad, a pesar de las diferencias de anión (el anión BAr'_4^- tiene una capacidad de coordinación aún inferior a la de los iones CF_3SO_3^- o BF_4^-) las variaciones en los espectros de ^1H y ^{31}P son pequeñas y se recogen en la parte experimental, no precisando comentarios específicos al respecto.

2.1.1.2. REACCIÓN DE PROTONACIÓN DEL COMPLEJO **I**.

La protonación de **I** con HBF_4 a 233 K transcurre de modo similar a la metilación, y genera cuantitativamente el complejo hidroxycarbino catiónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COH})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (**2**), que ha podido ser identificado a través de sus datos espectroscópicos en disolución (Figura 7). La estructura que presenta el complejo **2** en disolución es similar a la del complejo metoxycarbino **1**, lo que se deduce de la analogía en sus datos espectroscópicos. Así, el espectro

⁹⁵ Alvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Vaissermann, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6965.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra una única señal a 261.9 ppm, en la zona característica de puentes dicitclohexilfosfuro sobre enlaces triples metal-metal, en una posición casi idéntica a la registrada para el complejo análogo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COH})(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (261.5 ppm).⁶⁹ En los espectros $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **2**, el ligando fenilcarbino presenta una señal singulete a 404.5 ppm en la zona característica de carbinos, como ya se ha comentado anteriormente, mientras que el ligando hidroxicarbino genera una señal a 364.7 ppm, sólo 1 ppm más apantallada que la registrada para el complejo hidroxicarbino anteriormente mencionado. Finalmente, al igual que ocurría con el complejo **1**, el ligando hidroxicarbino en el complejo **2** presenta en disolución giro rápido alrededor del enlace C-O, lo que hace que los ligandos Cp sean equivalentes en la escala de tiempos de RMN tanto en el espectro ^{13}C como en el ^1H RMN.

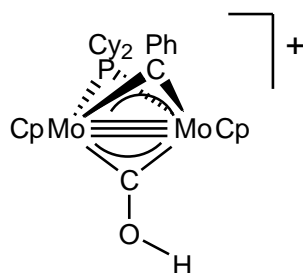


Figura 7: Estructura propuesta para el complejo **2**.

Las disoluciones del complejo **2** obtenidas mediante protonación son térmicamente inestables y a temperaturas superiores a 273 K experimentan un proceso de descomposición. Este hecho supone una diferencia con respecto al hidroxicarbino análogo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COH})(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$, el cual a temperaturas superiores a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ se transforma mayoritariamente en el compuesto hidruro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\text{H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$. Los complejos con ligandos hidroxicarbino son en general muy inestables y acaban descomponiéndose para dar lugar a mezclas complejas. De hecho, existen pocos ejemplos en la literatura científica de complejos con ligandos hidroxicarbino estables,^{6,8,95} todos ellos preparados por nuestro grupo de investigación. En

nuestro caso, hemos comprobado que el complejo hidroxycarbino **2** resulta algo más estable si se sintetiza en ausencia de ácido, como se discutirá más adelante.

2.1.2. REACCIÓN DE OXIDACIÓN

Como hemos comentado, durante la reacción de metilación del complejo **I** se genera, de forma inesperada, el complejo oxocarbeneo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-CHPh})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$ (*cis-3*), aislado y caracterizado por las técnicas espectroscópicas habituales. El reactivo alquilante parece que, además de actuar como electrófilo (fuente de Me^+), también actúa como agente oxidante. Por ello se decidió estudiar la reacción de oxidación del complejo **I** en CH_2Cl_2 empleando un oxidante “inocente”, el $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$. La elección de este oxidante es debido a que el catión $[\text{FeCp}_2]^+$ no sólo constituye un reactivo de uso general en las reacciones de oxidación de un electrón dentro de la química organometálica,⁷⁶ sino que además actúa de un modo selectivo sobre compuestos que contienen enlaces metal-metal.⁹⁶

La reacción de la especie monocarbonílica **I** con un equivalente de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ ha mostrado en sí misma ser compleja, pues transcurre a través de diversas especies intermedias. Afortunadamente, éstas han logrado ser finalmente detectadas e identificadas mediante espectroscopías RMN e IR.

Cuando la oxidación de **I** se lleva a cabo en Schlenk y empleando CH_2Cl_2 como disolvente, la reacción tiene lugar de modo inmediato, observándose un cambio de color en la disolución de rojo a verde, terminando tras 20 minutos en una disolución marrón que contiene únicamente el complejo oxocarbeneo *cis*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-CHPh})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$ (*cis-3*). La velocidad de esta reacción se puede incrementar drásticamente con la adición de una microgota de agua destilada, obteniéndose entonces el citado compuesto casi instantáneamente. El tratamiento de esta disolución con NaBAr'_4 conduce a la metátesis de los

⁹⁶ Schumann, H. J. *Organomet. Chem.* **1986**, 304, 341.

aniones (BF_4^- por BAR'_4^-), lo que permite cristalizar la sal de tetraarilborato *cis*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^3\text{-CHPh})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BAR}'_4$ (*cis*-**3''**).

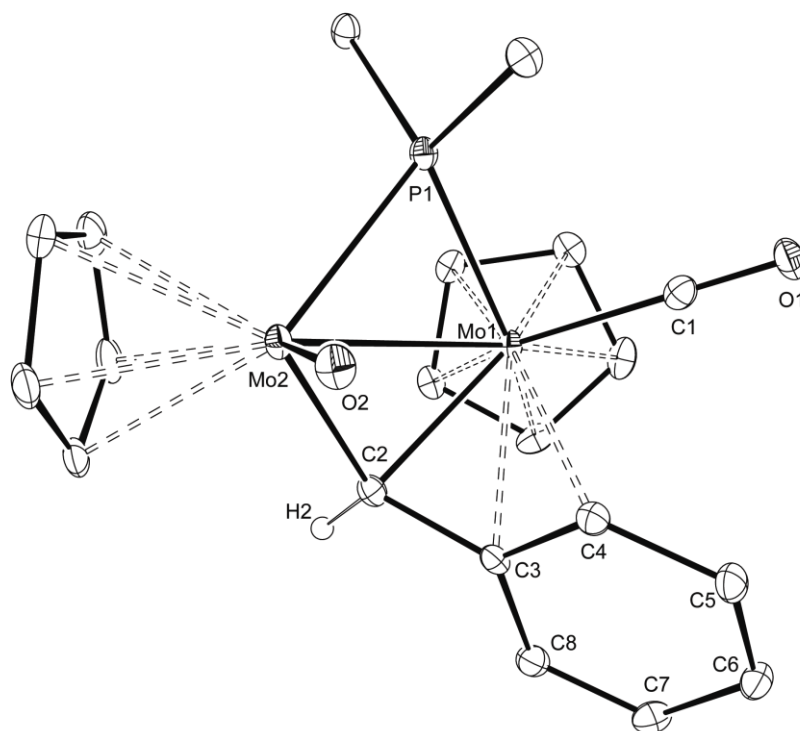


Figura 8: Diagrama ORTEP del catión en el compuesto *cis*-**3''**. Los grupos ciclohexilo (excepto el átomo C^1) y los átomos de hidrógeno (excepto H2) han sido omitidos para mayor claridad.

La estructura del catión en el compuesto *cis*-**3''** (Figura 8 y Tabla 2) presenta dos puentes que enlazan los dos fragmentos ciclopentadienilmolibdeno, un dicitclohexilfosfuro y un fenilcarbeno, completándose las esferas de coordinación con ligandos terminales oxo y carbonilo.

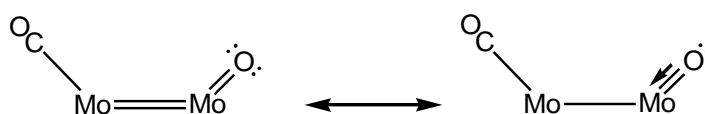
Tabla 2: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) en el compuesto *cis-3*''.

Mo(1)-Mo(2)	2.9435(3)	Mo(1)-C(2)-Mo(2)	87.0(1)
Mo(1)-C(2)	2.191(3)	C(3)-C(2)-Mo(1)	79.4(2)
Mo(2)-C(2)	2.083(3)	C(3)-C(2)-Mo(2)	124.3(2)
Mo(1)-C(1)	1.998(3)	C(2)-Mo(1)-C(3)	36.4(1)
C(1)-O(1)	1.146(4)	O(2)-Mo(2)-Mo(1)	106.4(1)
Mo(2)-O(2)	1.689(2)	C(4)-C(3)-Mo(1)	85.0(2)
Mo(1)-C(3)	2.393(3)	C(1)-Mo(1)-Mo(2)	109.5(1)
Mo(1)-C(4)	2.675(3)	C(8)-C(3)-Mo(1)	119.4(2)
C(2)-C(3)	1.446(4)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	75.2(2)
C(3)-C(4)	1.421(4)	C(3)-C(2)-H(2)	115(2)
C(3)-C(8)	1.436(4)		
C(4)-C(5)	1.416(4)		
C(5)-C(6)	1.361(4)		
C(6)-C(7)	1.417(5)		
C(7)-C(8)	1.358(4)		

La distancia intermetálica encontrada [2.9435(3) Å] es mucho más larga de lo esperado para un doble enlace metal-metal, como el presente en el complejo [Mo₂Cp₂(μ-PPh₂)₂(CO)₂] [d_{Mo-Mo} = 2.716 (1) Å].⁹⁷ Este efecto es debido a que el ligando oxo podría estar cediendo más densidad electrónica de la que en principio se le supone, ya que posee electrones disponibles para ello en orbitales de geometría apropiada, lo que implicaría un descenso en el orden de enlace

⁹⁷ Adatia, T.; McPartlin, M.; Mays, M.; Morris, M. J.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1555.

intermetálico (Esquema 37). Este efecto no es infrecuente y también se puede apreciar en el oxocomplejo *trans*-[Mo₂Cp₂(μ-PPh₂)₂(O)(CO)], el cual exhibe una elongación análoga del enlace intermetálico [2.942(1)Å],⁹⁷ y en otros oxocomplejos binucleares preparados por nuestro grupo de investigación. Los ligandos oxo terminales habitualmente ejercen un fuerte efecto labilizador sobre el resto de los ligandos unidos al mismo centro metálico;⁹⁸ esto se refleja en una elongación de la distancia X-Mo(2) respecto a X-Mo(1) para los ligandos puente, que resulta de 0.03 Å para el ligando fosfuro y de 0.1 Å para el ligando carbeno.



Esquema 37: Formas resonantes propuestas para el complejo oxocarbeno *cis*-3''.

Las distancias metal-C(2) son 2.191(2) y 2.083(3) Å para Mo(1) y Mo(2) respectivamente y son más largas que las del complejo neutro **I** [1.981(11) Å y 1.984(11) Å], como corresponde a la reducción de orden de enlace (de 1.5 a 1) al pasar de un ligando carbino a carbeno. La distancia C(2)-C(3) es de 1.446(4) Å sólo ligeramente inferior a la esperada para un enlace sencillo entre átomos de carbono con hibridación sp² (~1.46 Å).⁹⁹ Uno de los rasgos de mayor singularidad en la estructura de *cis*-3'' es la interacción del anillo fenilo con el átomo metálico Mo(1), como revela la cercanía del carbono ipso al metal [2.393(3) Å]. Un análisis en detalle de las distancias en el grupo fenilo sugiere la existencia de una interacción π entre un doble enlace del mismo y un átomo de molibdeno, lo que convierte al ligando carbeno en un dador de 4 electrones y al complejo en un catión de 34 electrones y, por tanto, se ajusta a la formulación de un enlace sencillo intermetálico de acuerdo con la regla de número atómico efectivo. La interacción se produciría entre el enlace múltiple C(3)-C(4) y el metal, lo que ejerce un efecto de elongación en esta distancia y localización de la

⁹⁸ Bottomley, F.; Sutin, L. *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 28, 339.

⁹⁹ Huheey, J. E. "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity" 3ªEd. Harpen and Row, Publisher, New York, **1983**.

interacción π en el resto del anillo aromático, que se manifiesta por una alternancia de valores en las distancias C-C (Figura 9). Esta misma variación en las distancias C-C la presenta uno de los anillos fenilo del complejo diarilcarbeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-C}(p\text{-tol})_2\}(\text{CO})_4]$, lo que confirma una interacción π de un doble enlace del anillo con el metal y que le ocasiona, por tanto, la destrucción de la aromaticidad.³⁴ La fortaleza de la interacción π posiblemente no es muy elevada (al menos en el cristal), pues si bien la distancia Mo(1)-C(3) es suficientemente corta, el valor de 2.675(3) Å para la distancia Mo(1)-C(4) es indicativo de una interacción relativamente débil. Ello no excluye que la interacción en disolución pueda ser más intensa, como de hecho sugieren los datos espectroscópicos que se discutirán más adelante.

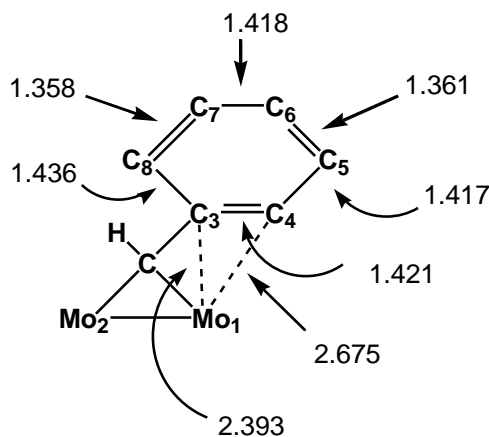


Figura 9

Nótese que de los dos posibles isómeros *cis* que podría presentar el compuesto *cis-3''* el cristal contiene específicamente aquél en el que la interacción π se establece sobre el metal que soporta el ligando carbonilo y no el oxo. Esto se puede explicar de acuerdo al principio de simbiosis, según el cual un ligando blando (enlace C=C) tenderá a coordinarse preferentemente a un centro metálico blando $[\text{Mo}(\text{CO})$ vs $\text{Mo}(\text{O})]$ como también sucede en el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-Ph})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]$.¹⁰⁰

Los datos espectroscópicos en disolución del complejo *cis-3''* son esencialmente coherentes con la estructura encontrada en estado sólido. En

¹⁰⁰ Martínez, M. E. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo 2008.

primer lugar, los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo exhiben una única señal a 238.5 ppm. Este desplazamiento es compatible con la presencia de un enlace sencillo metal-metal si la comparamos con otros complejos con dos ligandos puente previamente sintetizados en nuestro laboratorio, como el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-C(Me)O}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_3]$,¹⁰¹ cuyos isómeros *cis* y *trans* presentan señales en el espectro de fósforo-31 a 264.5 y 217.6 ppm respectivamente, o el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-CHCH}(p\text{-tol})\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_3]$ que la exhibe a 251.2 ppm.¹⁰²

La presencia de un singulete muy desapantallado (9.80 ppm) en el espectro ^1H RMN permite identificarlo como procedente del ligando carbeno. Este desplazamiento es normal para este tipo de carbenos, como ocurre en los complejos $[\text{ReFeCp}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^3\text{-CHPh})(\text{CO})_6]$ y $[\text{MnFeCp}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^3\text{-CHPh})(\text{CO})_5]$ que presentan las correspondientes resonancias a 10.26 ppm y 9.02 ppm respectivamente.¹⁰³ Por su parte, el ligando carbeno en *cis-3''* exhibe una señal de ^{13}C a 177.0 ppm, que también resulta un desplazamiento típico de carbenos.¹⁰⁴ Debido a la coordinación π del grupo fenilo a uno de los átomos metálicos, los cinco grupos CH del anillo son no equivalentes. Como consecuencia de la restricción de giro de este anillo, la resonancia correspondientes a uno de los H^2 se encuentra más apantallada de lo normal, $\delta_{\text{H}} = 4.67$ ppm, con un desplazamiento químico parecido al que presenta el complejo $[\text{CoWCp}_2\{(\mu\text{-}\eta^1:\eta^3\text{-C}(p\text{-tol})\text{H})(\text{CO})\}]\text{BF}_4$ ¹⁰⁵ (4.80 ppm). Este apantallamiento es explicable por la proximidad espacial de un grupo con elevada anisotropía magnética, como es el ligando ciclopentadienilo. En el espectro ^{13}C RMN de *cis-3''* son dos, y no una, las resonancias anormalmente apantalladas, correspondientes al carbono ipso (102.0 ppm) y a uno de los grupos CH (101.2 ppm) y del mismo orden que las encontradas para el complejo $[\text{CrWCp}_2\{\mu\text{-}\eta^1:\eta^3\text{-C}(p\text{-tol})\text{H})(\text{CO})_3(\text{NO})\}]\text{BF}_4$ (98.8

¹⁰¹ Alvarez, M. A.; García-Vivó, D.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2008**, *27*, 1973.

¹⁰² Alvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 5454.

¹⁰³ Tang, D.; Sun, J.; Chen, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 931.

¹⁰⁴ Herrmann, W. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 159.

¹⁰⁵ Jeffery, J. C.; Laurie, J. C. V.; Moore, I.; Razay, H.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1563.

y 115.6 respectivamente),¹⁰⁵ lo que sugiere una coordinación η^2 del anillo aún más fuerte que la encontrada en el cristal. Finalmente, el ligando carbonilo del complejo presenta en disolución una disposición terminal, tal y como se deduce de la relativamente alta frecuencia encontrada para la tensión C-O (1952 cm^{-1}) y de su desplazamiento químico de ^{13}C (234.2 ppm), habitual para un ligando carbonilo terminal.

El cambio de anión en los complejos oxocarbeno provoca algunas alteraciones significativas en las propiedades espectroscópicas; un resumen de las más significativas se muestra en la Tabla 3:

COMPLEJO	ν_{CO} (cm^{-1}) CH ₂ Cl ₂	$\nu_{\text{Mo-O}}$ (cm^{-1}) (Nujol)	δ_{P} (ppm)	δ_{H} (ppm)	$\delta_{\text{C}}^2(\text{Ph})$ (ppm)
<i>Cis-3</i> (BF ₄ ⁻)	1944	930	236.4	10.34	
<i>Cis-3'</i> (CF ₃ SO ₃ ⁻)	1945		236.6	10.42	95.7
<i>Cis-3''</i> (BAR' ₄ ⁻)	1952	944	238.5	9.80	101.2

Tabla 3: Datos espectroscópicos más relevantes de los compuestos *cis-3*, *3'*, *3''*.

Aunque todos estos cationes poseen la misma estructura en disolución, los cambios observados sugieren la presencia de interacciones catión-anión significativas para los aniones BF₄⁻ y CF₃SO₃⁻. Como se puede observar en la Tabla 3, los complejos *cis-3* y *cis-3'* poseen muchas similitudes en los datos, lo que resulta lógico puesto que ambos aniones son débilmente coordinantes. Sin embargo, las diferencias son notables para el complejo *cis-3''*, pues la capacidad de coordinación del anión BAR'₄⁻ es prácticamente nula.¹⁰⁶ En primer lugar, las bandas de tensión C-O aumentan en el siguiente orden $3 \leq 3' < 3''$ de la misma forma que lo hacen otros complejos sintetizados por nuestro grupo de investigación,^{1,24,95} como el pentacarbonilo [Mo₂Cp₂(μ -PHCy)(μ -CO)(CO)₄]X, donde la banda más intensa baja desde 2056 cm^{-1} a 2047 cm^{-1} al reemplazar el ión BAR'₄⁻ por BF₄⁻. El cambio de anión de BAR'₄⁻ por BF₄⁻ produce un descenso de la carga electrostática positiva sobre el catión, los metales serán más ricos en

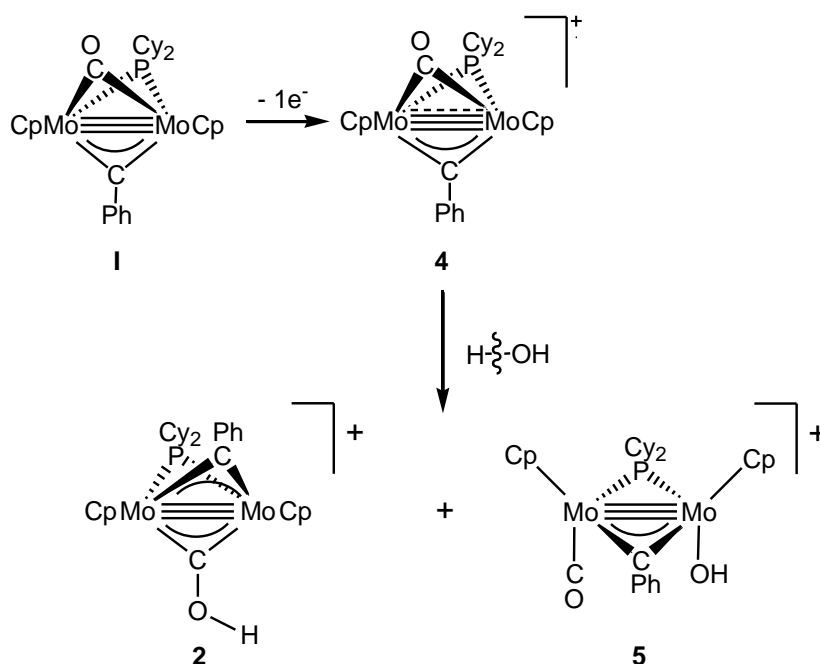
¹⁰⁶ Seppelt, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1025.

densidad electrónica aumentando también la fortaleza del enlace M-CO y produciendo el consiguiente debilitamiento del enlace C-O, lo que justifica la disminución en la frecuencia de vibración de la banda de tensión del carbonilo. Además, el cambio de anión de BF_4^- por BAr'_4^- produce un aumento en la frecuencia de tensión del enlace Mo-O. Como se ha indicado anteriormente, en dicha interacción se ponen en juego un orbital σ y dos π cuyas contribuciones relativas no se pueden deducir, por lo que no es posible relacionar de modo directo el incremento de carga sobre el metal con la frecuencia de tensión Mo-O. De la misma forma, tampoco se ha encontrado una explicación razonable para justificar la variación en el espectro de ^{13}C de la señal $\text{C}^2(\text{Ph})$ como consecuencia del cambio de anión para *cis-3'* y *cis-3''*. Por otra parte, la señal en el espectro de ^1H que experimenta mayor cambio en el desplazamiento químico es el protón del ligando fenilcarbeno cuyo desplazamiento químico varía de modo inverso a las bandas de tensión C-O del IR, lo que sugiere que las interacciones $\text{C-H}\cdots\text{OSO}_2\text{CF}_3$ y $\text{CH}\cdots\text{FBF}_3$ son comparables, y superiores a las del complejo *cis-3''*, donde el anión no debe experimentar apenas ninguna interacción con el catión. Esta tendencia también se puede observar en otros complejos catiónicos como $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})](\text{BAr}'_4)\text{X}$, donde la resonancia del hidruro aparece a 4.23 ppm para $\text{X} = \text{BF}_4^-$ y a 1.72 ppm para $\text{X} = \text{BAr}'_4^-$.¹

Cuando la reacción de oxidación del complejo **I** se lleva a cabo en CD_2Cl_2 (0.5 ml, lo que supone necesariamente un menor contenido de agua) en el interior de un tubo de RMN y se realiza un seguimiento por RMN de ^{31}P y ^1H , se observa la formación inicial de dos productos, que han sido identificados como el complejo hidroxycarbino **2** y el complejo hidroxido $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\text{OH})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$ (**5**). Dado que el complejo **5** se puede sintetizar selectivamente en la reacción de protonación del complejo *cis-6* con ácido HBF_4 , tanto su síntesis como su discusión estructural resulta más adecuada en la sección **2.1.2.4**.

2.1.2.1. MECANISMO PROPUESTO PARA LA OXIDACIÓN DE I.

La reacción de oxidación presumiblemente se inicia con la pérdida de un electrón en el compuesto **I** para generar el catión radical $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]\text{BF}_4$ (**4**). Este radical no se ha detectado por espectroscopia IR y no sólo tiene de singular ser binuclear, sino poseer un orden de enlace formal de 3.5. Realmente, para encontrar radicales “detectables” isoelectrónicos con **4** debemos remitirnos a dos complejos de molibdeno sintetizados previamente por nuestro grupo de investigación.^{86,107}



Esquema 38

Probablemente, el catión radical **4**, dada su elevada reactividad, provoca la fisión homolítica del enlace H-OH (trazas de H_2O son suficientes para encontrarse en cantidades estequiométricas), formándose por adición de los radicales $\text{H}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ el complejo hidroxycarbino **2** y el complejo hidroxido **5** respectivamente (Esquema 38).

Este mecanismo se sustenta en el estudio realizado mediante RMN de ^{31}P y ^1H del proceso de oxidación “in situ” de **I** y a los resultados de diversos

¹⁰⁷ Ramos, A. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, 2005.

experimentos adicionales. Inicialmente, en el espectro de ^{31}P (Figura 10) se detecta la presencia de dos especies mayoritarias a 301 y 255 ppm y una especie minoritaria a 236 ppm, en una proporción 10:4:1 según el espectro de ^1H . Estas señales se asignan respectivamente al complejo hidroxido **5**, al hidroxycarbino **2** y al oxocarbeno *cis*-**3**, por comparación con los datos de los correspondientes complejos puros.

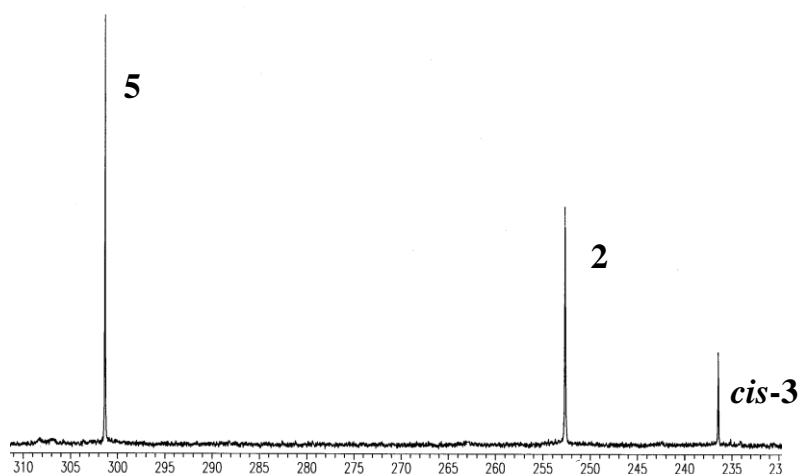
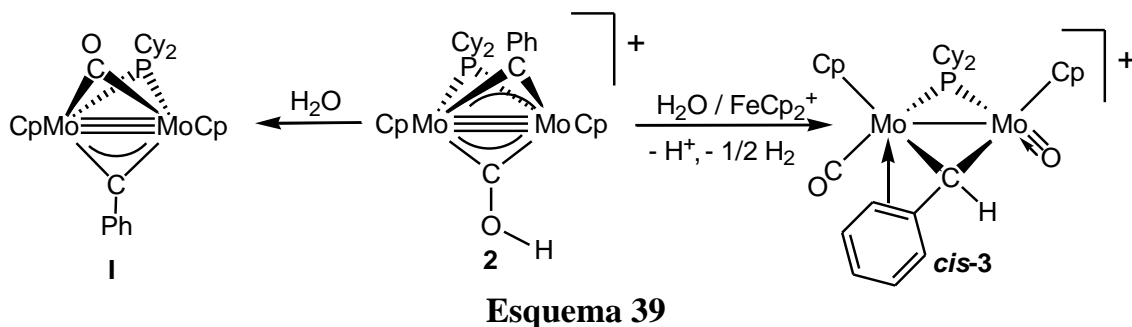


Figura 10: Espectro de RMN de ^{31}P de la mezcla de reacción de oxidación de **I** con $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ en CD_2Cl_2 .

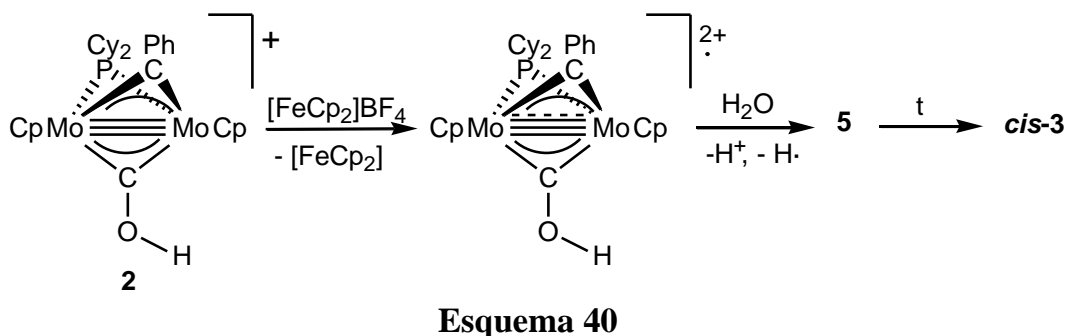
2.1.2.2. COMPORTAMIENTO DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COH})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (**2**)

A pesar de que la mayoría de los complejos hidroxycarbino se caracterizan por ser inestables térmicamente, experimentos independientes han demostrado que las disoluciones del complejo **2** en CD_2Cl_2 (obtenidas a partir del radical **4** como se comentará en la sección 2.2.2.1.) son estables durante al menos 24 horas a temperatura ambiente en tubo de RMN, mientras que la agitación en un Schlenk convencional de una disolución de este hidroxycarbino en CH_2Cl_2 conduce a su descomposición tras 30 minutos a temperatura ambiente. La adición de H_2O en exceso sobre disoluciones de **2** en CH_2Cl_2 provoca simplemente su desprotonación, generando el carbino **I**. Sin embargo, un experimento independiente ha revelado que el complejo **2** en presencia de oxidante y trazas de H_2O se transforma en el oxocarbeno *cis*-**3**. En este último caso, el átomo de

oxígeno que diferencia a ambas moléculas procede del agua, como también se ha podido comprobar en reacciones de oxidación del complejo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COH})(\mu\text{-PPh}_2)_2]\text{BF}_4$ realizadas con anterioridad por nuestro grupo de investigación (Esquema 39).¹⁰⁸



Presumiblemente, la oxidación de **2** generaría una especie radicalaria con dos cargas positivas muy inestable que podría reaccionar con H_2O captando un grupo hidroxilo, lo que conduciría al complejo hidroxilo **5** tras la liberación de un protón y un átomo de hidrógeno. El complejo **5** se transformaría rápidamente en su isómero *cis-3*, como se discute en las secciones siguientes (Esquema 40).



2.1.2.3. SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]$ (*cis-6*).

La reacción del complejo oxocarbeno *cis-3* con una base fuerte como DBU genera instantáneamente el complejo oxocarbino $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\text{O})(\mu\text{-$

¹⁰⁸ Cimadevilla, F. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo 2002.

PCy₂(CO)] (*cis*-**6**) que ha podido ser caracterizado tanto en disolución como en estado sólido.

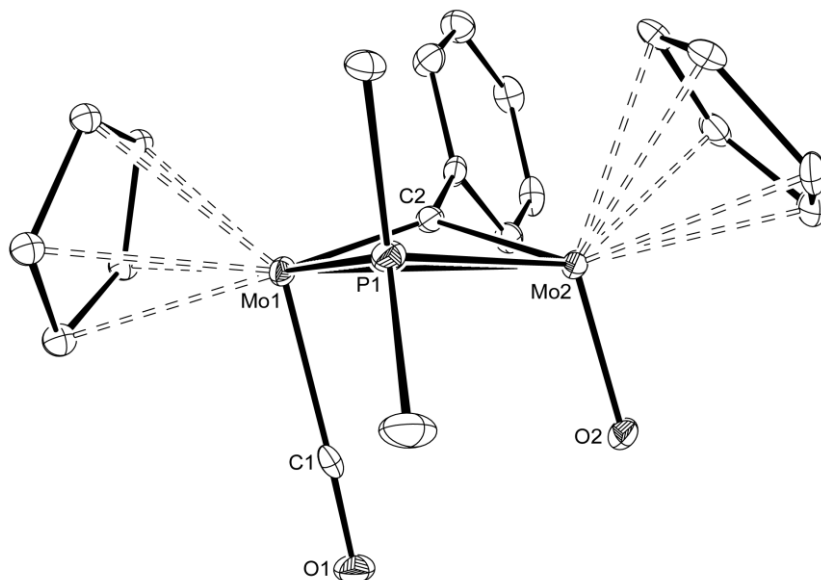


Figura 11: Diagrama ORTEP del complejo *cis*-**6**. Los grupos ciclohexilo, excepto sus átomos C¹ y los átomos de hidrógeno han sido omitidos para claridad.

Tabla 4: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto *cis*-**6**.

Mo(1)-Mo(2)	2.802(2)	Mo(1)-C(2)-Mo(2)	88.4(2)
Mo(1)-C(1)	1.962(6)	C(2)-Mo(1)-C(1)	92.9(2)
Mo(1)-C(2)	1.928(6)	O(2)-Mo(2)-C(2)	110.1(2)
Mo(2)-C(2)	2.089(5)	C(1)-Mo(1)-P(1)	91.7(1)
Mo(2)-O(2)	1.720(4)	C(2)-Mo(1)-P(1)	101.2(2)
Mo(1)-P(1)	2.363(1)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	70.9(1)
Mo(2)-P(1)	2.467(1)	Mo(1)-Mo(2)-O(2)	103.6(1)
C(1)-O(1)	1.146(6)	Mo(2)-Mo(1)-C(1)	78.6(1)

La molécula de *cis*-**6** (Figura 11 y Tabla 4) consiste en dos fragmentos ciclopentadienilmolibdeno unidos por dos ligandos puente: un

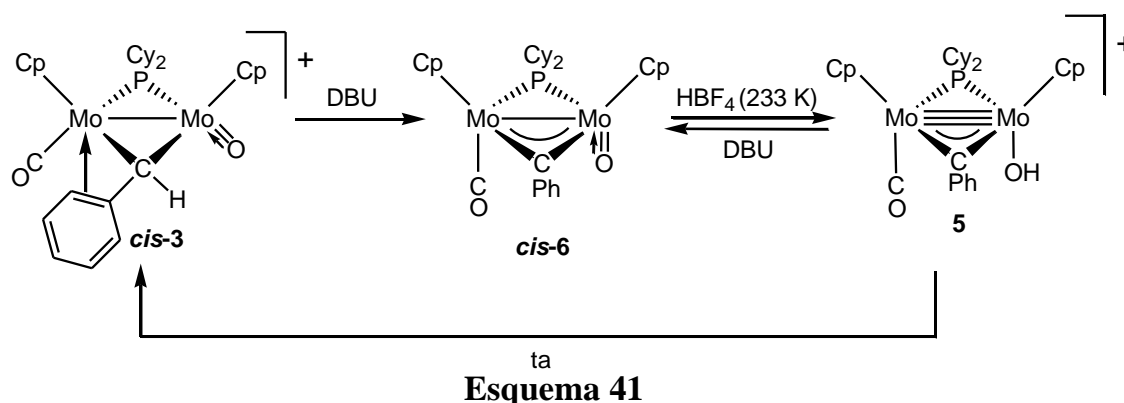
diciclohexilfosfuro y un fenilcarbino. La distancia intermetálica [2.802(2) Å] es algo más larga de lo esperado para un doble enlace metal-metal,^{95,97} por lo que el enlace será intermedio entre sencillo y doble debido al efecto dador del oxígeno, efecto ya comentado para el complejo *cis*-**3**, aunque aquí parece de mucha menor intensidad. La disposición de los ligandos carbonilo y oxo es *cis*, como se puede observar en la figura 11, pero sus posiciones no son equivalentes, pues el ligando oxo se dirige hacia el exterior de la molécula [Mo-Mo-O = 103.6(1)°] mientras que el ligando carbonilo lo hace hacia la región intermetálica [Mo-Mo-C = 78.6(1)°], todo ello acompañado de una distorsión importante de los ligandos puente en la dirección opuesta [ángulo entre planos Mo₂(μ-C) y Mo₂(μ-P) de 155.6°].

Los datos espectroscópicos en disolución para el compuesto *cis*-**6** son compatibles con la estructura en el cristal. El espectro de IR en CH₂Cl₂ muestra una única banda en la zona de tensión CO (1915 cm⁻¹) que denota la presencia de un sólo ligando carbonilo en la molécula, de características terminales, y el espectro ³¹P{¹H} RMN del complejo exhibe un singulete a 195.8 ppm, desplazamiento similar al encontrado en los oxo-derivados *cis/trans*-[Mo₂Cp₂(μ-COCH₃)(O)(μ-PCy)₂(CO)],¹⁰⁷ cuyas señales de fósforo aparecen ambas a 196.4 ppm. La presencia del ligando fenilcarbino se manifiesta en el espectro de ¹³C{¹H} RMN por la aparición de un doblete (*J*_{CP} = 7) de C cuaternario a 360 ppm, una posición relativamente baja en comparación con otros complejos carbino como el dicarbonilo [Mo₂Cp₂(μ-CPh)(μ-PCy)₂(CO)₂] (**II**) (δ_C = 428.4 ppm). Dicho valor tan bajo se puede justificar teniendo en cuenta que el ligando fenilcarbino en el complejo *cis*-**6** presenta un modo de coordinación muy asimétrico (Δ*d*_{M-C} = 0.16 Å), con una distancia a uno de los centros metálicos cercana a la encontrada para ligandos fenilcarbino terminales, los cuales presentan desplazamientos químicos muy inferiores a los encontrados para ligandos fenilcarbino puente. Por ejemplo, en el complejo [Mo(CPh)Cl{P(OMe)₃}₄] la resonancia del ligando carbino aparece a 265.8 ppm.¹⁰⁹

¹⁰⁹ Mayr, A.; Dorries, A.; McDermott, G. A.; Van Engen, D. *Organometallics* **1986**, 5, 1504.

2.1.2.4. FORMACIÓN Y COMPORTAMIENTO DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\text{OH})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$ (**5**).

El complejo oxocarbino *cis*-**6** posee un ligando oxo susceptible de ser protonado (Esquema 41). La protonación de *cis*-**6** con HBF_4 a 233 K en CH_2Cl_2 conduce a la formación como especie mayoritaria del complejo hidroxilo **5**, el cual ha podido ser identificado a través de sus datos espectroscópicos en disolución. Este proceso es reversible; así, cuando añadimos una base fuerte como DBU a una disolución del complejo **5**, se regenera el oxocarbonilo *cis*-**6**.



Los datos espectroscópicos de IR y de RMN del complejo **5** permiten proponer la estructura recogida en la Figura 12. Tanto el espectro de IR en nujol como el espectro en disolución presentan una banda en la zona de tensión C-O a altas frecuencias, a 1954 y 1965 cm^{-1} respectivamente, lo que confirma la presencia de un ligando carbonilo terminal. La existencia del ligando OH queda reflejada en la banda de tensión correspondiente a 3500 (da) cm^{-1} y que aparece dentro del intervalo habitual para este tipo de ligandos.¹¹⁰ Finalmente, el espectro de ^{31}P muestra una señal fuertemente desapantallada ($\delta_{\text{P}} = 301$ ppm) que parece ser una característica de los complejos ciclopentadienílicos de molibdeno de 30 electrones con puentes fosforo, pues resulta comparable al valor registrado para el catión isoestructural $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{H})(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{CO})]\text{BF}_4$ ($\delta_{\text{P}} = 305.2$ ppm).⁹⁵ Este

¹¹⁰ (a) Wormsbächer, D.; Nicholas, K. M.; Rheingold, A. L.; *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1985**, 721. (b) Lee, K.-W.; Pennington, W. T.; Cordes, A. W.; Brown, T. L. *Organometallics*, **1984**, 3, 404. (c) Jones, D. F.; Dixneuf, P. H.; Benoit, A.; Le Marouille, J. V. *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 29.

desplazamiento está de acuerdo con la aportación por parte del ligando hidroxilo de 1 electrón al centro metálico, a diferencia de lo que sucede con otros complejos hidroxilo sintetizados por nuestro grupo de investigación, como $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{OH})(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})]\text{BF}_4$ ¹¹¹ o $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-dmpm})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{OH})(\mu\text{-CO})(\text{CO})]$ ¹⁰⁰ en los cuales dicho ligando actúa como dador de 3 electrones. Considerando que el complejo oxocarbonilo precursor posee una geometría *cis* y que el proceso de protonación es reversible, se puede asumir razonablemente que la protonación del mismo no induce cambios sustanciales en la estructura del complejo en disolución. Así, los ligandos ciclopentadienilo se encontrarían en disposición mutua *cis*, al igual que los ligandos hidroxilo y carbonilo. Por último, cabe señalar que los datos espectroscópicos que se acaban de discutir son ligeramente diferentes a los obtenidos para el mismo compuesto en la reacción de oxidación de **I** con $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$. Esta ligera variación sugiere que la presencia de exceso de ácido en un caso, y probablemente de $[\text{FeCp}_2]^+$ en el otro, modifica ligeramente la posición de las señales en los espectros, posiblemente a causa de las interacciones intermoleculares en el primer caso y de los cambios de susceptibilidad magnética de la disolución en el segundo.

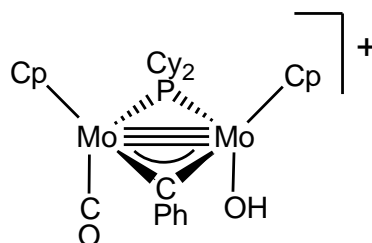


Figura 12: Estructura propuesta para el complejo **5**.

Con el fin de estudiar más profundamente esta reacción, se realizó un estudio de RMN de ³¹P y ¹H RMN a baja temperatura. La protonación, en este caso, se llevó a cabo en el propio tubo de resonancia, empleando CD₂Cl₂ como disolvente y con una cantidad de ácido ligeramente superior a la estequiométrica.

¹¹¹ Cimadevilla, F.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Rueda, M. T.; Halut, S. *J. Organomet. Chem.* Artículo en prensa.

Cuando la reacción se lleva a cabo a 233 K, se observa la formación mayoritaria del complejo **5**, caracterizado por una resonancia a 301 ppm que no se modifica significativamente al reducir la temperatura de la disolución (Figura 13). El progresivo aumento de la temperatura provoca la disminución de intensidad de esta señal, aumentando de forma proporcional (como indica el espectro de ^1H) la señal a 236 ppm (oxocarbeno *cis-3*). Tras 10 minutos a temperatura ambiente apenas queda rastro del complejo hidroxilo **5**. Este experimento confirma una transformación selectiva de **5** en *cis-3*.

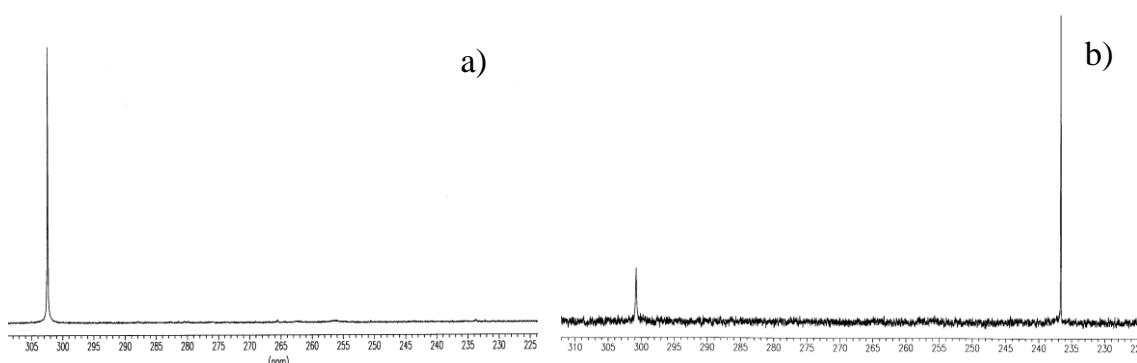
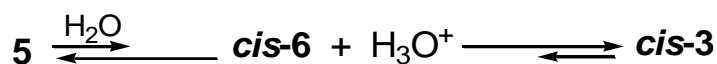


Figura 13: Espectros de ^{31}P de la reacción de *cis-6* con HBF_4 en CD_2Cl_2 : **a)** tras 5 minutos a 233 K, **b)** tras 10 minutos a 298 K.

Como acabamos de comentar, el complejo hidroxilo **5** es térmicamente inestable e isomeriza a la especie oxocarbeno *cis-3*. Hemos comprobado que esta evolución está catalizada por las trazas de agua presentes en la disolución. En efecto, si una disolución verde del complejo **5** se deja evolucionar a temperatura ambiente, ésta tarda unos 20 minutos en convertirse por completo en el complejo *cis-3*; sin embargo, si se le añade una microgota de agua destilada a la disolución, la isomerización entonces es instantánea. Para explicar este proceso se propone un mecanismo de desprotonación/protonación donde el agua actúa captando y cediendo los átomos de H del complejo hidroxilo, captando H del átomo de oxígeno y cediéndolos al C del carbino (Esquema 42).



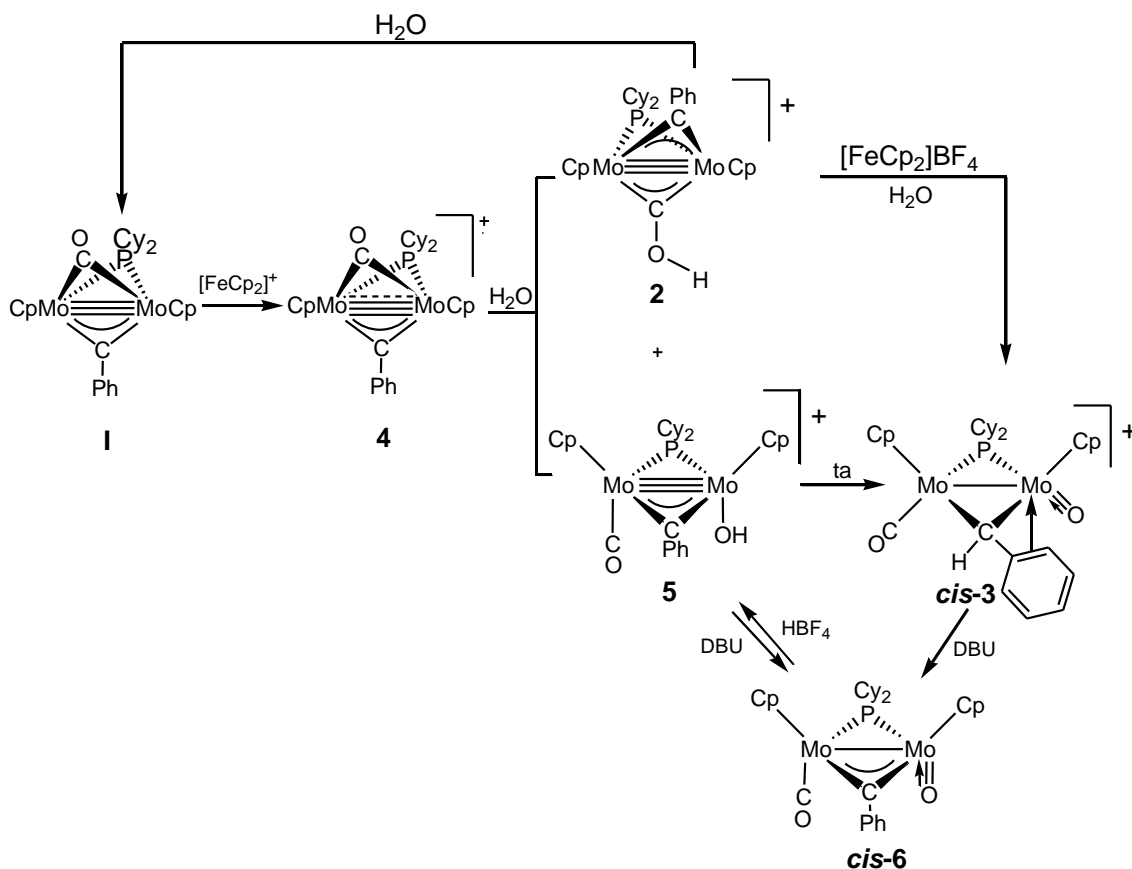
Esquema 42: Mecanismo protonación-desprotonación propuesto para el complejo **5**.

2.1.2.5. EFECTO DEL ANIÓN BF_4^- vs BAr'_4^- .

Con objeto de aumentar la estabilidad del radical **4** se ensayó su generación empleando como oxidante $[\text{FeCp}_2]\text{BAr}'_4$. El anión BAr'_4^- , al ser más voluminoso, podría estabilizar el radical, tal y como sucede con la especie paramagnética $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2]\text{BAr}'_4$.⁸⁵ Sin embargo, al llevar a cabo dicha reacción se produce instantáneamente el complejo oxocarbeno **cis-3**, como sal del anión BAr'_4 . En estos experimentos nunca se llegó a detectar el intermedio hidroxilo **5**; ello sugiere que las interacciones $\text{H}\cdots\text{F}$ que probablemente se establecen entre el ligando hidroxilo y el anión BF_4^- estabilizarían la estructura del complejo **5** y ralentizarían (en comparación con el anión BAr'_4^-) la migración del protón al carbono del ligando fenilcarbino al dificultar la interacción con moléculas de agua que aceleran la isomerización.

En el Esquema 43 se muestra de forma gráfica un resumen de todas las transformaciones implicadas en el proceso de oxidación del compuesto **I** y las pruebas que lo sustentan. El complejo **I** reacciona con un equivalente del oxidante $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ para dar la especie paramagnética **4** capaz de activar las moléculas de H_2O presentes en cantidades de trazas en el medio de reacción, lo que explicaría la formación de una mezcla de las especies catiónicas hidroxilcarbino **2** e hidroxilo **5** evolucionando, este último, al complejo oxocarbeno **cis-3**. Un proceso paralelo lo experimenta el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\mu\text{-CO})]$, cuya oxidación produce dos intermedios, uno hidroxilcarbino $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COH})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ y otro hidroxilo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{OH})(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})]$, el cual resulta inestable, pues isomeriza con el tiempo al complejo oxohidruro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\text{O})(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})]\text{BF}_4$.¹⁰⁸ La protonación de **cis-6** con HBF_4 a 233 K conduce

selectivamente a la formación del hidroxocomplejo **5** cerrando así el ciclo que relaciona los compuestos oxo, hidroxio y oxocarbene (**6**, **5** y **3**).



Esquema 43

Para profundizar en el experimento de oxidación se ha realizado un estudio electroquímico de la oxidación del compuesto **I** que indica que, efectivamente, ocurre un proceso irreversible ($E_{\text{oxid}} = -0.14\text{V}$) característico de las transferencias electrónicas seguidas de una rápida reacción química, lo que en el presente caso se corresponde con la formación del catión radical **4** y posterior reacción con las trazas de agua del disolvente, para generar finalmente y de modo irreversible el complejo *cis-3*.

2.1.3. REACCIONES CON MOLÉCULAS SENCILLAS DE ELEMENTOS REPRESENTATIVOS.

2.1.3.1. ADICIÓN DE LIGANDOS SENCILLOS MONO Y BIDENTADOS.

La presencia de un triple enlace metal-metal en el complejo **I** hace que dicho compuesto presente una alta insaturación lo cual le debe conferir un importante carácter como ácido de Lewis, por lo que es de esperar que adicione con facilidad moléculas dadoras tales como fosfinas, difosfinas, fosfitos, nitrilos etc. disminuyendo el orden de enlace intermetálico. No en vano, el complejo **I** posee un LUMO de baja energía, de carácter antienlazante respecto a la unión metal-metal. Sin embargo, no se observa reacción con ninguno de estos sustratos, ni bajo activación térmica ni fotoquímica. Este comportamiento demuestra que el centro dimetálico, a pesar de la insaturación que posee, presenta una congestión estérica que le impide reaccionar con dichos ligandos. Ello supone una diferencia con respecto al complejo metoxicarbino análogo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ que sí reacciona con difosfinas y con isocianuros.

La reacción con CO del complejo **I** ya fue estudiada con anterioridad y genera el complejo cetenilo **III**, en un proceso que no sólo incluye la adición de un CO al centro metálico sino también al ligando carbino.¹² Esto contrasta con el resultado de la carbonilación del complejo metoxicarbino anteriormente nombrado, que conduce a la formación de un carbino tricarbonílico, lo que pone de manifiesto la influencia que el sustituyente del ligando carbino ejerce sobre la reactividad del complejo.¹⁰

2.1.3.2. ADICIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS INSATURADAS

Con el objeto de intentar inducir acoplamientos entre el ligando carbino y otros ligandos carbonados se llevó a cabo la reacción del complejo **I** con alquenos, alquinos, aldehídos y cetonas sin observar reacción en ninguna de las condiciones ensayadas, lo que también puede ser consecuencia del gran

impedimento estérico que supone la presencia en la misma molécula de tres ligandos puente que hacen prácticamente inaccesible el centro metálico donde se acumula la insaturación electrónica del sustrato.

2.1.3.3. ADICIÓN DE LIGANDOS CON ENLACES E-H (E = O, S, N, Si...).

También se estudiaron las reacciones de adición de ligandos sencillos de tamaño reducido y con enlaces E-H. El objetivo de estas reacciones era verificar si la adición del ligando implica la activación del enlace E-H, con evolución previsible de adición oxidante y posible generación de ligandos carbeno por acoplamiento con el ligando carbino tanto del grupo E como del átomo H.

Sin embargo, las reacciones con hidruro de estaño, aminas, alcoholes y boranos no tienen lugar, ni a través del tratamiento térmico ni fotoquímico, tal vez porque el complejo **I** no es suficientemente activo como para incorporar fragmentos de escasa capacidad dadora o elevada dureza de sus átomos dadores. No obstante, sí se observa reacción con silanos secundarios como Ph_2SiH_2 , bajo irradiación con luz visible-UV. En efecto, cuando las disoluciones de **I** en tolueno con un gran exceso del reactivo se someten a irradiación durante 8 horas, se observa la aparición de un nuevo complejo organometálico cuyos datos espectroscópicos en disolución permiten identificarlo como el complejo silileno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SiPh}_2)]$ (**7**) (Figura 14).

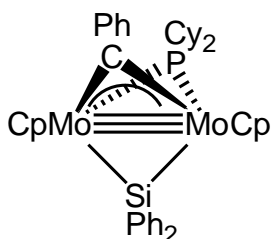
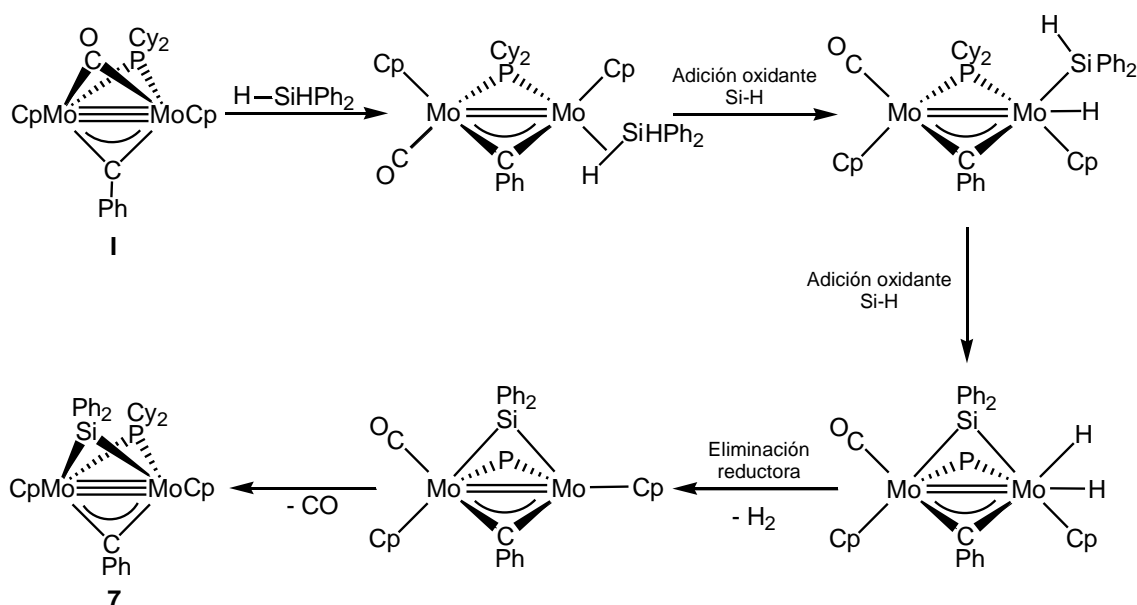


Figura 14: Estructura propuesta para el complejo **7**.

El complejo **7** queda plenamente caracterizado por medio de sus datos espectroscópicos en disolución. En particular, la existencia de una única señal correspondiente a los ligandos ciclopentadienilo en los espectros de ^1H RMN

(5.63 ppm) y de ^{13}C (90.9 ppm) confirman la presencia de un plano de simetría que hace equivalentes dichos ligandos. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **7** exhibe un singulete muy desapantallado a 260.5 ppm, lo que resulta coherente con la presencia de un triple enlace metal-metal si lo comparamos con otros complejos de 30 electrones previamente descritos en este trabajo (**1** y **2**), y es muy próximo también al compuesto neutro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\mu\text{-CO})]$, que exhibe un desplazamiento químico de ^{31}P a 263 ppm.¹¹² En el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN el ligando carbinó genera un doblete a 395.4 ppm ($J_{\text{CP}} = 12$ Hz), en la zona característica para este tipo de complejos con ligandos fenilcarbinó. Por otra parte, junto con el espectro de ^1H , el espectro ^{13}C confirma la presencia en la zona de C aromáticos de tres grupos fenilo diferentes.



Esquema 44: Mecanismo propuesto para la reacción de **I** y SiPh_2H_2 .

La reacción precisa de irradiación con luz visible-UV, lo que facilita el proceso de deshidrogenación del reactivo, que podría ser la fuerza motora de la reacción. La propuesta mecanística que se muestra en el Esquema 44 supone como primer paso la coordinación del silano a través de un enlace σ Si-H a uno de los átomos de Mo y la adición oxidante de dicho enlace Si-H. La presencia de una segunda unión de este tipo podría posibilitar una segunda adición oxidante

¹¹² García, M. E.; Riera, V. Ruiz, M. A.; Rueda, M.; Sáez, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5515.

con la formación de un silileno puente entre los dos centros metálicos. La eliminación reductora de H₂ genera un nuevo intermedio insaturado que sufriría una descarbonilación, un proceso esperable en condiciones fotoquímicas, generando el complejo silileno finalmente aislado.

En la literatura se han encontrado varios ejemplos de complejos organometálicos que presentan en su estructura un ligando silileno puente entre dos metales. Deben destacarse entre ellos los compuestos [Pt₂(μ-SiMe₂)(μ-dppm)₂(CO)₂]¹¹³ y [W₂(μ-SiMe₂)(CO)₁₀],¹¹⁴ en los cuales el balance neto de la reacción con Ph₂SiH₂ (inserción de un silileno puente entre dos metales, pérdida de un ligando CO y de H₂), es el mismo que el del complejo **7**. Además, en el complejo de Pt se ha conseguido detectar los complejos hidruro análogos a los propuestos en nuestro caso como intermedios de reacción, lo cual, por lo tanto, sustenta el mecanismo planteado.

El complejo **7** es muy inestable y se oxida con gran facilidad. Si una disolución del complejo **7** en CH₂Cl₂ se expone al aire durante un corto periodo de tiempo rápidamente reacciona con oxígeno originando el complejo siloxano [Mo₂Cp₂(μ-CPh)(μ-PCy₂)(μ-κ¹_{Si}:κ²_{O,Si}-OSiPh₂)] (**8**) cuya estructura pudo ser determinada mediante un estudio de difracción de rayos-X (Figura 15). En la Tabla 5 se recoge una selección de distancias y ángulos de enlace más significativos.

¹¹³ Brittingham, K. A.; Gallear, T. N.; Schreiner, S. *Organometallics* **1995**, *14*, 1070.

¹¹⁴ Gadek, A.; Kochel, A.; Szymanska-Buzar, T. *Organometallics* **2003**, *22*, 4869 y referencias allí citadas.

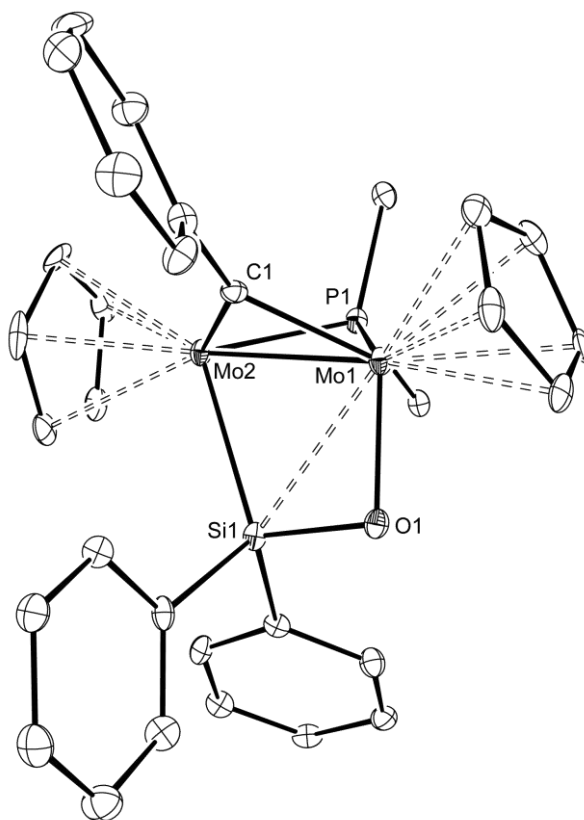


Figura 15: Diagrama ORTEP del complejo **8**. Los grupos ciclohexilo, excepto sus átomos C¹ y los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 5: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto **8**.

Mo(1)-Mo(2)	2.571(1)	Mo(1)-C(1)-Mo(2)	81.2(2)
Mo(1)-C(1)	1.998(5)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	65.6(1)
Mo(1)-P(1)	2.398(2)	Mo(1)-Si(1)-Mo(2)	58.8(1)
Mo(1)-Si(1)	2.716(2)	Mo(1)-O(1)-Si(1)	96.4(2)
Mo(1)-O(1)	1.964(4)	Mo(1)-Si(1)-O(1)	45.9(1)
Mo(2)-C(1)	1.954(5)	Mo(2)-Si(1)-O(1)	104.7(1)
Mo(2)-P(1)	2.344(2)		
Mo(2)-Si(1)	2.512(2)		
Si(1)-O(1)	1.670(4)		

Tal y como se puede apreciar en la Figura 15, el compuesto **8** consiste en estado sólido en dos fragmentos ciclopentadienilmolibdeno unidos a través de tres ligandos puente, un dicitclohexilfosfuro, un fenilcarbino y un ligando siloxano. Este ligando se une al átomo de Mo(2) a través del silicio, y al átomo de Mo(1) a través del oxígeno, con cierta interacción residual Mo(1)-Si(1) [2.716(2) Å]. Para compensar el desajuste electrónico que supone este modo de coordinación, los átomos puente [C(1) y P(1)] se unen más fuertemente al átomo de menor índice de coordinación, como se refleja en los valores de las distancias: Mo(1)-C: 1.998(5) Å vs Mo(2)-C: 1.954(5) Å y Mo(1)-P: 2.398(2) Å vs Mo(2)-P: 2.344(2) Å. La distancia metal-metal 2.571(1) Å es inferior a la medida en el complejo carbino de 32 electrones **II** [$d_{\text{Mo-Mo}} = 2.666(1)$ Å],¹² y superior a la correspondiente a un complejo de 30 electrones como el complejo precursor **I** [$d_{\text{Mo-Mo}} = 2.465(2)$ Å]. Ello sugiere que el ligando siloxano está aportando una densidad de carga al centro metálico superior a 2 electrones. Este aporte “extra” de electrones procede de la contribución enlazante π del átomo de oxígeno al Mo(1); de hecho, la distancia Mo(1)-O(1), de 1.954(5) Å, es similar a las distancias M-O del complejo [Mo₂ReCp₂Cp'(μ -N)(μ -O)(μ -PPh₂)(O)(CO)₂] [$d_{\text{Mo1-}\mu\text{O}} = 1.983(3)$ Å] y [$d_{\text{Mo2-}\mu\text{O}} = 1.929(3)$ Å] donde el ligando oxo es capaz de poner en juego sus electrones y generar interacciones π con el Mo.

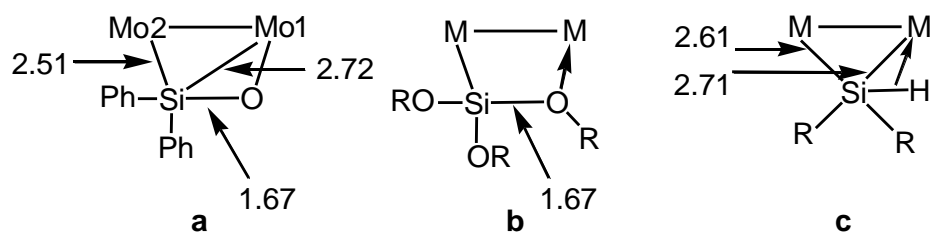
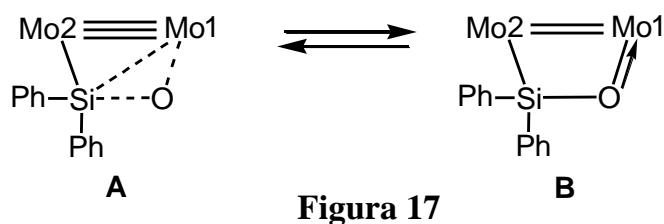


Figura 16: Parámetros geométricos en la región puente del compuesto **8** y comparativa de su enlace con complejos con puente Si(OR)₃ y SiHR₂.

Como se puede observar en la Figura 16a, la longitud del enlace Si-O es del mismo orden que el grupo trialcoxisilil puente de los complejos [FeNi{ μ -Si(OMe)₂(OMe)}(μ -dppm)(Me)] y [FePd{ μ -Si(OMe)₂(OMe)}(μ -dppa)(Ph)]

[1.687(2) Å y 1.665(4) Å respectivamente] (Figura 16b).¹¹⁵ Por su parte, la distancia Mo(2)-Si de 2.512(2) Å es normal para un enlace sencillo Mo-Si, y sustancialmente más corta que Mo(1)-Si [2.716(2) Å]; aún así, esta última distancia puede considerarse consistente con la presencia de cierta interacción enlazante Si-Mo; de hecho, es comparable a la que presenta el complejo [Mo₂(μ-η²-H-SiEt₂)₂(CO)₈] [2.7093(6) Å y 2.6152(6) Å]¹¹⁶ (Figura 16c).



Considerando todos estos datos, podemos concluir que la estructura del complejo **8** es intermedia entre las estructuras **A** y **B** de la Figura 17. La estructura **A** representa un estado intermedio de la inserción de un átomo de oxígeno en el enlace Si-Mo ya que la distancia Mo1-Si todavía se puede considerar enlazante y la estructura **B** representa el resultado de la inserción completa del átomo de oxígeno en el enlace Si-Mo(1) y su interacción π con dicho átomo metálico, lo que debería traducirse en un acortamiento de la distancia Mo-O. A pesar de la aparente sencillez de la reacción, no hemos encontrado precedentes en la literatura científica de este tipo de compuestos con ligandos R₂SiO caracterizado cristalográficamente.

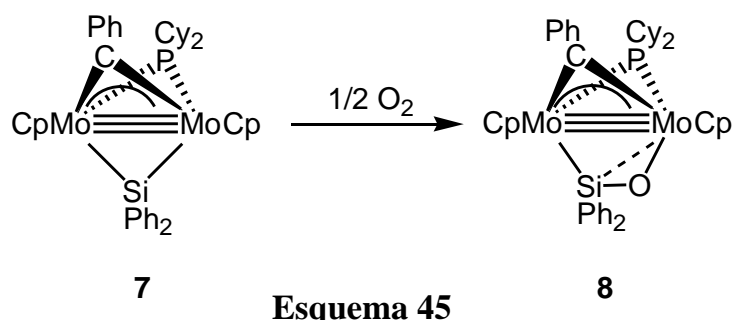
Los datos espectroscópicos del complejo **8** en disolución son esencialmente compatibles con la estructura encontrada en estado sólido. En particular, el desplazamiento químico en el espectro ¹³C{¹H} RMN para el átomo de carbono puente del carbino (385.4 ppm) es similar al de su precursor silileno **7**, indicativo de que el ligando carbino no ha sido modificado. Finalmente, el espectro ³¹P{¹H} RMN de **8** exhibe una señal a 254.7 ppm en CD₂Cl₂; esta posición es muy similar a la de su precursor **7** y resulta coherente con la

¹¹⁵ (a) Braunstein, P.; Clero, G.; Morise, X. *Organometallics* **2001**, *20*, 5036. (b) Braunstein, P.; Durand, J.; Kickelbick, G.; Knorr, M.; Morise, X. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4175.

¹¹⁶ Stosur, M.; Kochel, A.; Keller, A.; Szymanska-Buzar, T. *Organometallics* **2006**, *25*, 3791.

retención de un enlace triple, si la comparamos con otros compuestos comentados anteriormente, lo que induce a pensar que el aporte electrónico del ligando siloxano al centro metálico no ha variado significativamente, aunque los datos en el cristal indican que esto no es estrictamente así.

La transformación del complejo silileno **7** en el siloxano **8** se basa en la adición de un único átomo de oxígeno al complejo silileno. La formación del compuesto **8** se podría explicar fácilmente teniendo en cuenta la gran oxofilia que presenta el átomo de Si. Para demostrar el origen del átomo de oxígeno se prepararon dos disoluciones del complejo **7** en CH_2Cl_2 ; una de ellas se expuso al aire 30 segundos aproximadamente, mientras que a la otra se le añadió una gota de agua destilada. Tras 10 minutos de agitación bajo nitrógeno se observó que la primera disolución experimentaba un llamativo cambio de color de amarillo a verde en pocos minutos, mientras que la segunda permanecía inalterada. Los posteriores espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN confirmaron la transformación de **7** en **8** en el primer caso y la persistencia del silileno **7** en el segundo caso. De estos experimentos se deduce que el complejo **7** es estable frente a la humedad, pero reacciona fácilmente con el oxígeno atmosférico (Esquema 45).



Los intentos de añadir más equivalentes de Ph_2SiH_2 e intentar favorecer la oligomerización del siloxano han resultado infructuosos. Por otro lado, la reacción de **7** con otro calcógeno como el azufre origina, tras 20 horas de agitación, una mezcla de dos productos, resultando ser el mayoritario el siloxano **8** mientras que el minoritario posee una señal en el espectro ^{31}P RMN a 253 ppm, lo que hace suponer que se trate de una especie análoga a **8**, pero con un ligando

Ph_2SiS . No obstante, la reacción es lenta y poco selectiva, por lo que no se han proseguido los estudios en esta dirección.

En estudios previos realizados en nuestro laboratorio se ha puesto de manifiesto que el complejo metoxicarbino $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$, análogo al bencilidino **I**, reacciona con Ph_2SiH_2 para generar $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-C}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SiPh}_2\text{OMe})\}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ donde el grupo metoxi altera su posición en la estructura y se inserta entre el átomo de Si y los dos fenilos.⁶⁰ Mientras que con Ph_3SiH el compuesto **I** se descompone, la misma reacción con el complejo alcoxicarbino anterior origina un producto donde, de nuevo, se produce una migración del ligando metoxi hasta el átomo de Si.⁶⁰ La presencia del grupo metoxicarbino, en lugar del grupo fenilo en el compuesto **I**, parece ser la clave de la diferencia de reactividad de ambos complejos, ya que en el primero la formación de un enlace Si-O es un factor decisivo, dada la gran energía que se libera en su formación, mientras que en el segundo caso la fuerza motora es la liberación de H_2 .

Estas diferencias de comportamiento entre el complejo bencilidino **I** y su análogo metoxicarbino se extienden a otro tipo de reacciones. Por ejemplo, el complejo **I** reacciona con azufre y selenio generando mezclas muy complejas. En cambio, el complejo metoxicarbino reacciona con los mismos calcógenos obteniéndose selectivamente en los dos casos productos de poliadición aislables, lo que ilustra la influencia relevante del sustituyente presente en el ligando carbino.

2.1.4. REACCIONES DE ADICIÓN DE FRAGMENTOS METÁLICOS.

Como se comentó en la Introducción (Sección **1.3.1.4**), los complejos con ligandos carbino son susceptibles de adicionar distintos fragmentos metálicos, de modo que generalmente se produce un cambio (de μ_2 a μ_3) en la coordinación del ligando carbino. En este capítulo se comprueba que el complejo fenilcarbino **I** es

un aceptable precursor de agregados polinucleares (“cluster”) mediante su reacción con diferentes complejos metálicos. En primer lugar, analizaremos las reacciones del complejo **I** con complejos organometálicos precursores de fragmentos de 16 electrones, como los complejos “semisandwich” $[\text{MnL}(\text{CO})_3]$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}'$) o los derivados carbonílicos de los grupos 6 y 8. Posteriormente, discutiremos las reacciones frente a complejos dinucleares con enlaces triples metal-metal o sus precursores, como $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ o $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

2.1.4.1. ADICIÓN DE FRAGMENTOS DE 16 ELECTRONES.

2.1.4.1.A. Adición de fragmentos “ $\text{MnL}(\text{CO})_2$ ” ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}'$)

Para obtener estos fragmentos de 16 electrones se utilizaron como precursores los complejos $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ y $[\text{MnCp}'(\text{CO})_3]$. La irradiación de estos compuestos en presencia del compuesto **I** conduce, en ambos casos, a la transformación parcial de **I** en el cetenido **III** como único nuevo producto, sin duda gracias al CO liberado por la descomposición de los complejos de Mn empleados. Este resultado contrasta con la reacción del metoxicarbino análogo con los mismos reactivos, la cual conduce a la formación de complejos trimetálicos $[\text{Mo}_2\text{MnL}_3(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}'$) donde el ligando metoxicarbino se dispone puente entre los tres metales.¹¹⁷

2.1.4.1.B. Adición de fragmentos “ $\text{M}(\text{CO})_4$ ”.

Para analizar la viabilidad de la adición de fragmentos de 16 electrones del grupo 8 al complejo carbino **I** se utilizaron los complejos carbonílicos $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursores de estos fragmentos. Así, mientras que el primero reacciona en condiciones suaves (agitación a temperatura ambiente en tolueno), el derivado de rutenio requiere la activación fotoquímica (irradiación visible-UV) para reaccionar con **I**. En ambos casos, se obtiene el correspondiente

¹¹⁷ García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2009**, 28, 4385.

agregado trinuclear de 46 electrones esperado, de fórmula $[\text{Mo}_2\text{MCp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO}_5)]$ [$\text{M} = \text{Fe}$ (**9a**), Ru (**9b**)] (Figura 18).

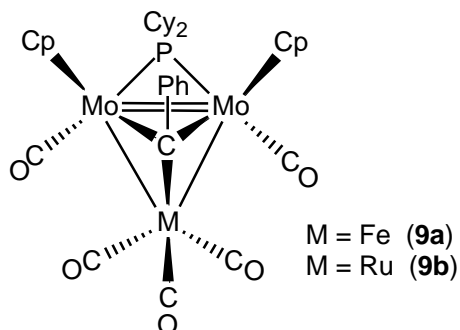


Figura 18: Estructura propuesta para los complejos **9a** y **9b**.

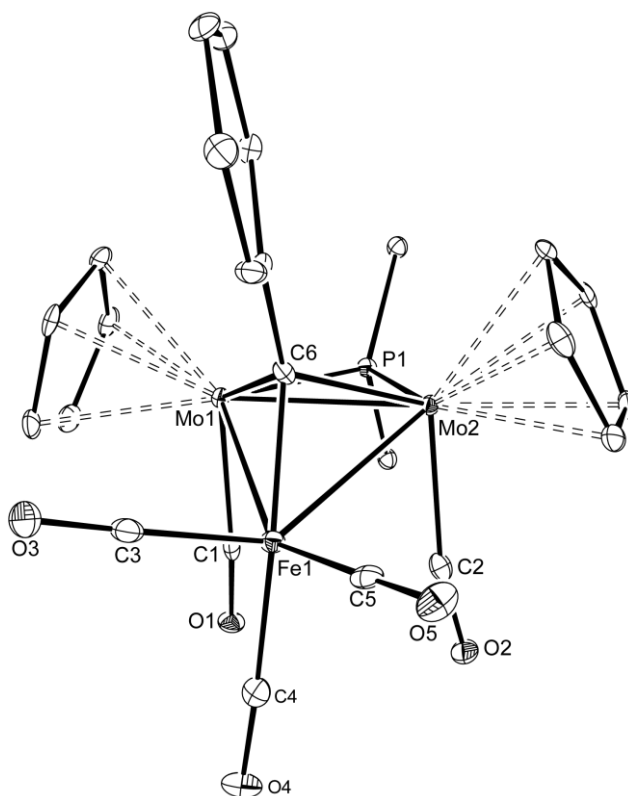


Figura 19: Diagrama ORTEP del complejo **9a**. Los grupos ciclohexilo, excepto sus átomos C^1 y los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 6: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto **9a**.

Mo(1)-Mo(2)	2.6782(4)	Mo(2)-Mo(1)-Fe(1)	60.5(1)
Mo(1)-Fe(1)	2.7901(5)	Mo(1)- Mo(2)-Fe(1)	61.8(1)
Mo(2)-Fe(1)	2.7555(5)	Mo(2)-Mo(1)-C(1)	90.1(1)
Mo(1)-C(6)	2.123(3)	Mo(1)-Mo(2)-C(2)	93.2 (1)
Mo(2)-C(6)	2.097(3)	Mo(2)-C(6)-Fe(1)	86.8(1)
Fe(1)-C(6)	1.908(3)	P(1)-Mo(1)-Fe(1)	111.8(2)
Fe(1)-C(3)	1.762(4)	P(1)-Mo(2)-Fe(1)	112.1(2)
Fe(1)-C(4)	1.817(3)	P(1)-Mo(1)-C(1)	86.7(1)
Fe(1)-C(5)	1.761(3)	P(1)-Mo(2)-C(2)	94.1(1)

La molécula del compuesto de hierro **9a** (Figura 19 y Tabla 6) consiste en dos fragmentos MoCp(CO) unidos formando un triángulo con un tercer fragmento Fe(CO)₃, con un ligando diciclohexilfosfuro puente entre los dos primeros fragmentos y un ligando fenilcarbino puente entre los tres. Los ligandos ciclopentadienilo se encuentran en el mismo lado del plano intermetálico, mientras que los ligandos carbonilo se sitúan en el otro lado. La distancia Mo(1)-Mo(2), de 2.6782(4) Å, es coherente con la existencia de un enlace doble Mo-Mo y es del mismo orden que la de su análogo con ligando metoxicarbino [Mo₂FeCp₂(μ₃-COMe)(μ-PCy₂)(CO₅)] [2.688(3) Å]. Por su parte, las distancias Mo-Fe [2.7901(5) Å y 2.7555(5) Å] toman valores ligeramente más cortos que aquellos medidos en los complejos saturados [FeMo₂Cp'₂(μ₃-S)(CO)₇] (2.824 Å)¹¹⁸ y [FeMo₂Cp₂(μ₃-PPh)(CO)₇] (2.921 Å),¹¹⁹ lo que se puede asociar con la insaturación del “cluster”, más localizada entre los átomos de Mo. El átomo de Fe en el complejo **9a** es formalmente insaturado (17 electrones), lo que explica la

¹¹⁸ Sun, W. H.; Yang, S. H.; Wang, H. Q.; Zhou, Q. F.; Yu, K. B. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 465, 263.

¹¹⁹ Bridgeman, A. J.; Mays, M. J.; Woods, A. D. *Organometallics* **2001**, 20, 2076.

conformación de los ligandos carbonilo Mo-CO, que se encuentran dirigidos hacia el átomo de hierro en una incipiente interacción semipiente con el objeto de compensar parcialmente tal circunstancia. El ligando carbino se dispone como un puente simétrico entre los tres centros metálicos (si se consideran las diferencias de radios covalentes entre Fe y Mo) mientras que el ligando fósforo situado sobre la arista Mo-Mo se encuentra desplazado del plano generado por los tres metales, hacia los ligandos carbonilo unidos a molibdeno.

El átomo de Fe presenta un entorno pseudooctaédrico con los ligandos carbonilo en disposición terminal; de éstos, el que se dispone *trans* al fenilcarbino presenta una mayor longitud de enlace Fe-C en comparación con los CO de la posición ecuatorial [C(3) y C(5)] [1.817(3) Å vs 1.762(4) Å y 1.761(3) Å]. Estas diferencias en las distancias se explican porque el ligando carbino ejerce un fuerte efecto labilizador sobre el ligando *trans* a él. Este efecto también lo presentan otros complejos análogos, como [FeMo₂Cp₂(μ₃-PPh)(CO)₇], donde la distancia Fe-C *trans* al ligando fosfinideno es más larga que las correspondientes Fe-C de la posiciones ecuatoriales [1.805(3) Å vs 1.765(3) Å y 1.777(2) Å].¹¹⁹

Los datos espectroscópicos de los complejos **9a** y **9b** son muy similares entre sí y totalmente coherentes con la estructura encontrada en estado sólido para **9a**, por lo que debemos proponer para ambos una estructura idéntica (Figura 18). Los espectros IR de los compuestos **9a** y **9b** presentan tres bandas intensas de tensión C-O (Figura 19) cuyas intensidades y frecuencias son características del fragmento M(CO)₃,¹²⁰ como ocurre, por ejemplo, en el complejo metoxicarbino análogo [2009 (mf), 1945 (mf), 1913 (f)] o el “cluster” [FeMo₂Cp₂(μ-PPh₂)(μ₃-η²-CCPh)(CO)₅] [2040 (mf), 1989 (f), 1961 (m) cm⁻¹].¹²¹ En cambio, los carbonilos unidos a Mo generan bandas de tensión C-O de intensidad muy débil escondidas en ocasiones bajo la línea base del espectro de IR, lo que es habitual para este tipo de “cluster” heterometálicos.

¹²⁰ Braterman, P. S. “*Metal Carbonyl Spectra*” Academic Press. London, U.K., 1975.

¹²¹ Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Sarveswaran, K.; Solan, G. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2002, 1671.

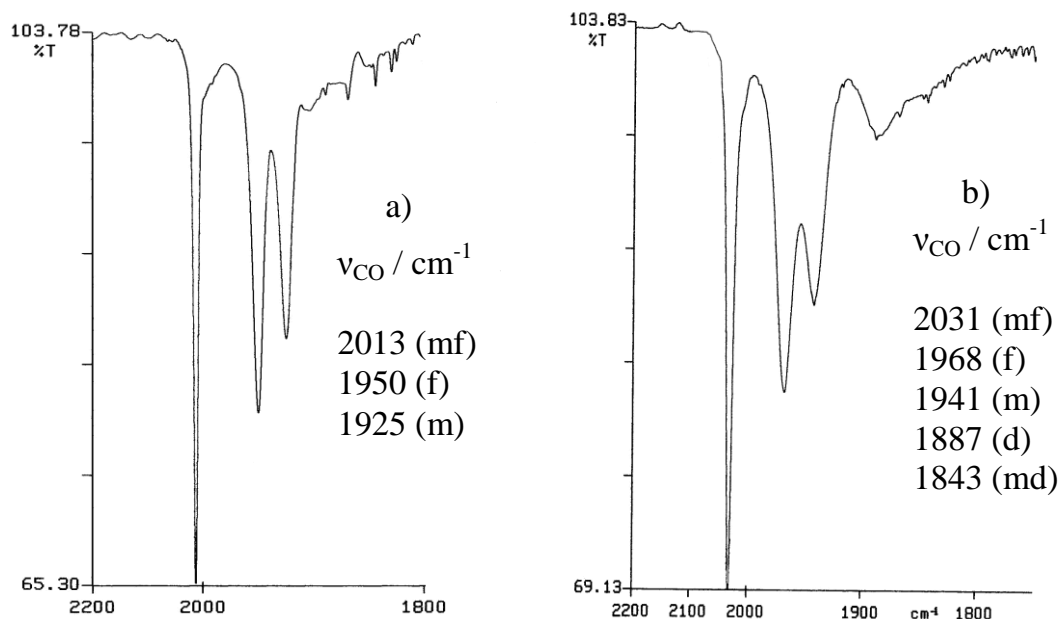


Figura 20: a) Espectro de IR en tolueno del complejo **9a**. b) Espectro de IR en diclorometano del complejo **9b**.

Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C para los complejos **9a** y **9b** revelan la presencia de un plano de simetría que iguala el entorno químico de los fragmentos de Mo, como queda de manifiesto al aparecer una única señal correspondiente a los ligandos ciclopentadienilo en ambos espectros. Los ligandos carbonilo equivalentes de los fragmentos de Mo dan lugar a un doblete bastante desapantallado en cada caso (249.8 ppm y 253.0 ppm para **9a** y **9b** respectivamente) lo que es indicativo de un incipiente carácter semipunte, de acuerdo con el análisis cristalográfico de **9a**. En contraste, los carbonilos del fragmento $\text{M}(\text{CO})_3$ dan lugar en cada caso a una única resonancia en la zona de carbonilos terminales, situación incompatible con la estructura encontrada en estado sólido. Por ello, se debe proponer la existencia de un proceso fluxional (rotación del fragmento piramidal $\text{M}(\text{CO})_3$) suficientemente rápido en la escala de tiempos de RMN, cuyo efecto sea el intercambio de las posiciones de dichos ligandos, siendo éste un comportamiento habitual de fragmentos tricarbónicos en “clusters” de los metales de transición. Por su parte, el ligando fenilcarbino aparece a menores desplazamientos químicos que cuando se encuentra en disposición puente entre dos centros metálicos (306.9 ppm para **9a** y 286.7 ppm

para **9b**). Este apantallamiento del carbino al aumentar el número de enlaces de metales al que se enlaza el átomo de carbono también es habitual,^{62,122} como se observa en la pareja $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CPh})\{\mu\text{-P(OEt)(}^t\text{Bu)}\}(\text{CO})_6]$ ($\delta_{\text{C}} = 448.9$ ppm)/ $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-CPh})\{\mu\text{-P(OEt)(}^t\text{Bu)}\}\{\text{P(O}^i\text{Pr)}_3\}(\text{CO})_8]$ ($\delta_{\text{C}} = 278.8$ ppm).^{122b}

Finalmente, los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de los complejos **9a** y **9b** exhiben sendos singuletes a 178.6 ppm y 178.8 ppm respectivamente muy próximos al desplazamiento de los “clusters” metoxicarbino análogos (183.0 ppm para el Fe y 181.6 ppm para el Ru) y en una zona similar a la de otros agregados de 46 electrones, como el “cluster” $[\text{Mo}_2\text{RuCp}_2(\mu_3\text{-CH})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5]$ y cuyo desplazamiento químico del núcleo de fósforo es de 180.9 ppm.¹²³ Inesperadamente, los espectros de ^1H RMN de los complejos **9a** y **9b** a temperatura ambiente muestran en la zona de los H aromáticos únicamente dos señales, anchas para el caso del complejo de Fe y que integran para dos y un protón respectivamente, y dos tripletes para el caso de Ru que integran también para dos y uno y que se corresponde con los H^3 y H^4 del grupo fenilo. Sin embargo, al registrar estos mismos espectros a 233 K (Fe) y 183 K (Ru) se observa con nitidez las resonancias correspondientes a los H^2 , apareciendo, en cada caso, una de ellas más apantallada y la otra más desapantallada de lo que suele ser habitual (Figura 21).

¹²² (a) Stone, F. G. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 53. (b) Buchholz, D.; Huttner, G.; Imhof, W.; Zsolnai, L.; Günauer, D. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 79.

¹²³ Alvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2010**, *29*, 904.

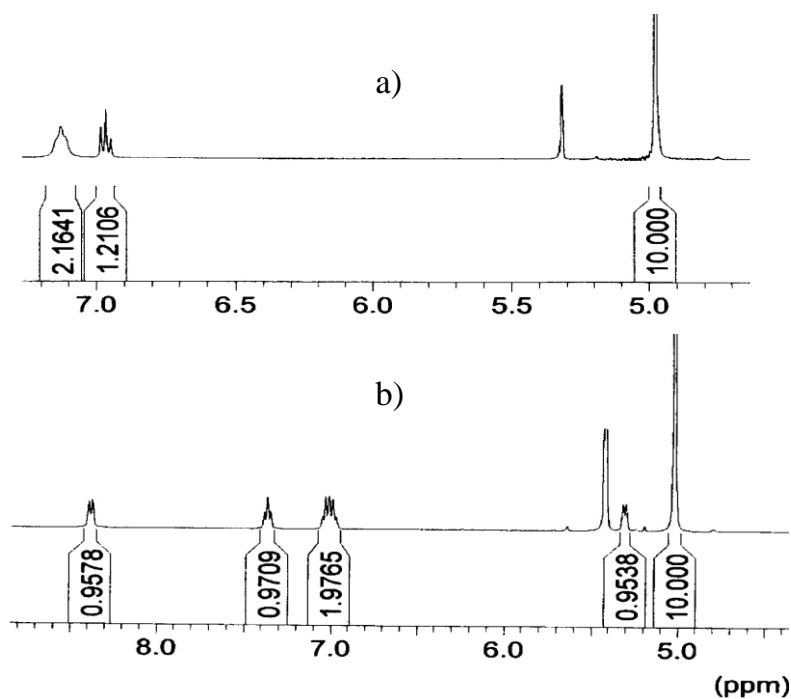


Figura 21: Espectro ^1H RMN en CD_2Cl_2 del complejo **9b** a: a) 298 K, b) 183 K.

Las observaciones anteriores indican que en los compuestos **9a** y **9b** el giro del grupo fenilo es relativamente lento, de modo que a temperatura ambiente sólo se encuentran promediadas las resonancias de frecuencias más próximas (H^3), mientras que las más separadas (H^2) se encuentran a temperatura ambiente en una región próxima a la coalescencia, perdiéndose su resonancia en la línea base del espectro, algo habitual para señales muy separadas en frecuencia.¹²⁴

2.1.4.1.C. Adición de otros fragmentos de 16 electrones $[\text{M}(\text{CO})_6]$ $M = \text{Mo}, \text{W}$.

Además de los fragmentos de 16 electrones comentados hasta el momento, también se estudiaron las reacciones del complejo **I** frente a los compuestos $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) sin obtener en ningún caso los correspondientes agregados trinucleares análogos a los compuestos **9a** y **9b**. Esto puede ser consecuencia de la falta de estabilidad en los derivados esperados $[\text{Mo}_2\text{MCp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$, aunque en nuestro grupo de investigación se ha conseguido

¹²⁴ Alvarez, M. A.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C.; Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1324.

sintetizar el “cluster” trinuclear con puente metilidino $[\text{Mo}_3\text{Cp}_2(\mu\text{-CH})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7]$,¹⁰¹ cuyo precursor posee un ligando carbonilo más. Este hecho podría estar relacionado con la inestabilidad de los complejos esperados, puesto que la misma reacción con el precursor dicarbonílico **II** genera un producto detectable, aunque de baja estabilidad, como se comentará en el apartado **2.4.5.1**. Por otro lado, además del factor electrónico, el mayor requerimiento estérico que suponen los fragmentos $\text{M}(\text{CO})_5$ (en comparación con los $\text{M}(\text{CO})_4$) no es descartable, ya que estos fragmentos dificultarían su aproximación al centro dimetálico de **I**, impidiéndose así su reacción.

2.1.4.2. REACCIÓN CON $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

La disponibilidad de complejos con enlaces triples metal-metal y ligandos carbino, como es el caso del complejo monocarbonilo **I**, permite plantearse la posibilidad de llevar a cabo reacciones frente a fragmentos metálicos con enlaces triples intermetálicos como vía de síntesis de compuestos en los que, o bien el nuevo fragmento se adiciona sobre el enlace M-M para generar estructuras de tipo tetraedro, o bien se adiciona sobre el enlace M-C. Desafortunadamente, la reacción con el tetracarbonilo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$, que formalmente posee un enlace triple metal-metal, tanto en condiciones térmicas (reflujo de tolueno) como fotoquímicas no produce ningún resultado, posiblemente como consecuencia de la alta demanda estérica del fragmento dinuclear. Sin embargo y en contraste con lo anterior, la reacción con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ sí tiene lugar incluso a temperatura ambiente. El complejo de Co puede considerarse un precursor en disolución del fragmento $\text{Co}_2(\text{CO})_6$, dada la gran facilidad con que experimenta la pérdida de dos ligandos CO.

La reacción a temperatura ambiente del compuesto **I** con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ en tolueno conduce a la formación selectiva del compuesto $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7]$ (**10**), que en disolución está presente como una mezcla de dos isómeros en equilibrio (Figura 22).

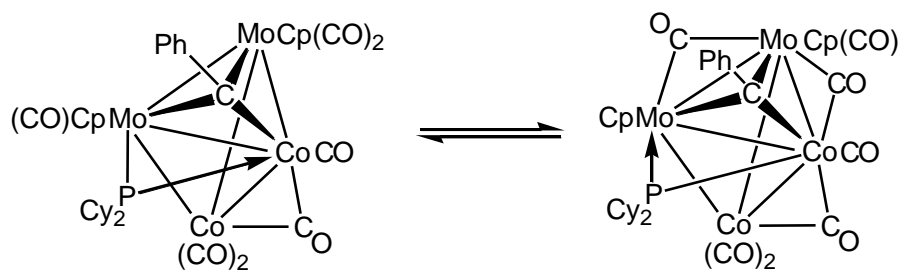


Figura 22: Estructuras propuestas para los isómeros del complejo **10**.

Ambos isómeros se diferencian en la disposición relativa de los ligandos carbonilo unidos a átomos de Mo, terminales en el primer caso y puentes o semipuentes en el segundo. En ambos isómeros se mantiene fija la posición puente del fósforo entre Mo y Co el cual, además, varía su aporte electrónico a los distintos metales para equilibrar el balance electrónico de los mismos. No obstante, resulta imposible definir el isómero **A** y **B**.

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **10** a temperatura ambiente muestra la presencia de una señal ancha y de baja intensidad a 329 ppm (Figura 23a). La anchura de esta señal, aparte de suponer un efecto de ensanchamiento típico de la unión de núcleos de fósforo a núcleos cuadrupolares (en este caso ^{59}Co , AN = 100%, I = 7/2), también parece indicar la existencia de una interconversión entre dos compuestos presentes en la disolución. De hecho, cuando la temperatura se reduce a 253 K se observa un fuerte ensanchamiento de la señal en el espectro de ^{31}P , llegando incluso a confundirse con la línea base (Figura 23b), mientras que a 213 K se consigue sobrepasar el punto de coalescencia y se observa cómo la señal ancha se desdobra en dos señales bien diferenciadas a 316.9 (isómero **A**) y 347.2 ppm (isómero **B**), de intensidades relativas 2:1 (Figura 23c) y cuya anchura de línea se reduce al bajar la temperatura a 183 K, como consecuencia de la menor velocidad de interconversión entre ambos (Figura 23d).

Las resonancias de ^{31}P de ambos isómeros están más desapantalladas que las correspondientes a complejos con ligandos fósforo puente entre dos centros metálicos. Este efecto no puede ser consecuencia de la coordinación del ligando

fosfuro a un átomo de Co, puesto que se han encontrado ejemplos de complejos trinucleares con ligandos PR_2 entre Mo y Co como $[Co_2MoCp\{\mu-C(p-tol)\}(\mu-H)(\mu-PPh_2)(CO)_6]$ ($\delta_P = 196.4$ ppm), $X[Co_2MoCp\{\mu_3-C(p-tol)\}(\mu-PPh_2)(CO)_6]$ [$\delta_P = 170.9$ ppm (X = Li), 178.2 ppm (X = K)]¹²⁵ o $[FeMoCo(CO)_6(\mu_3-\eta^2-CCPh)(\mu-PPh_2)]$ ($\delta_P = 220$ ppm)¹²¹ cuyas resonancias de ^{31}P no son tan desapantalladas como la del complejo **10**. No obstante, se puede justificar este fuerte desapantallamiento como resultado de un fuerte efecto “cluster”. De hecho, se ha demostrado que un aumento de la nuclearidad de los agregados polinucleares provoca un aumento en el desplazamiento químico del ^{31}P .¹²⁶

¹²⁵ Bradford, M. R.; Connelly, N. G.; Harrison, N. C.; Jeffery, J. C. *Organometallics* **1989**, 8, 1829.

¹²⁶ Carty, A. J.; McLaughlin, S. A.; Nucciarone, D. In “*Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*”; Verkade, J. G., Quin, L. D., Eds.; VCH: Florida, **1987**; Chapter 16.

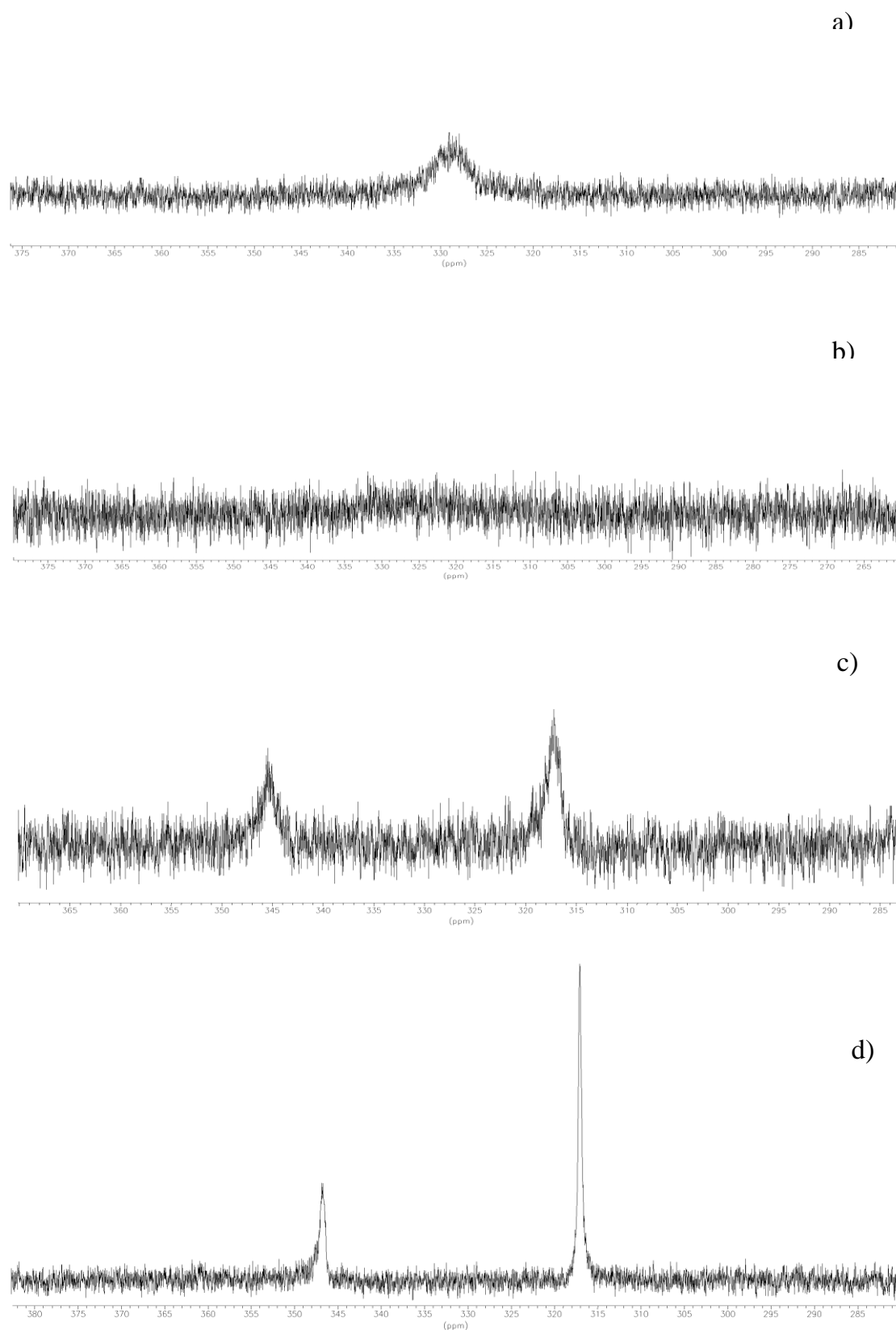


Figura 23: Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de la reacción de I con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$: a) a 298K, b) a 253K, c) a 213K, d) a 183K.

Por otro lado, el espectro de ^1H RMN del compuesto **10** a temperatura ambiente muestra la presencia de dos singuletes de la misma intensidad en la zona de ciclopentadienilos (5.27 y 4.90 ppm), que corresponderían a los Cp de los compuestos que participan en el proceso de interconversión (Figura 24a).

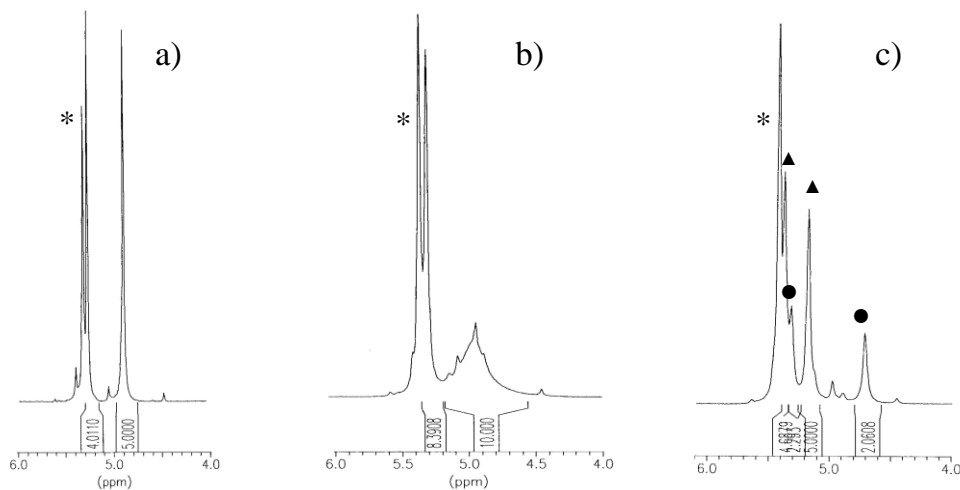


Figura 24: Espectros de ^1H RMN de la reacción de **I** con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ en CD_2Cl_2 : **a)** a 298K, **b)** a 213K, **c)** a 183K, \blacktriangle Cp correspondientes al isómero **A**. \bullet Cp correspondientes al isómero **B**. * Señal correspondiente al disolvente.

Los cambios observados en el espectro de ^{31}P tienen su paralelismo en los espectros de ^1H . Así, a 213 K las dos señales ciclopentadienílicas se ensanchan, especialmente la de menor frecuencia ($\delta = 4.90$ ppm) (Figura 24b), la cual se desdobra en dos ($\delta = 5.31$ y 4.70 ppm) a 183 K (Figura 24c), mientras que la señal de mayor frecuencia también se desdobra en dos señales ($\delta = 5.38$ y 5.17 ppm), aunque su ensanchamiento no es tan notable como en el caso anterior. Con los datos obtenidos hasta este punto, es posible asignar sin ambigüedad las señales correspondientes a los grupos ciclopentadienilo de los compuestos **A** y **B**, dado que las intensidades de las parejas de Cp (2:1) se mantienen con respecto a las intensidades de las resonancias de fósforo. Por su parte, el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe una señal a 309.3 ppm coherente con el desplazamiento químico de un ligando carbino puente a tres metales de uno de los isómeros. Sin embargo, este espectro no resulta de gran utilidad a la hora de predecir el número de

ligandos CO de los complejos, pues a temperatura ambiente sólo se observan señales anchas en la región de carbonilos mientras que a baja temperatura se observan varias señales correspondientes a la mezcla de carbonilos tanto de **A** como de **B** que no pueden ser asignadas a uno u otro isómero. Por su parte, el espectro de IR del compuesto **10** presenta dos bandas muy intensas en la zona característica de ligandos CO unidos de modo terminal a cobalto, apareciendo además bandas de baja intensidad coherentes con la presencia de ligandos carbonilo en disposición puente o semipuerta entre átomos metálicos (Figura 25).

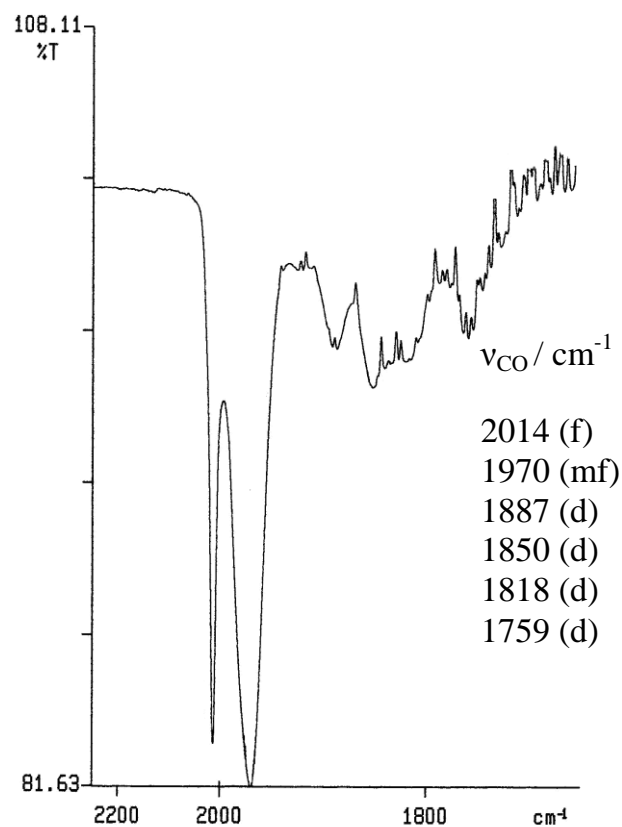


Figura 25: Espectro IR en CH_2Cl_2 de la mezcla de isómeros **10**.

Con objeto de aclarar la estructura de alguno de los isómeros **A** o **B** del compuesto **10** se ha intentado su cristalización; sin embargo debido a su rápida evolución en el tiempo, los intentos han resultado infructuosos.

La evolución del compuesto **10** en disolución de tolueno a temperatura ambiente durante 10 horas o el calentamiento en tolueno a 70 °C durante 3 horas conduce cuantitativamente a la formación de otro de sus isómeros, el complejo $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})_3]$ (**11**) cuya estructura pudo ser resuelta mediante difracción de rayos-X en monocristal (Figura 26 y Tabla 7).

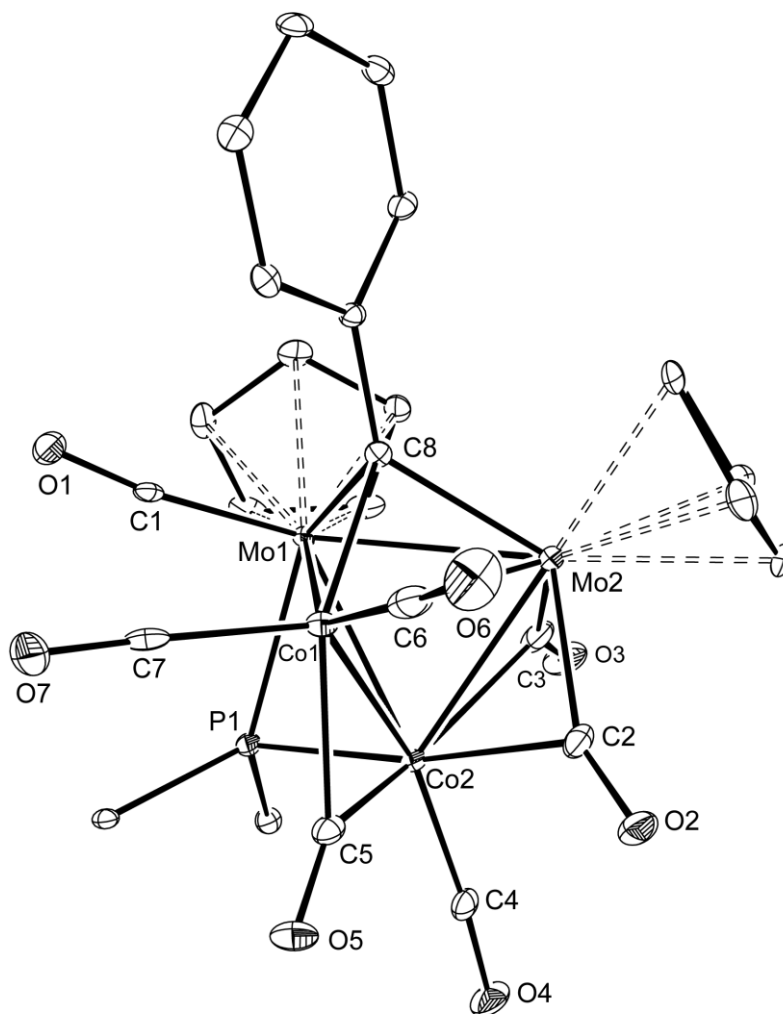


Figura 26: Diagrama ORTEP del complejo **11**. Los grupos ciclohexilo, excepto sus átomos C¹ y los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 7: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto **11**.

Mo(1)-Mo(2)	2.9612(6)	Mo(1)-Mo(2)-Co(2)	59.6(2)
Mo(1)-Co(1)	2.7681(6)	Mo(2)-Co(2)-Mo(1)	66.2 (2)
Mo(1)-Co(2)	2.7903(7)	Mo(2)-Co(1)-Mo(1)	65.3 (2)
Mo(2)-Co(1)	2.7172(6)	Mo(1)-Mo(2)-Co(1)	58.2(1)
Mo(2)-Co(2)	2.6247(7)	Mo(2)-Co(2)-Co(1)	64.1(2)
Co(1)-Co(2)	2.4932(7)	Co(2)-Co(1)-Mo(2)	60.3 (2)
Mo(1)-C(8)	2.140(3)	Mo(1)-C(8)-Mo(2)	88.1(1)
Mo(2)-C(8)	2.118(4)	Mo(1)-C(8)-Co(1)	84.8(1)
Co(1)-C(8)	1.960(3)	Mo(2)-C(8)-Co(1)	83.5(1)
Mo(1)-C(1)	1.952(4)	Co(2)-C(2)-Mo(2)	77.3(1)
Mo(1)-P(1)	2.431(1)	Co(2)-C(3)-Mo(2)	76.3(1)
Mo(2)-C(2)	2.023(4)	Co(2)-P(1)-Mo(1)	74.0(3)
Mo(2)-C(3)	1.982(4)	Co(2)-C(5)-Co(1)	79.1(1)
Co(2)-C(2)	2.176(4)	Mo(2)-Mo(1)-C(1)	119.6(1)
Co(2)-C(3)	2.254(4)	Mo(1)-Co(1)-C(6)	145.0(1)
Co(2)-C(4)	1.756(4)	Mo(1)-Co(1)-C(7)	107.8(1)
Co(2)-C(5)	1.877(4)	Mo(2)-Co(2)-C(5)	107.5(1)
Co(2)-P(1)	2.193(1)	Mo(2)-Co(1)-C(6)	86.9(1)
Co(1)-C(5)	2.034(4)	Mo(2)-Co(1)-C(7)	169.3(1)
Co(1)-C(6)	1.760(4)	Mo(2)-C(2)-O(2)	154.2(3)
Co(1)-C(7)	1.776(4)	Mo(2)-C(3)-O(3)	156.8(4)

Como se puede observar en la figura 26, el compuesto **11** presenta un esqueleto central de cuatro metales formando un tetraedro distorsionado y con el ligando fenilcarbino dispuesto puente simétrico entre los átomos de Mo y el Co(1). Por su parte, el ligando dicitclohexilfosfuro se sitúa puente en la arista Mo(1)-Co(2). Esto es compensado con el diferente número de ligandos carbonilo unidos a los átomos metálicos. Los dos átomos de Co están unidos por un ligando CO puente entre ellos, presentando en este caso unas distancias normales para carbonilos puente entre dos átomos de Co aunque ligeramente más largas que las encontradas en el complejo $[\text{Co}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$,¹²⁷ probablemente como consecuencia de la mayor congestión estérica que presenta el compuesto **11**. Por su parte, el átomo Co(1) presenta dos CO terminales, mientras que Co(2) posee uno terminal y dos puentes, asimétricamente unidos con Mo(2), los cuales están enlazados más fuertemente a este último átomo [Mo-C 2.023(4) Å, 1.982(4) Å] [Co-C 2.176(4) Å, 2.254(4) Å]. Los ángulos Mo-C-O para esos carbonilos están en el intervalo 154.2(3)°-156.8(4)°, lo que demuestra su moderada desviación de la linealidad y, por tanto, su calificación más como semipuentes angulares que lineales según la clasificación de Cabtree y Lavin.¹²⁸ El ligando PCy₂, por su parte, se une algo asimétricamente a los átomos de Mo(1) y Co(2) [$d_{\text{Mo-P}} = 2.4315(11)$ Å, $d_{\text{Co-P}} = 2.1935(12)$ Å] si se tiene en cuenta la diferencia de aproximadamente 0.28 Å en los radios covalentes.¹²⁹ La molécula es un “cluster” saturado (60 electrones) y todas las uniones M-M deben corresponder a enlaces sencillos, lo que es coherente con las distancias intermetálicas de 2.62-2.79 Å (Mo-Co), 2.4932(7) Å (Co-Co) y 2.9612(6) Å (Mo-Mo). Todos estos valores son muy próximos a los encontrados para otros complejos estructuralmente caracterizados que poseen estas uniones¹³⁰ y especialmente con el complejo isoestructural $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})_3]$.¹¹⁷

¹²⁷ Theopold, K. H.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1982**, *1*, 1571.

¹²⁸ Crabtree, R. H.; Lavin, M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 805.

¹²⁹ Cordero, B; Gómez, V.; Platero-Pratz, A. E.; Revés, M; Echevarría, J.; Cremades, E.; Barragán, F; Álvarez, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2008**, 2832.

¹³⁰ (a) Adams, H.; Bailey, N. A.; Gill, L. J.; Morris, M. J. Wildgoose, F. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1437. (b) Adams, H; Guio, L. V. Y.; Morris, M. J.; Spey, S. E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2907.

Los datos espectroscópicos en disolución del complejo **11** no son totalmente compatibles con la estructura rígida encontrada en estado sólido, bastante asimétrica. De hecho, la aparición de una única señal para los dos ligandos ciclopentadienilo en los correspondientes espectros de ^1H RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN a temperatura ambiente pone de manifiesto la existencia de un proceso fluxional que iguala los entornos químicos de ambos átomos de molibdeno, lo que puede apreciarse a través de sus espectros de ^1H a distintas temperaturas. Al bajar la temperatura por debajo de 243 K la señal de 5.00 ppm se va ensanchando, para desdoblarse finalmente en dos singletes (5.19 y 4.88 ppm) a 183 K (Figura 27).

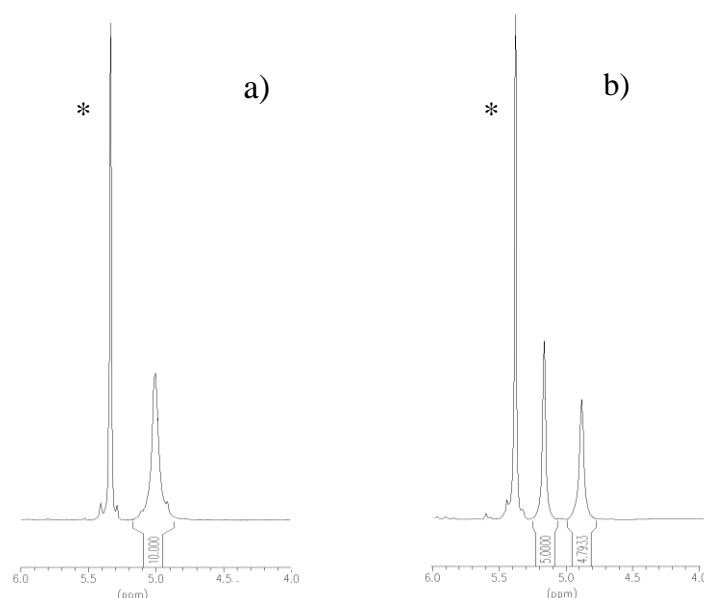


Figura 27: Espectros de ^1H RMN del compuesto **11** en CD_2Cl_2 a: **a)** 298 K, **b)** 213 K. * Señal del disolvente.

Dicho proceso fluxional consistiría en una variación de la posición del ligando fosforo con respecto a los dos átomos de Mo, manteniendo fija su unión con uno de los átomos de Co (Figura 28).

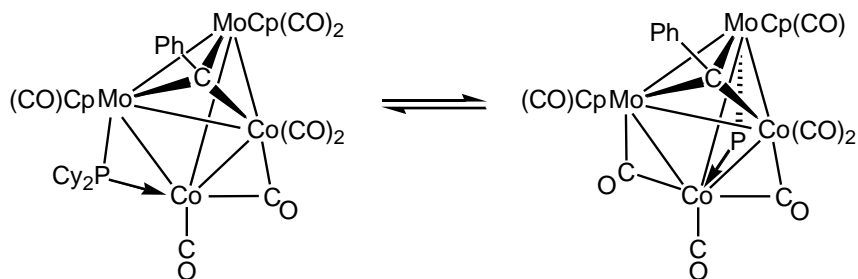


Figura 28: Proceso fluxional propuesto para el complejo **11**.

El espectro de fósforo-31 de **11** muestra a temperatura ambiente un singulete ancho (376.2 ppm); esta anchura se puede explicar en por la unión del átomo de P a un núcleo cuadrupolar. Cuando se reduce la temperatura, se observa la reducción de la anchura de línea de esta señal como consecuencia de aumento de la velocidad de relajación del núcleo cuadrupolar (un efecto conocido como desacoplamiento térmico).

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN a 183 K exhibe un singulete a 302.6 ppm correspondiente al ligando fenilcarbino puente entre tres metales, una posición muy próxima a la su precursor **10**, además de siete señales de resonancia en la región de ligandos carbonilo que se corresponden con los siete carbonilos de la estructura en estado sólido. La señal más desapantallada es asignada al ligando carbonilo puente entre los átomos de Co (262.7 ppm), seguido por los carbonilos semipuente entre el Co y el Mo (254.3 y 249.8 ppm), el terminal de Mo (230.0 ppm) y finalmente las resonancias de los tres ligandos carbonilos terminales del Co (208.2, 205.0 y 199.6 ppm). Estos datos están de acuerdo con los espectros IR del complejo en disolución y en estado sólido; así, el IR en CH_2Cl_2 presenta tres bandas muy intensas [2004 (f), 1978 (mf), 1906 (f)] en la zona característica de ligandos CO unidos de modo terminal a cobalto, apareciendo también bandas menor intensidad a frecuencias más bajas como corresponde a la presencia de los ligandos carbonilo en disposición puente y semipuente observados en la estructura en estado sólido, los cuales se mantienen como tales en disolución (Figura 29).

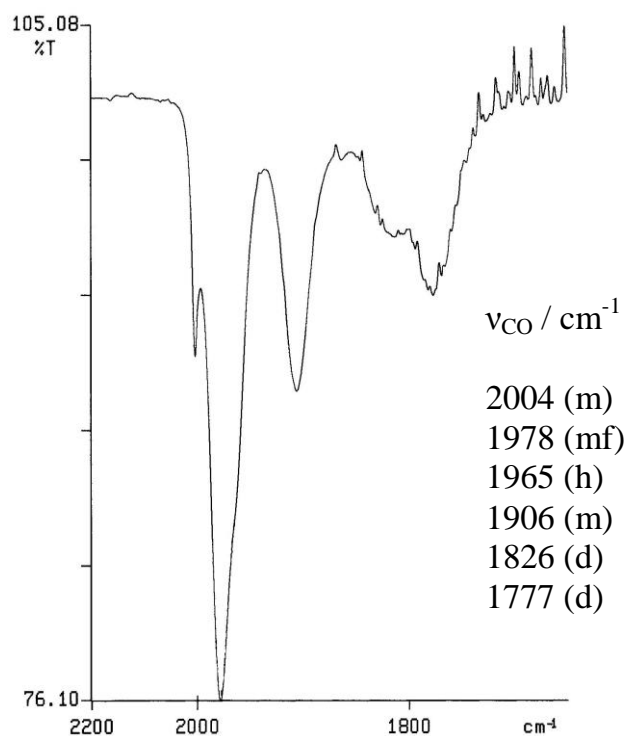


Figura 29: Espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **11**.

El complejo **I** y el metoxicarbino análogo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ reaccionan con precursores de fragmentos de 16 electrones como $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ para dar complejos isoestructurales. Sin embargo, la reacción con $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en el caso del fenilcarbino **I** origina un primer intermedio tetranuclear heptacarbonilo no detectado en las reacciones del complejo metoxicarbino. No obstante, la reactividad del complejo fenilcarbino con el resto de fragmentos metálicos ha demostrado ser inferior a la del complejo metoxicarbino análogo.

2.2. REACTIVIDAD DE LA ESPECIE PARAMAGNÉTICA [Mo₂Cp₂(μ-CPh)(μ-PCy₂)(μ-CO)]BF₄ (**4**).

Como ya se indicaba en el apartado 1.4. de la Introducción, los ejemplos de radicales binucleares con enlaces metal-metal son escasos y más aún los que presentan ligandos carbino. Por ello, el estudio de su comportamiento químico constituye un amplio campo de investigación básica aún por explorar.

La especie paramagnética [Mo₂Cp₂(μ-CPh)(μ-PCy₂)(μ-CO)]⁺ (**4**) que presumiblemente se forma durante la oxidación de **I** con [FeCp₂]BF₄ (ver capítulo anterior) no se llega a detectar, ni siquiera mediante espectroscopia IR. No obstante, se ha comprobado que durante su tiempo de vida esta especie es capaz de reaccionar con determinados reactivos antes que con las trazas de humedad presentes indiscutiblemente en el disolvente. De ello se deduce que, en lo que se refiere a la cinética de los procesos implicados, la etapa rápida sería la formación del radical, y el paso lento la reacción de éste con las distintas especies presentes en el medio o con las trazas de agua del disolvente (que conducen finalmente al oxocarbeno *cis*-**3**). El descubrimiento de este proceso abre una puerta al estudio de la reactividad de este radical.

El resultado de las reacciones que se discuten a continuación sugieren que el radical **4** posee al menos dos posiciones reactivas, centradas respectivamente en el metal y en el átomo de oxígeno del ligando carbonilo. En la presente investigación hemos abordado un amplio estudio de la reactividad del radical **4**, comenzando por analizar su comportamiento frente a un típico atrapador radicalario como el NO, para centrarnos posteriormente en los reactivos que poseen uniones E-H (E = B, Si, P, S etc.).

En muchos casos, tal como sucede en el caso de las aminas, 1-alquinos, algunos complejos metálicos con ligandos hidruro o incluso algunos radicales de 17 electrones generados fotoquímicamente “in situ” ($[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$, $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$), no se observa reacción específica del radical con el reactivo añadido, sino la formación exclusiva del oxocarbeno *cis*-**3**. Estos experimentos no serán comentados con mayor detalle.

2.2.1. REACCIÓN CON NO.

A la hora de estudiar la reactividad de cualquier compuesto radicalario, las reacciones más inmediatas son las que involucran otras especies paramagnéticas, destacando por su sencillez el monóxido de nitrógeno.¹³¹ El complejo paramagnético **4** demostró ser muy reactivo frente a esta tradicional *trampa* de radicales.

Cuando se borbotea una suave corriente de $\text{NO}_{(\text{g})}$ (0.2 % en N_2) a través de una disolución del complejo precursor **I** en 10 ml de CH_2Cl_2 y se le añade a continuación 1 equivalente de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ la disolución experimenta un cambio de color de rojo a naranja, generándose como producto mayoritario el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (**12**) (Figura 30).

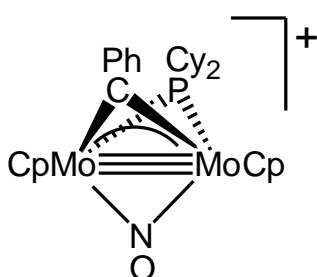


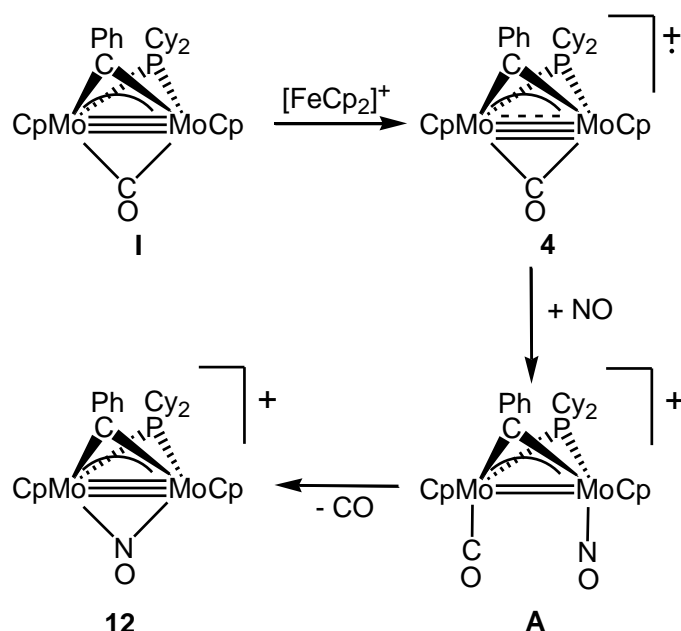
Figura 30: Estructura propuesta para el complejo **12**.

La caracterización estructural del complejo **12** se realizó en base a sus datos espectroscópicos de IR y RMN. El compuesto exhibe una banda de tensión NO a 1511 cm^{-1} , lo que indica un modo de coordinación puente entre los dos

¹³¹ Richter-Addo, G. B.; Legzdins, P. “*Metal Nitrosyls*”, Oxford University Press, Oxford, **1992**.

metales.^{131, 132, 133} La presencia de un ligando nitrosilo puente genera una estructura simétrica en el complejo **12**, lo que se refleja en el espectro de ^1H por la presencia de una única señal de Cp a 6.41 ppm. Por otro lado, el espectro ^{31}P RMN presenta una señal a 269.7 ppm, una posición característica de complejos con puentes dicitclohexilfosfuro sobre enlaces triples metal-metal y muy semejante, por ejemplo, a la registrada para el complejo metoxicarbino **1** ($\delta_{\text{P}} = 265$ ppm). En el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN el carbono del ligando fenilcarbino origina un doblete a 404.5 ppm ($J_{\text{CP}} = 14$ Hz), cuyo desplazamiento químico resulta comparable al de otros complejos fenilcarbino, como el complejo precursor **I** ($\delta_{\text{C}} = 420$ ppm).

La reacción del $\text{NO}(\text{g})$ con el complejo radicalario **4** debe iniciarse con la adición de una molécula de monóxido de nitrógeno al radical para dar un intermedio de 32 electrones **A** que perdería rápidamente monóxido de carbono para dar lugar a la especie **12** (Esquema 46). En los diferentes estudios realizados no se ha logrado encontrar ninguna evidencia de la formación del intermedio monocarbonílico **A**, que parece tener una exigua vida media.



¹³² García, M. E.; García-Vivó, D.; Melón, S.; Ruiz, M. A.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9282.

¹³³ Legzdins, P.; Young, M. A.; Batchelor, R.; Einstein, F. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8798.

En la literatura científica se han encontrado numerosos ejemplos de complejos con ligandos nitrosilo puente en complejos dinucleares electrónicamente saturados como $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-NO})(\text{NO})_2]$ ¹³⁴ o $[\text{Cr}_2\text{Cp}_2(\text{NO})_2(\mu\text{-NO})_2]$ ¹³⁵; sin embargo, el número de complejos de este tipo en complejos insaturados es muy escaso, destacando los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}^*_2\text{R}_2(\mu\text{-NO})_2]$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$] los cuales son inestables y sufren interesantes procesos de escisión N-O con el tiempo.¹³³

Con el objetivo de cristalizar el catión del complejo **12** se procedió a la metátesis del anión BF_4^- por BAr'_4^- , lo que se logra por medio de un tratamiento con NaBAr'_4 . Sin embargo, la cromatografía de la disolución resultante a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ permite eluir únicamente una fracción verde que contiene el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CHPh})(\text{NO})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)]$ (**13**) (Figura 31).

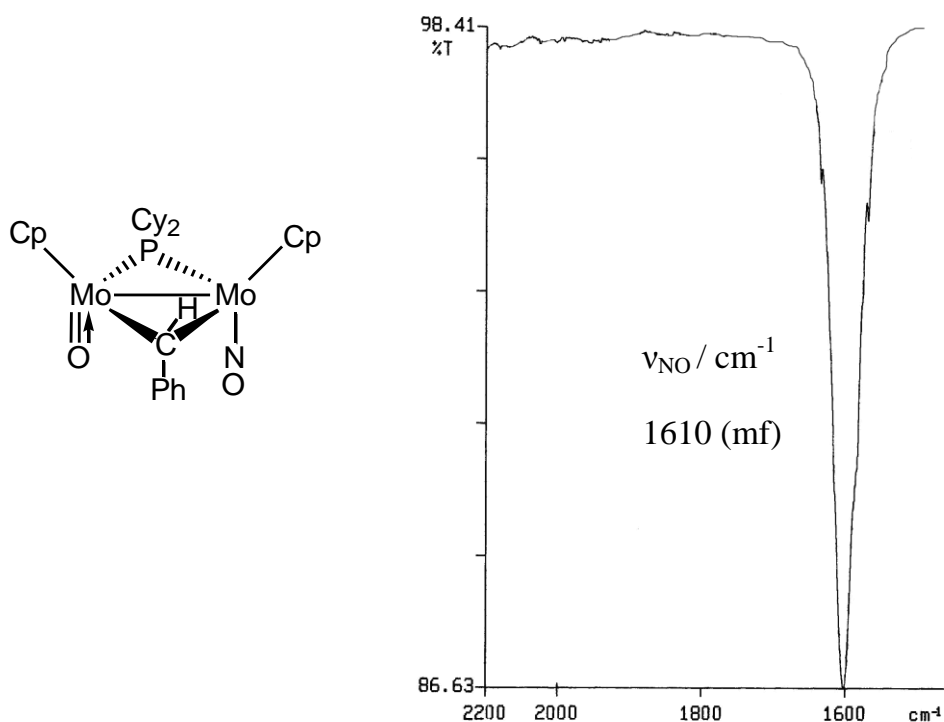


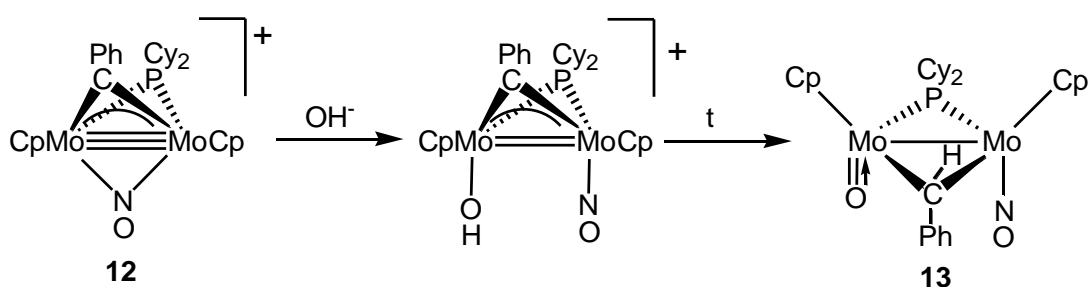
Figura 31: Estructura propuesta para el complejo **13** y su espectro IR en CH_2Cl_2 .

¹³⁴ Alvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 6293.

¹³⁵(a) Calderón, J. L.; Fontana, S.; Frauendofer, E.; Day, V. W. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C10. (b) Calderón, J. L.; Fontana, S.; Frauendofer, E.; Day, V. W.; Iske, S. D. A. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C16.

La estructura propuesta en la Figura 31 es razonable con los datos espectroscópicos encontrados en disolución. El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{RMN}$ exhibe una única señal a 181.0 ppm, en una zona intermedia entre las características de ligandos fosforo puente sobre enlaces metal-metal dobles y sencillos. Se trata de un desplazamiento similar a otros complejos con dos ligandos puente y un ligando oxo terminal sintetizados previamente en nuestro laboratorio, como el complejo **6**, cuyos isómeros *cis* y *trans* presentan señales a 195 y 187 ppm respectivamente. La presencia de una señal singulete muy desapantallada (8.70 ppm) en el espectro ^1H RMN y la señal de C en el espectro de ^{13}C a 132.3 ppm resultan desplazamientos coherentes para complejos con ligandos carbeno.¹⁰⁴ Su conformación, probablemente, es aquella que aleja más al grupo fenilo de los ligandos ciclopentadienilo, lo que supone menores repulsiones estéricas. Finalmente, el espectro IR en disolución de esta especie (Figura 31) consta de una banda a 1610 cm^{-1} que por su posición e intensidad sugiere la presencia de un ligando nitrosilo terminal.¹³¹

El mecanismo que se propone para la obtención del compuesto **13** supone la reacción de **12** con los grupos hidróxido de la alúmina de la columna cromatográfica, cuyo ataque al metal generaría un presunto complejo hidroxido, el cual, de modo paralelo al hidroxocarbonilo **5**, experimentaría una migración del protón desde el oxígeno hasta el carbono del ligando fenilcarbino, generando así un grupo fenilcarbeno (Esquema 47).



Esquema 47

La anterior propuesta mecanística queda confirmada con la síntesis alternativa del complejo **13** a partir de una disolución en CH_2Cl_2 del complejo **12**

con KOH. En este caso, además del complejo esperado **13** se han obtenido pequeñas cantidades de su isómero *trans*, cuya señal característica en el espectro de ^{31}P a 180.8 ppm está muy próxima a la del complejo *cis*, si bien el resto de señales presentes en su espectro de ^1H RMN no han podido ser identificadas debido a su baja proporción. Para explicar la formación del complejo *trans-13* en esta reacción con KOH es de suponer que el ataque del grupo OH^- se pueda producir no sólo por el lugar más desprotegido de la molécula (entre los ligandos NO y CPh) sino por el de protección estérica mayor (entre los ligandos CPh y PCy_2), conduciendo a un complejo hidroxido de geometría *trans* que isomerizaría análogamente a su isómero oxo para generar el correspondiente carbeno de geometría *trans*.

2.2.2. REACCIONES CON LIGANDOS QUE POSEEN UNIONES E-H.

En esta sección se estudiarán las reacciones del radical $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]\text{BF}_4$ (**4**) con distintos tipos de ligandos que contienen uniones E-H (E = B, Si, P, S) de cierta actividad. Por lo que se conoce de la reactividad de los radicales organometálicos mononucleares, este tipo de reacciones pueden conducir tanto a la captación de átomos de H como de los correspondientes fragmentos E.

2.2.2.1. REACCIÓN CON $\text{BH}_3\text{NH}_2^t\text{Bu}$ Y Ph_2SiH_2

Cuando a una disolución del complejo **I** en CH_2Cl_2 se le añade $\text{BH}_3\text{NH}_2^t\text{Bu}$ o Ph_2SiH_2 y se deja agitar la mezcla 5 minutos no se observa ninguna variación; sin embargo, cuando a estas mezclas se le añade un equivalente de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ se produce un cambio instantáneo de rojo a amarillo en el color de la disolución, formándose el complejo hidroxycarbino **2**, el cual es inestable y se va descomponiendo con el tiempo. Sin embargo, para su caracterización estructural, esta reacción se puede llevar a cabo en tubo de RMN

en CD_2Cl_2 ; en estas condiciones, como ya se ha comentado, el complejo **2** permanece inalterado durante horas.

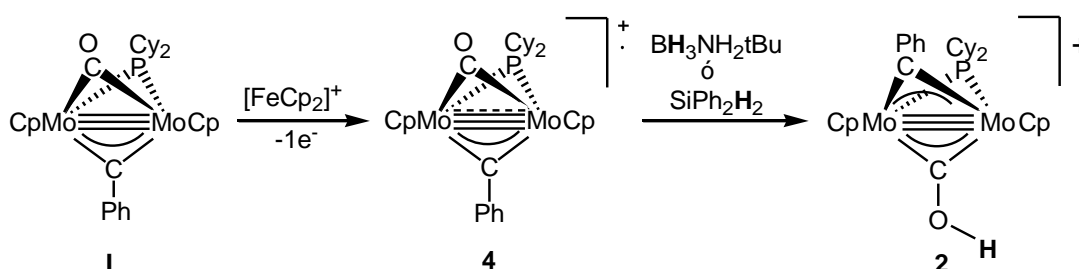
Los datos espectroscópicos del compuesto **2**, cuando se obtienen por medio de la protonación del complejo precursor **I** a 233 K, ya han sido comentados en el capítulo anterior. Cabe destacar que los desplazamientos de los ligandos $\mu\text{-COH}$ (364.7 ppm) y $\mu\text{-CPh}$ (404.5 ppm) en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del producto obtenido por este último método son ligeramente diferentes a los conseguidos con el procedimiento aquí señalado (357.8 ppm y 401.4 ppm respectivamente) lo que se explica por la ausencia ahora del exceso de ácido tetrafluorobórico en el medio y por la variación de desplazamiento que supone registrar los espectros a baja temperatura. A su vez, el desplazamiento de la señal de fósforo en el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (254.8 ppm vs 261.9 ppm en el complejo protonado) también resulta diferente por estos mismos efectos. Por lo que respecta al espectro de ^1H , hemos de señalar que no se ha podido encontrar la señal correspondiente al grupo OH, seguramente por ser ancha o estar enmascarada bajo las señales de otros ligandos; no obstante, se ha confirmado la presencia del grupo hidroxycarbino gracias a un espectro IR en nujol, donde se observan las frecuencias de tensión y flexión del enlace O-H, así como la de tensión del enlace C-O a 3398 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} y 1304 cm^{-1} respectivamente, y que aparece en las zonas habituales para dichos grupos.¹¹⁰

La generación de un complejo hidroxycarbino sugiere que el complejo paramagnético **4** capta, de los reactivos adicionados, el átomo de hidrógeno y no el grupo E (E = B, Si). La probable justificación a este hecho se puede encontrar en el carácter electrofílico de la especie **4**. Este catión radical, además de poseer un electrón desapareado, tiene una carga positiva que lo convierte en un potencial electrófilo y le permite reaccionar con la parte nucleofílica de los reactivos adicionados. La consideración de las electronegatividades de Pauling confirma el carácter negativo de los átomos de H presentes en los reactivos empleados (Tabla 8).

Elemento	B	Si	H
X_{Pauling}	2.0	1.8	2.1

Tabla 8: Electronegatividades de Pauling

Lo que resulta menos previsible en las reacciones anteriores es la posición de captación del átomo de hidrógeno. Nuestros resultados indican que tal proceso se produce en el átomo de oxígeno del ligando carbonilo puente (Esquema 48). Este comportamiento sugiere una significativa deslocalización del electrón desapareado en los orbitales π involucrados en el ligando puente CO, lo que no es sorprendente ya que, por ejemplo, los orbitales frontera del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$, isoelectrónico con **I**, poseen una participación importante de orbitales originados en los ligandos carbonilo.⁹

**Esquema 48**

El complejo hidroxycarbino **2** también se puede generar a partir de la reacción del complejo paramagnético **4** con trazas de agua, aunque no de forma selectiva (ver sección **2.1.2.1.**); de hecho, este tipo de reacción de radicales binucleares con agua para dar complejos hidroxycarbino ya ha sido observado por nuestro grupo de investigación con anterioridad; en particular, el radical $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]\text{BAR}'_4$ capta un átomo de H del agua para dar el complejo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COH})(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})]\text{BAR}'_4$.⁸⁶ Sin embargo, lo más habitual es que la captación del átomo de hidrógeno ocurra en el metal, como es el caso del radical $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4]$, que reacciona con agua para generar el fosfuro-hidruro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4]$.¹³⁶

¹³⁶ Rueda, M. T. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, **1999**.

A diferencia de las reacciones anteriores, donde el complejo paramagnético **4** capta el átomo de H, en las reacciones con las fosfinas, tioles, fenoles... el catión radical **4** reacciona adicionando el grupo E (E = PhO, PEt₂, PhCOO, PhS). Esto es debido a que dichos grupos, en estos casos, constituyen la parte nucleofílica de las moléculas, lo que representa una combinación electrostática favorable para la formación de un nuevo enlace Mo-E. En efecto, las electronegatividades de Pauling indican una mayor electronegatividad de estos elementos E en comparación con el hidrógeno (Tabla 9).

Elemento	O	P	S	H
X_{Pauling}	3.5	2.2	2.5	2.1

Tabla 9: Electronegatividades de Pauling.

2.2.2.2. REACCIÓN CON PhOH.

El complejo precursor **I** no experimenta reacción alguna con fenol. Sin embargo, en presencia de una cantidad estequiométrica de [FeCp₂]⁺ se forma el complejo fenolato [Mo₂Cp₂(μ-CPh)(OPh)(μ-PCy₂)(CO)]BF₄ (**14**) (Figura 32) acompañado de pequeñas cantidades del complejo hidroxido **5**, como consecuencia de la reacción con las trazas de agua existentes en el medio.

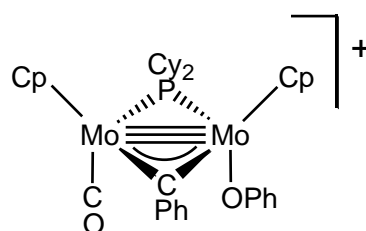
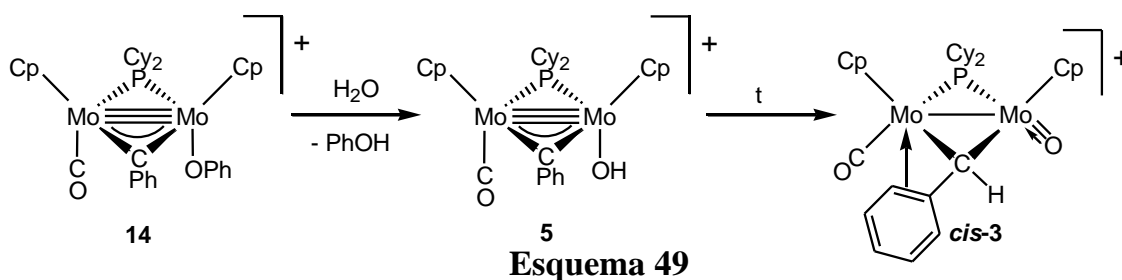


Figura 32: Estructura propuesta para el complejo **14**

Los datos espectroscópicos de la especie **14** avalan la estructura propuesta en la figura 32. Así, su espectro en disolución presenta una única banda a 1962 cm⁻¹, un valor cercano al observado en el caso del hidroxocomplejo **5** (1965 cm⁻¹)

y característico de ligandos carbonilo terminales. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe una única señal a 277.3 ppm, en una posición coherente para ligandos fosforo puente sobre enlaces triples metal-metal, aunque menos desapantallada que a la resonancia del complejo hidroxilo **5** ($\delta_{\text{P}} = 301$ ppm). Este desplazamiento sugiere la aportación por parte del ligando fenolato de 1 electrón al centro metálico, a diferencia de lo que sucede con otros complejos fenolato sintetizado por nuestro grupo de investigación, como $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})(\text{OPh})]\text{BF}_4$, en el cual dicho ligando actúa como dador de 3 electrones.¹⁰⁸



Un seguimiento de la evolución del complejo **14** mediante IR confirma su transformación en el complejo oxocarbonilo *cis-3* via hidroxocarbonilo **5**. Este hecho es consecuencia de la hidrólisis que sufre el compuesto **14** debido a la presencia de trazas de humedad del disolvente y que confirma la gran estabilidad termodinámica del compuesto oxocarbonilo *cis-3*, que convierte a esta especie en un gran pozo de potencial en el que derivan muchas de las reacciones llevadas a cabo (Esquema 49).

2.2.2.3. REACCIÓN CON PHEt_2 .

Cuando a una disolución del complejo precursor **I** en CH_2Cl_2 se le añade un exceso de PHEt_2 y se deja agitar la mezcla durante 5 minutos no se produce ninguna reacción. Al añadir un equivalente de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ a la disolución anterior se produce un cambio instantáneo en el color de la mezcla, de rojo a marrón, generándose como único producto el complejo carbonilo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1:\kappa^1, \eta^1\text{-CPhPHEt}_2)(\mu\text{-PEt}_2)(\text{CO})(\text{PHEt}_2)]\text{BF}_4$ (**15**) (Figura 33). Si la reacción se

lleva a cabo con uno o dos equivalentes de PHEt_2 , se forma como compuesto mayoritario el complejo oxocarbeno *cis*-**3**, producto de la reacción del radical **4** con las trazas de agua, junto a cantidades inferiores del complejo **15**, cuya obtención requiere el uso de tres equivalentes de fosfina. Cuando llevamos a cabo esta misma reacción del radical **4** con otras fosfinas primarias o secundarias como HPPh_2 , H_2PPh , HPCy_2 ó H_2PCy se obtienen mezclas complejas de compuestos, por lo que sólo nos centramos en la reacción con dietilfosfina.

En la formación del compuesto **15** se ha producido el acoplamiento C-P entre el ligando fenilcarbino y un grupo dietilfosfuro para generar un nuevo ligando fosfinocarbeno, además de la sustitución del puente PCy_2 por uno PEt_2 y de la adición neta de una molécula de fosfina (Figura 33 y Tabla 10)

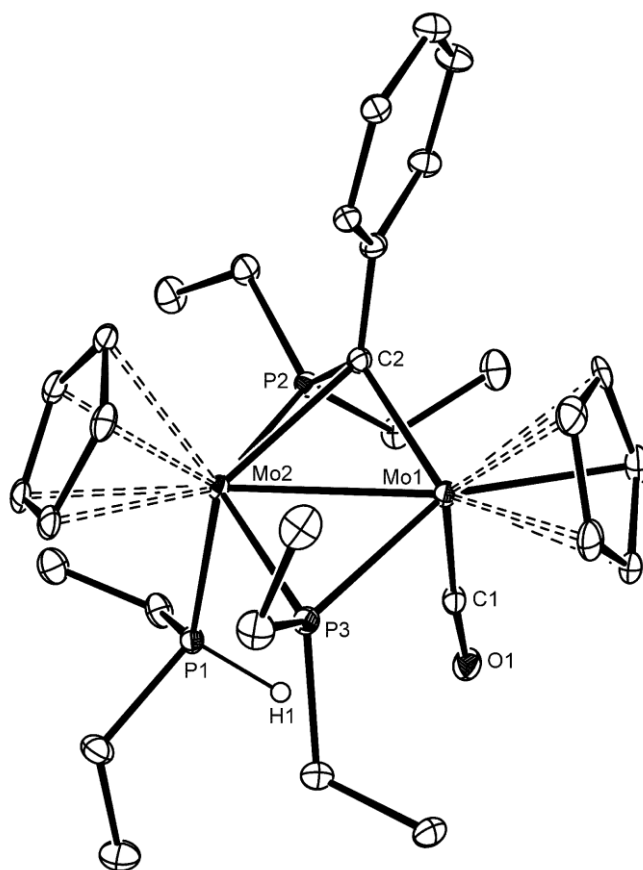


Figura 33: Diagrama ORTEP del catión en el compuesto **15**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad (excepto H1).

Tabla 10: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto **15**.

Mo(1)-Mo(2)	2.7817(5)	Mo(1)-C(2)-Mo(2)	78.5(1)
Mo(1)-C(2)	2.104(4)	Mo(2)-P(2)-C(2)	76.2(1)
Mo(2)-C(2)	2.286(4)	C(1)-Mo(1)-Mo(2)	84.6(1)
Mo(1)-P(3)	2.344(1)	P(1)-Mo(2)-Mo(1)	106.6(3)
Mo(2)-P(3)	2.431(1)	Mo(1)-P(3)-Mo(2)	71.2(3)
Mo(1)-C(1)	1.930(4)	P(2)-Mo(2)-P(1)	90.4(4)
Mo(2)-P(2)	2.446(1)	P(2)-Mo(2)-Mo(1)	77.8(3)
Mo(2)-P(1)	2.469(1)	P(3)-Mo(2)-P(1)	89.1(4)
C(2)-P(2)	1.737(4)	Mo(2)-P(1)-H(1)	112.2(2)
P(1)-H(1)	1.31(4)	P(3)-Mo(2)-P(2)	128.0(4)

El catión del compuesto **15** presenta en el cristal una estructura con dos puentes que enlazan los dos fragmentos ciclopentadienilmolibdeno, un dietilfosfuro y un dietilfosfinofenilcarbena; este último, además, está coordinado por el átomo de fósforo a uno de los metales y las esferas de coordinación se completan con dos ligandos terminales: dietilfosfina y carbonilo. Se trata, por tanto, de una especie de 32 electrones para la que se puede formular un doble enlace intermetálico, de acuerdo con la regla del número atómico efectivo. Ello resulta conforme con el reducido valor de la distancia intermetálica encontrada [2.7817(5) Å] aunque resulta algo superior a lo esperable para una estructura con únicamente dos grupos puente entre los metales, como por ejemplo *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η²:η²-C₂(OMe)₂}(μ-PCy₂)(CO)₂]CF₃SO₃ [2.6550(5) Å],⁷¹ lo que quizá es un resultado de las excelentes propiedades dadoras del grupo fosfinocarbena y del mayor radio covalente del átomo de fósforo respecto al de carbono.¹²⁹ Las distancias metal-C(2) son 2.104(4) Å y 2.286(4) Å para Mo(1) y Mo(2) respectivamente, lo que implica que el triángulo formado por los dos

centros metálicos y el carbono del ligando carbeno es bastante irregular. Los posibles modos de coordinación del ligando fosfinocarbeno a los dos metales se muestran en la figura 34.

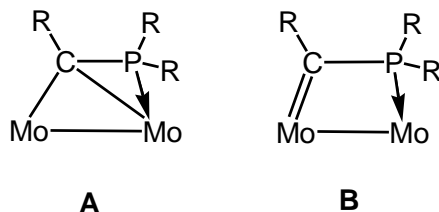


Figura 34

La distancia Mo(1)-C(2) de 2.104(4) Å es típica de enlaces sencillos Mo-C; por ejemplo, la distancia Mo-C_{carbonilo} en el complejo precursor **I** es de 2.110(10) Å,¹¹ por lo que se descarta una contribución importante del modo **B**, ya que éste implicaría un doble enlace M=C; sin embargo, la distancia Mo(2)-C(2) de 2.286(4) Å resulta algo más elevada de lo esperado. Esta elongación puede proceder simplemente de la coordinación del grupo dietilfosfino del ligando carbeno al átomo de Mo(2), lo que supone un incremento efectivo de su índice de coordinación respecto a Mo(1). Los átomos puente [C(2) y P(3)] para compensar esta diferencia se unen más fuertemente al átomo metálico de menor índice de coordinación. La distancia P(2)-C(2) de 1.737(4) Å es habitual para enlaces sencillos P-C, y muy próxima por ejemplo, a la que presenta el complejo mononuclear [WCp{η²-C(*p*-tol)PMe₂}(CO)₂]PF₆ [1.737(1) Å].¹³⁷ Por su parte, el ligando dietilfosfina está dispuesto totalmente perpendicular a los otros dos grupos fosforados, tanto al puente dietilfosfuro [P(3)-Mo(2)-P(1) = 89.1(4)°], como al fosfinocarbeno [P(2)-Mo(2)-P(1) = 90.4(4)°]. Finalmente, la disposición de los ligandos carbonilo y dietilfosfina es *cis*, pero sus posiciones no son equivalentes, pues el ligando dietilfosfina se dirige hacia el exterior de la molécula [P(1)-Mo(2)-Mo(1) = 106.6(3)°] mientras que el ligando carbonilo lo hace hacia la región intermetálica [C(1)-Mo(1)-Mo(2) = 84.6(1)°], lo que supone un carácter semipuente incipiente de este ligando.

¹³⁷ Lehotkay, Th.; Wurst, K.; Jaitmer, P.; Kreissl, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 523, 105.

Uno de los rasgos de mayor singularidad en la estructura **15** es la disposición del átomo P(2) por encima de los dos planos que forman los dos ligandos puente C(2) y P(3). La geometría resultante es similar a la que presentan los complejos con ligandos alquenilo o calcoacilo puente (Figura 35). Los cuales pueden ser considerados derivados de ligandos carbino tras la adición del grupo alquilideno CR₂ o átomos de calcógeno, todos ellos isoelectrónicos con un catión PR₂⁺. De hecho, tales reacciones tienen lugar (aunque no para el monocarbonilo **I**) como se discutirá en las secciones 2.4.3.2. y 2.4.4.

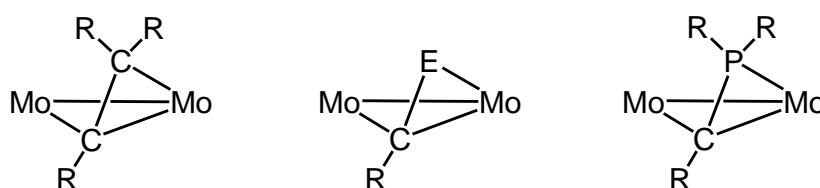


Figura 35

Los datos espectroscópicos del complejo **15** en disolución son totalmente coherentes con la estructura encontrada en estado sólido. En concreto, los átomos de fósforo dan lugar a tres señales en el espectro de ³¹P{¹H}RMN (Figura 36): un doblete a campos bajos ($\delta_P = 155$ ppm), un doblete de dobletes a 41.8 ppm y otro doblete a campos más altos ($\delta_P = -48.9$ ppm).

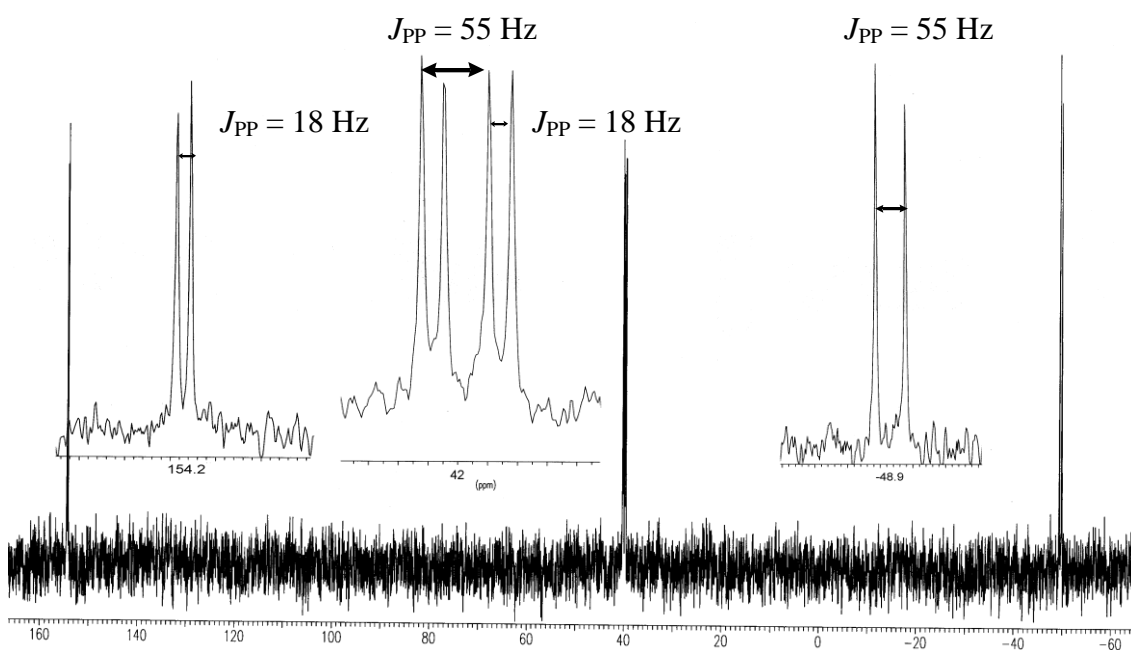


Figura 36

La posición de la señal más desapantallada (155 ppm) es relativamente elevada en comparación con otros complejos neutros con puente PEt_2 de 32 electrones, aunque resulta comparable a la del complejo isoelectrónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PEt}_2)(\mu\text{-}\kappa^2\text{-HPeEt}_2)(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ ($\delta_{\text{P}} = 145$ ppm) que presenta un ligando agóstico puente de cuatro electrones ($\mu\text{-}\kappa^2\text{-HPeEt}_2$) en cierto modo comparable al puente fosfinocarbeno presente en **15**.⁹⁵

El doblete de dobletes se corresponde con el fósforo del ligando dietilfosfina, lo que se confirma por la aparición en el espectro de ^{31}P RMN de un fuerte acoplamiento P-H ($J_{\text{PH}} = 356$ Hz) en esta señal. La presencia de este ligando se manifiesta en el espectro de ^1H RMN por la aparición de un doblete con igual constante de acoplamiento e integral total de 1 hidrógeno (Figura 37). Además, este ligando dietilfosfina se acopla también con el ligando fosfuro puente con una $J_{\text{PP}} = 18$ Hz y con el sustituyente fosfino del ligando carbeno con una $J_{\text{PP}} = 55$ Hz. Por exclusión, este último se identifica con la señal más apantallada del espectro de fósforo-31 ($\delta_{\text{P}} = -48.9$ ppm, $J_{\text{PP}} = 55$ Hz). Este fuerte apantallamiento resulta corriente para complejos con este tipo de ligandos, como se observa en los complejos $[\text{WCoCp}\{\mu\text{-C}(p\text{-tol})\text{PPh}_2\}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ ($\delta_{\text{P}} = -5.9$ ppm)¹³⁸ ó $[\text{W}_2\text{Rh}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-C}(\text{Me})\text{PPh}_2\}(\mu_3\text{-CMe})(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_3]$ ($\delta_{\text{P}} = -50.6$ ppm).¹³⁹ Tal efecto seguramente está relacionado con la inevitable tensión presente en el anillo de tres miembros Mo-P-C. Por ejemplo, en el caso de las difosfinas está bien establecido que la formación de anillos quelato relativamente tensionados (de 4 eslabones) provoca un efecto apantallador respecto al ligando no cíclico.¹⁴⁰

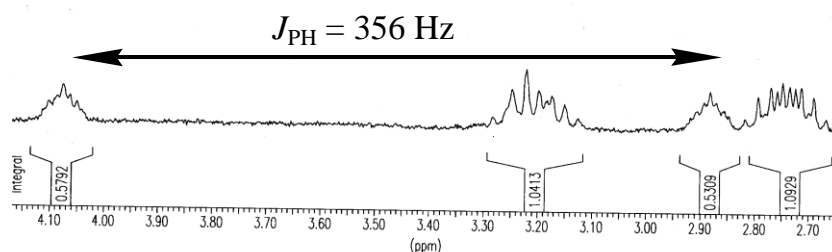


Figura 37

¹³⁸ El Amin E.; Jeffery, J. C.; Walters T. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 170.

¹³⁹ Davies, S. J.; Howard, J. A. K.; Pilotti, M. U.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 190.

¹⁴⁰ Garrou, P. *Chem. Rev.* **1981**, 81, 229.

En el espectro ^1H RMN del compuesto **15** resulta inesperada la no equivalencia de los hidrógenos orto y meta del sustituyente fenilo. De hecho, uno de los hidrógenos orto aparece en una posición muy desapantallada para lo que suele ser habitual en ellos (7.50 ppm) mientras que el otro sale en una posición apantallada (4.78 ppm). Este hecho afecta exclusivamente a los núcleos de hidrógeno, ya que el espectro ^{13}C RMN muestra todos los carbonos del grupo fenilo en posiciones ordinarias (131.3-124.6 ppm), por lo que debe deducirse que la interacción del fenilo no involucra significativamente a los átomos de carbono. Cabe proponer dos hipótesis para explicar este hecho; la más inmediata sería la existencia de una posible interacción agóstica entre uno de los hidrógenos orto y el centro metálico más próximo; sin embargo, la gran distancia entre ellos en el cristal (3.8 Å) permite descartar esta hipótesis. La otra posible explicación sería la existencia de una restricción de giro del fenilo como consecuencia de la proximidad a uno de los ligandos ciclopentadienilo. De hecho, la distancia entre el hidrógeno orto del fenilo y el hidrógeno más cercano de uno de los ligandos Cp es de sólo 2.5 Å, valor muy cercano a la suma de los radios de Van der Waals del hidrógeno (1.2 Å). El efecto de apantallamiento y desapantallamiento de los hidrógenos orto posiblemente se deba a efectos espaciales de los distintos grupos presentes en la molécula, no promediada como consecuencia del referido giro restringido (Figura 38).

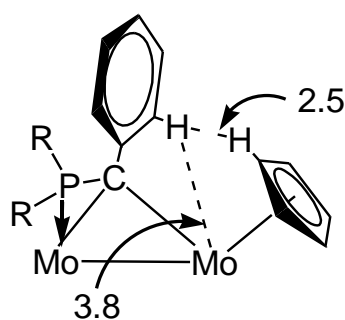
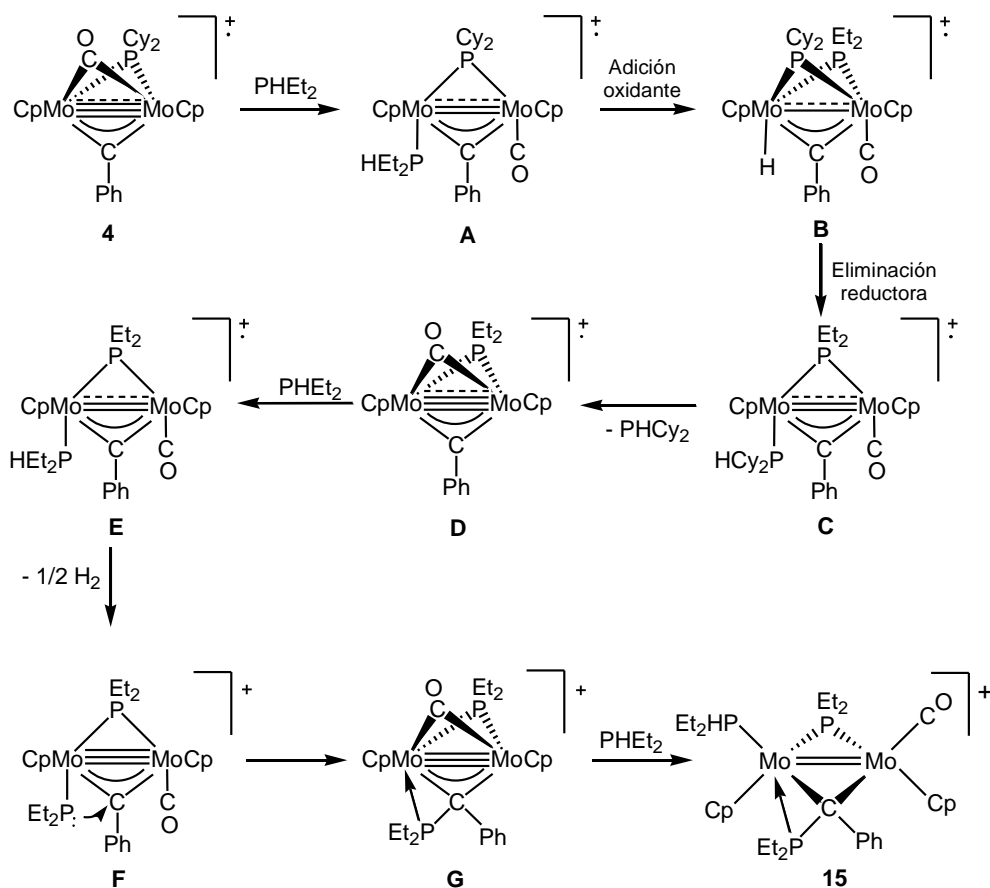


Figura 38: Distancias en Å.

El ligando carbonilo del compuesto **15** presenta en disolución una disposición ligeramente semipunte, tal y como se deduce de la relativamente baja frecuencia encontrada para la tensión C-O (1850 cm^{-1}) en los

correspondientes espectros IR, y de su alto desplazamiento químico de ^{13}C ($\delta_{\text{C}} = 250.6$ ppm). Por su parte, el ligando carbeno en **15** exhibe una señal de ^{13}C a 129.6 ppm ($J_{\text{CP}} = 20$ Hz), en un posición comparable a la que muestra los ligandos fosfinocarbenos libres ¹⁴¹ y muy parecida a la del complejo anteriormente nombrado $[\text{W}_2\text{Rh}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-C}(\text{Me})\text{PPh}_2\}(\mu_3\text{-CMe})(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_3]$ [141.8 ppm, $J_{\text{CP}} = 30$ Hz].¹³⁹

La formación del complejo **15** en la reacción del radical **4** con dietilfosfina requiere un buen número de etapas elementales, y toda propuesta mecanística inevitablemente debe poseer cierto carácter especulativo. En cualquier caso, la propuesta que parece más razonable es la que se muestra en el siguiente Esquema:



Esquema 50

¹⁴¹ Bourissou, D.; Bertrand, G. *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 175.

La reacción se iniciaría con la sustitución del ligando dicitclohexilfosfuro puente del radical **4** por un dietilfosfuro en un proceso de 4 pasos, donde primero ocurriría la coordinación al centro metálico de un ligando dietilfosfina (**A**) seguido de su transformación en un ligando dietilfosfuro puente tras la adición oxidante del enlace P-H al centro metálico (**B**), para continuar con la eliminación reductora P-H entre el hidruro y el ligando dicitclohexilfosfuro (**C**) y posterior eliminación en forma de dicitclohexilfosfina. Todos estos procesos darían como resultado un intermedio radical **D** similar a **4** pero con diferente ligando fosfuro. Tal intermedio recibiría la incorporación de un segundo ligando PHEt₂ (**E**) susceptible ahora de sufrir una fisión homolítica del enlace P-H, liberando H· en forma de hidrógeno y generando, tras la correspondiente reorganización electrónica, una especie diamagnética insaturada **F** con un ligando fosfuro terminal, el cual atacaría al ligando carbino, de cierto carácter electrofílico debido a la carga positiva del complejo, para formar el ligando fosfinocarbeno presente en el compuesto final, al que se llega tras la reducción de la insaturación electrónica en el intermedio de 30 electrones **G** mediante la adición de una tercera molécula de fosfina. La transformación **F/G** resulta totalmente análoga a la formación de carbenos sustituidos por heteroátomos mediante el ataque de distintos nucleófilos aniónicos a los carbinos catiónicos.¹⁴²

Como consecuencia de la elevada velocidad de la reacción, ya que ésta es prácticamente instantánea, la propuesta mecanística comentada se basa en la generación de intermedios radicales hasta casi el final del proceso; no obstante, todos los posibles mecanismos que se postulen son simples hipótesis ya que, debido a la rapidez de la reacción, no se ha conseguido detectar ningún intermedio. No obstante, la detección de una señal a -27.9 ppm en el espectro de ³¹P del bruto de reacción confirma la presencia de HPCy₂ libre como consecuencia de la liberación del ligando puente PCy₂ en forma de la correspondiente fosfina.

¹⁴² Chen, J.; Ruitao, W. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 109.

En la literatura se han descrito ejemplos de complejos dinucleares con ligandos carbino puente que al reaccionar con fosfinas se transforman en complejos fosfonionocarbeneo, como el compuesto dinuclear $[\text{ReW}\{\mu\text{-C}(\text{PMe}_3)\text{C}_6\text{H}_5\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_8]$; ¹⁴³ sin embargo, para generar ligandos fosfinocarbeneo se requieren reactivos fosforo. Por ejemplo, el complejo mononuclear $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{CNEt}_2)]$ reacciona con KPMePh para generar $[\text{W}\{\kappa^2\text{-C}(\text{NEt}_2)(\text{PMePh})\}(\text{CO})_4]$. ¹⁴⁴ Hasta donde hemos podido saber, sólo hemos encontrado tres ejemplos de complejos fosfinocarbeneo dinucleares en el modo de coordinación $\mu\text{-}\eta^1:\eta^1,\kappa^1$. ^{138,139}

2.2.2.4. REACCIÓN CON PhCOOH .

La reacción del complejo monocarbonilo **I** en presencia de ácido benzoico no produce ningún resultado ni siquiera bajo activación térmica o fotoquímica; sin embargo, la adición de un equivalente de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ conduce a una mezcla de dos complejos, el complejo benzoato $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1\text{-O}_2\text{CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (**16**) y un producto $[\text{IR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 2027 \text{ (f), } 1968 \text{ (f) cm}^{-1}; \text{}^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\} \text{RMN} = 137.0 \text{ ppm}]$ que no ha podido ser aislado y cuya estructura no ha logrado ser determinada. El calentamiento de la mezcla a reflujo de CH_2Cl_2 durante 2 horas origina selectivamente el complejo **16**, y su tratamiento con NaBAr'_4 produce la metátesis de BF_4^- por BAr'_4^- , lo que favorece su cristalización.

El esqueleto molecular del catión en el compuesto **16** está constituido por dos fragmentos ciclopentadienilmolibdeno unidos por tres ligandos puente: dicitclohexilfosforo, fenilcarbino y benzoato (Figura 39 y Tabla 11). Se trata de un complejo de 30 electrones para el que puede formularse un triple enlace intermetálico, de acuerdo con la regla de la NAE.

¹⁴³ Kreissl, F. R.; Friedrich, P.; Lindner, T. L.; Huttner, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 314.

¹⁴⁴ Fischer, O. J.; Restmeier, R.; Ackermann, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 411.

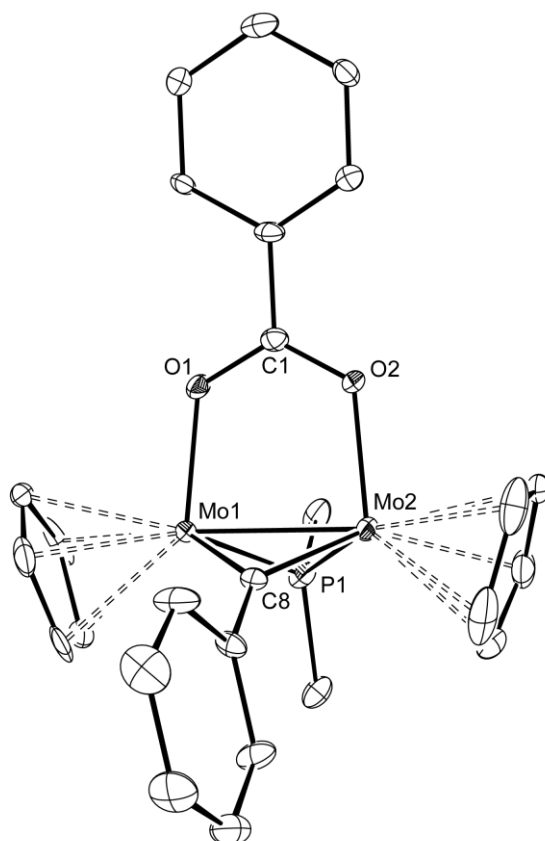


Figura 39: Diagrama ORTEP del catión en el complejo **16**. Los grupos ciclohexilo, excepto sus átomos C¹, y los átomos de hidrógeno han sido omitidos.

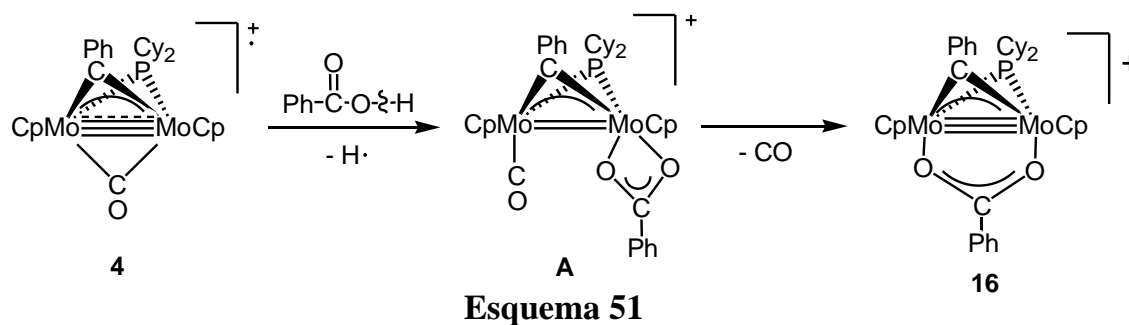
Tabla 11: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto **16**.

Mo(1)-Mo(2)	2.577(1)	Mo(1)-C(8)-Mo(2)	81.7(3)
Mo(1)-P(1)	2.375(2)	Mo(1)-P(1)- Mo(2)	65.39(6)
Mo(2)-P(1)	2.395(2)	Mo(1)-O(1)-C(1)	123.5(4)
Mo(1)-C(8)	1.970(7)	Mo(2)-O(2)-C(1)	124.0(4)
Mo(2)-C(8)	1.968(7)	C(8)-Mo(1)-O(1)	106.3(2)
Mo(1)-O(1)	2.049(5)	C(8)-Mo(2)-O(2)	106.9(2)
Mo(2)-O(2)	2.045(5)	P(1)-Mo(1)-O(1)	101.9(1)
C(1)-O(1)	1.288(9)	P(1)-Mo(2)-O(2)	101.8(1)
C(1)-O(2)	1.250(9)		

Sin embargo, la distancia metal-metal de 2.5767(12) Å es más larga que la de otros complejos isoelectrónicos, como el precursor **I** [2.465(2) Å]. Este hecho puede ser consecuencia de la presencia de un ligando puente con dos átomos dadores, en este caso el benzoato, cuya estructura “abierta” puede provocar el alargamiento del enlace intermetálico en comparación con los ligandos puente de un sólo átomo dador. Las distancias C-O que presenta el ligando benzoato en la estructura cristalina [1.288(9) Å y 1.250(9) Å] son intermedias entre los valores habituales correspondientes a enlaces dobles y sencillos, lo que es coherente con la deslocalización presente en el puente. Finalmente, este ligando se encuentra simétricamente unido a ambos metales a través de los átomos de oxígeno [Mo(1)-O(1) = 2.049(5) Å; Mo(2)-O(2) = 2.045(5) Å].

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **16** son completamente compatibles con la estructura en el cristal. El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra una única señal a 309.0 ppm. Este desplazamiento químico a campos tan bajos es coherente con la presencia de un enlace intermetálico de orden 3 y aparece en posición análoga a la de otros cationes isoelectrónicos previamente comentados en esta Memoria. Los espectros ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **16** exhiben una única señal para los dos ligandos Cp, lo que supone un plano de simetría en la molécula producido por la deslocalización del doble enlace C-O del ligando benzoato. La presencia de dicho ligando queda patente gracias a la aparición de un singulete a 182.5 ppm en el espectro de ^{13}C , que corresponde al átomo de carbono carboxílico. Este desplazamiento es semejante al observado para el complejo benzoato $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\kappa^2_{\text{O,O-O}_2\text{CPh}})(\text{CO})]\text{BF}_4$ ($\delta_{\text{C}} = 187.2$ ppm).¹⁰⁸

En la reacción con el ácido benzoico el radical **4** es capaz de producir la fisión homolítica del enlace O-H, liberando $\text{H}\cdot$ en forma de hidrógeno e incorporando el fragmento carboxílico; el complejo resultante **A** podría perder una molécula de monóxido de carbono para dar lugar a la especie **16** (Esquema 51), lo cual se favorece al elevar la temperatura de la disolución.



A diferencia del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\kappa^2_{\text{O,O}}\text{-O}_2\text{CPh})(\text{CO})]\text{BF}_4$, donde el ligando benzoato se dispone en modo quelato, manteniendo el ligando carbonilo en el otro metal, en nuestro caso el intermedio resultante **A** se descarbonila mientras que el ligando benzoato adquiere una disposición puente. La descarbonilación parece ser una tendencia en los derivados diamagnéticos del radical **4**. La diferencia entre estos dos casos procede de la naturaleza de los ligandos puente, difenilfosfuro frente a fenilcarbino. Es una tendencia bastante general en la química de los compuestos carbonílicos de los metales de transición que los procesos de descarbonilación se facilitan con la presencia de ligandos más voluminosos. Teniendo en cuenta esto, resulta sorprendente que el compuesto **17**, con un ligando fenilcarbino de menor tamaño que un ligando difenilfosfuro, presente una tendencia a la descarbonilación, en lugar del proceso contrario. En un estudio reciente sobre las reacciones de descarbonilación de diversos complejos del tipo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-Y})(\text{CO})_4]$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{PR}_2, \text{AsR}_2$) se llegó a la conclusión de que no sólo las características estéricas, sino también las electrónicas de los grupos X e Y condicionan la facilidad de descarbonilación de dichas especies, que parece aumentar con el carácter aceptor de los grupos X e Y .¹⁴⁵ Teniendo en cuenta esto, serían las buenas propiedades aceptoras del grupo CPh (comparadas con un puente PPh_2 o PCy_2) las causantes de la espontánea descarbonilación del complejo **16**. Tales propiedades aceptoras quedan fuera de toda duda si se comparan las frecuencias de tensión asimétrica C-O en los complejos dicarbonílicos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_2]$ [$\nu_{\text{CO}} = 1892, 1884 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{X} = \text{CPh}$),¹² $1851, 1833 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{X} = \text{PCy}_2$),¹¹² ambos en tolueno].

¹⁴⁵ Davies, J.; Feeder, N.; Gray, C.; Mays, M.; Woods, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1695.

2.2.2.5. REACCIÓN CON PhSH Y CON Ph₂S₂.

Cuando se hace reaccionar el complejo precursor **I** con PhSH en presencia de [FeCp₂]BF₄ se obtiene una mezcla de complejos. La selectividad de esta reacción se mejora considerablemente cuando se emplea Ph₂S₂ en lugar de PhSH.

La oxidación de **I** en presencia de Ph₂S₂ genera cuantitativamente el complejo tiolato [Mo₂Cp₂(μ-CPh)(μ-PCy₂)(μ-SPh)(CO)]BF₄ (**17**), que ha podido ser identificado a través de sus datos espectroscópicos en disolución, pero no aislado.

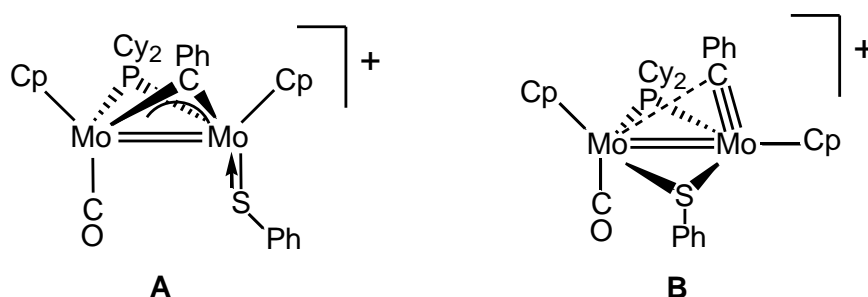


Figura 40: Estructuras propuestas para el complejo **17**.

	A	B
H	-2346.094073	-2346.102955
G	-2346.213521	-2346.221134
TΔS	0.119448	0.118179

$$\Delta G_{B \rightarrow A} = 4.777230 \text{ Kcal/mol}$$

$$E = \text{Hartree/molécula}$$

Tabla 12: Energías correspondientes a las estructuras **A** y **B**.

Para el complejo **17** se pueden proponer dos posibles estructuras (Figura 40) que difieren en la disposición (terminal o puente) del ligando carbino y del ligando tiolato y de las cuales se ha llevado a cabo un análisis teórico acerca de su relativa estabilidad. La estructura **A**, que presenta el ligando carbino en posición puente y el tiolato terminal, es similar a la estructura del complejo [W₂Cp₂(μ-PPh₂)₂(SPh)(CO)]BF₄ sintetizado anteriormente en nuestro

laboratorio¹⁰⁸ mientras que la estructura **B** posee el ligando carbino en posición terminal con una ligera interacción semipunte y el ligando tiolato coordinado puente. En contra de lo esperado, los cálculos teóricos predicen que la estructura **B** es más estable energéticamente que **A** por 4.74 Kcal/mol (Tabla 12). La estructura **B** permite justificar alguna de las reacciones que posteriormente analizaremos, como la adición de ligandos en la posición transoide al ligando carbino forzando, en un proceso concertado, el cierre del carbino como ocurre, por ejemplo, en la reacción del complejo **17** con trazas de agua.

El espectro ¹H RMN de **17** muestra un conjunto de señales en la zona característica de fenilos cuya integral total, 10H, garantiza que se ha producido la incorporación de una única unidad PhS· al sistema. Asimismo, las dos señales correspondientes a los grupos ciclopentadienilos de la molécula manifiestan la diferencia de entornos químicos existentes entre los dos átomos de molibdeno. Por otro lado, el espectro IR en la zona de tensión de los enlaces C-O presenta una única banda a 1965 cm⁻¹, característica de un carbonilo terminal. Desafortunadamente, no se ha podido obtener un buen espectro ¹³C RMN del complejo debido a su inestabilidad. Tampoco se han podido obtener espectros satisfactorios a baja temperatura, ya que a medida que ésta se reduce, el complejo **17** se transforma reversiblemente en una nueva especie, probablemente el isómero **A** (Figura 40) ya que esta especie es la más favorecida entrópicamente (Tabla 12), lo que explicaría que a baja temperatura aumentara su proporción.

El complejo **17** es térmicamente inestable, y con el tiempo experimenta un proceso de descarbonilación para dar el complejo [Mo₂Cp₂(μ-CPh)(μ-PCy₂)(μ-SPh)]BF₄ (**18**) (Figura 41). Esta transformación se ve acelerada cuando se calientan las disoluciones del complejo **17** a reflujo de CH₂Cl₂.

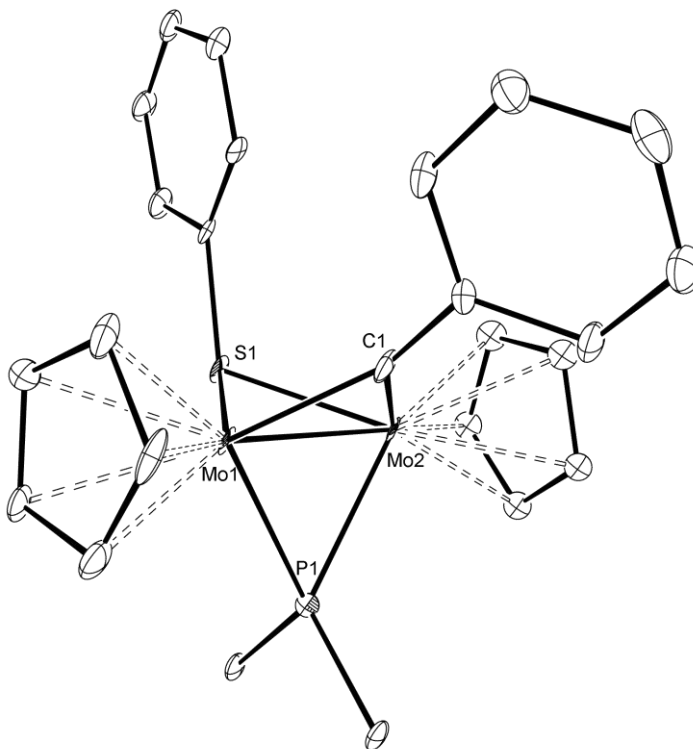


Figura 41: Diagrama ORTEP del catión del complejo **18**. Los grupos ciclohexilo, excepto sus átomos C¹, y los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 13: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto **18**.

Mo(1)-Mo(2)	2.4824(18)	Mo(1)-C(1)-Mo(2)	77.6(3)
Mo(1)-P(1)	2.394(2)	Mo(1)-S(1)-C(8)	112.7(3)
Mo(2)-P(1)	2.388(3)	Mo(2)-S(1)-C(8)	113.9(3)
Mo(1)-C(1)	1.988(9)	S(1)-Mo(1)-C(1)	94.5(2)
Mo(2)-C(1)	1.974(8)	S(1)-Mo(1)-P(1)	86.5(1)
Mo(1)-S(1)	2.431(3)	S(1)-Mo(2)-C(1)	94.7(2)
Mo(2)-S(1)	2.433(3)	S(1)-Mo(2)-P(1)	86.6(1)

La estructura del catión del compuesto **18** (Figura 41 y Tabla 13) consiste en dos fragmentos ciclopentadienilmolibdeno unidos por tres ligandos puentes;

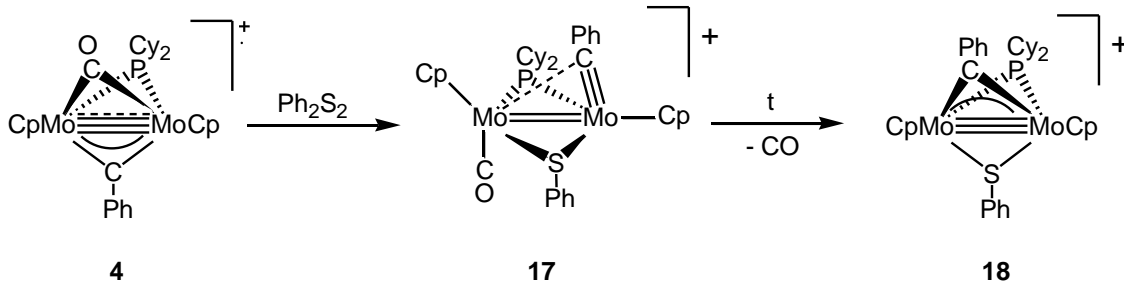
un dicitohexilfosfuro, un fenilcarbino y un feniltiolato. La estructura es análoga a la del complejo **1** salvo por la sustitución del ligando metoxicarbino por un ligando tiolato. De hecho, se trata igualmente de una estructura de 30 electrones para la que se puede formular un triple enlace intermetálico de acuerdo con la regla del número atómico efectivo. Esto resulta coherente con la distancia intermetálica encontrada, 2.4824(18) Å, que es muy similar a la encontrada en el complejo **1** [2.4707(3) Å]. Las distancias metal-carbono son prácticamente iguales al valor promedio de las distancias M-C_{fenilcarbino} correspondientes en el complejo metoxicarbino **1** [1.997(3) y 2.017(3) Å], al igual que sucede con las distancias metal-S(1), que son del orden de las medidas en otros complejos con ligandos tiolato puente, como [Mo₂Cp₂(μ-SMe)₂(μ-Cl)₂] [2.433(2)-2.443(2) Å]^{146a} ó [Mo₂Cp₂(μ-SMe)₂(μ-Cl)(μ-SC₄H₈)]BF₄ [2.431(2)-2.439(2) Å].^{146b}

Los datos espectroscópicos en disolución del complejo **18** son completamente compatibles con la estructura en el cristal. En particular, la existencia de una única señal correspondiente a los ligandos ciclopentadienilo en los espectros ¹H RMN (6.07 ppm) y ¹³C (99.4 ppm) confirma la presencia de un plano de simetría que hace equivalentes dichos ligandos. El espectro de ³¹P{¹H} RMN del complejo **18** exhibe una única señal singulete muy desapantallada, a 295.6 ppm. Este alto desplazamiento es coherente con la presencia de un enlace triple metal-metal si lo comparamos con otros complejos de 30 electrones previamente descritos en este trabajo, como el complejo metoxicarbino **1**, carboxilato **16** (δ_P = 309 ppm) o el complejo nitrosilo **13** (δ_P = 267.9 ppm). Finalmente, en el espectro ¹³C{¹H} RMN el ligando carbino genera un doblete a 409.1 ppm (*J*_{CP} = 10 Hz), en la zona característica para este tipo de complejos con ligandos fenilcarbino.

De los datos que acabamos de discutir se concluye, en definitiva, que el radical **4** es capaz de producir la fisión homolítica del enlace PhS-SPh, adicionándose el radical PhS· en disposición puente entre ambos metales y

¹⁴⁶ (a) Ojo, W-S.; McGrady, J. E.; Pétilion, F. Y.; Scholhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics* **2011**, *30*, 649. (b) Ojo, W-S.; Pétilion, F. Y.; Scholhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 448.

generando el complejo **17**; éste, a su vez, es térmicamente inestable y con el tiempo pierde el ligando carbonilo induciendo de esta manera el cierre del ligando carbino para generar finalmente el complejo de 30 electrones **18** (Esquema 52).



Esquema 52

La descarbonilación espontánea del complejo **17** contrasta con el comportamiento de su análogo difosfuro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{SPh})(\text{CO})]\text{BF}_4$, que tiende espontáneamente a carbonilarse para generar el complejo dicarbonílico saturado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_2]\text{BF}_4$.¹⁰⁸ La tendencia a la descarbonilación de los derivados del radical **4** ya ha sido comentada para el complejo **16**, siendo aquí de aplicación los mismos comentarios. Debe señalarse, finalmente, que el compuesto **18** no se carbonila incluso a presiones de CO de unas 3 atmósferas. Sin embargo, su precursor **17** sí que puede hacerlo y como consecuencia de los resultados hallados tras ese proceso se decidió ampliar el estudio de este complejo más detalladamente.

2.2.2.6. Reactividad del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SPh})(\text{CO})]\text{BF}_4$ (**17**).

La estructura propuesta para el complejo tiolato carbonilo **17** posee una posición coordinativa vacante que le aporta gran reactividad (Figura 40). Durante los intentos de cristalización del compuesto **17** se obtuvieron cristales de un complejo inesperado, el acuocomplejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SPh})(\text{CO})(\text{OH}_2)]\text{BF}_4$ (**19**), resultando imposible reproducir la formación del

mismo con objeto de obtener sus datos espectroscópicos, como se comentará más adelante.

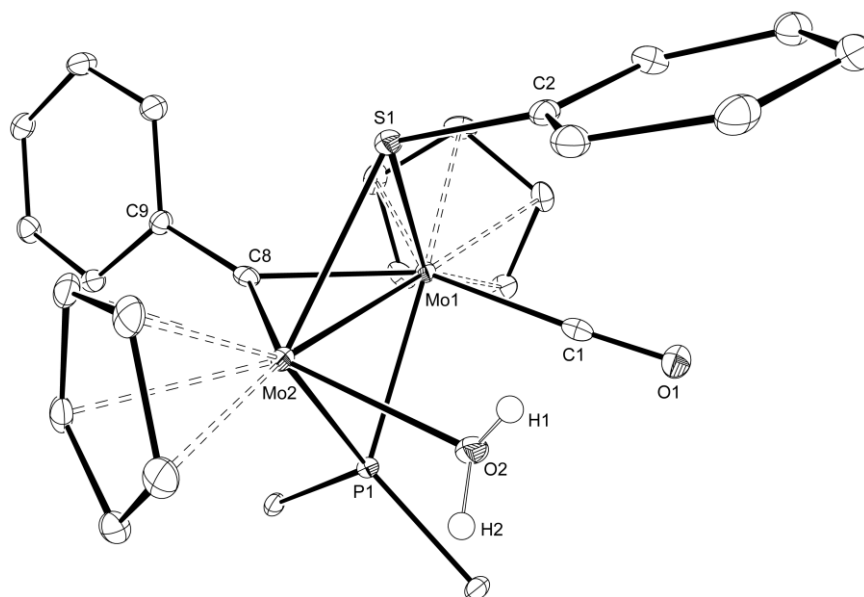


Figura 42: Diagrama ORTEP del catión en el compuesto **19**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos, excepto los de la molécula de H₂O coordinada.

Tabla 14: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el complejo **19**.

Mo(1)-Mo(2)	2.7820(4)	Mo(2)-C(8)-Mo(1)	86.3(1)
Mo(1)-C(8)	2.158(3)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	69.4(2)
Mo(2)-C(8)	1.901(3)	Mo(2)-S(1)-Mo(1)	68.0(2)
Mo(1)-P(1)	2.4172(8)	C(1)-Mo(1)-Mo(2)	89.3(1)
Mo(2)-P(1)	2.4718(8)	O(2)-Mo(2)-Mo(1)	91.4(1)
Mo(1)-C(1)	2.023(3)	O(2)-Mo(2)-P(1)	83.4(1)
Mo(2)-O(2)	2.283(2)	P(2)-Mo(2)-Mo(1)	77.8(3)
Mo(1)-S(1)	2.4939(8)	C(2)-S(1)-Mo(2)	115.3(1)
Mo(2)-S(1)	2.4814(8)		

El compuesto **19** (Figura 42 y Tabla 13) consiste en estado sólido en dos fragmentos ciclopentadienilmolibdeno unidos a través de tres ligandos puente, un diciclohexilfosfuro, un feniltiolato y un fenilcarbino; la esfera de coordinación se completa con dos ligandos terminales: un carbonilo y un ligando acuo. La distancia metal-metal, 2.7820(4) Å, es similar a la del complejo de 32 electrones **15** [2.7817(5) Å]. Sin embargo, el complejo **19** es una especie de 34 electrones para la que se debe formular un enlace sencillo intermetálico, y para la que se esperaría una separación intermetálica muy superior. Por ejemplo, la distancia intermetálica en el complejo isoelectrónico [W₂Cp₂(μ-COMe)(μ-PPh₂)₂(CO)₂]BF₄ es de 2.9020(5) Å.¹⁴⁷ El acortamiento de la distancia M-M en **19** respecto a lo previsto puede explicarse por una combinación de dos efectos: (a) la presencia de un puente tiolato, cuyo átomo dador es de menor radio covalente que un átomo de fósforo y (b) la presencia de un ligando acuo, de capacidad dadora muy inferior a un ligando carbonilo para un centro metálico blando. Por otro lado, las distancias M-C(8) de 2.158(3) Å y 1.901(3) Å para Mo(1) y Mo(2) respectivamente indican la localización del doble enlace del ligando carbino en el enlace M(2)-C(8), ya que la correspondiente distancia es muy inferior a las distancias M-C_{carbino} que presenta el complejo **I** [1.981(11) Å y 1.984(11) Å], donde el doble enlace se encuentra deslocalizado entre ambos metales.¹¹ La distancia M(1)-C(8), en cambio, es característica de enlaces sencillos Mo-C y es, por ejemplo, parecida a las que presenta el complejo oxocarbeno *cis*-**3** [2.191(2) Å y 2.083(3) Å]. Estas diferencias en las distancias se explican porque el ligando carbonilo del Mo(1) ejerce un fuerte efecto labilizador sobre el ligando *trans* a él, en este caso el ligando carbino, mientras que sobre el átomo Mo(2) el efecto es inverso, es el ligando carbino quien se une fuertemente al metal y ejerce seguramente una notable influencia *trans* sobre el ligando acuo. Este efecto de localización electrónica sobre uno de los metales se compensa con el aporte de densidad de carga al otro metal por parte del ligando diciclohexilfosfuro, tal como queda reflejado en las correspondientes distancias de enlace. Así, el enlace Mo(1)-P(1) de 2.4172(8) Å es más corto que el enlace Mo(2)-P(1) de 2.4718(8)

¹⁴⁷ García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Álvarez, S.; Aullón, G. *Organometallics* **2008**, *27*, 3879

Å, lo que pone de manifiesto un mayor aporte electrónico del fósforo al átomo Mo(1) (Figura 43). Por su parte las distancias M-S(1) [2.4939(8) Å y 2.4814(8) Å] son similares entre sí y más cortas que las del complejo tiolato puente **18**; aún así se sitúan en el intervalo encontrado para otros complejos similares, como el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-SMe})_2\{\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{SMe}\}]\text{BF}_4$, cuyas distancias Mo-SMe oscilan entre 2.441(3) Å y 2.482(4) Å.^{146b}

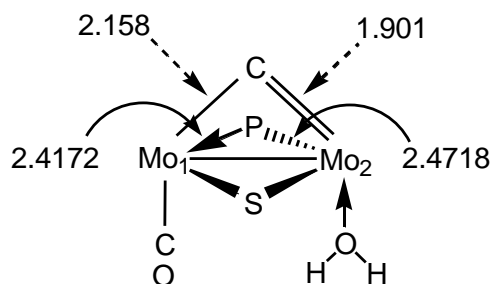


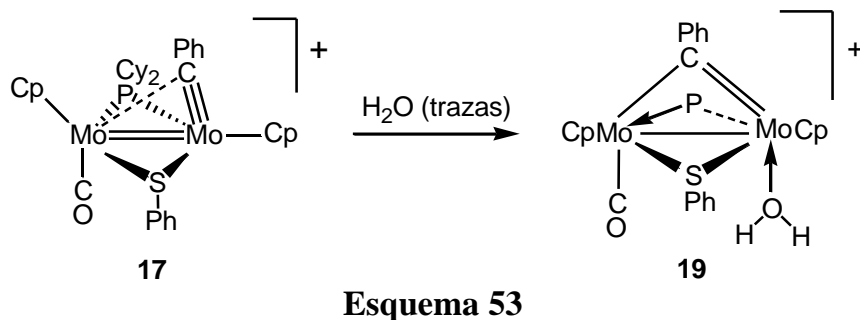
Figura 43: Distancias (Å) en el esqueleto central del catión en **19**.

Los ligandos acuo y carbonilo, que forman un plano con los dos centros metálicos, presentan una disposición relativa de tipo *cis* entre ellos, con ángulos M-M-C y M-M-O muy próximos a los 90° característicos de dichas disposiciones. La distancia Mo(2)-O(2) de 2.283(2) Å se puede considerar una distancia normal para ligandos acuo en complejos de Mo, aunque los ejemplos en bajo estado de oxidación del Mo resulten inexistentes; por ejemplo, el complejo $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}^1]$ o su análogo $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}^2]$ [$\text{L}^1, \text{L}^2 =$ ligandos O-N-O dador] muestran unas distancias de enlace Mo-O(H₂) de 2.334(2) Å y 2.352(2) Å respectivamente.¹⁴⁸

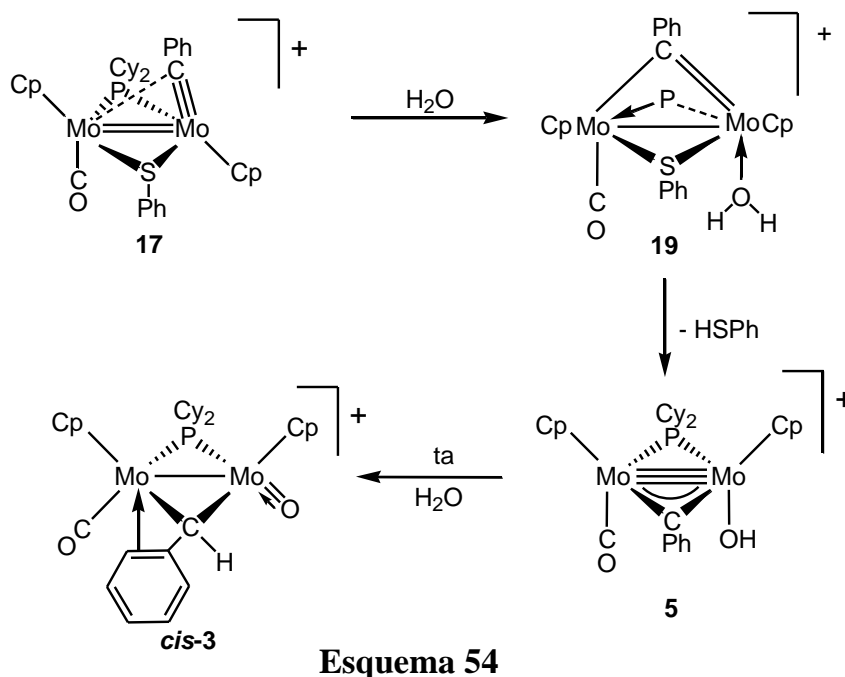
Evidentemente el complejo **19** debe formarse “in situ” durante el tiempo de vida del complejo **17** ya que, de lo contrario, no presentaría el ligando carbonilo (Esquema 53). Presumiblemente el complejo **17** reacciona con trazas de agua (inevitablemente presentes en el disolvente durante la cristalización), las cuales ocupan la posición vacante de uno de los átomos de molibdeno para

¹⁴⁸ Sui, Y.; Zeng, X.; Fang, X.; Fu, X.; Xiao, Y.; Chen, L.; Li, M.; Cheng, S. *J. Mol. Catal. A.* **2007**, *270*, 61.

saturar electrónicamente y coordinativamente el complejo, forzando además el cierre del ligando carbino.



Los intentos de obtención del complejo **19** añadiendo agua al compuesto **17** han resultado infructuosos, debido a la hidrólisis de éste último. La gran estabilidad termodinámica del oxocarbino *cis-3* lo convierte en un “pozo de potencial” en el que finaliza el complejo **19** como resultado del desplazamiento del ligando puente tiolato por una molécula de H₂O (Esquema 54).



La obtención del acuocomplejo **19**, a pesar de ser irreproducible, da una idea acerca de las posiciones de coordinación posibles de los productos iniciales derivados del radical **4**, como confirman los estudios de reactividad del complejo tiolato monocarbonilo **17** frente a moléculas dadoras de 2 electrones como CO o CNR que se discuten en la sección siguiente.

2.2.2.6.A. Reacción de **17** frente a CO.

Cuando las disoluciones del complejo **17**, preparadas “in situ”, se someten a presiones moderadas de CO (< 4 atm) durante 12 horas (4 horas si se calienta la mezcla a 40 °C) se obtiene selectivamente el complejo tricarbonílico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1:\kappa^1,\eta^1\text{-CPhPCy}_2)(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ (**20**) cuya estructura, tras el cambio del anión por BAr'_4^- , pudo ser determinada mediante un estudio de difracción de Rayos X en monocristal (Figura 44 y Tabla 15).

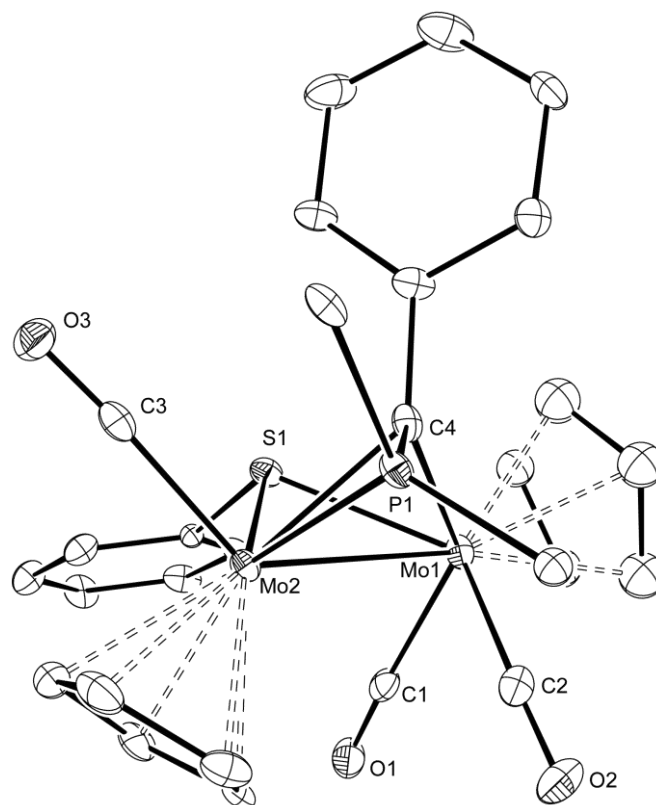


Figura 44: Diagrama ORTEP del catión en el complejo **20**. Los grupos ciclohexilo, excepto sus átomos C^1 , y los átomos de hidrógeno han sido omitidos.

La estructura del catión en el compuesto **20** consiste en dos fragmentos ciclopentadienilmolibdeno unidos por un puente feniltiolato y un ligando dicrohexilfosfinofenilcarbeno cuyo átomo de fósforo está coordinado a uno de los metales. Las esferas de coordinación del complejo se completan con tres ligandos carbonilo, uno de ellos situado en el metal al cual se coordina el fósforo y los dos restantes en el otro centro metálico

Tabla 15: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto **20**.

Mo(1)-Mo(2)	2.927(1)	Mo(2)-C(4)-Mo(1)	81.1(3)
Mo(1)-C(4)	2.268(9)	Mo(1)-S(1)-Mo(2)	72.9(1)
Mo(2)-C(4)	2.236(9)	C(4)-Mo(1)-S(1)	69.7(2)
Mo(1)-S(1)	2.461(3)	C(4)-Mo(2)-S(1)	70.1(2)
Mo(2)-S(1)	2.469(3)	C(4)-P(1)-Mo(2)	63.1(3)
Mo(2)-P(1)	2.389(2)	Mo(2)-Mo(1)-C(1)	83.2(3)
C(4)-P(1)	1.761(9)	Mo(2)-Mo(1)-C(2)	77.4(3)
Mo(1)-C(1)	1.98(1)	Mo(1)-Mo(2)-C(3)	128.1(3)
Mo(1)-C(2)	1.98(1)	C(1)-Mo(1)-C(2)	79.3(4)
Mo(2)-C(3)	1.99(1)		

La distancia intermetálica de 2.9277(12) Å es prácticamente igual a la encontrada en el complejo oxocarbeneo *cis*-**3** 2.9435(3) Å y coherente con la formulación de un enlace sencillo Mo-Mo. El triángulo formado por los dos centros metálicos y el carbono del ligando carbeneo es bastante regular, como se deduce de las distancias metal-C(4) de 2.236(9) Å y 2.268(9) Å que son aproximadamente del mismo orden que las encontradas para el complejo carbeneo [Mo₂Cp₂{μ-C(*p*-tol)₂}(CO)₄] [2.222(10) y 2.246(10) Å].³⁴ Por su parte, el átomo de Mo(1) posee un ligando carbonilo más en su esfera de coordinación que compensa la deficiencia electrónica y coordinativa que supone la interacción del ligando fosfinocarbeneo en el Mo(2). Los dos ligandos carbonilo del Mo(1) se disponen *cis* entre sí con un ángulo de separación entre ellos de 79.3(4)° y *trans* con respecto al ligando carbonilo del otro metal; no obstante, las posiciones no son equivalentes, pues los dos ligandos CO unidos a Mo(1) se dirigen hacia la región intermetálica [Mo(2)-Mo(1)-C(1) = 83.2(3)°; Mo(2)-Mo(1)-C(2) =

77.4(3)°] mientras que el otro ligando carbonilo se dirige hacia el exterior de la molécula [Mo(1)-Mo(2)-C(3) = 128.1(3)°].

Los datos espectroscópicos del complejo **20** en disolución son totalmente compatibles con la estructura encontrada en estado sólido. Su espectro de IR muestra tres bandas en la zona de tensión C-O a 1995 (m), 1973 (mf), 1930 (m) cm^{-1} (Figura 45) con un patrón similar al que presenta el complejo tricarbonilo de [AuMo₂Cp₂(μ -COMe)(μ -PCy₂)(CO)₃{P(*p*-tol)₃}]PF₆ pero donde la banda de la tensión simétrica C-O de más alta frecuencia es la de menor intensidad.¹⁴⁹ No obstante, cualquier variación en los ángulos de los ligandos CO puede causar una distorsión en las bandas, por lo que en el caso de complejos tricarbonilos es difícil concretar patrones de bandas de IR.

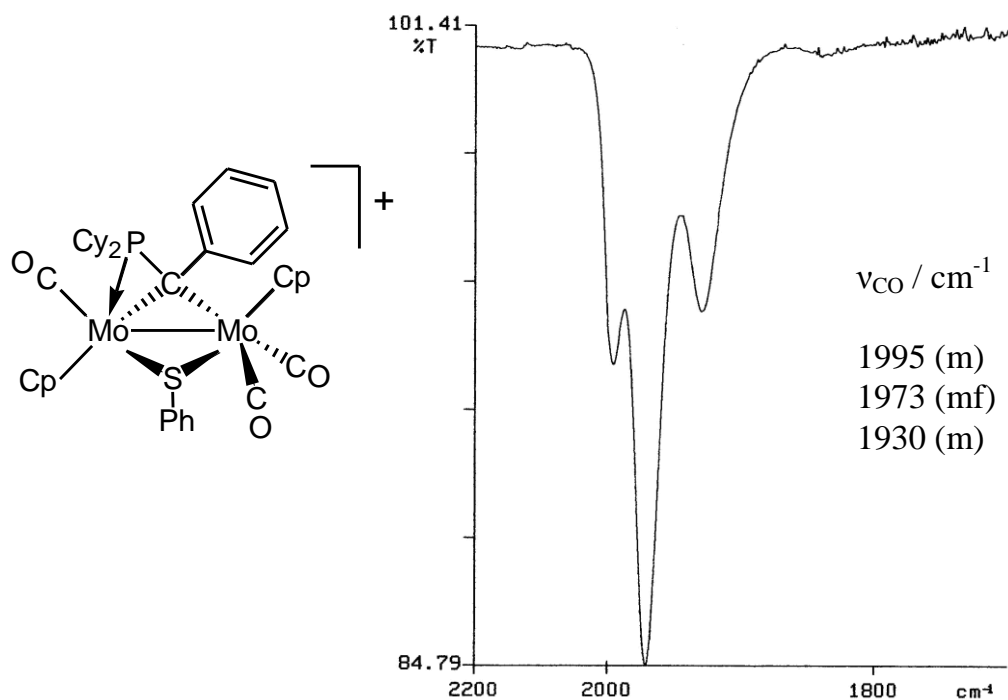


Figura 45: Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del complejo **20**.

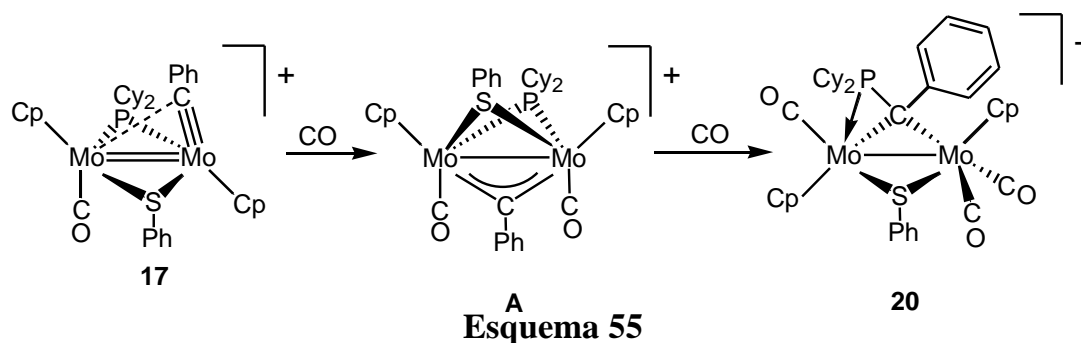
Tanto el espectro de protón como de carbono-13 muestran en cada caso dos señales para los dos ligandos Cp, que resultan inequivalentes, además de varias señales en la zona de H y C aromáticos correspondientes a dos

¹⁴⁹ Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Martínez, M. E.; Ruiz, M. A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9767.

sustituyentes fenilo. Asimismo, el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe tres resonancias a 241.1 ppm ($J_{\text{CP}} = 9$ Hz), 234.3 ppm y 229.4 ppm ($J_{\text{CP}} = 10$ Hz) que se corresponden con los tres carbonilos terminales inequivalentes, y una señal doblete ($J_{\text{CP}} = 38$ Hz) a 127.7 ppm que se asigna al carbono carbénico, la cual resulta similar a la encontrada en la especie **15**, con el mismo tipo de ligando. Finalmente, el espectro ^{31}P RMN exhibe una señal fuertemente apantallada ($\delta_{\text{P}} = 7.9$ ppm), lo que resulta habitual para complejos con este tipo de ligandos fosfinocarbeno, como ya hemos comentado.

El tratamiento del complejo tiolato monocarbonilo **17** con CO promueve el acoplamiento entre el ligando fosfuro y el carbino, originando un nuevo ligando fosfinocarbeno. A diferencia del complejo **15**, el ligando fosfinocarbeno en el complejo **20** no se forma por interacción entre una fosfina entrante y el ligando carbino sino forzando el acoplamiento entre dos ligandos ya existentes en la molécula por medio del aporte electrónico que supone la incorporación al complejo de dos nuevos ligandos carbonilo. Este compuesto supone, tanto por su estructura como por su modo de formación, un raro ejemplo de complejo con un ligando dicitclohexilfosfinofenilcarbino puente entre dos centros metálicos. De hecho, en la literatura científica tan sólo hemos encontrado un ejemplo de un complejo con ligandos carbino y fosfuro ($[\text{WCoCp}\{\mu\text{-C}(p\text{-tol})\}\{\mu\text{-PPh}_2\}_2(\text{CO})\text{]BF}_4$) cuyo tratamiento con CO fuerza el acoplamiento entre dichos ligandos para formar un ligando fosfinocarbeno.¹³⁸

La formación del complejo **20** a partir del complejo **17** implica varias etapas; con objeto de identificar los posibles intermedios de reacción se llevó a cabo un seguimiento de la reacción de carbonilación del complejo **17** mediante espectroscopias IR y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN. Aunque se han detectado al menos dos intermedios inestables, no hemos logrado caracterizar completamente ninguno de ellos.



La reacción muy probablemente se inicia con la formación de un complejo dicarbónico **A** cuya estructura sería muy semejante a la del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_2]\text{BF}_4$.¹⁰⁸ De hecho, la detección en el espectro de IR en disolución de una banda a 2026 cm^{-1} resulta similar a la del compuesto anteriormente nombrado (2020 cm^{-1}), y por analogía con el mismo se deduce una disposición *cis* de ambos carbonilos. La desaparición de esta banda en los espectros de IR coincide con la aparición de las tres bandas características del complejo **20**, lo que permite confirmar la transformación del Esquema 55.

Cuando las disoluciones del compuesto **20** en $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ se calientan a temperaturas próximas a $60\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene una disolución violeta que contiene, como producto mayoritario, el compuesto dicarbónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\kappa^1\text{,}\eta^1\text{-CPhPCy}_2)(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ (**21**), el cual aún conserva el ligando fosfinocarbeneo (Figura 46 y Tabla 16).

El catión del complejo **21** consiste en estado sólido en dos fragmentos carbonilciclopentadienilmolibdeno dispuestos en una conformación transoide y unidos por dos ligandos puentes: un feniltiolato y un diciclohexilfosfinofenilcarbeneo; éste último enlazado a través del fósforo a uno de los átomos de molibdeno. El complejo **21** es isoestructural e isoelectrónico con el compuesto **15**, con la salvedad que supone la sustitución de un ligando fosfina por un ligando carbonilo, y la disposición transoide de los fragmentos metálicos.

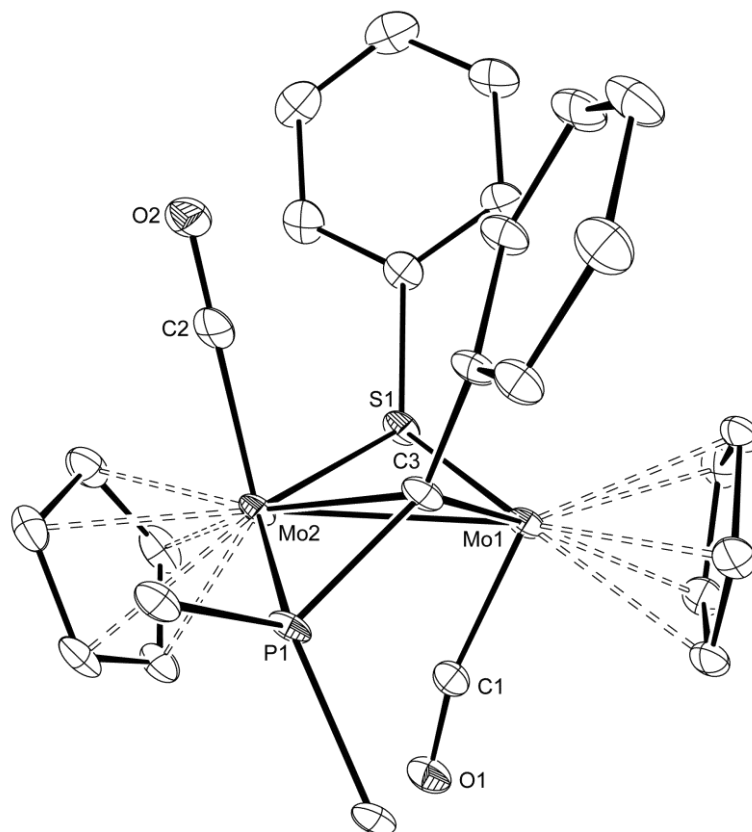


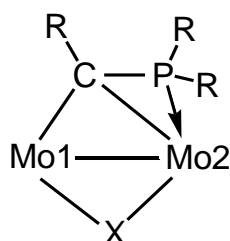
Figura 46: Diagrama ORTEP del complejo **21**. Los grupos ciclohexilo, excepto sus átomos C¹, y los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 16: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto **21**.

Mo(1)-Mo(2)	2.7863(4)	Mo(2)-C(3)-Mo(1)	76.0(1)
Mo(1)-C(3)	2.086(4)	Mo(1)-S(1)-Mo(2)	69.8(3)
Mo(2)-C(3)	2.418(4)	C(3)-Mo(1)-S(1)	104.9(1)
Mo(1)-S(1)	2.392(1)	C(3)-Mo(2)-S(1)	93.2(1)
Mo(2)-S(1)	2.4771(9)	C(3)-P(1)-Mo(2)	68.1(1)
Mo(2)-P(1)	2.442(1)	Mo(2)-Mo(1)-C(1)	69.6(1)
C(3)-P(1)	1.757(4)	Mo(1)-Mo(2)-C(2)	103.6(1)
Mo(1)-C(1)	1.923(5)		
Mo(2)-C(2)	1.991(5)		

La distancia intermetálica de 2.7863(4) Å es prácticamente idéntica a la del complejo dietilfosfinofenilcarbeno **15** [2.7817(5) Å], aunque resulta más larga que la encontrada para otras especies de 32 electrones, como ya se ha comentado. La presencia del ligando fosfinocarbeno supone un aumento en el índice de coordinación del átomo de Mo(2) respecto a Mo(1); para compensar esta diferencia, el átomo de S(1) y el C(3) se unen más fuertemente al metal de menor índice de coordinación. La disposición del átomo P(1), al igual que en **15**, se encuentra fuera del plano Mo₂(μ-C). Finalmente, debe señalarse que los ligandos carbonilos en disposición transoide ocupan posiciones muy diferentes, uno de ellos hacia la región intermetálica [Mo(2)-Mo(1)-C(1) = 69.6(1)°] mientras que el otro lo hace hacia el exterior de la molécula [Mo(1)-Mo(2)-C(2) = 103.6(1)°].

En la Tabla 17 se recogen las distancias de los triángulos centrales Mo-C-Mo, Mo-P-C y Mo-X-Mo que son comunes en los tres complejos fosfinocarbeno **15**, **20** y **21**.



	Mo1-C	Mo2-C	Mo2-P	P-C	Mo1-X	Mo2-X
20	2.268(9)	2.237(9)	2.389(2)	1.761(9)	2.461(3)	2.469(3)
15	2.104(4)	2.286(4)	2.446(1)	1.737(4)	2.344(1)	2.431(1)
21	2.086(4)	2.418(4)	2.442(1)	1.757(4)	2.392(1)	2.4771(9)

Tabla 17: Distancias en Å.

Como se puede observar, los datos de los complejos **15** y **21** son muy similares. Las diferencias entre los valores de las distancias Mo-C en los dos compuestos están de acuerdo con una importante distorsión en el triángulo que forman los dos metales y el C. En ambos casos, la distancia Mo1-C es

compatible con enlaces sencillos Mo-C, pero los valores de las distancias Mo2-C son bastante superiores, resultando aún más larga en el caso del complejo dicarbonílico. Esta diferencia se compensa con la distinta intensidad de la unión del ligando X; así, para el complejo **15** (X = PEt₂) el ligando dietilfosfuro se une más fuertemente al átomo Mo(1) con objeto de saturar electrónicamente a dicho metal, lo que a su vez provoca el acortamiento en la distancia Mo(2)-C, a diferencia del complejo **21** (X = SPh) donde el tiolato interacciona más débilmente con el átomo Mo(1), con lo cual la distancia C-Mo(2) se alarga.

Por otra parte, la diferencia entre estos dos complejos y el complejo **20** es significativa. De hecho, las distancias M-C en **20** son indicativas de un triángulo M-C-M con una distorsión muy inferior que la de los complejos **15** y **21**. Ello, paradójicamente, es consecuencia de la presencia en un metal de dos ligandos carbonilo frente a uno para el otro metal, lo que permite compensar la coordinación del átomo de fósforo del ligando fosfinocarbeno y conseguir finalmente una coordinación bastante simétrica del átomo de carbono del carbeno.

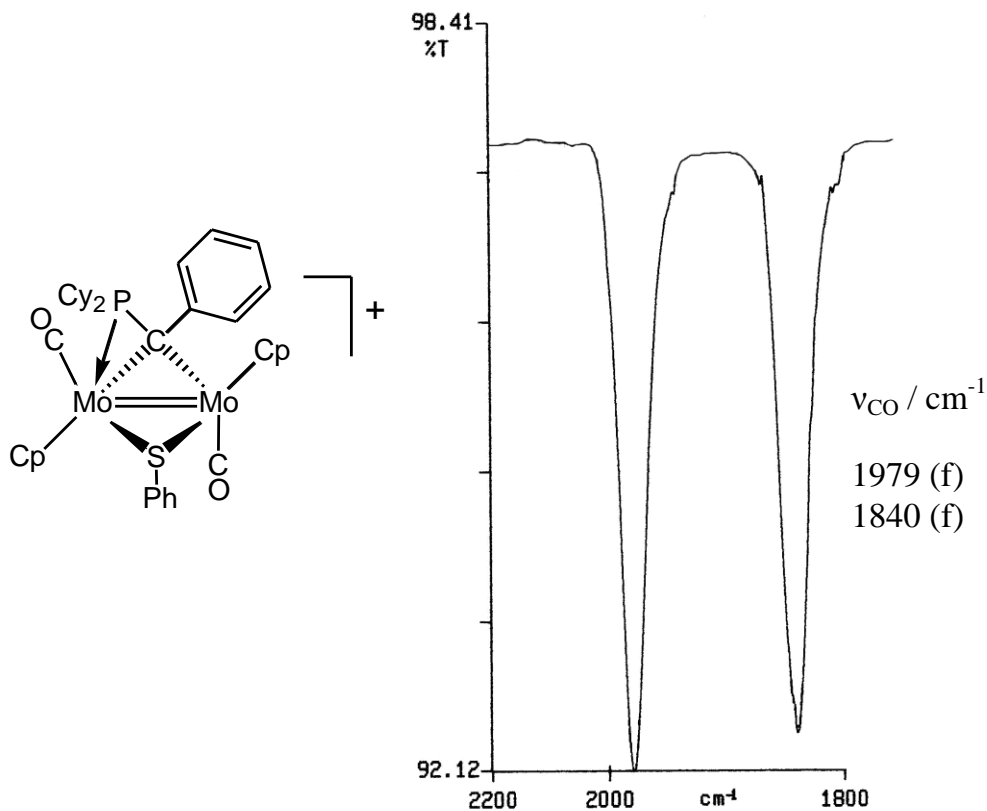


Figura 47: Espectro IR en CH₂Cl₂ del complejo **21**.

Como se puede observar en la Figura 47, el espectro IR del compuesto **21** en CH_2Cl_2 muestra dos bandas de tensión C-O a 1979 (f) y 1840 (f) cm^{-1} . El rasgo más característico de este espectro procede de las intensidades similares de estas dos bandas e indicativas, por lo tanto, de una disposición relativa de los carbonilos definitoria de un ángulo próximo a 90° . Sin embargo, en el cristal estos ligandos definen un ángulo próximo a 147° , por lo que se esperaría que la banda de más alta frecuencia fuera bastante menos intensa que la que aparece a menor frecuencia. No obstante, el espectro IR de esta especie en nujol resulta coherente con la estructura en el cristal ya que la banda de más alta frecuencia resulta ser la menos intensa (Figura 48). Debe concluirse, pues, que en disolución los ligandos CO modifican ligeramente su posición respecto a la del cristal, con ángulos M-M-CO ligeramente superiores e inferiores respectivamente.

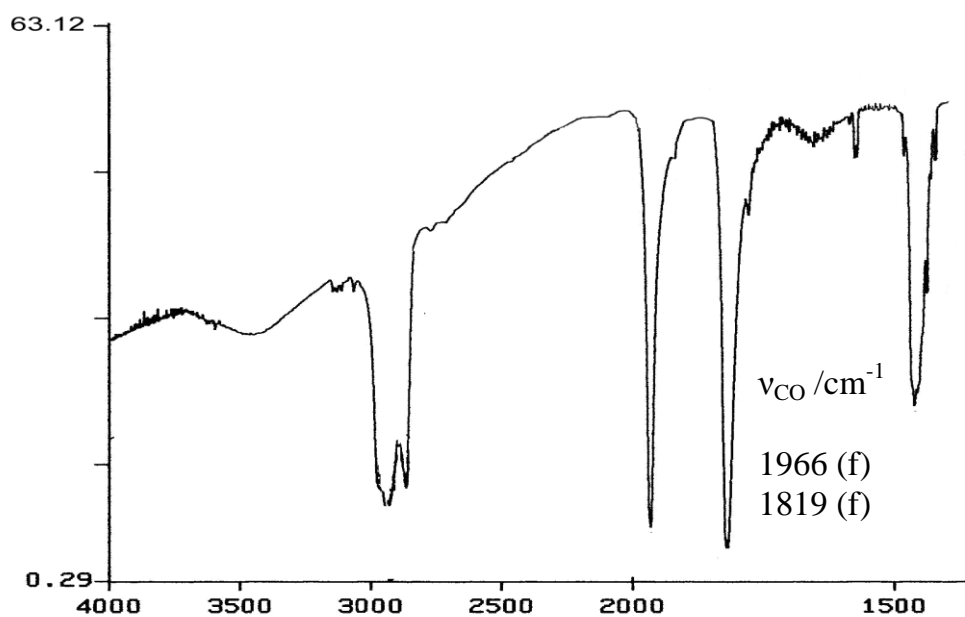
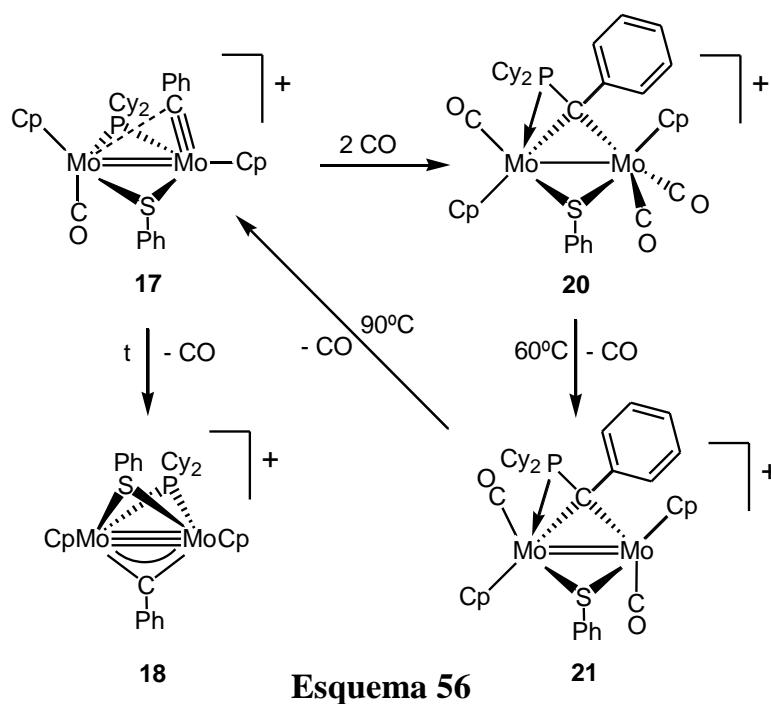


Figura 48: Espectro en nujol del complejo **21** registrado con ventanas de NaCl.

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **21** exhibe un singlete a 27.8 ppm, desplazamiento químico comparable al que exhibe el complejo fosfinocarbeno **20**. Por su parte, el doblete a 179.7 ppm ($J_{\text{CP}} = 30$ Hz) en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN se asigna al carbono del ligando fosfinocarbeno y aparece a campos más bajos que la misma señal en los complejos **15** y **20**. Esto puede asociarse a la menor interacción del átomo de carbono del ligando

fosfinocarbeno con uno de los metales, lo que eleva la multiplicidad del enlace con el otro metal, tendiendo al orden de enlace 2 (Ver Tabla 17).

Los intentos de conseguir el derivado monocarbonílico del complejo fosfinocarbeno **21** por medio del calentamiento de esta especie resultaron infructuosos. De hecho, el calentamiento a reflujo de $C_2H_4Cl_2$ del complejo **21** induce una descarbonilación y desacoplamiento entre los ligandos fosforo y carbino, regenerándose el complejo tiolato monocarbonilo **17** (Esquema 56), que a su vez se descarbonila para generar el compuesto tiolato **18**, el cual resulta inerte frente a posteriores carbonilaciones, como ya se indicó. Los resultados de estas reacciones demuestran el papel no espectador de los ligandos fosforo y carbino en estos sistemas insaturados de Mo que son capaces de generar de modo reversible nuevos enlaces C-P en condiciones suaves.



2.2.2.6.B. Reacción de **17** frente a CN^tBu .

Cuando se añaden dos equivalentes de CN^tBu sobre disoluciones en diclorometano del complejo **17**, el resultado no es el producto acoplado esperado, sino el simple producto de adición *cis*- $[Mo_2Cp_2(\mu-CPh)(\mu-PCy_2)(\mu-SPh)(^tBuNC)_2]BF_4$ (**22**) para el que podrían proponerse inicialmente tres posibles

estructuras que se diferencian en la disposición de los ligandos puentes (Figura 49).

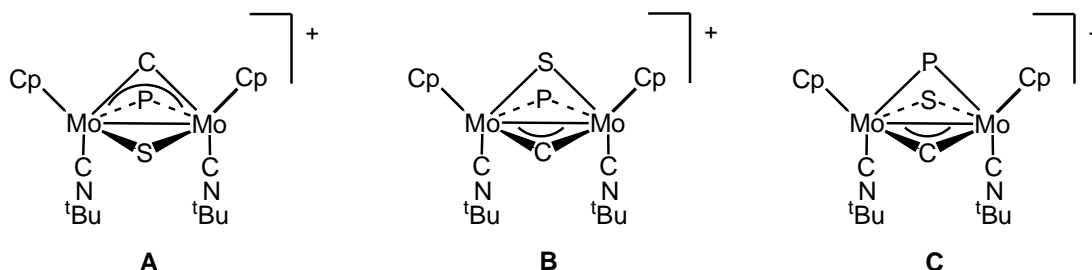


Figura 49: Posibles isómeros en el compuestos **22** (C = CPh, S = SPh, P = PCy₂).

El espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN permite deducir que la estructura del compuesto **22** es la correspondiente al isómero **A**. En primer lugar, la resonancia del ligando carbino aparece como un doblete, a 434.3 ppm. El elevado valor de la constante de acoplamiento ($J_{\text{CP}} = 45$ Hz), superior a la mayoría de los compuestos de esta Memoria, es indicativo de un pequeño ángulo P-Mo-C, y por tanto de una disposición cisoide de los puentes fenilcarbino y diciclohexilfosfuro. Además, la aparición de un único doblete con una constante de acoplamiento J_{CP} de 17 Hz para el C¹ de los ligandos *tert*-butilisocianuro equivalentes confirman la también geometría *cis* entre dichos grupos y el ligando fosfuro y la presencia de un plano de simetría que hace equivalentes dichas señales. Por su parte, su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN presenta un singulete a 92.1 ppm, que es un valor intermedio entre los desplazamientos de ^{31}P del complejo análogo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ ($\delta_{\text{P}} = 102.2$ y 61.9 ppm)¹⁰⁸ y del orden del complejo isoestructural $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PEt}_2)_2(\text{CN}^t\text{Bu})_2]\text{BF}_4$ ($\delta_{\text{P}} = 47.5$ ppm) si se descuenta el efecto de los sustituyentes en el fósforo.¹⁴⁷ Finalmente, en el espectro ^1H RMN la integral de las señales correspondientes a la zona de H aromáticos indica que la molécula sigue manteniendo dos grupos fenilo en su estructura, uno de ellos con giro restringido, como muestra la aparición de dos dobletes que integran para 1H cada uno correspondientes a los H orto. Con el objeto de concretar qué anillo fenilo (el del grupo bencilidino o feniltiolato) es el que presenta giro restringido se realizó un experimento bidimensional 2D-

NOESY de ^1H , detectándose una correlación dipolar entre los dos protones orto no equivalentes del fenilo con los protones de los grupos Cp, lo que sólo se puede dar para el grupo bencilidino, que es el que se dispone en las inmediaciones de los anillos ciclopentadienílicos.

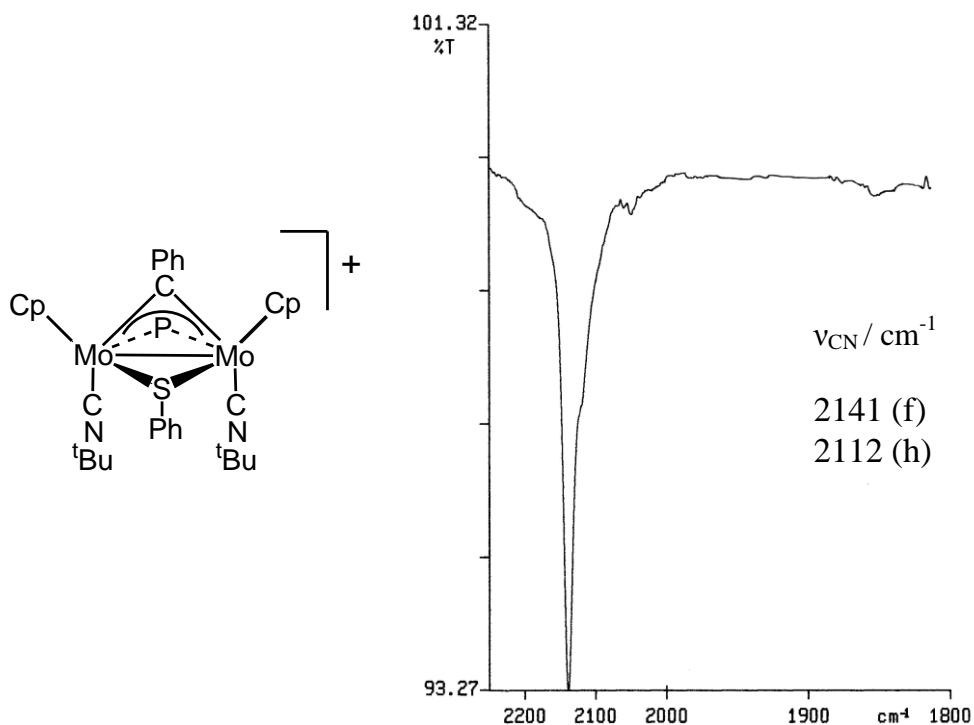
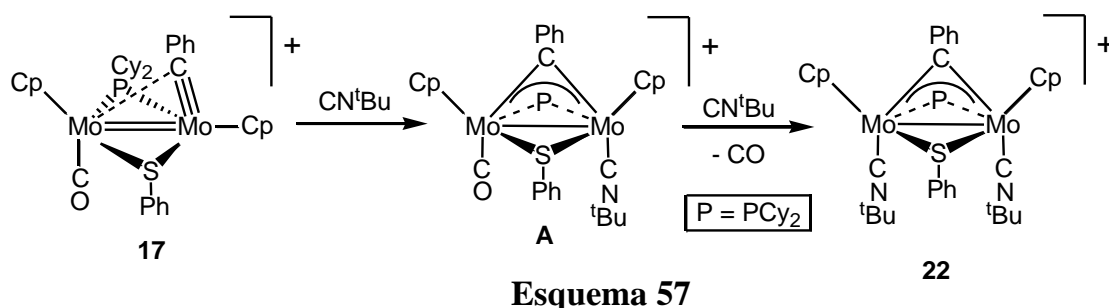


Figura 50: Estructura propuesta y espectro IR del compuesto **22** ($\text{P} \equiv \text{PCy}_2$) en CH_2Cl_2 .

Finalmente, el espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **22** (Figura 50) presenta una banda muy intensa correspondiente a la tensión C-N de los ligandos isocianuro a 2141 cm^{-1} , frecuencia típica de disposiciones terminales de dichos ligandos.¹⁵⁰ La aparición de un hombro a frecuencias de absorción menores, 2112 cm^{-1} , es característica de ligandos en disposición *cis*.¹²⁰

¹⁵⁰ Singleton, E.; Oosthuizen, H. E. *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 209.

La formación del compuesto **22** debe iniciarse mediante la entrada de una molécula de CN^tBu que ocuparía la posición vacante del complejo **17**, originando un primer intermedio saturado **A** que no ha sido detectado. El objetivo principal de la adición de la segunda molécula de CN^tBu al intermedio **A** (electrónicamente saturado) sería introducir más densidad electrónica en el centro metálico para forzar el acoplamiento entre los ligandos fosfuro y carbino, como ocurre en el complejo **20**. Sin embargo, en este caso, la adición de un segundo equivalente de isocianuro provoca la sustitución del ligando carbonilo (Esquema 57).



El compuesto **22** también se puede generar directamente a partir del complejo tiolato **18** mediante la adición de isocianuro. En primer lugar, cabe esperar que la entrada de la primera molécula de isocianuro ocurra por la cara menos impedida estéricamente (Figura 51); de este modo, el ligando isocianuro se situaría en una disposición *cis* con respecto al ligando fenilcarbino, que podría ser desplazado parcial o completamente a posiciones terminales (Esquema 58). Este comportamiento es el observado, por ejemplo, en las reacciones de carbonilación de los compuestos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-PR}'\text{R}'')(\mu\text{-CO})]$, en las que el ligando CO entra en una de las caras formadas por el ligando carbonilo y uno de los fosfuros, generándose de modo selectivo los correspondientes *cis*-dicarbonilos de fórmula general $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-PR}'\text{R}'')(\text{CO})_2]$.¹¹²

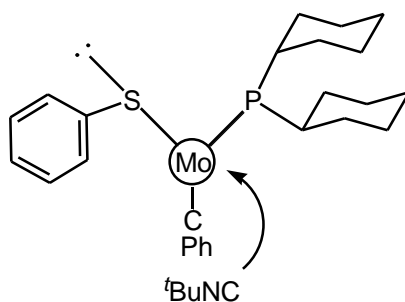
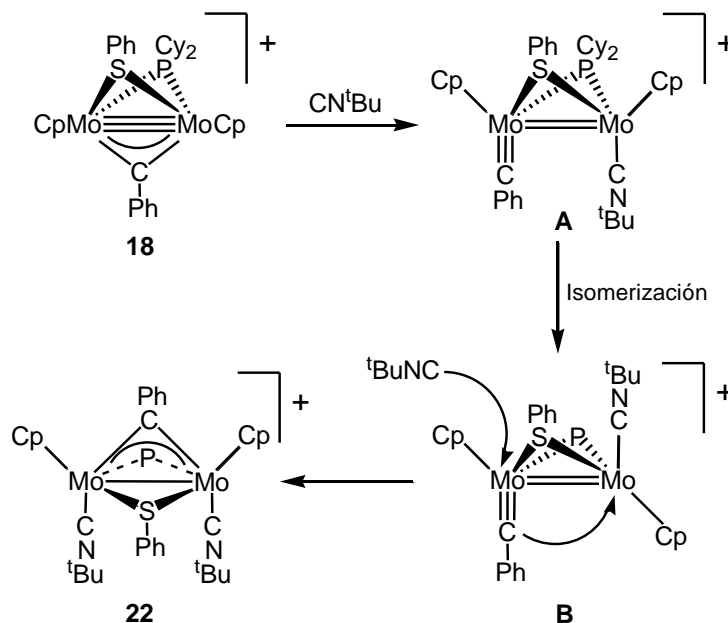


Figura 51: Dirección posible de ataque del ligando isocianuro entrante sobre el complejo **18**.

Para explicar la geometría del complejo **22** debe proponerse, tras la entrada de la primera molécula de isocianuro, una isomerización *cis/trans* en el intermedio resultante **A**, lo que lleva a un intermedio **B** isoestructural con el compuesto **17**, de modo que la entrada de la segunda molécula de isocianuro ocurriría previsiblemente sobre el átomo de Mo con el ligando carbino terminal, forzando un proceso concertado de cierre del carbino para regenerar el ligando puente (Esquema 58), lo que deja la segunda molécula de isocianuro posicionada en *cis* respecto a la primera. Esta última etapa sería completamente análoga a la transformación **17**→**19**.



Esquema 58

En este punto, es razonable pensar que la adición posterior de otro equivalente de CN^tBu en el complejo saturado **22** sería capaz de inducir el acoplamiento esperado C-P entre los ligandos carbino y fósforo. Sin embargo, los espectros de ^{31}P sólo muestran el complejo **22** con pequeñas cantidades de un nuevo producto (**23**) cuya síntesis selectiva se lleva a cabo empleando un exceso de isocianuro. Esta especie es producto del desplazamiento de un ligando tiolato y ha sido identificado como el dicatión $\text{cis}[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CN}^t\text{Bu})_4]^{2+}$ (**23**) (Figura 52), el cual ha podido ser aislado como la sal de BAr'_4^- tras un cambio de anión con NaBAr'_4 .

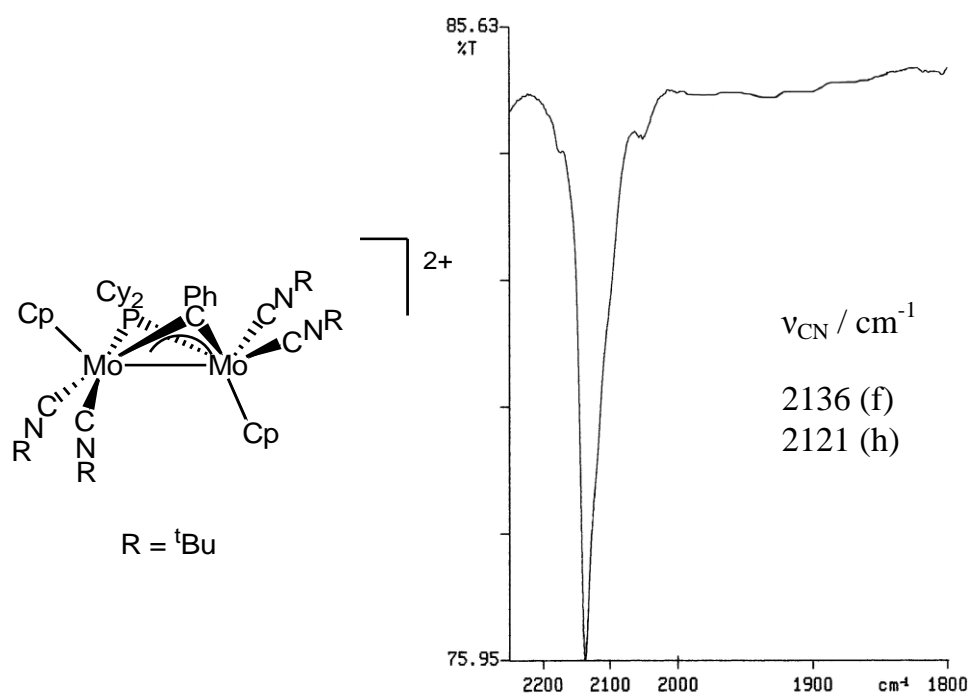
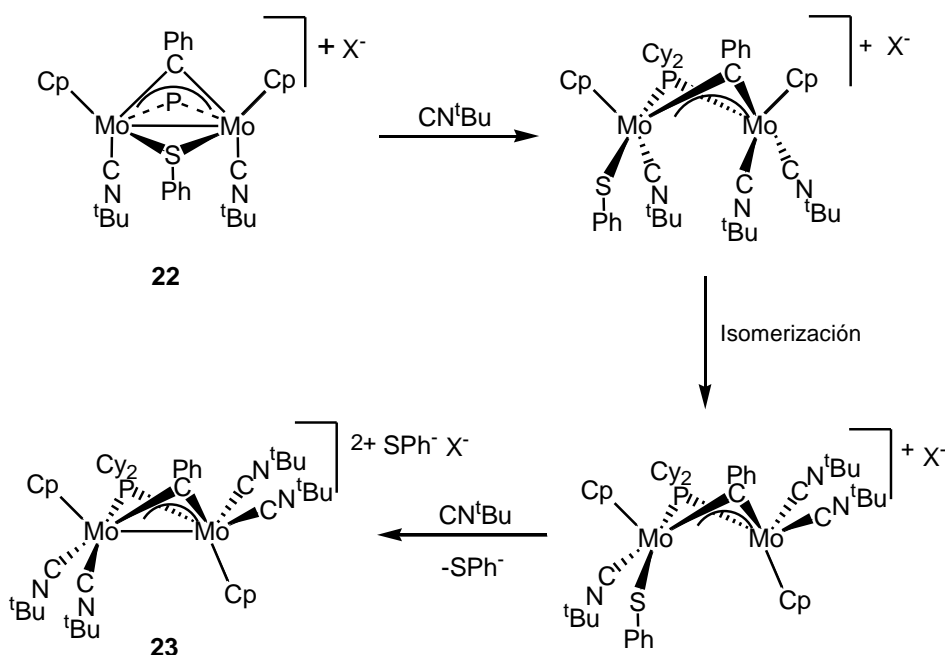


Figura 52: Estructura propuesta para el complejo **23** y su espectro IR en CH_2Cl_2 .

El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **23** presenta un singulete a 122.9 ppm, en una posición no muy alejada de la del complejo **22**. El número de señales alrededor de 1.5 ppm en el espectro de ^1H RMN y su intensidad ponen de manifiesto que se han incorporado cuatro moléculas de isocianuro al centro metálico, mientras que la integral correspondiente al anión BAr'_4^- corrobora que se trata de un dicatión. Por su parte, el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe una señal doblete a campos bajos (424.5 ppm) con un valor de la constante de acoplamiento ($J_{\text{CP}} = 35$ Hz)

correspondiente al ligando carbino e indicativo de una disposición *cis* de los ligandos carbino y fósforo, como ocurre en el complejo **22**. Finalmente, el espectro IR exhibe una banda intensa de más alta frecuencia y un hombro a frecuencias inferiores, lo que se corresponde con una disposición local *cis* de los isocianuros unidos a cada centro metálico (Figura 52).

El mecanismo propuesto para la formación del complejo **23** a partir del compuesto tiolato monocarbonilo **17** pasa por el complejo intermedio **22**, el cual sufriría dos adiciones posteriores de CN^tBu que provocarían el desplazamiento del ligando tiolato, que se dispondría como contraanión del dicatión (Esquema 59). Además, este producto sufre una isomerización *cis/trans*. Este tipo de isomerizaciones han sido previamente observadas en dicaciones de Mo con puentes tiolato; sin embargo en estos casos la isomerización es al revés; por ejemplo, el complejo *cis*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{CO})_4]^{2+}$ se obtiene mediante oxidación del compuesto *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{CO})_4]^{151}$



¹⁵¹ El Khalifa, M.; Guéguen, M.; Mercier, R.; Pétilion, F. Y.; Sailard, J. Y.; Talarmin, J. *Organometallics* **1989**, 8, 140.

La geometría transoide de este complejo va en contra de las tendencias geométricas encontradas en los complejos de tipo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_4]^{2+}$, en los que domina la conformación *cis*; sin embargo, la geometría propuesta en el complejo **23** es la encontrada para el compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-P}(\text{OEt})_2\}(\mu\text{-PPhH})(\text{CO})_4]$,¹⁴⁵ complejo neutro que no posee enlace metal-metal.¹⁵²

La diferencia de reacción del complejo tiolato **18** frente a CO y frente a CNR puede justificarse si se tiene en cuenta la menor basicidad del primero frente al segundo, así como el hecho de que la reacción con CO tiene lugar en fase heterogénea, alcanzándose concentraciones de ligando muy inferiores a las conseguidas en el caso del isocianuro.

2.2.3. REACCIONES CON LIGANDOS BIDENTADOS

Hasta ahora hemos analizado la reactividad de la especie paramagnética $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]\text{BF}_4$ (**4**) frente a ligandos monodentados (atrapadores radicalarios y especies con enlaces E-H potencialmente ácidos). En este nuevo apartado se estudiará el comportamiento del radical **4** en las reacciones con ligandos bidentados que combinan una acidez más o menos pronunciada con la presencia de dos centros dadores. Para ello se han utilizado ligandos bidentados que alternan átomos N, O y S dadores con el fin de estudiar, además, si la naturaleza de los heteroátomos induce algún cambio en el modo de coordinación de estos ligandos. En particular, en esta investigación hemos empleado ligandos que poseen un anillo aromático (ortoderivados del benceno) como soporte de los distintos átomos dadores.

La obtención del acuocomplejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SPh})(\text{CO})(\text{OH}_2)]\text{BF}_4$ (**19**), a pesar de ser irreproducible, sugiere que son dos las posiciones de coordinación posibles de los productos iniciales derivados del radical **4** (Figura 53).

¹⁵² Pétilion, F. Y.; Scholhammer, P.; Talarmin, J.; Muir, K. W. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178, 203.

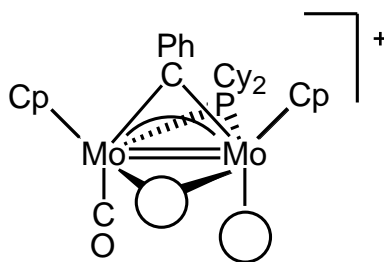


Figura 53: Posición coordinativa vacante del complejo **19**.

Para contrastar esta idea se decidió utilizar ligandos bidentados que combinan átomos N, O dadores con un grupo tiol, como es el caso del 2-aminotiofenol ó 2-hidroxitiofenol y grupos N, O dadores con un grupo fenol, como el 2-aminofenol y el catecol. La presencia del anillo aromático, además de imponer algunas restricciones geométricas, incrementa la acidez protónica de las funciones E-H presentes (E = S, N, O), lo que favorece la reactividad del ligando frente al radical **4**, como se pone de manifiesto en la sección **2.2.2**. Este conjunto de ligandos nos permite analizar la influencia del átomo dador de la molécula entrante en el modo de coordinación final. En todos los casos, la reacción implica una deshidrogenación del ligando entrante y posterior coordinación al centro metálico.

2.2.3.1. REACCIÓN CON $(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})$ y $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})$

La reacción de **4** a temperatura ambiente con una cantidad estequiométrica de 2-aminotiofenol o 2- hidroxitiofenol conduce selectivamente a los compuestos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-}\kappa^1_{\text{S}}:\kappa^2_{\text{S,N}}\text{-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$ (**24a**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-}\kappa^1_{\text{S}}:\kappa^2_{\text{S,O}}\text{-SC}_6\text{H}_4\text{OH})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$ (**24b**) respectivamente (Figura 52) que pueden considerarse análogos al acuocomplejo **20**.

La estructura que presentan los complejos **24a** y **24b** en disolución (Figura 54) es similar a la del complejo isoelectrónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2\{\mu\text{-}\kappa^1_{\text{S}}:\kappa^2_{\text{S,N}}\text{-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}(\text{CO})]\text{BF}_4$,¹⁰⁸ lo que se deduce de la analogía en sus datos espectroscópicos. En la Tabla 18 se recogen algunos de los datos más significativos de los compuestos **24a** y **24b**.

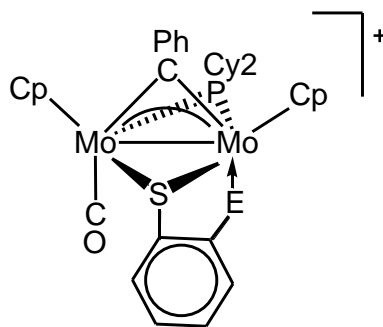


Figura 54: Estructura propuesta para los complejo **24a** (E = NH₂) y **24b** (E = OH).

COMPLEJO	IR (cm ⁻¹)	³¹ P RMN ^a	¹³ C RMN ^a		¹³ C RMN ^a
	CH ₂ Cl ₂	(ppm)	μ-CPh (ppm)		CO (ppm)
24a	1942	100.4	403.9	48	248.7
24b	1963	108.6	392.2	41	244.4

Tabla 18: Datos espectroscópicos más significativos de los complejos **24a** y **24b**.

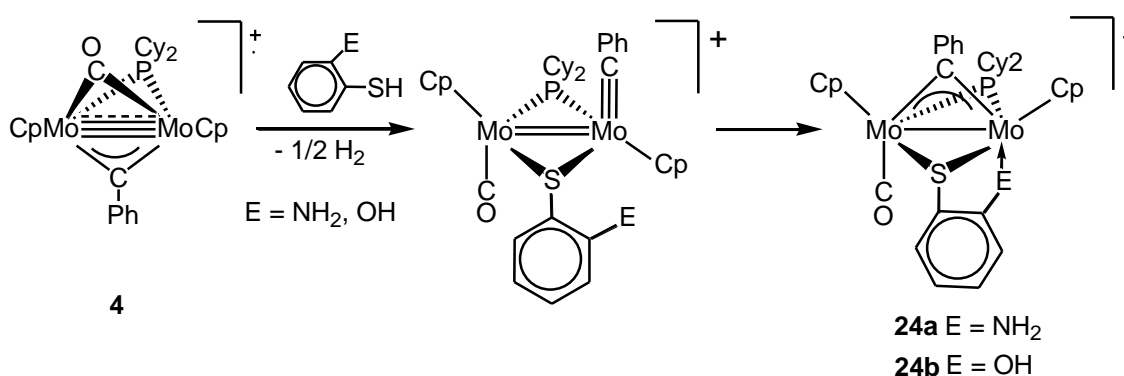
^aEn CD₂Cl₂.

Los espectros ³¹P{¹H} RMN muestran una única señal a 100.4 y 108.6 ppm para los complejos **24a** y **24b** respectivamente, posición comparable al complejo [Mo₂Cp₂(μ-PPh₂)₂{μ-κ¹_S:κ²_{S,N}-SC₆H₄NH₂}(CO)]BF₄ (129 y 94.1 ppm). Los bajos desplazamientos químicos de las resonancias de ³¹P en estos dos complejos no son anómalos para un sistema dinuclear de molibdeno con tres ligandos puente y dos terminales; como ya hemos comentado para el caso del complejo **22**. En los espectros ¹³C{¹H}RMN de **24a** y **24b**, el ligando fenilcarbino origina en cada caso un doblete en la zona característica de otros complejos carbino ya comentados en esta Memoria (**2**, **5**, **12**, **16**, **18**). Sin embargo, las constantes de acoplamiento C-P ($J_{CP} = 48$ Hz) son superiores a las presentadas por los anteriores complejos. Ello es debido al pequeño ángulo P-Mo-C resultante de la disposición cisoide de los puentes fenilcarbino y dicyclohexilfosfuro. Finalmente, los ligandos carbonilo de ambos complejos presentan en disolución una disposición terminal, tal y como se deduce de las relativamente altas frecuencias encontrada para la tensión C-O; la frecuencia del

complejo **24b** (1963 cm^{-1}) es superior a la encontrada para el complejo **24a** (1942 cm^{-1}), de acuerdo con la sustitución de un buen centro dador de carga (NH_2) por otro cuya capacidad de cesión electrónica es inferior (OH). Inesperadamente, los desplazamientos químicos de ^{13}C de estos ligandos carbonilo (248.7 y 244.4 ppm) son algo elevados para una disposición terminal, lo que debe tener un origen electrónico, pues para estas moléculas no parece probable la adopción en disolución de un modo de coordinación semipunte, dado su alto grado de congestión estérica.

El modo de coordinación $\mu\text{-}\kappa^1\text{S}:\kappa^2\text{S,N}$ del ligando 2-aminotiofenol tiene antecedentes en la literatura,¹⁵³ como es el caso del complejo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^1\text{S}:\kappa^2\text{S,N}\text{-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9]$,^{153a} aunque es más frecuente encontrarlo como quelato a un único centro metálico. En el caso del ligando 2-hidroxitiofenol también tiene la capacidad de unirse quelato a un metal, en coordinación $\mu\text{-}\kappa^1\text{S}:\kappa^2\text{S,O}$ e incluso únicamente puente por el átomo de S, dejando el sustituyente OH libre. Por ejemplo, el complejo binuclear $[\text{Re}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{S}:\kappa^2\text{S,O}\text{-SC}_6\text{H}_4\text{OH})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{OH})(\text{CO})_6]$ presenta estas dos últimas coordinaciones.¹⁵⁴

Teniendo en cuenta las estructuras de los compuestos **24a** y **24b** parece acertado proponer un mecanismo común para la formación de ambos complejos (Esquema 60).

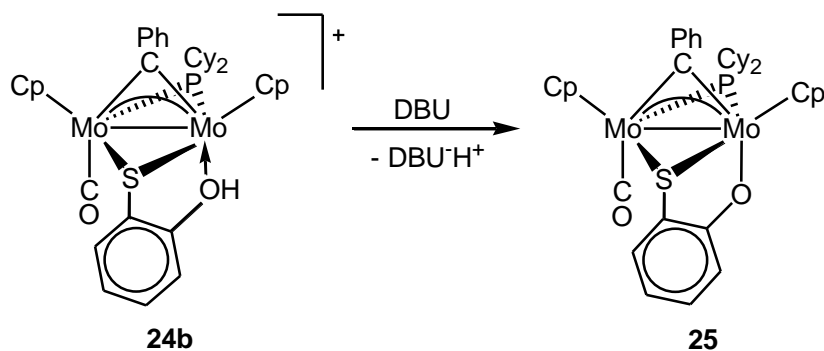


¹⁵³ (a) Cabeza, J. A.; Martínez-García, M. A.; Riera, V.; García-Granda, S.; Van der Maelen, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 197. (b) Liaw, W.-F.; Hsieh, C.-K.; Lin, G.-Y.; Lee, G.-H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3468. (c) Zhang, J.; Ma, L.; Cai, R.; Weng, L.; Zhou, X. *Organometallics* **2005**, *24*, 738. (d) Zhang, J.; Ma, L.; Han, Y.; Han, F.; Zhenxing, Z.; Ruifang, C.; Zhenxia, C.; Xigeng, Z. *Dalton Trans.* **2009**, 3298.

¹⁵⁴ Gerber, T. I. A.; Bertz, R.; Booyens, I. T.; Potgieter, K. C.; Mayer, P. *Polyhedron* **2011**, *30*, 1739.

Resultaría razonable proponer que la reacción comienza de la misma forma que la de formación del complejo difosfuro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{S}:\kappa^2\text{S,O-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$ anteriormente aludido, con la coordinación del átomo de nitrógeno de la amina. Sin embargo, esta hipótesis se puede descartar ya que en reacciones paralelas del radical **4** con aminas se produce antes la reacción con las trazas de agua que con dicho reactivo. Por ello, se propone en primer lugar una fisión homolítica del correspondiente enlace S-H por parte del radical para dar en los dos casos compuestos catiónicos monocarbonílicos análogos al complejo **17**, donde el ligando tiolato adopta el modo de coordinación puente. A continuación, se produciría la coordinación del sustituyente del tiolato (NH_2 , OH) a la posición vacante de uno de los centros metálicos, lo que elimina la insaturación electrónica del sistema y desplaza el ligando carbino a posición puente, generando finalmente los complejos **24a** y **24b**.

Cuando el compuesto **24b** es desprotonado con DBU se obtiene el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-}\kappa^1\text{S}:\kappa^2\text{S,O-SC}_6\text{H}_4\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]$ (**25**) (Esquema 61).



Esquema 61

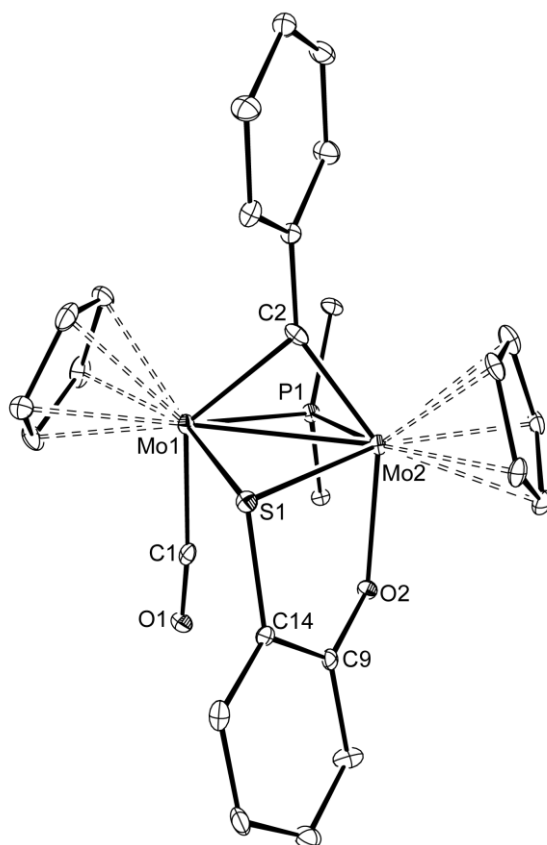


Figura 55: Diagrama ORTEP del complejo **25**. Los grupos ciclohexilo, excepto sus átomos C¹, y los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 19: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el complejo **25**.

Mo(1)-Mo(2)	2.7837(8)	Mo(2)-Mo(1)-C(1)	89.2(2)
Mo(1)-P(1)	2.420(2)	Mo(1)-Mo(2)-O(2)	89.3 (1)
Mo(2)-P(1)	2.445(2)	Mo(1)-Mo(2)-S(1)	56.9 (4)
Mo(1)-C(2)	2.139(6)	Mo(2)-O(2)-C(9)	120.3(4)
Mo(2)-C(2)	1.904(7)	O(2)-C(9)-C(14)	120.8(6)
Mo(1)-S(1)	2.509(2)	C(9)-C(14)-S(1)	116.1(5)
Mo(2)-S(1)	2.444(2)	C(1)-Mo(1)-S(1)	84.9(2)
Mo(2)-O(2)	2.121(4)	C(1)-Mo(1)-P(1)	80.9 (2)

El compuesto **25** consiste en dos fragmentos ciclopentadienilmolibdeno unidos por tres ligandos puente: un diciclohexilfosfuro, un fenilcarbino y un tiofenolato (Figura 55 y Tabla 19). Este último ligando se encuentra actuando como puente entre los átomos de molibdeno a través de su átomo de S y se enlaza a uno de los metales a través del átomo de oxígeno, adoptando un modo de coordinación poco común en complejos polinucleares, y que ha sido observado, por ejemplo, en el complejo $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\text{CO})_7(\text{S},\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-1,2)_3]$.¹⁵⁵ Si no se considera el enlace metal-metal, la geometría de coordinación de cada uno de los átomos metálico es de banqueta de cuatro patas, donde el ligando CO se encuentra en disposición *cis* respecto al ligando tiofenolato. Las distancias Mo-S son similares a las del complejo tiolato **18** y están dentro del intervalo esperado para este tipo de ligandos, mientras que la distancia Mo-O en **25** es más larga que la correspondiente al complejo trinuclear anteriormente aludido, lo que posiblemente se deba a la ausencia de una interacción π por parte de los pares de electrones del oxígeno. La coordinación del ligando carbino puente es bastante asimétrica respecto a los dos metales ($\Delta d \sim 0.24 \text{ \AA}$), de hecho se une más fuertemente al átomo de Mo(2). Esto es lógico considerando los ligandos terminales presentes: un ligando CO en Mo(1) que ejerce un mayor efecto *trans* labilizador sobre el ligando carbino que un ligando O-dador en Mo(2), tal como queda reflejado en las distancias $[\text{Mo}(1)-\text{C}(2) = 2.139(6) \text{ \AA}$ vs $\text{Mo}(2)-\text{C}(2) = 1.904(7) \text{ \AA}]$. Este efecto de localización electrónica sobre el átomo de Mo(2) también fue observado en el acuocomplejo **19**. Los puentes tiolato y fosfuro también presentan una asimetría en el mismo sentido, aunque mucho menos pronunciada, con diferencias en las correspondientes distancias al metal de sólo 0.07 y 0.02 \AA ., respectivamente (Figura 56). Finalmente, la distancia intemetálica Mo-Mo en el compuesto **25**, de 2.7837(8) \AA ., es similar a la del acuocomplejo **19** [2.7820(4) \AA] e inferior a la distancia intermetálica correspondiente para una especie de 34 electrones como es este caso, siendo la justificación análoga a la ya comentada para el complejo **19**.

¹⁵⁵ Zhuang, B.; Huang, L.; Lan, A.; He, L.; Zhao, X.; Lu, J. *Polyhedron* **1992**, *11*, 2557.

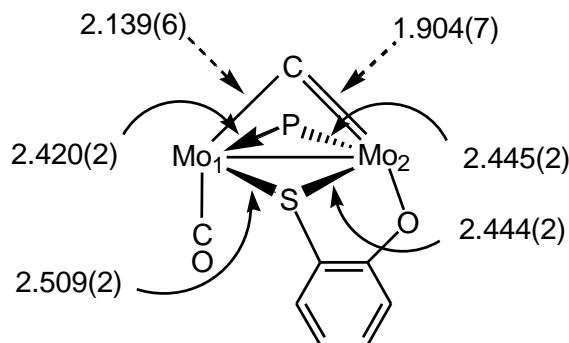


Figura 56: Distancias en Å

Los datos espectroscópicos confirman que la estructura que presenta el compuesto **25** en sólido es la misma que en disolución. El espectro IR en disolución del compuesto **25** presenta una única banda a 1955 cm^{-1} correspondiente a un carbonilo terminal y cuya frecuencia es inferior, en unos 8 cm^{-1} , a la encontrada para el complejo protonado **24b**, como corresponde al paso de un compuesto catiónico a uno neutro, cuya densidad electrónica en el centro metálico es algo superior. El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe una señal a 119.8 ppm, posición muy similar al del complejo **24b**, lo que también sugiere que el entorno del átomo de P apenas se ha visto afectado por la desprotonación. Por su parte, el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe un doblete a campos muy bajos ($\delta_{\text{C}} = 389.0\text{ ppm}$) correspondiente al ligando carbino, con una elevada constante de acoplamiento C-P de 50 Hz, del mismo orden que los anteriores complejos **24a** y **24b**, indicativa de la retención de la disposición *cis* de los ligandos fosfuro y carbino, como queda confirmado a través de los datos cristalográficos. El ligando carbonilo en este espectro aparece en una posición bastante desapantallada ($\delta_{\text{CO}} = 247.3\text{ ppm}$) como su precursor, de la misma forma que el carbono cuaternario del sustituyente tiocatecolato para el átomo de oxígeno ($\delta_{\text{C}} = 171.2\text{ ppm}$) que se ve incrementada respecto al complejo catiónico **24b** como consecuencia de la desprotonación en dicho átomo.

2.2.3.2. REACCIÓN CON $(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$.

La especie **4** reacciona a temperatura ambiente con 2-aminofenol conduciendo, en pocos minutos, a la formación del complejo catiónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\kappa^2_{\text{N,O}}\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})(\text{CO})]\text{BF}_4$ (**26**) (Figura 57).

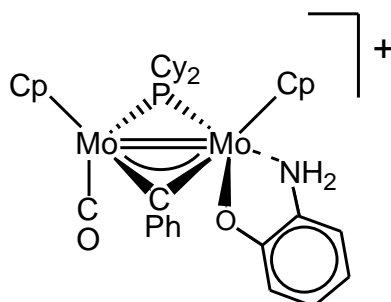


Figura 57: Estructura propuesta para el compuesto **26**.

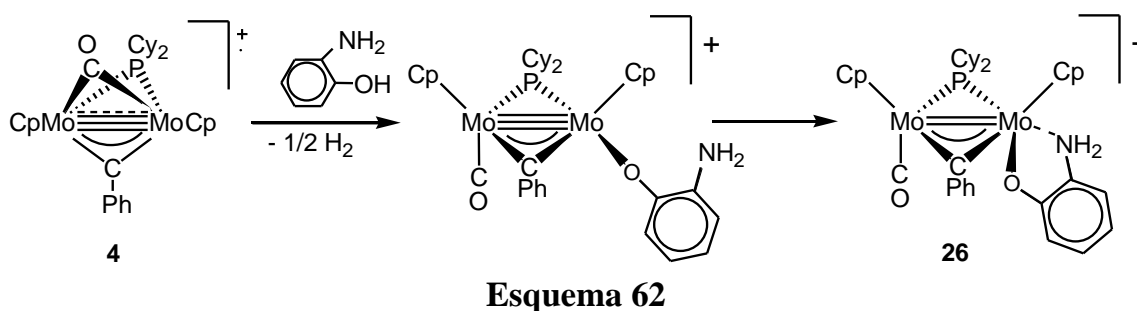
La presencia del ligando entrante en la molécula queda determinada por la existencia de dos multipletes correspondientes a los protones aromáticos del 2-aminofenolato en el espectro ^1H RMN. Aunque las resonancias del grupo NH_2 no pudieron ser identificadas en el espectro anterior, la presencia de este grupo se deduce de la observación de dos bandas a 3375 (d, ν_{NH}) y 3305 (d, ν_{NH}) cm^{-1} en el espectro IR en nujol, atribuibles a la tensión N-H de un grupo NH_2 .

Por su parte, el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe a 421.3 ppm un doblete ($J_{\text{CP}} = 6$ Hz) correspondiente al fenilcarbino; el bajo valor de la constante de acoplamiento C-P en el espectro de ^{13}C indica una disposición geométrica que implica ángulos C-Mo-P superiores a los de las especies **24** y **25**. Una coordinación quelato del ligando 2-aminofenol sería compatible con todos los datos anteriores. Además, ello implica un aporte de 3 electrones al centro metálico, convirtiendo al compuesto en un complejo de 32 electrones, lo que resulta compatible con el valor de 186.7 ppm para el desplazamiento químico del ^{31}P del grupo fosforo, muy similar al encontrado en el complejo análogo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\kappa^2_{\text{N,O}}\text{-NH}_2(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CO})]\text{BF}_4$ ($\delta_{\text{P}} = 183.5$ y 171.1 ppm).¹⁰⁸

El modo de coordinación quelato del 2-aminofenol se encuentra adicionalmente confirmado por la frecuencia a la que aparece la banda de tensión

C-O en el espectro IR en disolución, 1930 cm^{-1} , que resulta lo suficientemente baja como para descartar la posibilidad de que el átomo de oxígeno actúe como puente entre los dos metales (en el compuesto **24a** esta frecuencia se sitúa en 1942 cm^{-1}).

La formación del complejo **26** podría iniciarse con la fisión homolítica por parte del radical **4** del enlace O-H del reactivo para dar un compuesto catiónico análogo al complejo **14**, donde el ligando fenolato adoptaría una disposición terminal. El proceso continuaría con la coordinación del sustituyente amino al mismo metal para adquirir un modo de coordinación quelato, reduciéndose de este modo parcialmente la insaturación coordinativa y electrónica del sistema (Esquema 62).



2.2.3.3. REACCIÓN CON (OH)C₆H₄(OH).

La especie paramagnética **4** reacciona con catecol para originar de forma inmediata el complejo catecolato parcialmente protonado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\kappa^1\text{-OC}_6\text{H}_4\text{OH})(\text{CO})]\text{BF}_4$ (**27**) (Figura 58). Este complejo resulta inestable y con el tiempo se hidroliza para transformarse en el complejo oxocarbino *cis*-**3**. Por ello, su caracterización procede fundamentalmente de los datos de RMN e IR del mismo en disolución de CH_2Cl_2 , que resultan comparables a los de los complejos hidroxocarbino **5** y al fenolato **14**.

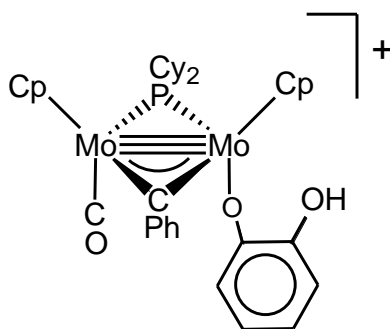
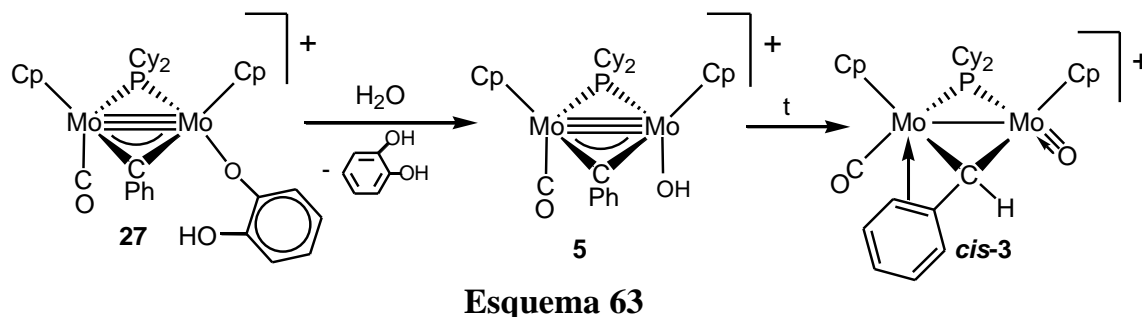


Figura 58: Estructura propuesta para el complejo **27**.

Tanto el espectro IR en nujol como el espectro en disolución presentan una banda en la zona de tensión C-O a altas frecuencias, 1949 y 1958 cm^{-1} respectivamente, lo que confirma la presencia de un ligando carbonilo terminal. Por su parte, el ligando OH del complejo **27** queda reflejado en la banda de tensión correspondiente a 3447 (da) cm^{-1} , muy próxima a la del complejo **5** (3500 cm^{-1}). El espectro ^{31}P RMN muestra una señal fuertemente desapantallada a 273.7 ppm, un desplazamiento muy próximo al de los complejos hidroxido **5** ($\delta_{\text{P}} = 301$ ppm) y fenolato **14** ($\delta_{\text{P}} = 277.3$ ppm). Este desplazamiento está de acuerdo con la aportación por parte del ligando catecolato monodentado de 1 electrón al centro metálico, a diferencia de lo que sucede con el complejo sintetizado por nuestro grupo de investigación $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\kappa^1\text{-OC}_6\text{H}_4\text{OH})(\text{CO})]\text{BF}_4$ en el cual dicho ligando parece actuar como un dador de 3 electrones.¹⁰⁸

El modo de coordinación monodentado que adopta el ligando catecolato en la especie **27** tiene precedentes en la literatura especializada.¹⁵⁶ Sin embargo, este complejo es inestable, como el fenolato **14**, y con el tiempo (1 hora) se transforma en el complejo oxocarbeneo *cis*-**3**, lo que, sin duda, debe ocurrir a través del intermedio hidroxocarbonylo **5** derivado de la hidrólisis que sufre el compuesto **27** (Esquema 63).

¹⁵⁶ (a) Ogihara, T.; Hikichi, S.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2614. (b) Zirong, D.; Bhattacharya, S.; McCusker, J. K.; Hagen, P. M.; Hendrickson, D. N.; Pierpont, C. G. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 870. (c) Heistand, R. H., II; Roe, A. L.; Que, L., Jr. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 676.



Cuando a una disolución en CH_2Cl_2 del complejo **27** se le añade un equivalente de un agente desprotonante como DBU se obtiene el complejo cateco-diolato $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\kappa^2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CO})]$ (**28**). Si se deja difundir lentamente a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ una capa de hexano sobre una disolución del compuesto **28** en CH_2Cl_2 , se obtiene unos cristales azules que han sido sometidos a un estudio de difracción de Rayos-X de monocristal (Figura 59). En la Tabla 20 se recogen los datos de distancias y ángulos de enlace más significativos del complejo **28**.

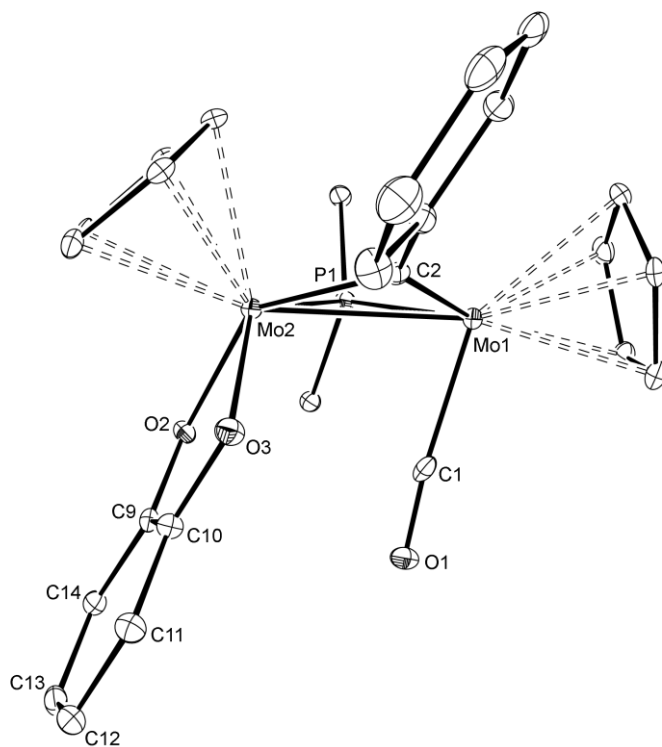


Figura 59: Diagrama ORTEP del complejo **28**. Los grupos ciclohexilo, excepto sus átomos C^1 , y los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad. Sólo se muestra una de las dos moléculas independientes presentes en el cristal.

Tabla 20: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto **28**.

Mo(1)-Mo(2)	2.7850(5)	Mo(1)-C(2)-Mo(2)	87.1(2)
Mo(1)-P(1)	2.356(1)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	69.6(4)
Mo(2)-P(1)	2.517(1)	Mo(1)-Mo(2)-O(2)	108.8(1)
Mo(1)-C(2)	1.945(5)	Mo(1)-Mo(2)-O(3)	101.0(1)
Mo(2)-C(2)	2.092(5)	Mo(2)-Mo(1)-C(1)	74.2(1)
Mo(2)-O(2)	2.037(3)	O(2)-Mo(2)-O(3)	75.7(1)
Mo(2)-O(3)	2.069(4)	Mo(2)-O(3)-C(10)	116.3(3)
O(2)-C(9)	1.333(6)	O(3)-C(10)-C(9)	114.8(5)
O(3)-C(10)	1.339(6)	C(10)-C(9)-O(2)	114.6(4)
C(9)-C(10)	1.403(7)	C(9)-O(2)-Mo(2)	117.9(3)
C(10)-C(11)	1.389(8)	C(2)-Mo(1)-P(1)	103.4(1)
C(11)-C(12)	1.401(7)	C(2)-Mo(2)-P(1)	94.1(2)
C(12)-C(13)	1.393(8)		
C(13)-C(14)	1.383(8)		

Como se puede apreciar en la Figura 59, el compuesto **28** presenta en el cristal una estructura con dos puentes, dicitclohexilfosfuro y fenilcarbino que enlazan los dos centros metálicos. La esfera de coordinación del complejo se completa con un ligando carbonilo y un ligando catecolato coordinado en modo quelato a uno de los metales a través de sus átomos de oxígeno. El esqueleto del compuesto **28** es isoestructural con el complejo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CO})]$,¹⁰⁸ en el que también el ligando catecolato se dispone *cis* con el grupo carbonilo. La distancia intermetálica, de 2.7850(5) Å, permite asignar un doble enlace formal para la especie **28**. En efecto, este valor resulta muy similar

al encontrado en otras especies de 32 electrones con dos ligandos puentes y un metal con mayor índice de coordinación que el otro, como ocurre en los compuestos fosfinocarbeno **15** y **21** anteriormente comentados. Como era de esperar, la coordinación de los ligandos fosfuro y carbino es asimétrica, observándose mayores distancias Mo-P para Mo(2), metal al que se encuentra coordinado el catecolato, hecho que se justifica por su mayor índice de coordinación. Si no se considera el enlace M-M, el Mo(2) posee una geometría de banqueta de 4 patas, como así lo confirma los ángulos en torno a dicho átomo, incluyendo los que afectan al ligando catecolato [75.7(1)°].

El anillo que resulta de la coordinación quelato de un ligando catecolato posee una estructura electrónica que puede ser descrita a través de tres formas resonantes (Figura 60), en función del grado de transferencia electrónica del ligando al metal.

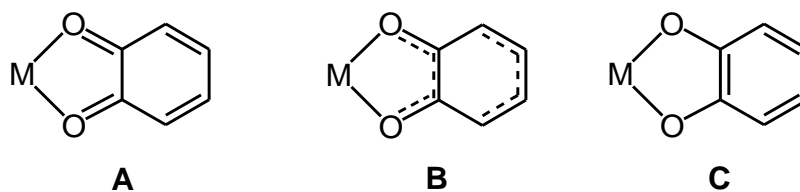


Figura 60

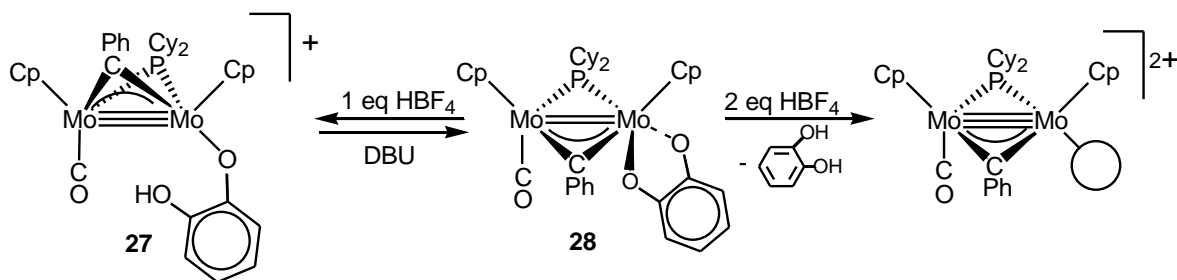
En el caso del compuesto **28**, las distancias Mo(2)-O(2) y Mo(2)-O(3), de 2.037(3) y 2.069(4) Å respectivamente, son del mismo orden que las del complejo de W anteriormente nombrado [2.035(8) y 2.046(8) Å] e incluso más largas que las observadas para la mayoría de catecodiolatocomplejos y especies relacionadas, que oscilan alrededor de los 2.025 Å,¹⁵⁷ lo que resulta coherente con la presencia de un enlace σ entre el metal y el oxígeno. Las distancias O-C en **28**, de 1.333(6) y 1.339(6) Å son sólo marginalmente más cortas que las correspondientes a un enlace sencillo C-O y, finalmente, los valores de las distancias C-C en el anillo aromático son, por término medio, idénticas a las de un anillo bencénico normal (1.39 Å) como el fenilo del ligando fenilcarbino. Todo ello permite concluir la existencia de una mínima deslocalización

¹⁵⁷ Yang, K.; Martin, J. A.; Bott, S. G.; Richmond, M. G. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 254, 19.

electrónica de tipo π entre los átomos del anillo catecolato y sus átomos de oxígeno y que permite proponer la forma resonante **C** como la descripción más ajustada de la estructura del complejo **28**.

Los datos espectroscópicos en disolución son totalmente compatibles con la estructura en estado sólido. Su espectro IR en CH_2Cl_2 presenta en la zona característica de carbonilos terminales una única banda situada a 1918 cm^{-1} , mientras que su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe una única señal a 173.0 ppm , desplazamiento muy similar al de la especie isoestructural **26** ($\delta_{\text{P}} = 186.7\text{ ppm}$). El espectro ^1H RMN presenta 2 multipletes que integran por dos protones cada uno correspondientes a los átomos de H del anillo aromático del catecol, como se espera del modo de coordinación quelato del ligando, que supone la equivalencia de los protones del anillo aromático dos a dos. Por último, el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **28** muestra un doblete correspondiente al ligando fenilcarbino a 421.3 ppm con una baja constante de acoplamiento ($J_{\text{CP}} = 6\text{ Hz}$), como corresponde a un ángulo C-Mo-P relativamente abierto (aproximadamente 98°).

Como muestra el Esquema 64, la protonación del complejo **28** con un equivalente de HBF_4 tiene lugar en uno de los oxígenos del ligando catecolato, que se descoordina del metal regenerando de esta forma el compuesto monodentado **27**, el cual, como ya hemos comentado, es inestable y se hidroliza con gran facilidad para dar el oxocarbeno *cis*-**3** en el plazo de 1 hora. Por su parte, la protonación con exceso de HBF_4 desplaza completamente el ligando catecolato generando un dicatión con una posición coordinativa vacante que reacciona con trazas de agua para dar *cis*-**3** de forma prácticamente instantánea.



Esquema 64

Teniendo en cuenta las estructuras de los compuestos **24a** a **28** parece razonable hacer, en este punto, un análisis comparativo de los factores que determinan el modo de coordinación del ligando entrante en el producto final. En la Tabla 21 se recogen algunos de los datos más significativos de los citados compuestos.

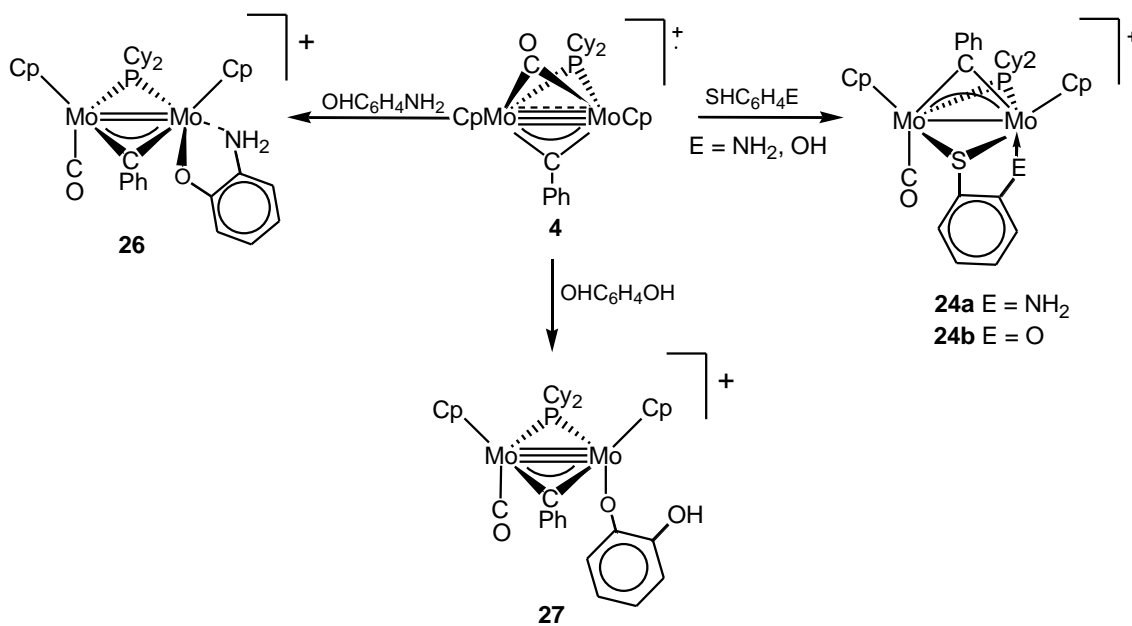
	X	Y	L	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$	$\delta\text{P}/\text{ppm}$	$\delta\text{C}/\text{ppm}$	$J(\text{CP})/\text{Hz}$
24a	S	N	(NH ₂)C ₆ H ₄ S	1942	100.4	403.9	48
24b	S	O	(OH)C ₆ H ₄ S	1963	108.6	392.2	41
25	S	O	OC ₆ H ₄ S	1955	119.8	389.0	50
26	O	N	(NH ₂)C ₆ H ₄ O	1930	186.7	421.3	6
27	O	O	(OH)C ₆ H ₄ O	1958	273.7	-	-
28	O	O	OC ₆ H ₄ O	1918	173.0	399.0	7

Tabla 21: Datos espectroscópicos de los compuestos catiónicos del tipo [Mo₂Cp₂(μ -CPh)(μ -PCy₂)(μ -X,Y-L)(CO)]BF₄ (**24a** y **24b**), [Mo₂Cp₂(μ -CPh)(μ -PCy₂)(X,Y-L)(CO)]BF₄ (**26** y **27**) y neutros del tipo [Mo₂Cp₂(μ -CPh)(μ -PCy₂)(X,Y-L)(CO)] (**25** y **28**).

En primer lugar, se ha observado que el primer estadio de la reacción del radical **4** con ligandos bidentados N, O y S-dadores implica la deshidrogenación del ligando entrante con la preferencia esperable en función de su acidez (SH>OH>NH₂) para dar, en todos los casos, compuestos catiónicos monocarbonílicos. La estructura adoptada por el ligando entrante, sin embargo, no es única y obedece a distintos factores.

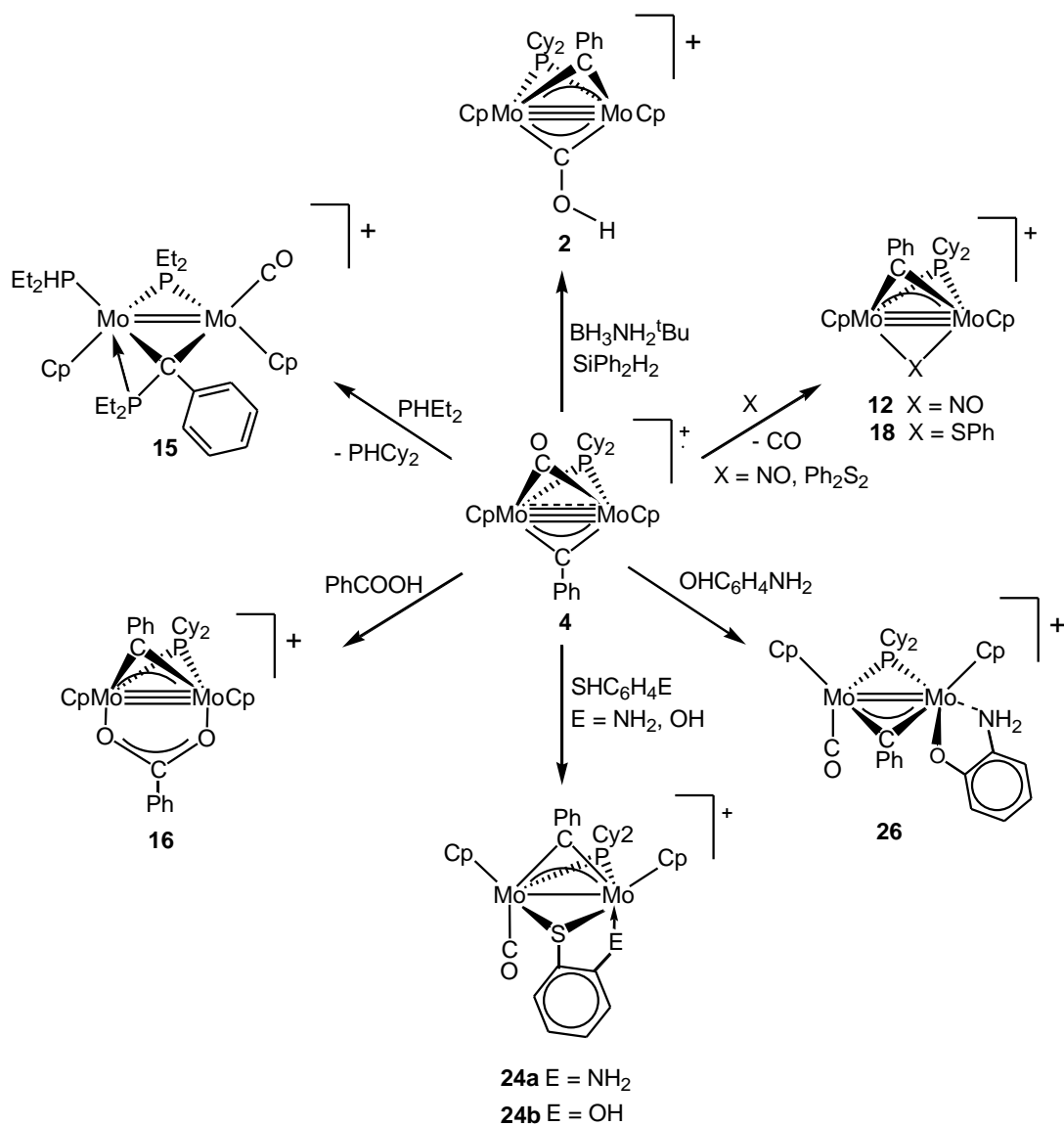
En todos los casos, el ligando entrante adopta un modo de coordinación quelato. La única excepción a este comportamiento se encuentra en el complejo **27**, que presenta un ligando catecolato unido exclusivamente a través del átomo de oxígeno, lo que puede justificarse dada la escasa capacidad dadora del grupo alcohol restante. Por otra parte, cuando uno de los átomos es azufre, ese átomo

tiende además a adoptar una posición puente, saturando el centro intermetálico (Esquema 65).



Finalmente, los compuestos neutros obtenidos mediante desprotonación de los anteriores cationes retienen el modo de coordinación del ligando en el catión, con la excepción del complejo catecolato, cuya desprotonación implica su cambio de coordinación, del monodentado a modo quelato.

El Esquema 66 muestra un resumen de la reactividad del radical **4** frente a distintos reactivos. Estas reacciones sugieren que el electrón desapareado del radical se encuentra deslocalizado en toda la molécula, lo que convierte a este producto en un potencial intermedio de síntesis para muy diversos tipos de complejos diamagnéticos.



Esquema 66

2.3. REACCIONES DE ACOPLAMIENTO C-C.

Los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (**1**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COH})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (**2**), (Capítulo 1) con dos ligandos carbino en la misma molécula, pueden constituir dos buenos precursores de productos de acoplamiento C-C (bien entre sus ligandos carbino o bien con otros ligandos entrantes) mediante la adición de moléculas dadoras a estos sistemas.

La creación de enlaces carbono-carbono en un entorno dimetálico constituye un proceso sumamente interesante, más aún si se tiene en cuenta que uno de los átomos de carbono de los compuestos **1** y **2** procede de un ligando carbonilo, lo cual resulta muy atractivo desde el punto de vista de los procesos de reducción catalítica de monóxido de carbono, como ya se comentó en la Introducción. Por ello, aunque no constituía un objetivo inicial de este trabajo, se decidió abordar el estudio de las posibles reacciones de acoplamiento C-C de los los compuestos **1** y **2**.

A lo largo de este capítulo se analizará también la posibilidad de invertir el proceso de acoplamiento entre ligandos carbino mediante la eliminación de alguno de los ligandos presentes en los productos de acoplamiento, hecho que se puede llevar a cabo de forma sencilla con ligandos carbonilo. Esto nos ha llevado a estudiar no sólo las reacciones de los complejos **1** y **2** frente a diferentes tipos de isocianuros y CO, sino también las reacciones opuestas, es decir, las de descarbonilación de los productos anteriores.

2.3.1. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**1'**).

La reactividad de los complejos de 30 electrones con ligandos carbino puente viene dominada por el carácter insaturado del centro dimetálico.⁷¹ Tal es el caso del compuesto **1'**, de modo que los procesos de adición al centro dimetálico deberían resultar muy favorecidos; sin embargo, la presencia de dos ligandos carbino en este compuesto puede alterar el comportamiento químico del mismo modo que ocurre con el complejo bis(alcoxicarbino) $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})_2(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$, pues podrían producirse procesos de acoplamiento entre tales ligandos carbino.

2.3.1.1. REACCIÓN CON CO.

Cuando las disoluciones de **1'** en CH_2Cl_2 se someten a presiones moderadas de CO (< 4 atm), lo que se consigue mediante congelación de la disolución por inmersión en nitrógeno líquido, eliminación de la atmósfera de nitrógeno y rellenado del matraz con gas CO, no se observa ningún cambio espectroscópico. Tampoco se observa cuando estas disoluciones (en 1,2-dicloroetano) se calientan a 60° C durante 12 horas. Sin embargo, el complejo **1'** se carbonila al someter sus disoluciones (en CH_2Cl_2) a mayores presiones, para lo que se requiere el empleo de autoclave. En particular, cuando se emplean presiones de CO de 40 bars durante 72 horas se obtiene el complejo *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C(OMe)CPh}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (*trans*-**29'**) (Figura 59) con buenos rendimientos, junto con pequeñas cantidades de los dos posibles isómeros *cis* en proporción 10:1:1. La adición de dos moléculas de CO sobre el complejo **1'** desencadena un proceso de acoplamiento entre los ligandos fenilcarbino y metoxicarbino, lo cual genera un nuevo ligando fenilmetoxiacetileno puente entre ambos centros metálicos.

Los datos espectroscópicos del complejo ***trans-29'*** en disolución son coherentes con la estructura propuesta en la Figura 61. Su espectro IR en diclorometano presenta el patrón típico de los compuestos *trans*-dicarbonílicos dinucleares, con ángulos entre los dos ligandos CO cercanos a 180°. ¹²⁰ La banda más intensa aparece a 1962 cm⁻¹ y se asigna a la tensión asimétrica CO mientras que el hombro característico de un complejo *trans* aparece a frecuencias superiores (1986 cm⁻¹) y corresponde a la vibración simétrica de tensión C-O.

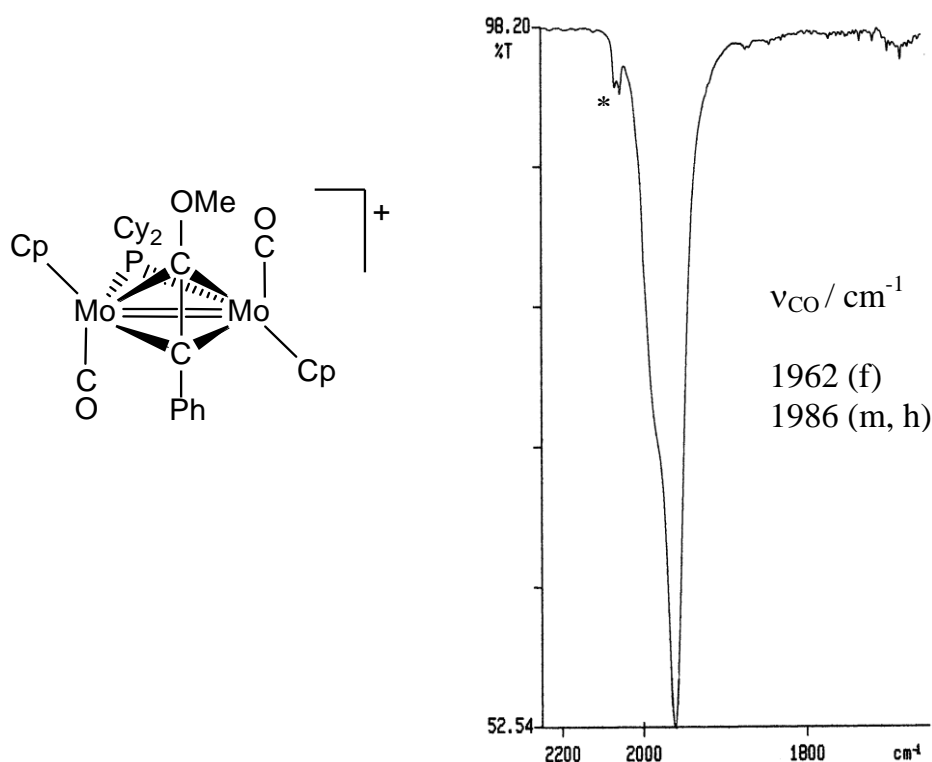


Figura 61: Estructura propuesta y espectro IR en la zona de tensión C-O (CH₂Cl₂) de ***trans-29'***. * bandas de impurezas.

El espectro ³¹P{¹H} RMN exhibe la señal de un complejo mayoritario a 155.3 ppm correspondiente a dicho isómero *trans*, mientras que a mayores desplazamientos químicos (186.2 y 190.7 ppm) se observan dos señales pertenecientes a cada uno de los isómeros *cis* (indistintamente *cis-syn*, *cis-anti*) del complejo. Todos estos desplazamientos son inferiores al del complejo **1** (265.6 ppm), como es de esperar para la reducción en el orden de enlace intermetálico. El desplazamiento químico del isómero *trans* es aún superior al

esperado para un complejo dinuclear de molibdeno con un puente dicitclohexilfosfuro sobre un enlace metal-metal doble, ya que, por ejemplo, los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C(R)CH(R')}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{H}$, Me ; $\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{Me}$) poseen un doble enlace metal-metal y exhiben desplazamientos de ^{31}P entre 128 y 135 ppm.¹⁰² Este desapantallamiento relativo del núcleo ^{31}P en el caso de **trans-29'** podría ser indicativo de una menor capacidad donora del ligando fenilmetoxiacetileno puente en comparación con el ligando alquenoilo, lo que se traduciría en un aumento de la multiplicidad en el enlace intermetálico, aunque también puede ser consecuencia de la carga positiva de la molécula (por ejemplo, $\Delta\delta_{\text{P}} \sim 35$ ppm al pasar de **I** al catión **1**). Finalmente, los isómeros *cis* poseen núcleos de ^{31}P más desapantallados que el *trans*, lo que es algo habitual para la isomería *cis/trans* en este tipo de especies ciclopentadienílicas. Por ejemplo, en la pareja de isómeros *cis* y *trans* del catión $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_2(\text{OMe})_2\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ la señal del isómero *cis* aparece 31 ppm más desapantallada que la del correspondiente isómero *trans*.

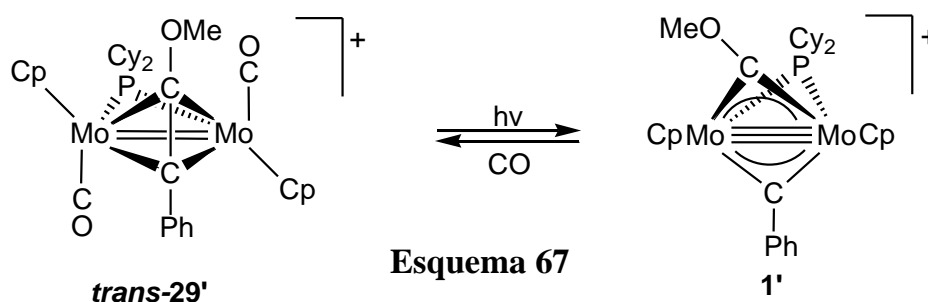
Dada la pequeña proporción que presentan los dos isómeros **cis-29'** en disolución, sólo se han podido identificar sus señales más intensas, como las de los grupos Cp equivalentes (a 6.0 y 5.96 ppm respectivamente) y la señal de los grupos metoxi. El acoplamiento entre los ligandos metoxi y fenil carbino para generar un ligando fenilmetoxiacetileno se confirma en los espectros $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN por la ausencia de resonancias fuertemente desapantalladas, que son reemplazadas por otras a 138.0 y 125.6 ppm. La primera señal se asigna al grupo C(OMe) y la segunda al grupo C(Ph), por semejanza con las medidas para el complejo mononuclear con el mismo tipo de ligando acetileno $[\text{WCp}\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C(OMe)C}(p\text{-tol})\}(\text{PMe}_3)_2]\text{BF}_4$ donde la señal más desapantallada se asigna al grupo C(OMe),¹⁵⁸ estos desplazamientos químicos, además, son similares al de los complejos isoelectrónicos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HC}_2(p\text{-tol})\}(\text{L})_2(\mu\text{-L}'_2)]^{2+}$ ($\text{L} = \text{CO}$, CN^tBu ; $\text{L}'_2 = \text{dppm}$, dmpm).¹⁵⁹

¹⁵⁸ Kreissl, F. R.; Sieber, W. J.; Hofmann, P.; Riede, J.; Wolfgruber, M. *Organometallics* **1985**, *4*, 788.

¹⁵⁹ Alvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Ruiz, M. A. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 983.

2.3.1.2. DESACOPAMIENTO C-C EN EL COMPLEJO *trans*-29'.

La presencia en el compuesto **29'** de ligandos carbonilo nos ha permitido estudiar sus reacciones de descarbonilación por vía fotoquímica. Así, cuando una disolución en THF del compuesto se somete a irradiación con luz visible-UV se obtiene rápida (aproximadamente cinco minutos) y cuantitativamente el complejo **1'** (Esquema 67).



Como ya se indicó en la Introducción, existen muy pocos ejemplos en la literatura científica de procesos de acoplamiento reversible entre ligandos carbino.⁶⁹⁻⁷¹ El precedente más próximo al compuesto **29'** lo constituye el “cluster” [Fe₃(CO)₁₀(μ₃-η²-MeC≡COEt)], el cual en disolución a temperatura ambiente sufre un proceso de descarbonilación espontánea para regenerar el complejo etoxicarbino de partida.^{70b} Nuestro grupo de investigación ha sido el primero en demostrar que dos centros metálicos son suficientes para llevar a cabo este tipo de reacciones, como se puso de manifiesto en el caso del complejo dimetoxiacetileno [Mo₂Cp₂{μ-C₂(OMe)₂}(μ-PCy₂)(CO)₂]⁺ el cual, por irradiación con luz visible-UV de sus disoluciones en THF, regenera su compuesto bis(metoxicarbino) precursor.

2.3.1.3. REACCIÓN CON CNR (R = ^tBu, Xyl).

Si a una disolución del complejo **1'** en CH₂Cl₂ se le añade un equivalente de CNR (R = ^tBu, Xyl) la reacción no llega a completarse, pues sigue

conteniendo el complejo precursor **1'** junto con otro producto de reacción en igual proporción, tal y como lo demuestran los datos espectroscópicos. La adición de un segundo equivalente completa la reacción, obteniéndose como producto mayoritario el complejo mencionado, identificado como *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η²:η²-C(OMe)CPh}(μ-PCy₂)(L)₂]CF₃SO₃ [*trans*-**30a'** para L = CN^tBu y *trans*-**30b'** para L = CNXyl] (Figura 62), junto con dos compuestos minoritarios en cada caso, identificados como los dos posibles isómeros *cis*-**30'**, en una proporción relativa 10:4:2. Si esta reacción se lleva a cabo a 233 K mejora la proporción del isómero mayoritario frente a un único isómero *cis*-**30'** (10:2) observándose, además, que la proporción no varía al alcanzar la temperatura ambiente, lo que demuestra que los distintos isómeros del complejo no están en equilibrio.

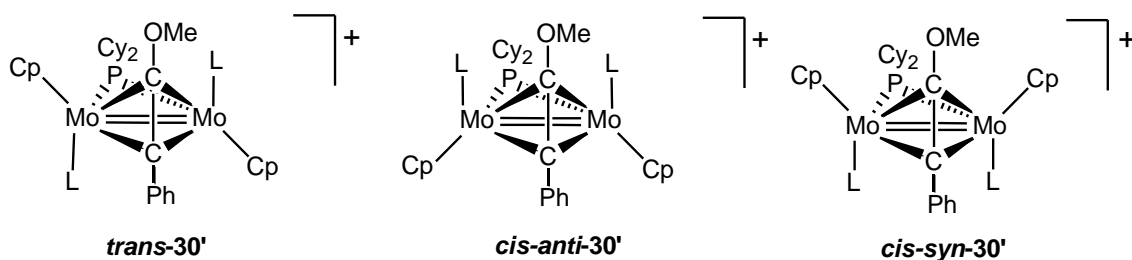


Figura 62: Estructura propuesta para los complejos *trans*, *cis-anti* y *cis-syn*-**30'** [**a** (L = CN^tBu); **b** (L = CNXyl)].

Resulta claro que la adición de dos ligandos isocianuro sobre el complejo **1'** ha provocado de nuevo el acoplamiento entre los ligandos carbino para generar un ligando fenilmetoxiacetileno puente entre los dos centros metálicos.¹¹ La estructura del isómero mayoritario *trans*-**30a'** fue determinada mediante un estudio de difracción de rayos-X (Figura 63 y Tabla 22).

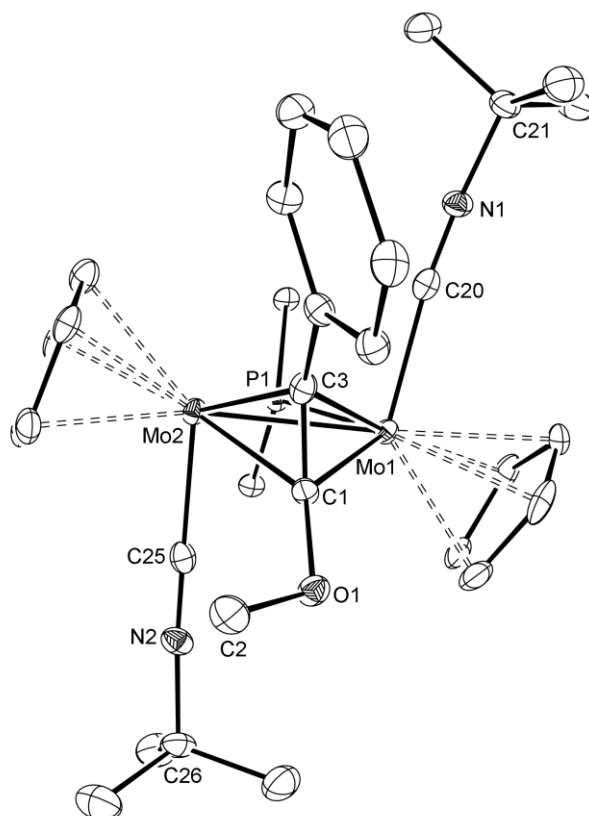


Figura 63: Diagrama ORTEP del catión en el compuesto *trans-30a'*. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de hidrógeno han sido omitidos.

Tabla 22: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlac (°) para el compuesto *trans-30a'*.

Mo(1)-Mo(2)	2.6377(6)	C(20)-Mo(1)-Mo(2)	98.0(2)
Mo(1)-C(1)	2.115(6)	C(25)-Mo(2)-Mo(1)	87.7(2)
Mo(1)-C(3)	2.269(6)	Mo(1)-C(3)-Mo(2)	73.3(2)
Mo(1)-P(1)	2.379(1)	C(1)-O(1)-C(2)	114.1(5)
Mo(2)-C(1)	2.227(5)	C(1)-Mo(1)-C(3)	35.0(2)
Mo(2)-C(3)	2.149(6)	C(3)-Mo(2)-C(1)	35.3(2)
Mo(2)-P(1)	2.379(1)	C(20)-N(1)-C(21)	175.5(6)
C(1)-C(3)	1.328(8)	C(25)-N(2)-C(22)	175.3(6)

Como se puede observar en la Figura 63, el catión en el complejo **trans-30a'** consiste en dos fragmentos (*tert*-butilisocianuro)ciclopentadienilmolibdeno unidos a través de dos ligandos puente, un diciclohexilfosfuro y un puente fenilmetoxiacetileno. Los ligandos isocianuro terminales, que forman un plano con los dos centros metálicos, presentan una disposición de tipo *trans* entre ellos, y forman ángulos C-Mo-Mo cercanos a los 90°, como es habitual de estas disposiciones. El ligando puente acetileno se encuentra prácticamente perpendicular a la línea de enlace Mo-Mo, con una desviación de 8°. En el complejo $trans\text{-}[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_2(\text{OMe})_2\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CN}^t\text{Bu})_2]\text{BF}_4$ la correspondiente desviación es del mismo orden, y no es extraño que los alquinos coordinados sobre centros dimetálicos presenten estas desviaciones que los alejan de la perpendicular respecto al vector intermetálico.⁶⁷ La distancia Mo(1)-Mo(2) es de 2.6377(6) Å, sólo ligeramente más corta que la encontrada en complejos carbino $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CX})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ [X = Ph, d = 2.66 Å;¹² X = OMe, d = 2.656(1) Å]⁷¹ o en los productos de acoplamiento $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_2(\text{OMe})_2\}(\mu\text{-PCy}_2)\text{L}_2]\text{BF}_4$ [L = CN^tBu; L₂ = (EtO)₂POP(OEt)₂] (2.66 Å).⁷¹ Ello sugiere que el ligando alquino en **trans-30a'** se comporta esencialmente como un dador de cuatro electrones, lo que implica la formulación de un enlace intermetálico de orden dos, como en los complejos aludidos.

Los datos espectroscópicos de los complejos **trans-30'** en disolución son totalmente coherentes con la estructura encontrada en estado sólido. El acoplamiento entre los ligandos fenil y metoxicarbino se corrobora para el isómero mayoritario **trans-30a'** a través del espectro de ¹³C, donde aparece una señal singulete a 143.6 y otra a 125.0 ppm, desplazamientos comparables a los del compuesto **trans-29'**. Además, la presencia de un orden de enlace metal-metal ligeramente superior a dos, como ya se ha comentado al discutir la estructura en estado sólido, se pone de manifiesto por el desplazamiento químico de ³¹P de 170.9 ppm, un valor próximo al del catión **trans-30b'** (167.8 ppm).

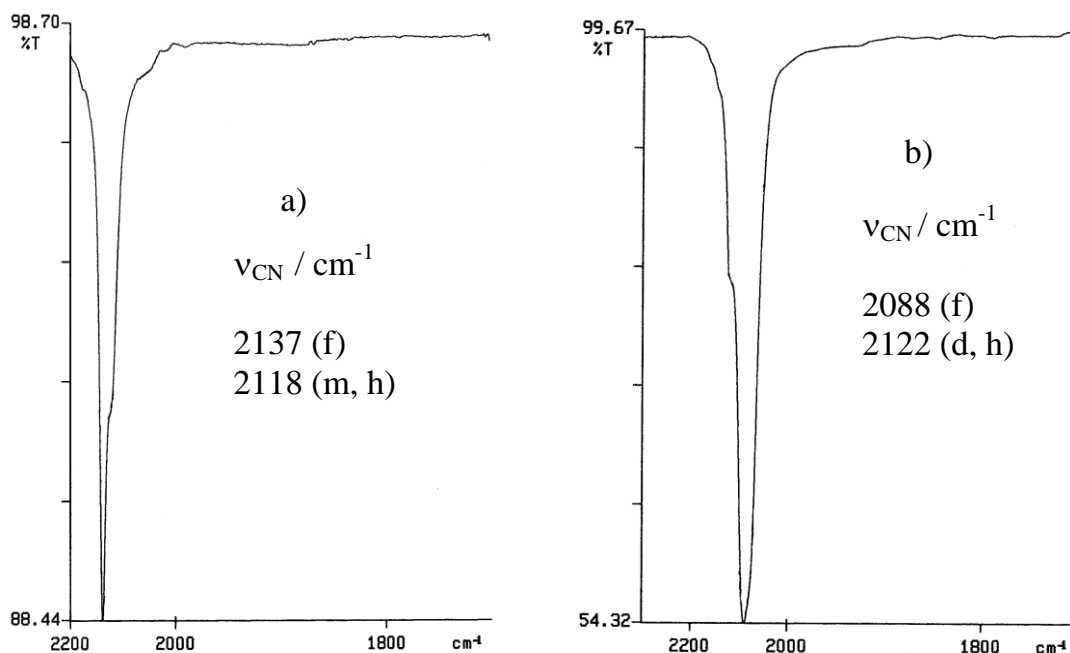


Figura 64: Espectros IR en la zona de tensión C-N (CH_2Cl_2) de a) *trans-30a'* y b) *trans-30b'*.

Los espectros IR de los compuestos *trans-30a'* y *trans-30b'* presentan bandas muy intensas correspondientes a la tensión C-N de los ligandos isocianuro por encima de 2000 cm^{-1} , frecuencias características de disposiciones terminales de dichos ligandos. En espectro del complejo *trans-30a'* se observa (además de una banda intensa a 2137 cm^{-1}) un hombro a 2118 cm^{-1} (Figura 64a), la aparición de esta banda de tensión C-N adicional a frecuencias inferiores es habitual en los complejos isocianuro de los metales de transición y se debe a la presencia en disolución de conformeros que presentan disposiciones no lineales de estos ligandos.¹⁵⁰ Por su parte, el espectro IR del compuesto *trans-30b'* (Figura 64b) presenta una banda muy intensa correspondiente a la tensión C-N de los ligandos isocianuros a 2088 cm^{-1} con un hombro a 2122 cm^{-1} correspondiente a la vibración simétrica de tensión CN característica de una disposición transoide.¹²⁰

2.3.2. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COH})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (**2**).

Los complejos hidroxycarbino se caracterizan por ser inestables térmicamente, excepto algunos sintetizados por nuestro grupo de investigación, que son aislables y manejables a temperatura ambiente.^{6,8,95} Por esta razón el estudio de la reactividad del complejo hidroxycarbino **2**, que es estable durante unos minutos en CH_2Cl_2 y unas horas en CD_2Cl_2 , supuso asimismo un elemento de interés en este trabajo. En particular, resulta de interés analizar sus potenciales procesos de acoplamiento con el ligando fenilcarbino para formar ligandos hidroxialquino coordinados. Siguiendo la metodología aplicada en el apartado anterior **2.3.1.**, se exploraron las reacciones del complejo hidroxycarbino **2** con CO y con diversos isocianuros.

2.3.2.1. REACCIÓN CON CO.

Cuando las disoluciones de **2**, preparadas “in situ” en CH_2Cl_2 , se someten a presiones moderadas de CO (< 4 atm) por el método habitual, se obtiene una mezcla que contiene los complejos hidroxifenilacetileno *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C(OH)CPh}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ (**31**) y oxocarbeneo *cis*-**3**; este último producto procede de la reacción del hidroxycarbino **2** con trazas de agua en presencia de oxidante, como ya se ha señalado en el apartado **2.1.2.2**. Debe destacarse que, a diferencia de la reacción del complejo metoxycarbino **1** con CO, donde se obtienen los isómeros *trans* y los dos *cis* (*syn* y *anti*), en este caso únicamente se genera el isómero *trans*.

El compuesto **31** puede alternativamente obtenerse mediante protonación del complejo ceteno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C(CO)Ph}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**III**). En efecto, la adición de $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ a disoluciones de **III** en CH_2Cl_2 produce un cambio instantáneo en el color de la disolución, de verde a rojo, formándose cuantitativamente el complejo **31**, que ha podido ser caracterizado espectroscópicamente y mediante difracción de rayos-X.

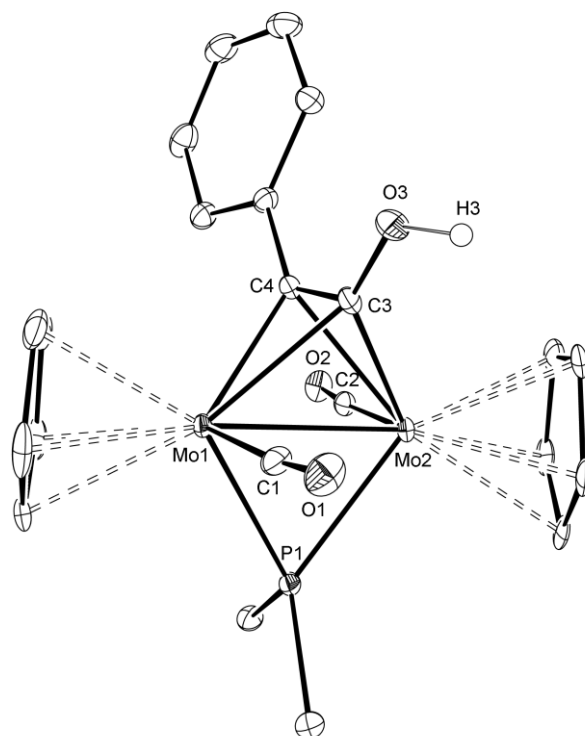


Figura 65: Diagrama ORTEP del catión en el compuesto **31**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de hidrógeno (excepto H3) han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 23: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el catión en el compuesto **31**.

Mo(1)-Mo(2)	2.6572(5)	Mo(1)-C(3)-Mo(2)	73.6(1)
Mo(1)-C(1)	1.970(5)	Mo(1)-C(4)-Mo(2)	73.4(1)
Mo(1)-C(3)	2.304(4)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	67.2(3)
Mo(1)-C(4)	2.143(4)	C(4)-C(3)-O(3)	131.1(4)
Mo(2)-C(2)	2.004(5)	C(1)-Mo(1)- Mo(2)	82.6(1)
Mo(2)-C(3)	2.124(4)	C(2)-Mo(2)- Mo(1)	89.2(1)
Mo(2)-C(4)	2.300(4)		

La estructura del catión en el complejo **31** (Figura 65 y Tabla 23) consiste en estado sólido en dos fragmentos (carbonil)ciclopentadienilmolibdeno unidos

por dos ligandos puente, un dicitclohexilfosfuro y un fenilhidroxiacetileno. Los ligandos carbonilo terminales forman un plano con los dos centros metálicos y están en disposición *trans* entre ellos, formando ángulos Mo-Mo-C ligeramente inferiores a los 90°. El ligando hidroxifenilacetileno puente se encuentra cercano a la perpendicular del vector metálico al igual que el complejo *trans-30a'* (desviación de 12° respecto a la perpendicular). La distancia Mo(1)-Mo(2) es de 2.6572(5) Å, del mismo orden que en el complejo *trans-30a'* [2.6377(6) Å] y que en el complejo [Mo₂Cp₂{μ-C₂(OMe)₂}(μ-PCy₂)(CN^tBu)₂]⁺ [2.6550(5) Å]. El resto de parámetros geométricos en **31** (distancias Mo-C, C-C) son similares a las encontradas en los cationes mencionados y no precisan comentarios adicionales.

Los datos espectroscópicos del complejo **31** en disolución son totalmente coherentes con la estructura encontrada en estado sólido. El hidrógeno del grupo hidroxilo genera una resonancia fuertemente desapantallada ($\delta_{\text{H}} = 9.74$ ppm), en una zona donde típicamente aparecen las señales para estos grupos.⁶ La presencia del ligando hidroxifenilcarbino se corrobora en los espectros ¹³C{¹H} RMN, donde aparecen dos señales de C cuaternario a 139.6 ppm y 90 ppm. El primer desplazamiento químico se asigna al grupo COH y la señal más apantallada al CPh por comparación con el complejo similar [MoW(η^5 -C₂B₉H₁₁)(η^7 -C₇H₇){μ- η^1 : η^2 C(OH)C(*p*-tol)}(μ-PPh₂)(CO)], el cual exhibe la resonancia correspondiente al grupo C(*p*-tol) a 85.5 ppm.¹⁶⁰ La notable diferencia de desplazamientos entre ambos carbonos del alquino no es extraña en complejos con ligandos etinol puente; por ejemplo, en el “cluster” [Co₃Cp₃{μ³- η^2 : η^2 -C(OH)C(H)}(μ³-CH)]BF₄ las resonancias de los carbonos C-H y C-OH se diferencian en 70 ppm.¹⁶¹

El espectro IR en diclorometano del complejo **31** (Figura 66) presenta el patrón típico de los compuesto *trans*-dicarbonílicos dinucleares, con ángulos entre los dos ligandos CO cercanos a 180°. ¹²⁰ La banda más intensa aparece a 1961 cm⁻¹, una posición casi idéntica a la observada en el compuesto *trans-29'*.

¹⁶⁰ Brew, S. A.; Dosset, S. J.; Jeffery, J. C.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3709.

¹⁶¹ Volhardt, K. P. C.; Wolfgruber, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 929.

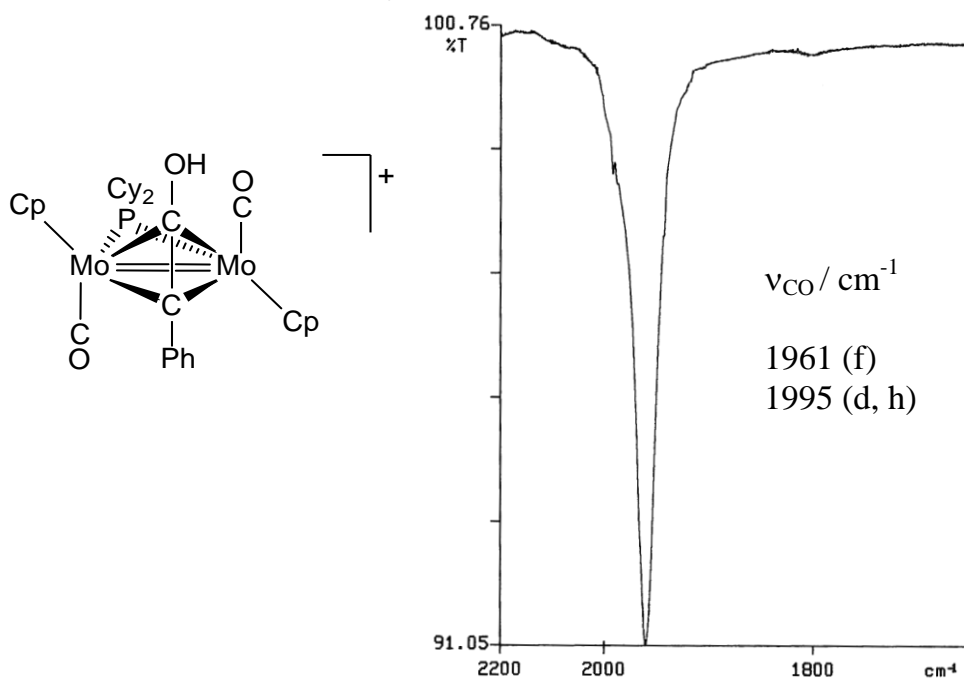


Figura 66: Espectro IR en la zona de tensión C-O (CH_2Cl_2) de **31**.

2.3.2.2. DESACOPLAMIENTO C-C EN EL COMPLEJO **31**.

Con objeto de intentar inducir el desacoplamiento C-C en el compuesto **31** se irradiaron con luz visible-UV sus disoluciones en CH_2Cl_2 (el uso del THF en este caso no es posible, pues se produce la desprotonación del complejo, regenerándose su precursor **III**). El resultado es una mezcla de compuestos que no ha podido ser caracterizada incluso cuando la reacción se lleva a cabo a -20°C . Debe señalarse que en estas mezclas no se han detectado cantidades significativas del complejo hidroxycarbino **2**.

2.3.2.3. REACCIÓN CON CNR ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu, Xyl}$)

Si a una disolución del complejo **2** en CH_2Cl_2 se le añade un equivalente de CNR ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu, Xyl}$) la reacción no llega a completarse, pues sigue conteniendo el precursor **2** junto con otro producto de reacción en menor proporción, según indican los datos espectroscópicos. La adición de un segundo equivalente tampoco completa la reacción, pues ésta necesita de un total de tres

para su finalización. De esta forma se obtiene como producto mayoritario el complejo *cis*-[Mo₂Cp₂{μ-η²:η²-C(Ph)C(NH^tBu)}(μ-PCy₂)(CN^tBu)₂]BF₄ (***cis*-32a**) cuando R = ^tBu y el *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η²:η²-C(Ph)C(NHXyl)}(μ-PCy₂)(CNXyl)₂]BF₄ (***trans*-32b**) cuando R = Xyl (Figura 67).

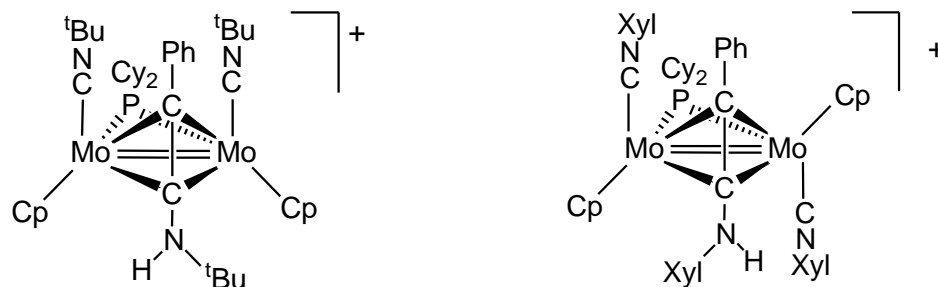


Figura 67: Estructuras propuestas para los complejos ***cis*-32a** y ***trans*-32b**.

La estructura del catión en el complejo ***cis*-32a** fue determinada mediante un estudio de difracción de rayos-X (Figura 68), recogándose en la Tabla 24 una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

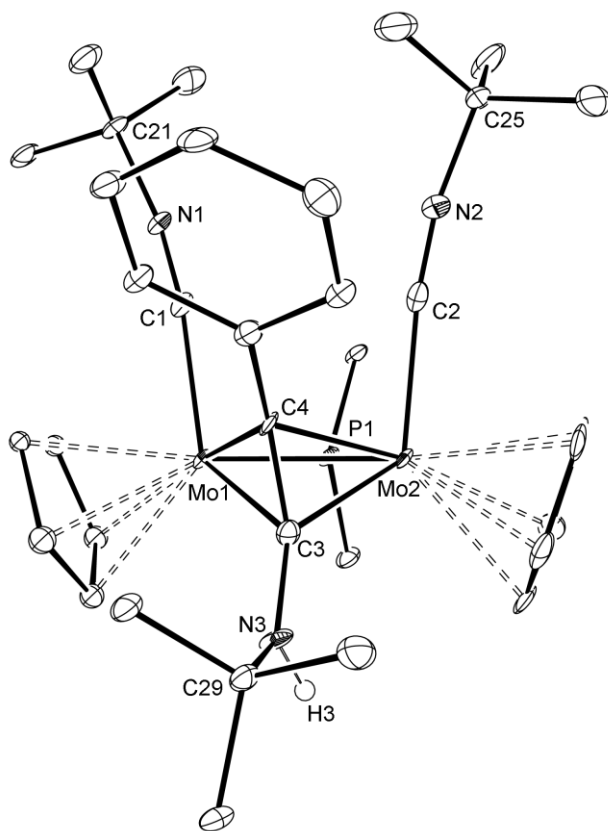


Figura 68: Diagrama ORTEP del compuesto ***cis*-32a**. Los grupos ciclohexilo (excepto átomos C1) y los átomos de hidrógeno (excepto H18) han sido omitidos.

Tabla 24: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el catión en el compuesto *cis-32a*.

Mo(1)-Mo(2)	2.6525(5)	Mo(1)-C(3)-Mo(2)	74.0(1)
Mo(1)-C(3)	2.119(4)	Mo(1)-C(4)-Mo(2)	76.2(1)
Mo(1)-C(4)	2.254(4)	C(1)-Mo(1)-Mo(2)	95.7(1)
Mo(1)-P(1)	2.378(1)	C(2)-Mo(2)-Mo(1)	98.3(1)
Mo(2)-C(3)	2.282(4)	Mo(2)-P(1)-Mo(1)	67.9(3)
Mo(2)-C(4)	2.176(4)	C(1)-N(1)-C(21)	169.4(4)
Mo(2)-P(1)	2.371(1)	C(1)-N(2)-C(25)	170.2(4)
C(3)-C(4)	1.338(6)	C(3)-N(3)-C(29)	127.4(4)
C(3)-N(3)	1.363(5)	C(3)-N(3)-H(3)	119(3)

Como se puede observar en la Figura 68, el complejo *cis-32a* consiste en dos fragmentos (*tert*-butilisocianuro)ciclopentadienilmolibdeno unidos a través de dos ligandos puente, un diciclohexilfosfuro y un puente fenil*tert*-butilaminoacetileno. Los ligandos isocianuro terminales, que forman un plano con los dos centros metálicos, presentan una disposición de tipo *cis* entre ellos, y forman ángulos C-Mo-Mo ligeramente superiores a los 90°. El ligando acetileno se encuentra prácticamente perpendicular a la línea de enlace Mo-Mo con una desviación de 13° muy similar a las desviaciones de los compuestos *trans-30a'* y **31**, y la distancia Mo(1)-Mo(2) es de 2.6525(5) Å, del mismo orden que la encontrada en los productos acoplados anteriores. Esto sugiere que el ligando alquino en el complejo *cis-32a* se comporta esencialmente como un dador de cuatro electrones, lo que implicaría la formulación de un enlace intermetálico de orden dos. La distancia C(3)-N(3) de 1.363(5) Å es coherente con un enlace covalente sencillo C(sp)-N¹⁶² mientras que la distancia C(3)-C(4) de 1.338(6) Å

¹⁶² Allen, F. H.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc. Perkin, Trans. 2* **1987**, S1.

es similar a la de otros ligandos alquino en igual disposición puente, como los anteriormente mencionados, lo que sugiere una fortaleza en la unión metal-alquino análoga en todos estos complejos.

COMPLEJO	ν_{CN} (cm^{-1})	^{31}P RMN ^a	^{13}C RMN ^a		^1H RMN ^a
	CH_2Cl_2	(ppm)	PhCCN (ppm)		Cp (ppm)
Cis-32a	2106 (f)	172.1	148.6	146	5.26
	2049 (d, h)				
Trans-32b	2094 (h)	176.7	144.9	142.0	5.37, 5.19
	2073 (f)				

Tabla 25: Datos espectroscópicos más significativos de los complejos **cis-32a** y **trans-32b**.^a CD_2Cl_2 .

Los datos espectroscópicos del complejo **cis-32a** en disolución (Tabla 25) son compatibles con la estructura encontrada en estado sólido. Los espectros ^1H y ^{13}C RMN exhiben un único singulete fino para los ligandos ciclopentadienilo, lo que resulta coherente con la retención de la geometría *cis* encontrada en estado sólido y el posicionamiento del grupo amino del acetileno en el plano de simetría del catión. Estos datos también son compatibles con una disposición menos simétrica del grupo amino, siempre que exista rotación rápida alrededor del enlace C-N en disolución. Por su parte, los espectros ^1H y ^{13}C RMN del complejo **trans-32b** son coherentes con la disposición *trans* de los ligandos isocianuros, lo implica que los ligandos Cp para este compuesto sean no equivalentes, de acuerdo con la aparición de dos señales para estos grupos. Los acoplamientos entre los ligandos xilyl o *tert*-butilamino y el fenilcarbino se corroboran en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN por la ausencia de señales fuertemente desapantalladas, que son sustituidas por otras en torno a 140 ppm. Estos desplazamientos son muy similares entre sí y del estilo de otros complejos con ligandos alquino como los complejos fenilmetoxiacetileno **30**, anteriormente comentados.

Finalmente, el espectro IR en CH_2Cl_2 del compuesto **cis-32a** (Figura 69a) presenta una banda muy intensa correspondiente a la tensión C-N de los ligandos isocianuro a 2106 cm^{-1} , frecuencia típica de disposiciones terminales de dichos ligandos. La aparición de un hombro a frecuencias de absorción menores (2049 cm^{-1}) es característica de ligandos en disposición *cis*. Sin embargo, el espectro IR en disolución del complejo **trans-32b** (Figura 69b) presenta una variación en las intensidades de las bandas con respecto a **cis-32a**; así, la banda más intensa aparece a menores frecuencias de absorción (2073 cm^{-1}), con un hombro a frecuencias superiores (2094 cm^{-1}) como es característico de un complejo *trans*.

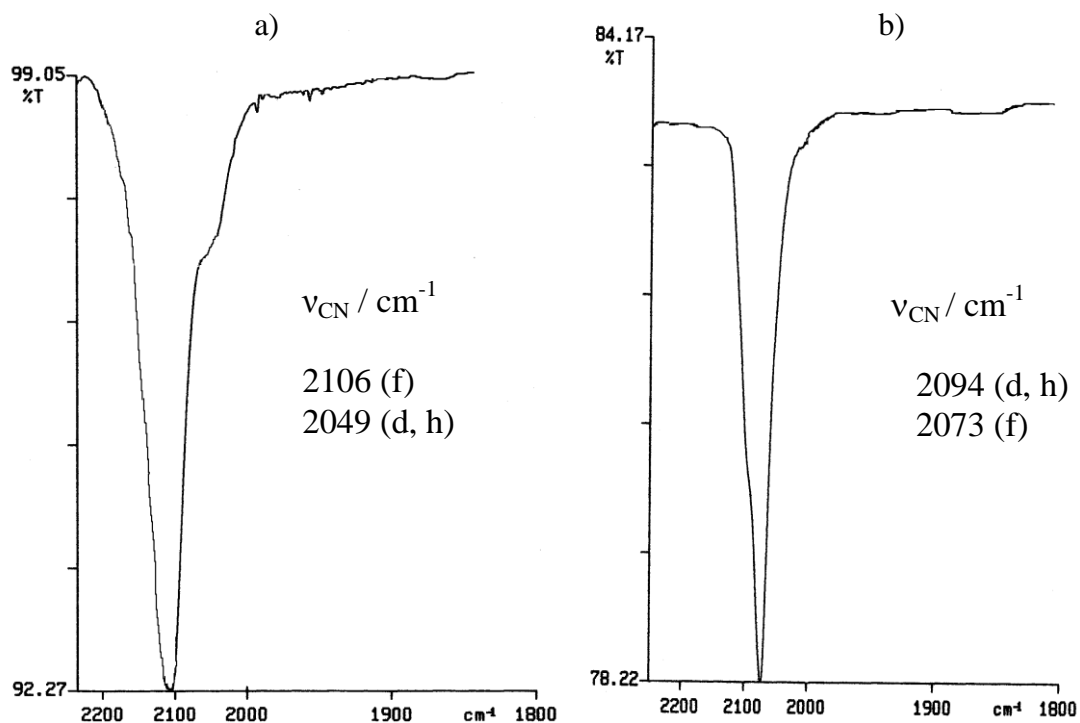


Figura 69: Espectro IR en la zona de tensión C-N (CH_2Cl_2) de **cis-32a** (a), **trans-32b** (b).

Cabe destacar que los compuestos **32** presentan una coordinación poco habitual para el ligando aminoacetileno en disposición puente entre dos centros metálicos. Este alquino, que en estado libre es estable, suele encontrarse coordinado a centros metálicos en el modo asimétrico **C** (Figura 70) en el cual el

átomo de carbono unido a la amina se une a un único centro metálico.¹⁶³ Por el contrario, los modos de coordinación más habituales para los alquinos puente son los de mayor simetría, **A** y **B** en la Figura 69.¹⁶⁴

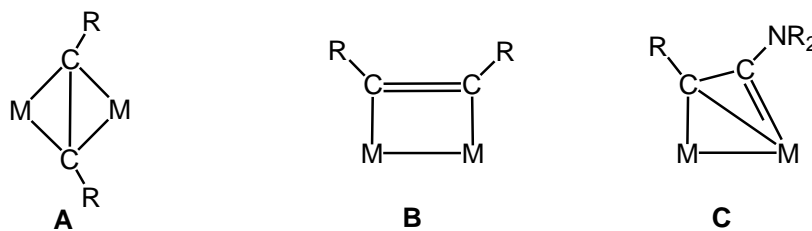


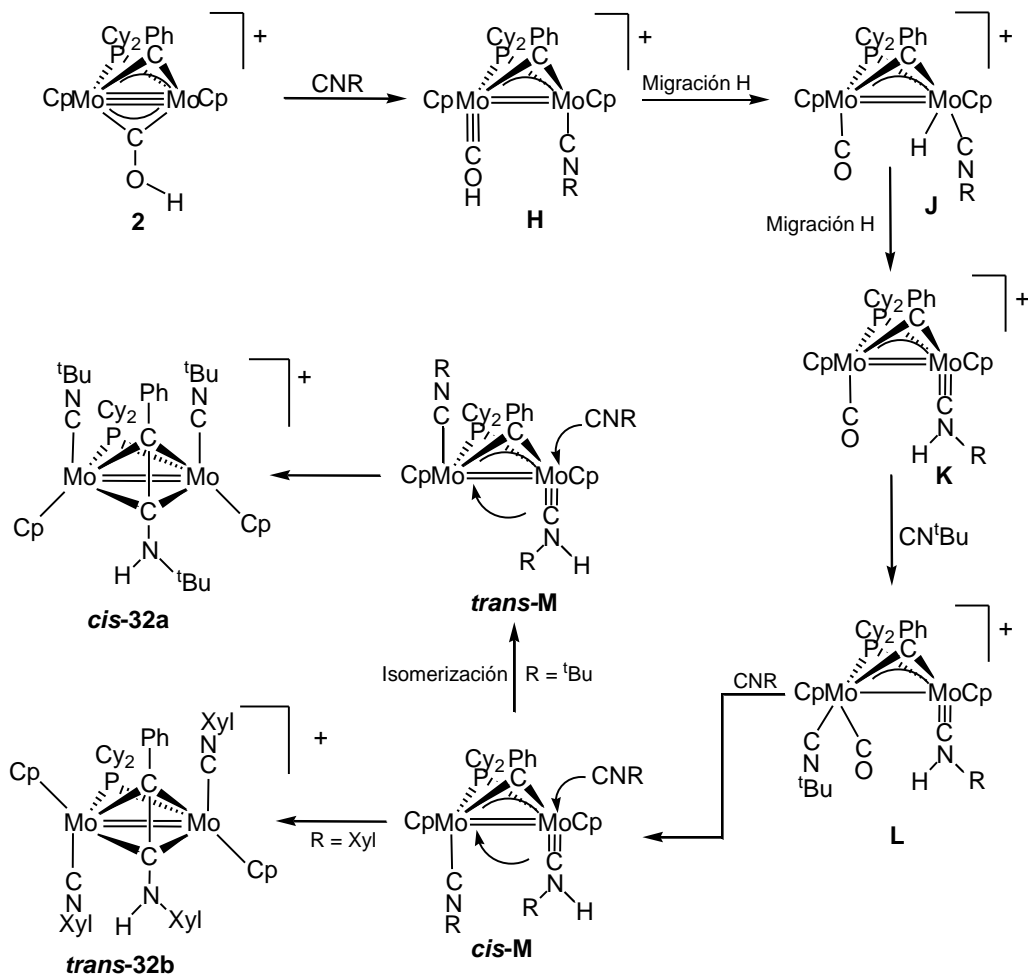
Figura 70

Durante la reacción de formación de los complejos **32** el protón del grupo COH debe necesariamente experimentar una migración, enlazándose finalmente al átomo de nitrógeno del isocianuro siguiendo probablemente etapas elementales análogas a las supuestas para la reacción del hidroxycarbino de wolframio $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\mu\text{-COH})]\text{BF}_4$ con el mismo isocianuro ($2 \rightarrow \text{K}$ en Esquema 68).¹⁰⁸ La reacción prosigue con la descarbonilación e incorporación de otras dos moléculas de isocianuro, lo que finalmente fuerza el proceso de acoplamiento C-C responsable de la formación del ligando aminoalquino presente en el producto aislado. En el Esquema 68 se encuentra recogido un posible mecanismo para estas transformaciones, aunque el orden exacto en que se producen las distintas etapas elementales naturalmente no es conocido. Debe destacarse, finalmente, la diferente estereoselectividad de esta reacción en comparación con las discutidas previamente para los complejos *trans*-**30**, pues en el caso del complejo **32a** el único isómero formado es el *cis*, mientras que para **32b** es el *trans*. La diferencia entre los complejos *cis*-**32a** y *trans*-**32b** radica en la disposición de los ligandos isocianuro terminales. Ello posiblemente se deba a una isomerización, de la cual ya existen precedentes en nuestro grupo de investigación, y que podría ocurrir en el intermedio común *cis*-**M** (Esquema 68).¹⁴⁷ La geometría *cis* en el compuesto

¹⁶³ (a) Cabrera, E.; Daran, J. C.; Jeannin, Y.; Kristiansson, O. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, 367. (b) Muller, F.; Van Koten, G.; Kraakman, M.; VriezE, K.; Heijdenrijk, B.; Zoutberg, M. C. *Organometallics* **1989**, 8, 1331.

¹⁶⁴ Hoffman, D. M.; Hoffmann, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1471.

32 posiblemente es la más favorecida desde el punto de vista estérico, pues minimiza las repulsiones entre los voluminosos grupos CN^tBu y CNH^tBu .



Esquema 68

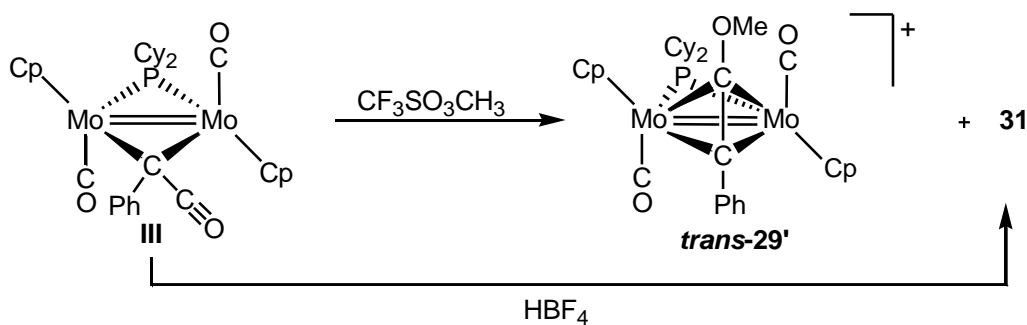
Llegados a este punto es importante destacar que tanto el complejo *trans*-**29'** como el complejo **31** se pueden obtener a partir del complejo ceteno [Mo₂Cp₂{ $\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-C(CO)Ph}$ }($\mu\text{-PCy}_2$)(CO)₂] (**III**), el cual ya presenta en su estructura un acoplamiento C-C entre el ligando carbino y un carbonilo.

2.3.3. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C(CO)Ph}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (III).

Como hemos señalado en la Introducción, el acoplamiento entre ligandos carbino para formar alquinos se puede llevar a cabo por medio de la adición de electrones al complejo o a través de la incorporación de ligandos al sistema. Una vía alternativa es el acoplamiento carbonilo/carbino seguido de la adición de un electrófilo al grupo ceteno resultante, lo que termina generando igualmente un ligando alquino. Este método alternativo lo hemos verificado en nuestros sustratos binucleares de molibdeno mediante el estudio de las reacciones de alquilación, protonación y oxidación del complejo ceteno **III**.

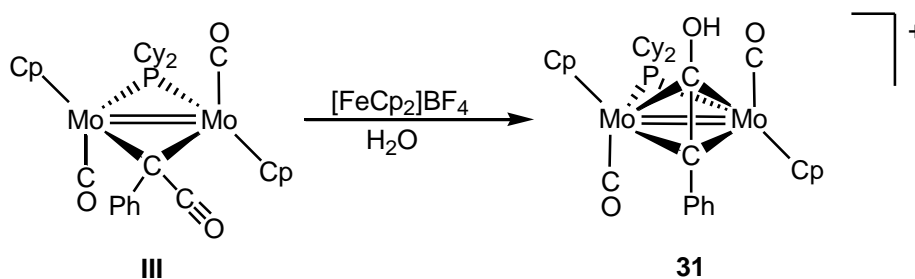
2.3.3.1. REACCIONES DE METILACIÓN Y PROTONACIÓN

La presencia de un ligando ceteno en el compuesto **III** convierte al átomo de oxígeno en un centro nucleofílico que es capaz de reaccionar con ácidos de Lewis. Cuando se añade un equivalente de triflato de metilo a una disolución del complejo **III** en CH_2Cl_2 y se deja agitar la mezcla 72 horas, se obtiene mayoritariamente el complejo *trans*-**29'** y en proporciones variables otro producto identificado como el hidroxifenilacetileno **31**, cuya síntesis selectiva se ha discutido en el apartado **2.3.2.1**. Incluso usando las condiciones experimentales más rigurosas no puede ser completamente evitada la formación del subproducto **31**, situándose las proporciones relativas *trans*-**29'**/**31** en 10:4 en el mejor de los casos. La formación de **31** se atribuye a un proceso lateral de protonación procedente del ácido que impurifica al reactivo empleado (producto de hidrólisis). En efecto, la reacción con HBF_4 genera el complejo hidroxifenilacetileno **31** de modo cuantitativo (Esquema 69).



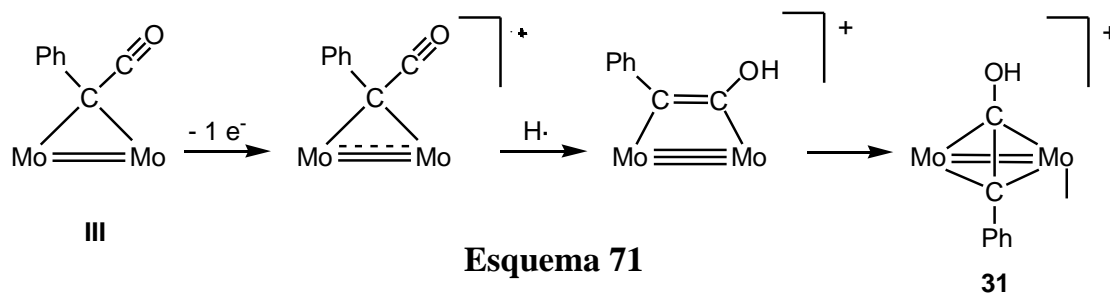
2.3.3.2. OXIDACIÓN DEL COMPLEJO III.

La aparición de un producto de protonación como **31** en la reacción de metilación de **III** podría ser también causado por la oxidación de dicho sustrato metálico, como ya se ha observado en las reacciones del carbino **I**. En efecto, cuando se lleva a cabo la reacción de oxidación del complejo **III** en CH_2Cl_2 con $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ se produce un cambio instantáneo del color en la disolución, pasando de verde a rojo, como consecuencia de la formación mayoritaria del complejo **31** (Esquema 70).



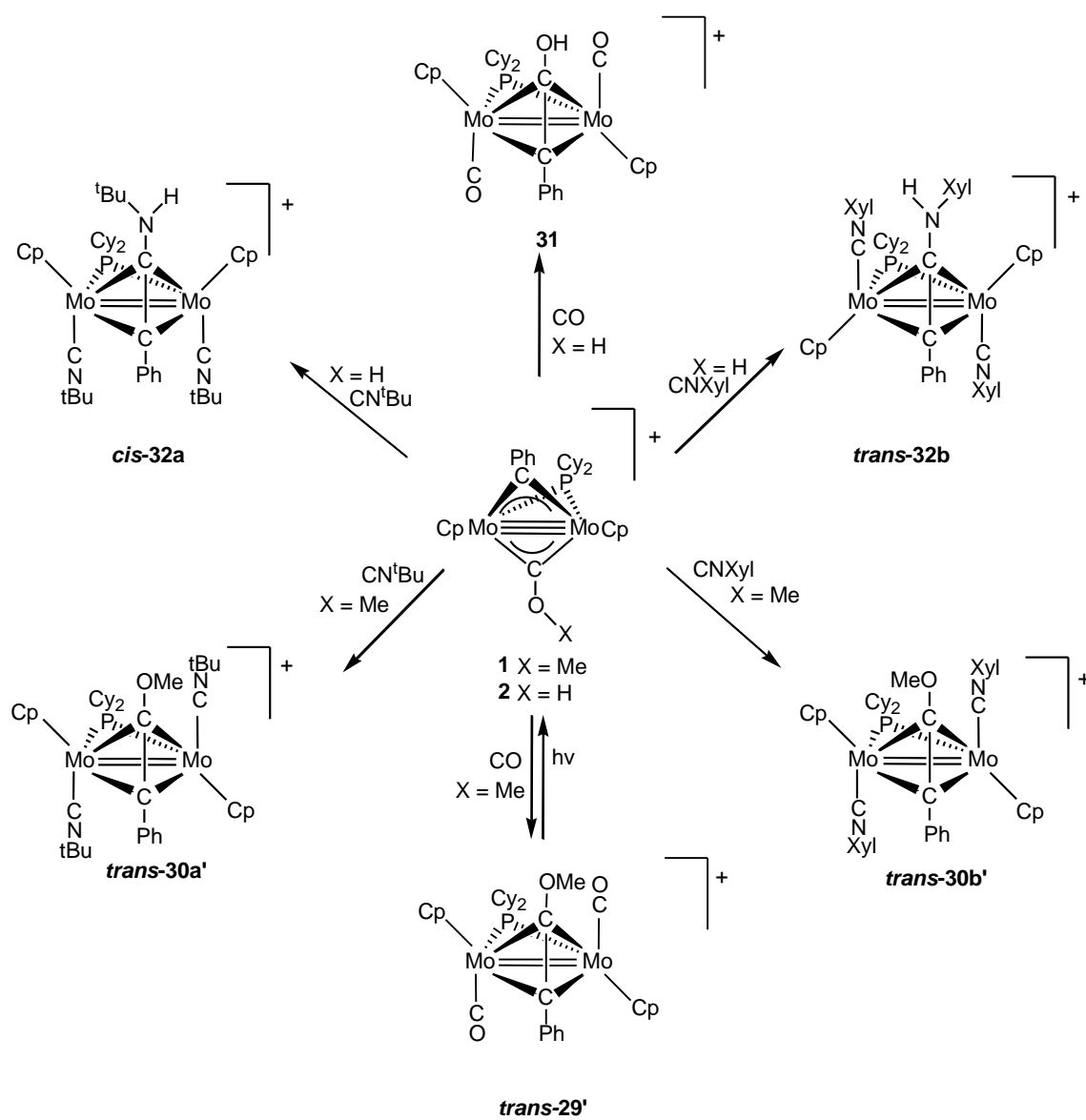
El mecanismo que se propone para la formación de **31** por esta vía es similar al propuesto para la oxidación de **I**. En primer lugar, la pérdida de un electrón transformaría **III** en un catión radical, el cual no ha podido ser identificado incluso por IR, debido a la rapidez de su reacción posterior. Este radical captaría un átomo de hidrógeno bien del disolvente o de las trazas de humedad presentes en el mismo. El proceso ocurriría específicamente en el átomo de oxígeno del grupo ceteno, generando así el ligando

hidroxifenilacetileno, el cual se reorganiza posteriormente para dar el complejo final (Esquema 71). Aunque no podemos citar precedentes directos para esta reacción, en la bibliografía se han descrito varios procesos similares de captación de hidrógeno, como ocurre en el radical binuclear $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]\text{BAr}_4^{85}$ o en el radical **4** (apartado 2.1.2.1.).



A continuación, se muestra gráficamente un resumen de los acoplamientos C-C que se han discutido en este capítulo (Esquema 72). Haciendo un breve balance de las reacciones de los complejos **1** y **2** con CO y CNR se puede observar que el resultado de las reacciones es muy dependiente del sustituyente X del ligando hidroxi/metoxicarbino:

1. Cuando X = Me las reacciones de acoplamiento entre ligandos carbino son las esperadas.
2. Cuando X = H, en las reacciones con RNC el ligando hidroxycarbino se transforma en un ligando aminocarbino, produciéndose los correspondientes acoplamientos con este ligando.
3. Los complejos alquino resultantes exhiben mayoritariamente una geometría *trans*, excepto el compuesto **32a**, que presenta una geometría *cis* posiblemente por cuestiones estéricas.



Esquema 72

2.4. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**II**).

En las secciones anteriores se ha puesto de manifiesto que el complejo monocarbonílico **I**, si bien reacciona rápidamente con electrófilos fuertes y agentes oxidantes, es una molécula relativamente poco reactiva para lo que cabría esperar de una especie de 30 electrones con una fuerte insaturación electrónica y coordinativa. En este capítulo analizaremos el comportamiento químico del complejo de 32 electrones $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**II**), con dos ligandos puente y dos ligandos carbonilo en disposición terminal. Esta especie presenta una estructura más abierta que el compuesto **I**, con mayor accesibilidad al centro dimetálico, por lo que podría mostrar una mayor reactividad frente a sustratos que resultaron inertes frente al complejo monocarbonílico. En particular, analizaremos el comportamiento del complejo **II** frente a diferentes tipos de reactivos, continuando con la misma sistemática ácido-base que hemos empleado en el capítulo **2.1.** y comparando su reactividad con el complejo metoxicarbino dicarbonílico análogo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$. En primer lugar, se analizará la reacción frente a electrófilos sencillos, incluyendo la reacción de oxidación, a continuación se discutirá su reactividad frente a moléculas sencillas de elementos representativos, como alquinos y diazoalcanos entre otros, para finalmente concluir con las reacciones frente a los calcógenos y distintos complejos metálicos.

2.4.1. REACCIONES FRENTE A ELECTRÓFILOS

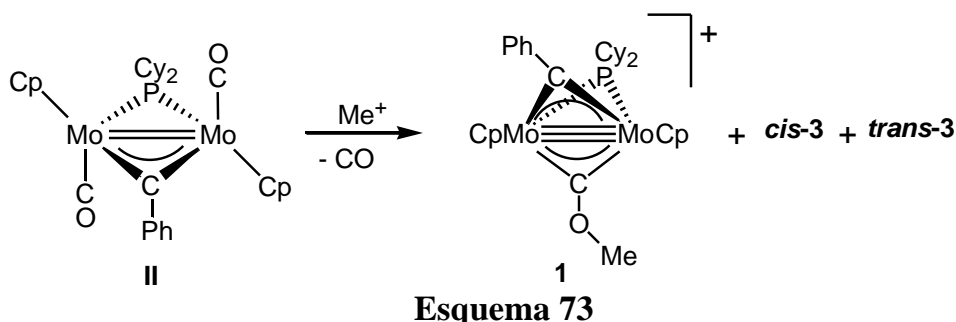
En este apartado se pretende evaluar la capacidad dadora relativa de los enlaces múltiples Mo-Mo y Mo-C, así como de los átomos de oxígeno de los

ligandos carbonilo terminales presentes en el sustrato **II**, lo que se llevará a cabo a través de reacciones frente a carbocationes (Me^+), ácidos protónicos (H^+) y fragmentos catiónicos $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$.

2.4.1.1. REACCIÓN DE METILACIÓN.

La reacción del compuesto **II** en CH_2Cl_2 con un exceso de $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ (Esquema 76) genera mayoritariamente el complejo metoxicarbino **1**, junto con pequeñas cantidades de los compuestos oxocarbeno *cis*-**3** y de su isómero *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\eta^1:\eta^3\text{-CHPh})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$ (*trans*-**3**) (Esquema 73), cuya síntesis selectiva se discutirá en el apartado 2.4.2.

La formación del complejo metoxicarbino **1** a partir del dicarbonilo **II** implica la metilación de uno de los ligandos carbonilo terminales y la posterior descarbonilación del producto resultante.

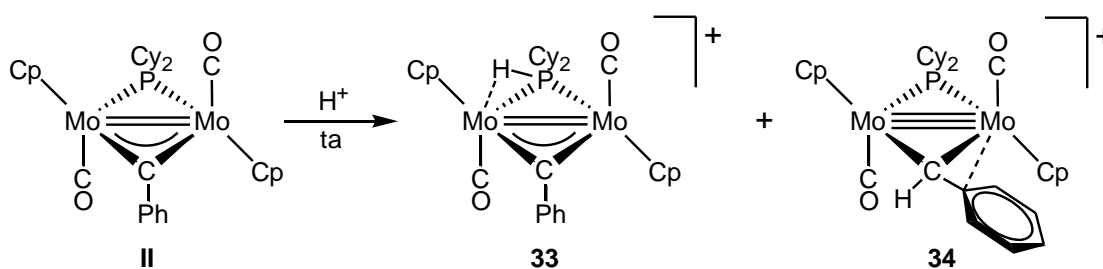


Esta reacción se puede justificar sobre la base de los cálculos DFT del compuesto isoelectrónico e isoestructural $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, utilizados como referencia a la hora de discutir la reactividad del complejo dicarbonilo **II**.¹⁰ Estos cálculos confirman que la mayor densidad de carga negativa de la molécula se localiza en los átomos de oxígeno de los ligandos carbonilo, tal y como se corresponde a su mayor electronegatividad, lo que permite justificar la preferencia del electrófilo por dicha posición, bajo condiciones de control de carga.

Este tipo de reacción, que implica el ataque de un electrófilo sobre un ligando carbonilo terminal, es una reacción muy poco habitual, aunque ya ha sido observada previamente por nuestro grupo de investigación. Este es el caso del complejo hidroxycarbino $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COH})(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_2]\text{BF}_4$, obtenido mediante reacción de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_4]$ con HBF_4 , lo cual constituye el primer ejemplo de protonación en un ligando CO de un complejo desprovisto de carbonilos puente.^{6b}

2.4.1.2. REACCIÓN DE PROTONACIÓN.

El complejo **II** es lo suficientemente básico para ser protonado por ácidos fuertes como $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$. Sin embargo, cuando llevamos a cabo esta reacción a temperatura ambiente en CH_2Cl_2 se genera inesperadamente una mezcla de dos isómeros sensibles al aire: el complejo fosfina $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-}\kappa^1:\eta^2\text{-PHCy}_2)(\text{CO}_2)]\text{BF}_4$ (**33**), el cual presenta una interacción M-H-P de tipo agóstico, y el complejo carbeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-CHPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO}_2)]\text{BF}_4$ (**34**) (Esquema 74).¹⁶⁵ Aunque no hemos sido capaces de separar ambos productos ni por técnicas cromatográficas ni por cristalización fraccionada, sí se ha logrado obtener el complejo fosfina **33** como un sólido esencialmente puro llevando a cabo la protonación a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, lo que facilita la caracterización del segundo producto (Tabla 26). Además, se ha comprobado que el complejo **33** no se transforma en **34** a temperatura ambiente ni siquiera calentando las disoluciones en CH_2Cl_2 a $50\text{ }^\circ\text{C}$, lo que permite concluir que ambos isómeros en disolución no se encuentran en equilibrio.



Esquema 74: Estructuras propuestas para los complejos **33** y **34**.

¹⁶⁵ Alvarez, M. A.; García, M. E.; Menéndez, S.; Ruiz, M. A. *Organometallics*, **2011**, *30*, 3694.

	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$
33	1981 (d), 1958 (mf)	131.4	-4.3 (d, $J_{\text{PH}} = 117$, PH)	415.3 (s, $\mu\text{-CPh}$)
34	1981 (d), 1958 (mf)	214.8 ^a	9.18 (s, 1H, CH) ^a	180.0 (s, CHPh) ^a

Tabla 26: Selección de datos espectroscópicos de los complejos **33** y **34** en CD_2Cl_2 . ^a A 213 K.

Los espectros de IR de los compuestos **33** y **34** en la zona de tensión C-O son esencialmente idénticos y exhiben un patrón típico de compuestos *trans*-dicarbonílicos donde los ligandos CO forman un ángulo cercano a 180° .¹²⁰ Como era de esperar, las bandas presentan intensidades relativas similares a las del dicarbonilo neutro de partida **II**, aunque están desplazadas unos 70 cm^{-1} a frecuencias superiores (Figura 71).

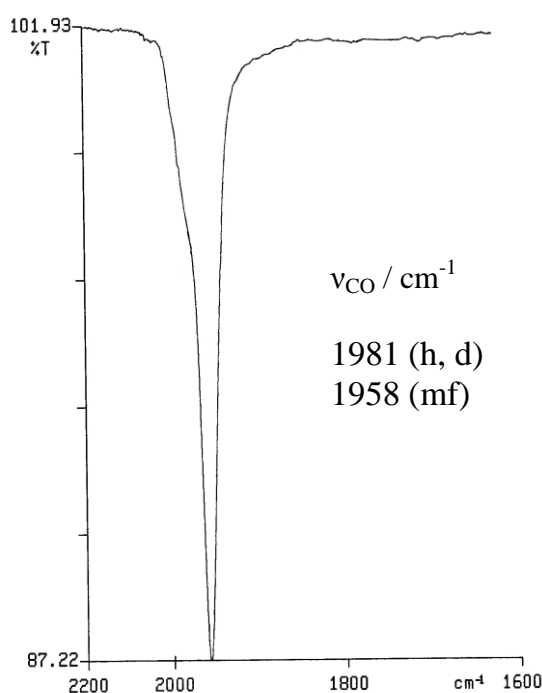


Figura 71: Espectro en CH_2Cl_2 de la mezcla de complejos **33** y **34**.

2.4.1.2.A. Caracterización estructural del complejo 33.

La existencia de la interacción M-H-P en el complejo **33** viene indicada por la aparición en el espectro ^1H RMN de una señal fuertemente apantallada (-4.3 ppm), la cual exhibe un acoplamiento fósforo-hidrógeno de 117 Hz, aproximadamente un 50 % menor de lo esperado para un enlace P-H. Estos datos son comparables a los del complejo fosfina $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^1:\eta^2\text{-PHCy}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO}_2)]\text{BF}_4$ [$\delta_{\text{H}} = -4.78$ ppm, $J_{\text{HP}} = 127$ ppm] isoelectrónico e isoestructural con el complejo **33** y que además pudo ser caracterizado cristalográficamente.⁹⁵ Además, el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **33** exhibe una señal a 131.4 ppm ($J_{\text{PH}} = 117$ Hz), una posición igualmente comparable a la del mencionado complejo agóstico ($\delta_{\text{PH}} = 90$ ppm). Finalmente, la presencia del ligando fenilcarbino queda demostrada por la aparición de un singulete a 415.3 ppm en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, lo que indica la permanencia intacta de dicho ligando.

La formación del complejo **33** se debe a la protonación del sustrato neutro **II** en el enlace Mo-P del ligando fosfuro puente PCy_2 , una reacción poco habitual y de control orbital descrita recientemente por nuestro grupo de investigación para los complejos de tipo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-PR}'_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Cy}$) con fosfinas ricas en electrones, cuyo producto son los correspondientes cationes $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu-\kappa^1:\eta^2\text{-PHR}_2)(\mu\text{-PR}'_2)(\text{CO}_2)]\text{BF}_4$.⁹⁵ En este último caso, la protonación ocurre primero en el enlace M-P (al igual que en el complejo **II**) para dar un complejo con una interacción agóstica del tipo M-H-P que se reorganiza hasta alcanzar un equilibrio con su tautómero hidruro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-PR}'_2)(\text{CO})_2]$, lo que marca la diferencia con el comportamiento del catión **33**.

El cálculo DFT del complejo carbino relacionado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ indica que el orbital HOMO-4 en esta molécula posee un gran carácter σ enlazante Mo-P,¹⁰ lo que apunta a que también la formación del complejo **33** es el resultado de una reacción que también transcurre bajo control orbital.

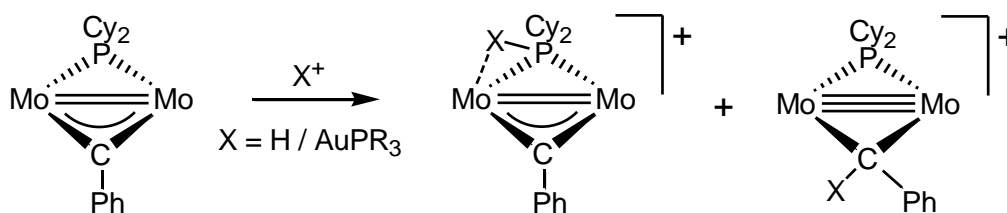
2.4.1.2.B. Caracterización estructural del complejo 34.

Para el complejo **34**, la aparición en los espectros $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de una resonancia relativamente apantallada a 180.0 ppm revela la transformación del ligando carbino del precursor **II** en un grupo carbeno puente. Aunque la formación de este último ligando en principio reduciría el contaje de electrones del centro metálico, y por lo tanto incrementaría su insaturación electrónica, no hay evidencia de una interacción agóstica C-H del ligando carbeno con el centro dimetálico para mitigar tal insaturación. En vez de ello, en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN se observa una señal perteneciente a un carbono cuaternario a 115.2 ppm que se corresponde con el C^1 del anillo fenilo, lo que se considera una evidencia de la coordinación de dicho átomo a uno de los átomos de molibdeno (modo $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$). En la literatura científica se han caracterizado estructuralmente un reducido número de complejos arilcarbeno que presentan interacciones de los carbonos C^1 y C^2 de sus anillos arilo con metales.^{103,105} El protón del ligando carbeno de la especie **34** aparece como una señal singulete a 9.18 ppm en el espectro de ^1H , en una posición muy similar a las encontradas en los complejos oxocarbeno *cis*-**3** (10.34 ppm) y nitrosilcarbeno **13** (8.70 ppm). Por último, el espectro ^{31}P RMN presenta una señal a 214.8 ppm, una posición sólo algo inferior a la del hidruro de 30 electrones $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (232 ppm), esto puede ser indicativo de una débil interacción $\text{C}^1(\text{Ph})\text{-Mo}$ del ligando carbeno que lo convierte en un dador efectivo de poco más de 2 electrones, lo que aproxima la interacción metálica al enlace triple.

Los cálculos DFT sobre el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CCO}_2\text{Me})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ mencionados anteriormente revelan una significativa carga negativa en el átomo de C del ligando carbino, lo que sugiere que la formación del complejo **34** estaría favorecido por razones electrostáticas. La protonación del complejo insaturado **II** que acabamos de discutir comparte algunas analogías, pero también importantes diferencias, con las reacciones análogas del complejo alquilidino saturado

$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CCH}_2\text{R})(\mu\text{-SMe})_3]$ ($\text{R} = p\text{-tol}, n\text{-Pr}$).¹⁶⁶ La reacción de este último complejo con HBF_4 en CH_2Cl_2 conduce selectivamente a la formación de un complejo alquilideno con una interacción agóstica $\text{C-H}\cdots\text{Mo}$ (en vez de $\text{C-C}\cdots\text{Mo}$, como en nuestro caso) mientras que si la reacción de protonación se lleva a cabo en acetonitrilo, disolvente con mayor capacidad coordinativa, el producto final es el resultante de la adición de dos moléculas de disolvente y la pérdida de un ligando tiolato como una molécula de HSMe .^{166c}

Debido a la relación de isolobularidad que relaciona el protón con los cationes de Au(I) ,³⁸ es concebible pensar que si un protón puede atacar tanto a un enlace M-P como un enlace M-C en un sustrato con ambos ligandos ($\mu\text{-PCy}_2$ y $\mu\text{-CPh}$) para dar en un caso un derivado puente $\kappa^2\text{-HPR}_2$ y en el otro un ligando $\mu\text{-CHPh}$, entonces la reacción de tal sustrato con un catión del tipo $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$ podría análogamente involucrar un ataque electrofílico del catión Au(I) en ambas posiciones para originar distintos derivados heterometálicos (Esquema 75). Los resultados que se discuten en la sección siguiente indican que el paralelismo no es tan estrecho.



Esquema 75

2.4.1.3. REACCIONES CON $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$.

Las reacciones del compuesto **II** con distintos fragmentos $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, p\text{-tol}, i\text{Pr}$) generados “in situ” en CH_2Cl_2 , conducen a productos caracterizables. El seguimiento de la reacción mediante espectroscopia IR revela que el primer paso de la reacción es la formación de un intermedio formulado

¹⁶⁶ (a) Cabon, N.; Schollhammer, P.; Pétilion, F. Y.; Talarmin, J. *Organometallics* **2002**, *21*, 448. (b) Cabon, N.; Le Goff, A.; Le Roy, C.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics* **2005**, *24*, 6268. (c) Le Goff, A.; Le Roy, C.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics* **2007**, *26*, 3607.

como *trans*-[AuMo₂Cp₂(μ₃-CPh)(μ-PCy₂)(CO)₂(PR₃)]PF₆ [*trans*-**35a** (R = Me), **b** (R = *p*-tol), **c** (R = ⁱPr)] que evoluciona posteriormente a una mezcla de sus correspondientes isómeros *cis*(*syn/anti*)-[AuMo₂Cp₂(μ₃-CPh)(μ-PCy₂)(CO)₂(PR₃)]PF₆ [*cis*-**35a** (R = Me), **b** (R = *p*-tol), **c** (R = ⁱPr)] en proporciones dependiente del sustituyente R.

Compuesto	^a ν _{CO} / cm ⁻¹	^{b,c} δ _{PCy₂} /δ _{PR₃} (ppm)	^{b,c} δ _{CPh} /ppm; [J _{CP}]/Hz
<i>trans</i> - 35a R = Me	1943 (d) 1910 (mf)	160.1 / 17.3	377.0 [25]
<i>trans</i> - 35b R = <i>p</i> -tol	1944 (d) 1913 (mf)	168.9 / 53.4	
<i>trans</i> - 35c R = ⁱ Pr	1943 (d) 1910 (mf)	171.7 / 84.1	370.0 [19]

Tabla 27: Selección de datos espectroscópicos de los complejos *trans*-[AuMo₂Cp₂(μ₃-CPh)(μ-PCy₂)(CO)₂(PR₃)]PF₆, (*trans*-**35a-c**). ^aCH₂Cl₂, ^bCD₂Cl₂, ^c A 233 K.

Los datos espectroscópicos de los compuestos *trans*-**35** son muy similares entre sí (Tabla 27), lo que nos ha llevado a proponer la misma estructura (Figura 72) para los tres compuestos. Los espectros IR (Figura 70) de los tres compuestos presentan dos bandas, una débil de mayor frecuencia y otra de intensidad muy fuerte situada a frecuencias inferiores, patrón típico de compuestos *trans*-dicarbonílicos.¹²⁰ Sus posiciones (pero no su intensidad relativa) son muy similares a las del complejo **34** pero a frecuencias inferiores, como se espera de la sustitución de un protón por un grupo AuPR₃.

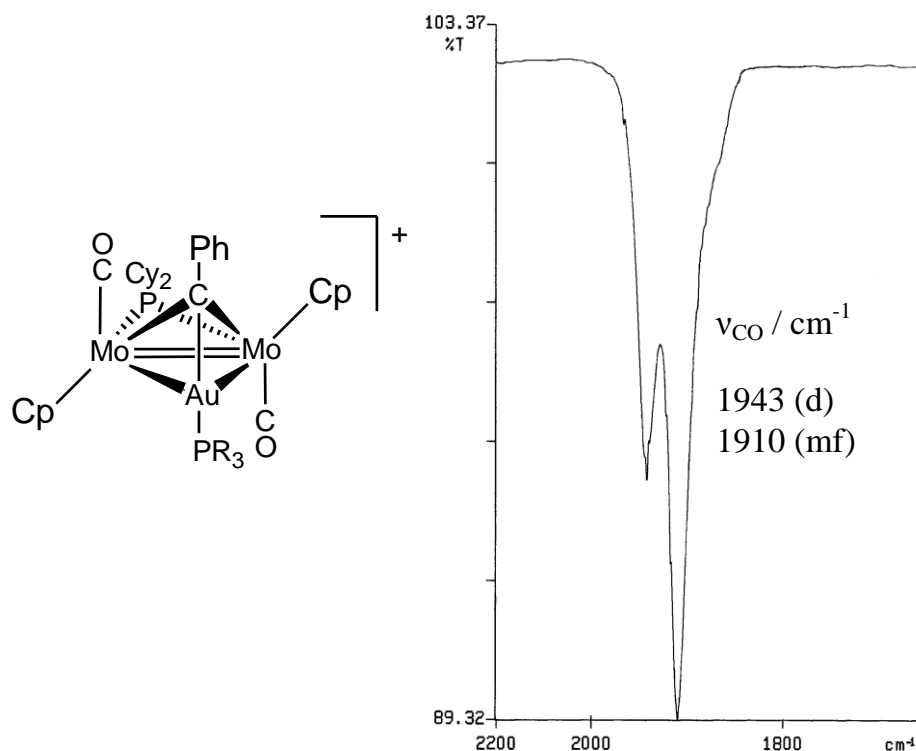


Figura 72: Estructura propuesta para los complejos *trans*-**35** y espectro IR en CH₂Cl₂ del complejo *trans*-**35c** (R = ⁱPr).

Los espectros ³¹P{¹H} RMN de los tres compuestos presentan a 233 K tres señales: un singulete desapantallado hacia 165 ppm, otro singulete en una zona intermedia y un septuplete característico del anión PF₆ a campos altos ($\delta_P = -144.6$ ppm, $J_{PF} = 713$ Hz). La señal intermedia se encuentra en una región habitual de los grupos AuPR₃, por lo que la resonancia más desapantallada debe asignarse al ligando dicitclohexilfosfuro. La posición de esta señal en el espectro de ³¹P es compatible con la presencia de un ligando fosfuro sobre un enlace doble Mo-Mo y es comparable a la de otros complejos trimetálicos insaturados, como las especies **9a** y **9b**. Por otra parte, la presencia del ligando fenilcarbino puente entre tres centros metálicos se pone de manifiesto en los espectros de ¹³C{¹H} RMN ya que sus resonancias aparecen más apantalladas (~370 ppm) que las correspondientes al ligando carbino puente entre dos metales, mientras que los altos valores del acoplamiento C-P son consecuencia del cierre del ángulo P-Mo-C al pasar de la disposición μ_2 a μ_3 . Finalmente, la inequivalencia de los dos centros metálicos se deduce por la detección, tanto en el espectro ¹H RMN como ¹³C{¹H} RMN, de dos señales para los ligandos ciclopentadienilos. Dicha

inequivalencia también aparece reflejada en el espectro de ^1H para el caso del complejo *trans-35c* donde los CH del grupo isopropilo se acoplan tanto con el P como con los grupos metilos (no equivalentes) generando un doblete de septupletes (Figura 73). Mientras que los metilos originan dos dobles dobletes.

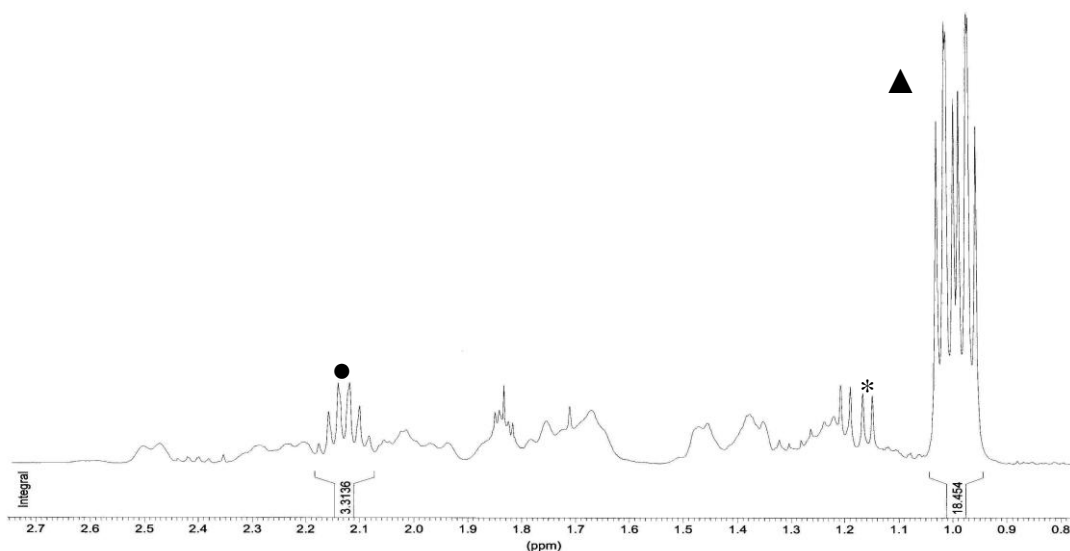
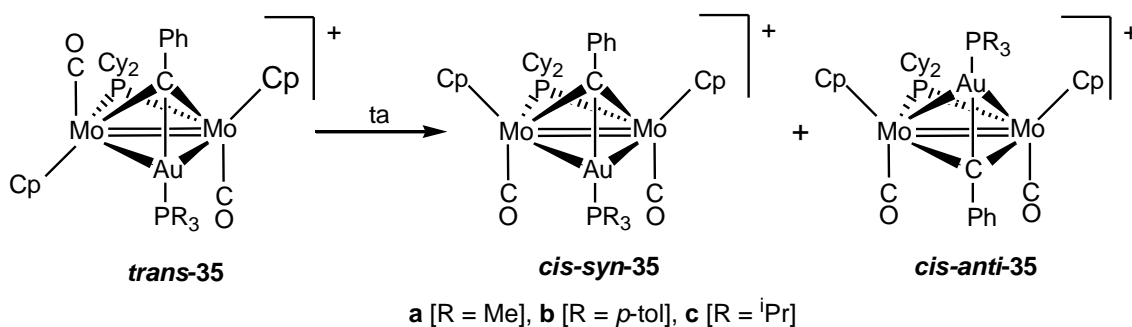


Figura 73: Espectro ^1H RMN del complejo *trans-35c* en la zona de isopropilos.

▲ Me: 2 x dd, $J_{\text{PH}} = 16$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; ● CH: dsept, $J_{\text{PH}} = 8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz. (*) señal perteneciente al isómero *cis-35c*.

La evolución a temperatura ambiente de los complejos *trans-35* en disolución de CH_2Cl_2 genera sus correspondientes isómeros *cis-35*, que son los productos termodinámicos de esta reacción (Esquema 76). De hecho, es lógico suponer que el primer paso de la reacción sea la formación del producto cinético *trans-35*, isómero que mantiene la misma disposición transoide que el compuesto precursor **II**.



Esquema 76: Estructuras propuestas para los complejos *cis-syn/anti-35*.

Los compuestos *cis-35* presentan dos isómeros (*syn* y *anti*) en proporciones dependientes del sustituyente R del grupo orofosfina, siendo el isómero *syn* muy mayoritario en todos los casos. La caracterización de estos isómeros ha sido confirmada para el compuesto *cis-35c* mediante experimentos bidimensionales NOESY (Figura 74). En estos espectros el isómero mayoritario exhibe una correlación entre los H² del fenilo y los H de los ligandos ciclopentadienilo, lo que permite identificarlo como el isómero *syn*.

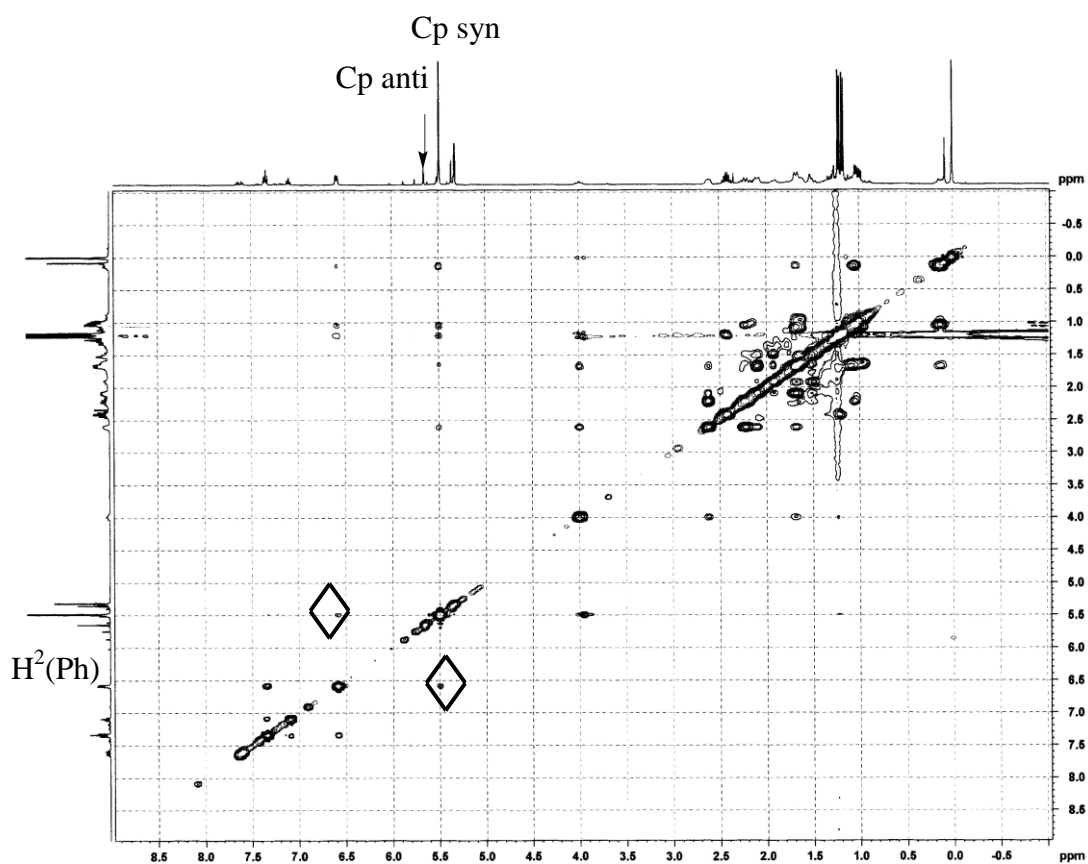


Figura 74: Espectros 2D-NOESY de RMN de ¹H para los complejos *cis,syn-35c* y *cis-anti-35c*. ◇ Correlación Cp(*syn*)-H²(Ph).

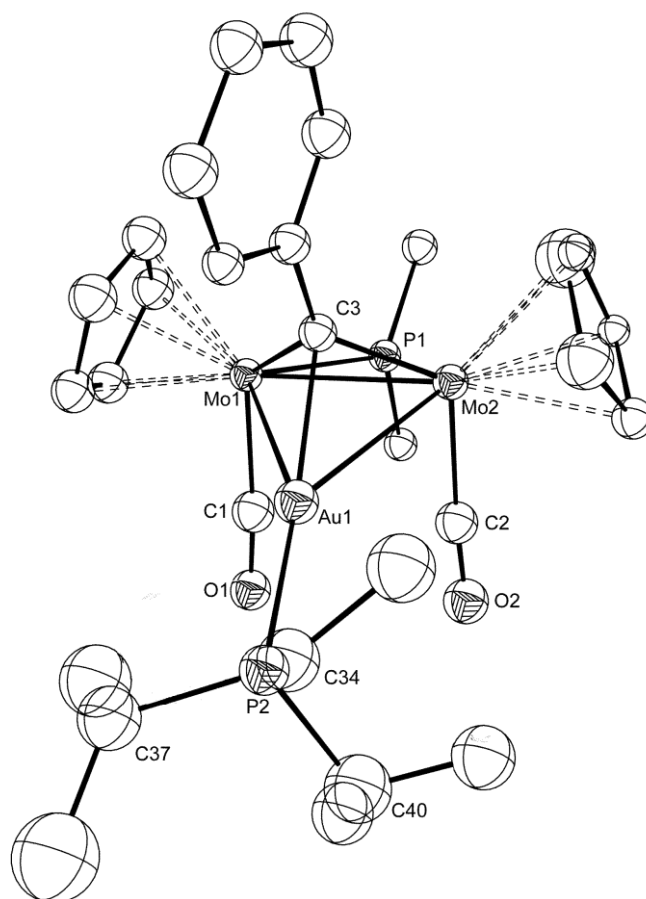


Figura 75: Diagrama ORTEP del catión en el compuesto *cis,syn-35c*. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de hidrógeno han sido omitidos.

Tabla 28: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto *cis,syn-35c*.

Mo(1)-Mo(2)	2.814(2)	Mo(1)-Mo(2)-C(2)	90.1(7)
Mo(1)-C(3)	2.036(2)	Mo(2)-Mo(1)-C(1)	91.2(7)
Mo(2)-C(3)	2.03(2)	C(3)-Mo(1)-P(1)	95.6(5)
Mo(1)-P(1)	2.410(4)	C(3)-Mo(2)-P(1)	95.2(5)
Mo(2)-P(1)	2.428(4)	Au(1)-Mo(1)-C(1)	73.3(7)
Mo(1)-Au(1)	2.880(2)	Au(1)-Mo(2)-C(2)	74.1(7)
Mo(2)-Au(1)	2.873(2)	P(1)-Mo(1)-C(1)	84.7(7)
C(3)-Au(1)	2.17(2)	P(1)-Mo(2)-C(2)	82.8(6)

Aunque la calidad de los datos no es buena, los rasgos esenciales de la estructura quedan perfectamente definidos. La estructura del catión en el complejo *cis,syn-35c* (Figura 75 y Tabla 28) consiste en dos fragmentos MoCp(CO) unidos formando un triángulo con un tercer fragmento AuP(ⁱPr)₃, con un ligando dicitclohexilfosfuro puente entre los dos primeros y un ligando fenilcarbino puente entre los tres metales. La distancia Mo(1)-Mo(2), de 2.814(2) Å, es similar a la encontrada en el complejo isoelectrónico (pero no isoestructural) [Mo₂Cp₂(μ-Au{P(*p*-tol)₃})(μ-PEt₂)₂(CO)₂]PF₆ [2.8244(2) Å]¹⁴⁹ sin embargo, es más larga de lo esperado para un enlace doble, como el que presenta el compuesto [W₂Cp₂(μ-H)(μ-PPh₂)₂(CO)₂]BF₄ [2.7589(8) Å].⁹⁵ Este alargamiento del enlace intermetálico puede justificarse por la mayor presión estérica que introduce el cambio de un ligando hidruro puente por un fragmento isolobular más voluminoso. Las distancias Mo-Au [2.880(2) y 2.873(2) Å] son algo superiores a las del complejo bisdietilfosfuro [2.8222(2) y 2.8110(2) Å]; no obstante, pueden considerarse normales para un triángulo Mo₂Au, por ejemplo, el complejo [Mo₂Cp₂(μ-PPh₂)(μ-AuPPh₃)(CO)₄] presenta distancias Mo-Au de 2.785(1) y 2.975(1) Å.¹⁶⁷ El ligando carbino, por su parte, se dispone puente simétrico entre los dos átomos de Mo [C-Mo(1) 2.036(2) Å, C-Mo(2) 2.03(2) Å] con valores característicos de enlaces sencillos Mo-C y asimétrico en relación al átomo de Au [C-Au 2.17(2) Å]. En la literatura científica no existen precedentes de complejos trinucleares de Mo y Au unidos por un ligando carbino; de hecho los únicos complejos encontrados que mantienen dicha interacción son los complejos heteronucleares [AuPtWCp{μ₃-C(*p*-tol)}(CO)₂(PMe₃)]⁺¹⁶⁸ y [AuCoWCp{μ-C(*p*-tol)}(CO)₂(PPh₃)(η⁶-C₂B₁₀H₁₀Me₂)].¹⁶⁹

¹⁶⁷ Hartung, H.; Walter, B.; Baumeister, U.; Bottcher, H-C.; Krug, A.; Rosche, F.; Jones, P. G. *Polyhedron* **1992**, *11*, 1563.

¹⁶⁸ Carriedo, G. A.; Howard, J. A. K.; Stone, F. G. A.; Went, M. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2545.

¹⁶⁹ Carr, N.; Fernandez, J. R.; Stone, F. G. A. *Organometallics* **1991**, *10*, 2718.

Compuesto	^a ν _{CO} / cm ⁻¹	^{b,c} δ _{PCy₂} /δ _{PR₃} (ppm)	^{b,c} δ _{CPh} /ppm; [J _{CP}]/Hz
Cis,syn-35a R = Me	1944 (mf), 1904(d)	217.1 / 29.8	348.3 [26]
Cis,anti-35a	1943 (mf), 1873 (d)	223.8 / 29.8	
Cis,syn-35b R = <i>p</i> -tol	1948 (mf), 1906 (d)	222.4 / 63.8	
Cis,syn-35c R = ⁱ Pr	1946 (mf), 1903 (d)	223.5 / 92.6	346.6 [25]

Tabla 29: Selección de datos espectroscópicos de los complejos *cis*-[AuMo₂Cp₂(μ₃-CPh)(μ-PCy₂)(CO)₂(PR₃)]PF₆ (**cis-35a-c**). ^aCH₂Cl₂, ^bCD₂Cl₂.

Los datos espectroscópicos de los complejos **cis-35c** en disolución son similares entre sí y totalmente coherentes con la estructura encontrada en estado sólido para **cis,syn-35c** (Tabla 29). El espectro ³¹P{¹H} RMN muestra, en todos los complejos **cis-35**, dos señales además de la señal característica del anión PF₆⁻. La señal más apantallada se asigna al átomo de fósforo del fragmento orofosfina, mientras que la señal más desapantallada se asigna al grupo PCy₂ puente, de la misma forma que sucede en los complejos *trans*; sin embargo, en este caso los desplazamientos son superiores a los de estos isómeros. Este valor tan alto de desplazamiento químico es un efecto común del paso de complejos *trans* a *cis*, y ha sido observada anteriormente en otros complejos de 32 electrones, como en los complejos bisfosfuro isoelectrónicos *cis* y *trans*-[Mo₂Cp₂(μ-PR₂)(μ-PR'₂)(CO)₂] [R = R' = Ph; R = Ph, R' = ^tBu]^{95,112} con resonancias separadas cerca de 45 ppm o, más recientemente, los complejos *cis* y *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η²:η²-C₂(OMe)₂}(μ-PCy)₂(CO)₂]}BF₄.⁷¹ Además, y de acuerdo con la alta simetría del catión, el espectro de ¹H RMN de los complejos **cis-35** exhibe una única señal en la zona de ciclopentadienilos y una única resonancia para los grupos metilo, que aparecen como un único doblete de dobletes (Figura 76).

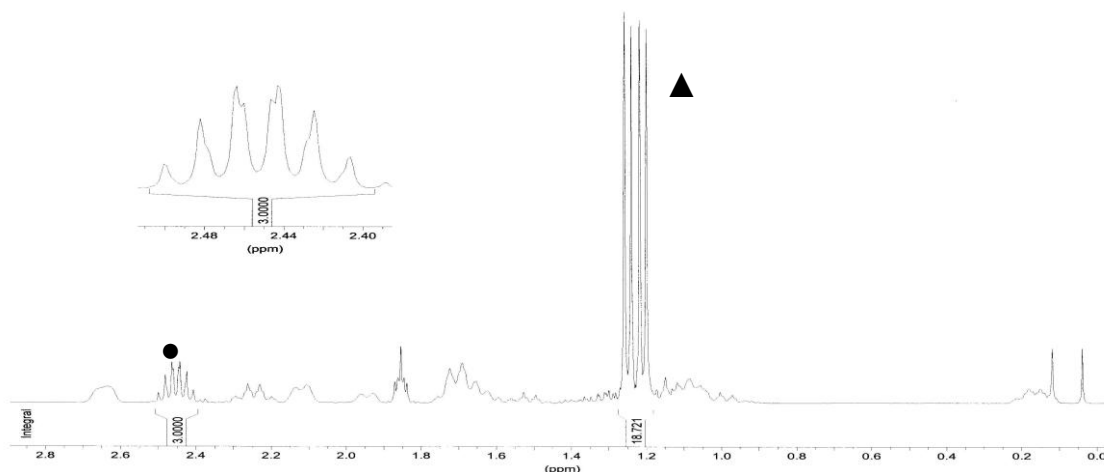


Figura 76: Espectro ^1H RMN del complejo *cis*-**35c** en la zona de los isopropilos. ▲ Me: dd, $J_{\text{PH}} = 16$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz; ● CH: dsept, $J_{\text{PH}} = 8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz.

El espectro IR de los compuestos *cis,syn*-**35** en CH_2Cl_2 presenta un patrón coherente con una disposición *cis* prácticamente paralela de los dos ligandos carbonilo terminales (Figura 77) y a frecuencias más altas que las de los correspondientes isómeros *trans*. Esta situación es habitual para este tipo de isomerías; por ejemplo el isómero *cis*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{CO})_2]$ presenta su banda de tensión CO más intensa 73 cm^{-1} por encima de la del correspondiente isómero *trans*.

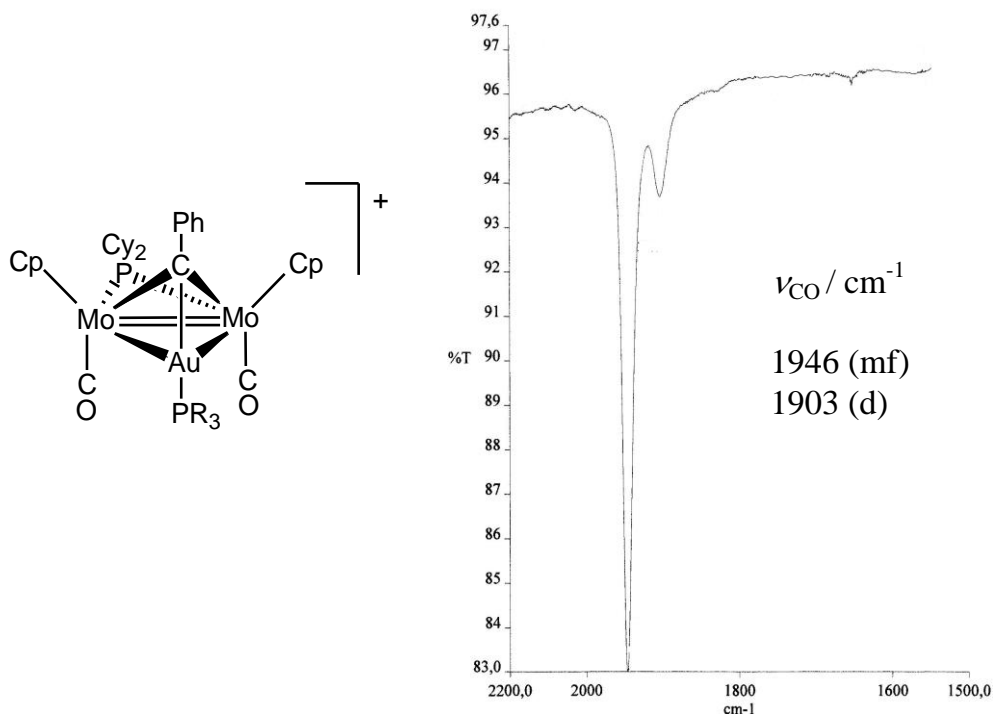
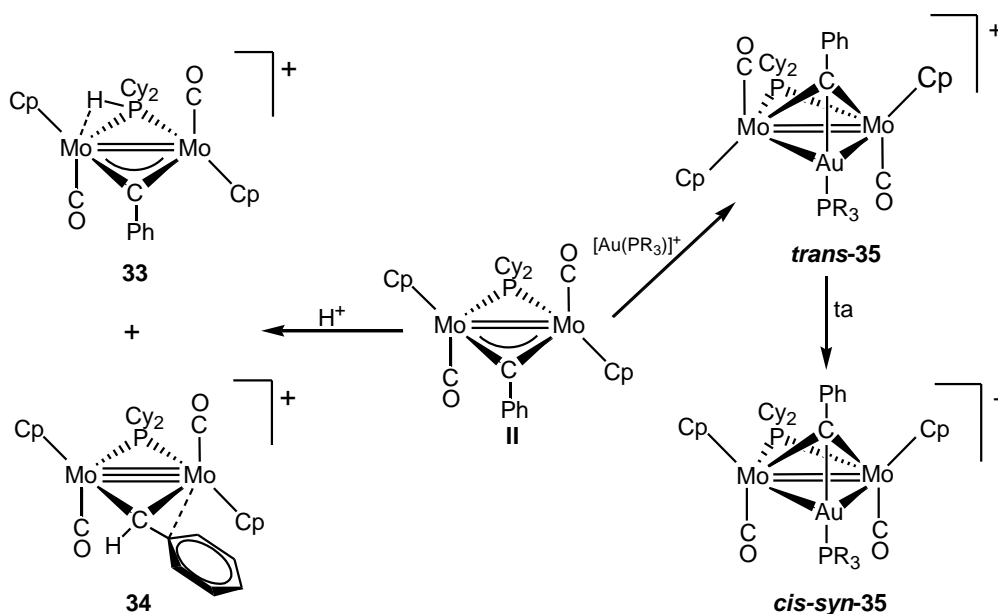


Figura 77: Estructura y espectro en CH_2Cl_2 del complejo *cis*-**35c**.

Como se puede observar en el Esquema 77, la reacción del complejo dicarbonilo **II** con fragmentos orofosfina conduce a un resultado algo distinto al de la reacción de protonación pese a la isolobularidad que relaciona estos electrófilos. Como ya se ha señalado, existe una elevada carga negativa en el átomo de C del ligando carbino, lo que sugiere que la formación de los complejos **35** estaría favorecida por razones electrostáticas. Sin embargo, la ausencia de productos agósticos con Au análogos al catión **33** sólo se puede explicar debido a impedimentos estéricos propios del ligando dicitclohexilfosfuro en el precursor **II**. De hecho, el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{CO})_2]$, isoelectrónico e isoestructural con **II**, ha demostrado ser un sustrato inerte en su reacción con los cationes de Au (I), a diferencia de los complejos análogos con ligandos dietilfosfuro.



Esquema 77: Reacción de protonación y con fragmentos cationicos de Au(I).

El complejo metoxicarbino $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, especie análoga a **II**, también reacciona con fragmentos orofosfina generando, sin embargo, el complejo tricarbonílico $[\text{AuMo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_3\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}]\text{PF}_6$. El mecanismo propuesto para la formación de este producto tiene su origen en un ataque inicial del catión de Au(I) al enlace Mo-P, obteniéndose de esta manera un intermedio agóstico muy inestable que se descompondría

finalmente para dar el producto tricarbonílico ya mencionado.¹⁴⁹ Este hecho demuestra que, a diferencia de lo que ocurre con el complejo **II**, esta reacción estaría controlada a través de los orbitales frontera y, posiblemente, el gran tamaño de los sustituyentes Cy reduce la estabilidad termodinámica del producto agóstico resultante.

2.4.2. REACCIÓN DE OXIDACIÓN

La reacción del complejo **II** con un equivalente de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ en CH_2Cl_2 genera una mezcla de dos complejos, el ya conocido oxocarbeno *cis*-**3** y un nuevo producto identificado como su isómero *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-CHPh})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$ (*trans*-**3**) (Figura 78) en una proporción 10:4. Sin embargo, todos los intentos de separar estos isómeros han resultado infructuosos. Debemos señalar, no obstante, que aunque el compuesto *trans*-**3** no puede ser aislado como un compuesto puro, sí puede ser generado como único producto mediante la protonación del complejo *trans*-**6** como se verá en el siguiente apartado.

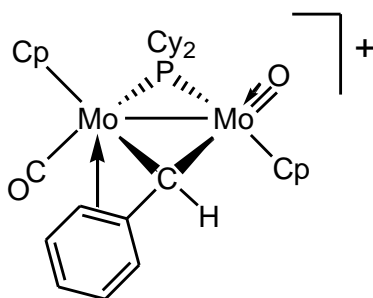
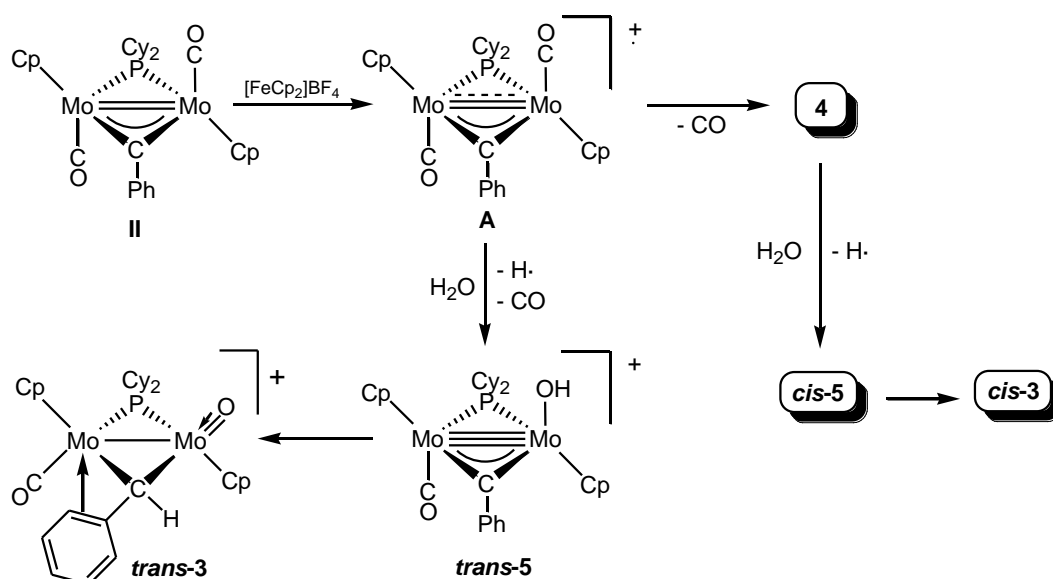


Figura 78: Estructura propuesta para el complejo *trans*-**3**.

Los datos espectroscópicos del isómero *trans*-**3** son muy similares a los de su isómero *cis*. En primer lugar, su espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN exhibe una señal a 242.5 ppm, solamente 6 ppm más desapantallada que la señal correspondiente al isómero *cis*. Análogamente, el ligando carbeno genera una resonancia de ^1H a 11.0 ppm, 1.2 ppm más desapantallada que su isómero *cis* y en la zona habitual para este tipo de hidrógenos. Otra característica espectroscópica crucial es la presencia de una señal aromática muy apantallada en el espectro ^1H RMN (4.63

ppm) similar a la observada en *cis-3* (4.62 ppm) y reveladora de una restricción de giro del anillo aromático derivada de la coordinación η^2 del mismo a uno de los metales.^{103,105} Finalmente, la propuesta de una disposición relativa transoide de los ligandos oxo y carbonilo en este complejo no se puede probar, pero viene sugerida por el hecho de que la frecuencia de tensión C-O (1930 cm^{-1}) es inferior a la que exhibe el isómero *cis-3* (1944 cm^{-1}), siendo ésta una tendencia generalmente observada entre los isómeros *cis* y *trans* de complejos oxocarbonilo neutros del tipo $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-X})(\text{O})(\text{CO})]$ (M = Mo, W; X = PR_2 , COR).

2.4.2.1. MECANISMO PROPUESTO PARA LA OXIDACIÓN DE II.



Esquema 78: Mecanismo propuesto para la formación de los isómeros *cis* y *trans-3* en la reacción de oxidación de II.

El mecanismo propuesto en el Esquema 78 para oxidación del complejo II con $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ es una simple hipótesis basada en una secuencia lógica de reacciones, ya que no se ha conseguido detectar ningún intermedio. El primer paso de la reacción consistiría en la pérdida de un electrón por parte del dicarbonilo II para formar un intermedio radicalario muy inestable (A). Esta

especie se puede descarboxilar para dar la especie paramagnética **4**, cuya conocida reacción con agua justificaría la presencia de *cis-3* en esta reacción. Alternativamente, el radical **A** podría reaccionar directamente con las trazas de agua presentes en el medio de reacción para originar un hidroxocomplejo *trans* (isómero del compuesto *cis-5*) tras la correspondiente descarboxilación. Este último intermedio (no detectado) evolucionaría rápidamente al correspondiente complejo oxocarbeno *trans-3*

2.4.2.2. SÍNTESIS DE *trans*-[Mo₂Cp₂(μ-CPh)(μ-PCy₂)(O)(CO)] (*trans-6*).

Cuando a estas mezclas de los isómeros *trans-3* y *cis-3* se le añade un equivalente de DBU, se produce un cambio instantáneo de color en la disolución, de rojo a amarillo, obteniéndose los complejos *trans*-[Mo₂Cp₂(μ-CPh)(O)(μ-PCy₂)(CO)] (*trans-6*) y *cis-6*. La mezcla de estos isómeros en una proporción similar a la de sus precursores, no llega a ser separable ni por cromatografía. No obstante, se ha conseguido obtener selectivamente el complejo *trans-6* mediante reacción del complejo dicarbonilo **II** con aire durante unas 8 horas junto con pequeñas cantidades de ceteno **III**, que puede ser separado del anterior cromatográficamente.

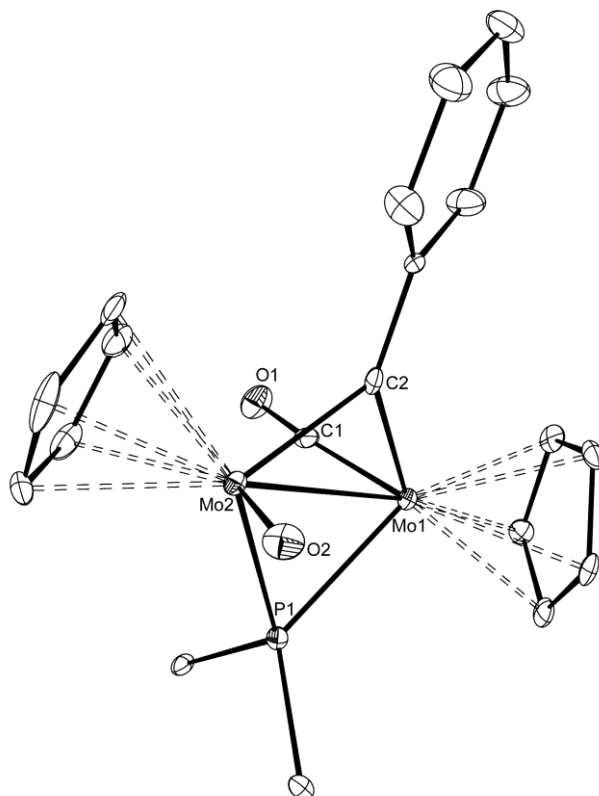


Figura 79: Diagrama ORTEP del compuesto *trans-6*. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de hidrógeno han sido omitidos.

Tabla 30: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto *trans-6*.

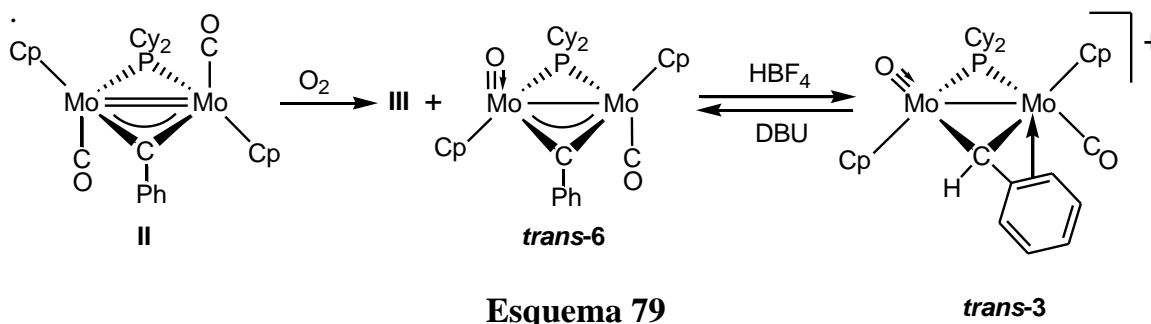
Mo(1)-Mo(2)	2.8207(6)	Mo(1)-C(2)-Mo(2)	89.1(2)
Mo(1)-C(2)	1.920(5)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	72.1(1)
Mo(2)-C(2)	2.096(5)	Mo(2)-Mo(1)-C(1)	87.7(2)
Mo(1)-P(1)	2.354(1)	Mo(1)-Mo(2)-O(2)	109.6(1)
Mo(2)-P(1)	2.437(1)	C(2)-Mo(1)-C(1)	88.8(2)
Mo(1)-C(1)	1.970(5)	C(2)-Mo(2)-O(2)	103.8(2)
Mo(2)-O(2)	1.704(4)	P(1)-Mo(1)-C(1)	117.5(1)
		P(1)-Mo(2)-O(2)	102.1(1)

La molécula del complejo **trans-6** (Figura 79 y Tabla 30) es similar a la de su isómero **cis-6** con la diferencia de la disposición transoide de los ligandos carbonilo y oxo. La distancia Mo-O [1.704(4) Å] es ligeramente inferior a la de su isómero **cis-6** [1.720(4) Å], lo que sugiere una mayor interacción π M-O. Este parámetro geométrico es bastante similar al observado para la molécula isoelectrónica *trans*-[Mo₂Cp₂(O)(μ -PPh₂)₂(CO)] [1.700(4) Å]. Esto sugiere que la interacción M-O en complejos neutros de tipo [M₂Cp₂(μ -PR₂)(μ -X)(O)(CO)] se debilitaría ligeramente al pasar de los isómeros *trans* a los *cis*, lo que quizá esté relacionado con la observación de mayores frecuencias de tensión C-O para los isómeros *cis* en este tipo de especies. En efecto, la menor fortaleza de la interacción M-O debería traducirse, no sólo en un mayor orden de enlace intermetálico, también en una menor retrodonación a los ligandos CO y, así, en una mayor frecuencia de tensión C-O. En efecto, la distancia M-M para el isómero *trans* es 0.02 Å más larga y ν_{CO} es 20 cm⁻¹ inferior.

Los datos espectroscópicos en disolución para el compuesto **trans-6** son compatibles con la estructura en el cristal. Tanto nuestro grupo de investigación como el de Mays y colaboradores⁹⁷ han sintetizado y caracterizado diversos oxocomplejos relacionados estructural y electrónicamente con los complejos **cis-6** y **trans-6**, lo que permite aprovechar las tendencias espectroscópicas establecidas. Por lo que se refiere al isómero *trans*, éste presenta una única banda en el espectro IR (1895 cm⁻¹) correspondiente a un ligando CO terminal y de frecuencia más baja que el correspondiente isómero *cis*, como ya se ha comentado. El desplazamiento químico del ligando fosforo (δ_P = 187.4 ppm) es similar al isómero *cis* (195.8 ppm) y no muy diferente al de los otros oxoderivados de molibdeno aludidos anteriormente.^{95,97}

Finalmente, es conveniente resaltar que, al igual que sucedía en los complejos **cis-6** y **cis-3**, los compuestos *trans* están relacionados por reacciones de protonación-desprotonación. Así, la reacción del oxoderivado **trans-6** con HBF₄ conduce selectivamente a la formación del oxocarbeno **trans-3** tras la protonación del átomo de oxígeno del ligando oxo, mientras que la

desprotonación de éste con una base como DBU regenera la especie *trans-6* (Esquema 79).



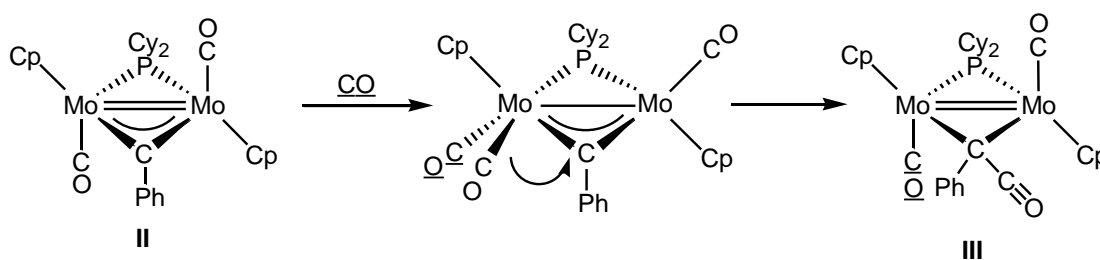
2.4.3. REACCIONES CON MOLÉCULAS SENCILLAS DE ELEMENTOS REPRESENTATIVOS.

La naturaleza insaturada y relativamente desprotegida del esqueleto central Mo₂CP del complejo **II** debería facilitar la adición de moléculas sencillas de tamaño reducido y con cierto grado de insaturación como isocianuros, diazoalcanos o azidas en condiciones suaves, además de moléculas pequeñas con enlaces E-H como aminas, boranos, tioles, alcoholes, silanos e hidruro de estaño. Sin embargo, estas últimas no reaccionan en las condiciones ensayadas (calentamiento o irradiación).

2.4.3.1. ADICIÓN DE LIGANDOS SIMPLES

2.4.3.1.A. Reacción con CO.

La reacción con CO del complejo dicarbonilo **II** conduce selectivamente a la formación del compuesto cetenido **III** por acoplamiento entre el ligando carbino y uno de los ligandos carbonilo.¹² Aunque en su momento no se pudo establecer si el ligando carbonilo que se acopla es uno de los ya presentes en la molécula o es el entrante, los experimentos que se comentarán en la sección **2.4.3.1.B** sugieren que la reacción se inicia por adición de CO al centro insaturado seguido de un acoplamiento CO/CPh (Esquema 80).



Esquema 80: Mecanismo de formación del complejo cetenilo **III**.

2.4.3.1.B. Reacción con CN^tBu .

La adición de un equivalente de CN^tBu a una disolución del compuesto **II** en CH_2Cl_2 enfriada a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ produce inicialmente una mezcla de varios compuestos entre los que destacan dos mayoritarios, el cetenilo **III** y un nuevo producto formulado como $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-C(Ph)CO}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})]$ (**36**) (Figura 80). Este último es inestable y con el tiempo se transforma en **III** y otros productos que no han logrado ser identificados.

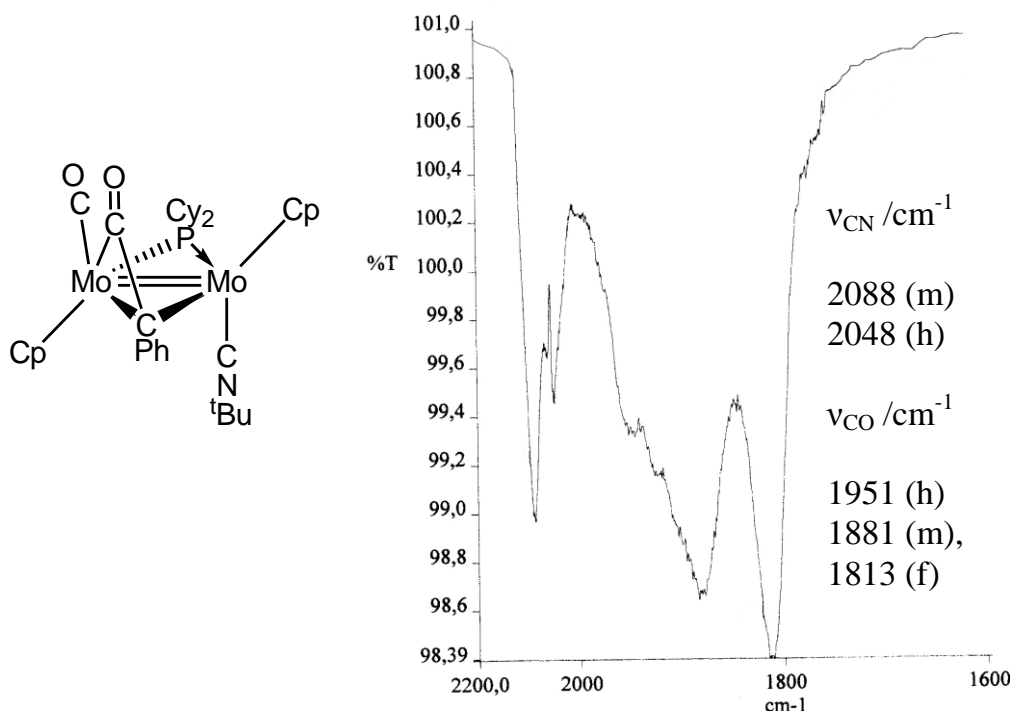


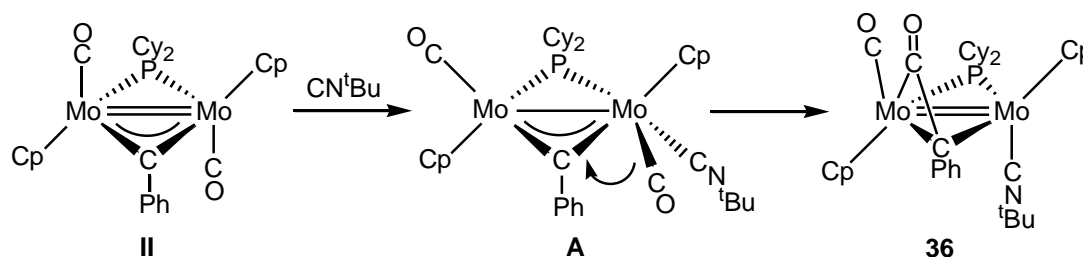
Figura 80: Estructura propuesta para el complejo **36** y espectro IR en CH_2Cl_2 .

El espectro IR de **36** (Figura 80) resulta ser bastante complejo; en él se observa una banda a 2087 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión C-N del

ligando isocianuro terminal, con un hombro a frecuencias inferiores, seguramente debido a la presencia de confórmers no lineales de estos ligandos, como ya se ha comentado. La aparición de estos confórmers puede afectar también a los ligandos carbonilo, de tal forma que algunas vibraciones de tensión C-O presentan desdoblamientos en forma hombros. El espectro ^1H RMN confirma la presencia de un único ligando isocianuro, y el acoplamiento entre los ligandos carbino y carbonilo se pone de manifiesto en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, donde se observa la desaparición de la característica señal fuertemente desapantallada del ligando carbino, apareciendo en su lugar una señal a 146.3 ppm, desplazamiento químico compatible con la coordinación propuesta y similar al encontrado en otros complejos con el mismo tipo de coordinación $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ como $[\text{W}_3\text{Rh}_2\text{Cp}_3(\mu\text{-CMe})\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C(Me)CO}\}(\mu_3\text{-CMe})(\mu\text{-PPh}_2)_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2]$ ($\delta_{\text{C}} = 117.0$ ppm)¹³⁸ y $[\text{CoWCp}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}(p\text{-tol})\text{CO})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{O})]$ ($\delta_{\text{C}} =$ señal comprendida en el intervalo: 142.3-127.8 ppm).¹⁷⁰ El espectro de ^{13}C también exhibe un doblete ($J_{\text{CP}} = 14$ Hz) a 236.7 ppm en la zona característica de carbonilos terminales y un singulete ancho a mayores desplazamientos ($\delta_{\text{C}} = 246.2$ ppm). Finalmente, el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra una señal a 145.3 ppm, en una posición compatible con la formulación de un enlace doble metal-metal.

La formación del complejo **36** debe iniciarse mediante la adición de una molécula de isocianuro generando un intermedio saturado **A** en el cual se produciría el acoplamiento entre el ligando carbonilo y el ligando carbino para generar el complejo cetenilo **36** (Esquema 81). Esta reacción permite, a su vez, justificar el mecanismo de formación del complejo cetenilo **III** propuesto en el Esquema 77 mediante un acoplamiento análogo entre el ligando carbonilo presente en el precursor y el ligando carbino del sustrato, forzado en este caso por la adición de otra molécula de CO. Se excluye en estos sistemas la posible formación de ligandos cetenilo por ataque directo de ligandos al ligando carbino, pues ello habría conducido, en el caso de **36**, a un ligando $\mu\text{-C(Ph)CNR}$.

¹⁷⁰ Tang, Y.; Sun, J.; Chen, J. *Organometallics* **1998**, *17*, 2945



Esquema 81

De acuerdo con los cálculos DFT del complejo análogo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, el LUMO del complejo dicarbonilo **II** consiste en un orbital π antienlazante que está centrado en los metales, por lo que la adición de ligandos dadores debería destruir dicho enlace, que es lo que sucede cuando se genera el intermedio **A**. Sin embargo, este intermedio, a pesar de estar saturado electrónicamente, es inestable y se reorganiza generando un ligando cetenilo. En el caso del complejo **36** el ligando cetenilo se coordina modo $\mu\text{-}\eta^1:\eta^2$ al metal que posee el ligando de menor capacidad dadora (carbonilo vs isocianuro) con objeto de compensar la deficiencia electrónica de este metal, lo que no ocurre en el caso del complejo **III**, que se une a fragmentos metálicos equivalentes. Esta coordinación asimétrica también está favorecida desde el punto de vista estérico, pues supone una mayor aproximación del ligando al fragmento metálico menos impedido $[\text{Mo}(\text{CO})$ vs $\text{Mo}(\text{CNR})]$.

2.4.3.2. ADICIÓN DE DIAZOALCANOS

2.4.3.2.A. Reacción con Ph_2CN_2 .

La adición de una molécula de Ph_2CN_2 induce un proceso de acoplamiento C-C entre el ligando carbino del precursor **II** con un ligando carbonilo en lugar de un acoplamiento con el reactivo añadido. En realidad, esta reacción tiene lugar sólo a muy altas concentraciones de reactivo y conduce a una mezcla de dos productos: el complejo carbino *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\kappa^1\text{-N}_2\text{CPh}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]$ (*trans*-**37**) y su derivado cetenilo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-C}(\text{Ph})\text{CO}\}](\kappa^1\text{-N}_2\text{CPh}_2)(\mu\text{-$

PCy₂(CO)] (*trans*-**38**) en una proporción 9:1.¹⁶⁵ Experimentos independientes revelaron que estas especies están relacionadas entre sí por procesos de carbonilación/descarbonilación lo que permite, por tanto, conseguir su preparación selectiva. Así, cuando la mezcla *trans*-**37** y *trans*-**38** se calienta a 80 °C durante 30 minutos se obtiene, selectivamente, el complejo *trans*-**37** que posee en su estructura una molécula de diazoalcano coordinada, la cual puede ser visualizada como un grupo imido terminal (Figura 81).

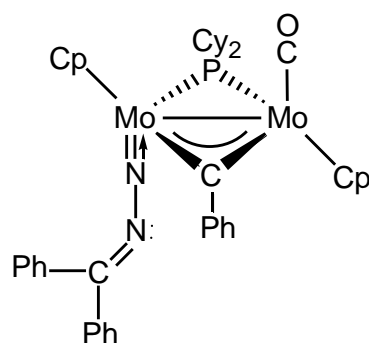


Figura 81: Estructura propuesta para el complejo *trans*-**37**.

De forma coherente con la estructura recogida en la Figura 81, el espectro IR de *trans*-**37** muestra una única banda de tensión C-O a 1872 cm⁻¹. Dicha frecuencia es superior a la encontrada en el complejo [W₂Cp₂(N₂CHSiMe₃)(μ-PPh₂)₂(CO)] (1800 cm⁻¹),¹⁴⁷ como cabe esperar para la sustitución de un grupo fenilcarbino por un ligando difenilfosfuro de mayor carácter dador, además del cambio de metal de Mo por W. En cualquier caso, este valor de IR es ligeramente inferior al del oxocomplejo *trans*-**6** [1895 cm⁻¹], lo cual está de acuerdo con el mayor aporte electrónico del grupo imido respecto al oxo, lo cual no se refleja en el desplazamiento químico del núcleo de fósforo en *trans*-**37** (δ_P = 188.7 ppm) que resulta casi idéntico al del complejo *trans*-**6** (δ_P = 187.4 ppm). Finalmente, el espectro ¹³C{¹H} RMN de *trans*-**37** presenta un doblete a 373.5 ppm (*J*_{CP} = 6 Hz) correspondiente al ligando fenilcarbino y comparable al del oxoderivado *cis*-**6** [360.0 ppm, *J*_{CP} = 7 Hz].

Cuando las disoluciones del complejo *trans*-**37** se someten a una atmósfera de CO se obtiene selectivamente el complejo [Mo₂Cp₂{μ-η¹:η²-

$C(Ph)CO\{\mu-PCy_2\}(CO)(\kappa^1-N_2CPh_2)]$ (***trans*-38**), cuya estructura pudo ser confirmada mediante un estudio de difracción de rayos-X en monocristal (Figura 82 y Tabla 31).

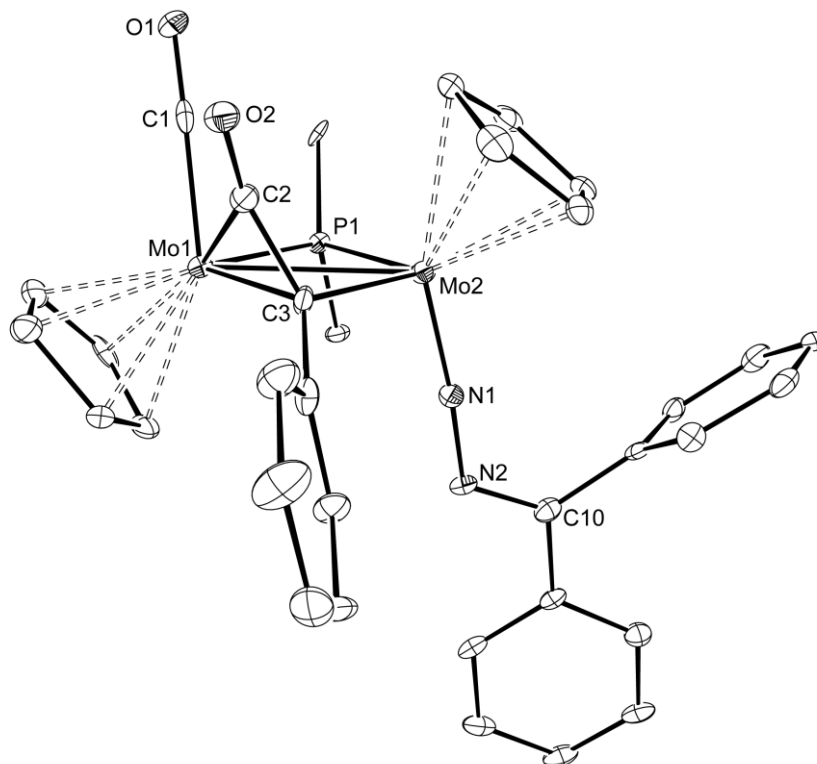


Figura 82: Diagrama ORTEP del catión en el compuesto ***trans*-38**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de hidrógeno han sido omitidos.

La molécula de ***trans*-38** consiste en dos fragmentos *trans*-ciclopentadienilmolibdeno con dos ligandos puente: un dicyclohexilfosfuro y un fenilcetenilo coordinado por el carbono del carbonilo a uno de los átomos de Mo. La unidad Mo₂CP forma un esqueleto casi plano mientras que el ligando carbonilo se dispone por encima de él. La esfera de coordinación de los metales se completa con un ligando terminal en cada caso (CO y N₂CPh₂) dispuestos en posición transoide

Tabla 31: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto *trans*-**38**.

Mo(1)-Mo(2)	2.8935(9)	Mo(2)-Mo(1)-C(1)	96.4(2)
Mo(1)-C(1)	1.932(8)	Mo(1)-Mo(2)-N(1)	103.6(2)
Mo(1)-C(2)	2.163(7)	Mo(2)-N(1)-N(2)	174.6(5)
Mo(1)-P(1)	2.364(2)	N(1)-N(2)-C(10)	120.0(6)
Mo(2)-P(1)	2.432(2)	C(3)-C(2)-O(2)	142.3(7)
Mo(1)-C(3)	2.203(7)	Mo(1)-C(2)-O(2)	144.2(5)
Mo(2)-C(3)	2.148(7)		
Mo(2)-N(1)	1.748(5)		
N(1)-N(2)	1.338(7)		
N(2)-C(10)	1.306(8)		
C(3)-C(2)	1.398(9)		
C(2)-O(2)	1.215(8)		

El modo de coordinación del ligando cetenilo ha sido previamente encontrado en otros sustratos, por lo general heterometálicos,^{138,170,171} de hecho, el único precedente homometálico conocido es el complejo de wolframio [W₂(μ-Br)Br₂{μ-η¹:η²-C(*p*-tol)CO}(CO){μ-F₂PN(Me)PF₂}₂].^{171a} El ligando carbonilo terminal está situado casi perpendicular al plano Mo₂CP, mientras que el ligando diazoalcano está ligeramente desviado de la región intermetálica, para minimizar las repulsiones. Los parámetros geométricos del último ligando indican que este grupo actúa como un dador de cuatro electrones al centro dimetálico (modo de

¹⁷¹ (a) Fischer, E. O.; Kellerer, W.; Zimmer-Gasser, B.; Schubert, U. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, C24. (b) Davies, S. J.; Howard, J. A. K.; Pilotti, M. U.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1855. (c) Tang, Y.; Sun, J.; Chen, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 72. (d) Jeffery, J. C.; Sambale, C.; Schmidt, M. F.; Stone, F. G. A. *Organometallics* **1982**, *1*, 1597 (e) Zhang, L.; Zhu, B.; Xiao, N.; Xu, Q.; Tsumori, N.; Sun, J.; Yin, Y.; Chen, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 4369.

coordinación imido) lo que se equilibra con una coordinación asimétrica ($\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$) del ligando cetenilo que actúa como dador de tres electrones. Como resultado, la molécula está formalmente saturada, lo que está de acuerdo con la distancia metal-metal relativamente larga de 2.8935(9) Å, valor significativamente superior a los medidos en los isómeros *cis* y *trans* de los oxocomplejos **6** (aproximadamente 2.81 Å).

Los datos espectroscópicos del complejo *trans*-**38** en disolución son totalmente coherentes con la estructura encontrada en estado sólido. El acoplamiento entre los ligandos fenilcarbino y carbonilo para generar el ligando cetenilo se corrobora en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, donde no existen señales en la zona característica del ligando carbino, mientras que aparece una nueva señal a 134.4 ppm, desplazamiento similar al que presenta el complejo **36**. El ligando carbonilo del cetenilo se une a uno de los átomos de Mo, lo que se refleja también en el espectro de ^{13}C por la aparición de un singulete a 226.0 ppm, mientras que el ligando carbonilo terminal exhibe una resonancia a 234.4 ppm ($J_{\text{CP}} = 12$ Hz). El espectro ^{31}P RMN de este complejo exhibe una señal a 216.4 ppm, posición característica de especies de 34 electrones con ligandos puente dicitclohexilfosfuro sobre enlaces sencillos metal-metal como $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_3]$ ($\delta_{\text{P}} = 219.7$ ppm)¹⁰ y *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1, \kappa^1\text{:}\eta^1\text{-C(O)CH}_3\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_3]$ ($\delta_{\text{P}} = 216.9$ ppm).¹⁰¹

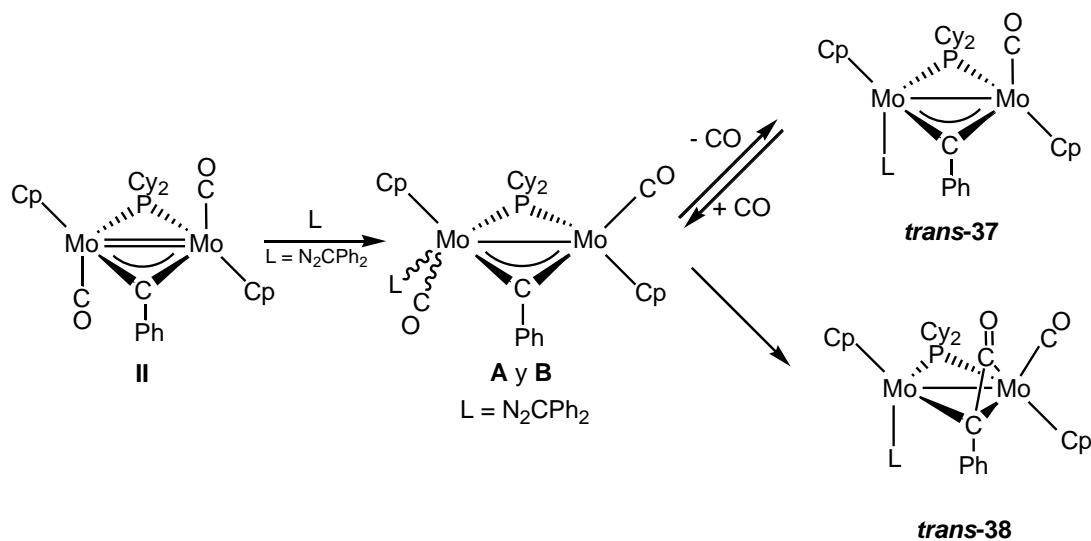
La formación de los complejos *trans*-**37** y *trans*-**38** en la reacción del compuesto **II** con N_2CPh_2 supone la pérdida de un ligando CO (formación de *trans*-**37**) o la reorganización del ligando carbonilo presente en la molécula para generar un ligando cetenilo (formación de *trans*-**38**). Con objeto de identificar cual de los dos productos es el que primero se forma en la reacción se llevaron a cabo dos experimentos paralelos:

- Adición de una disolución de diazoalcano sobre el complejo **II** y posterior seguimiento de la reacción por RMN.
- Adición de la disolución del diazoalcano sobre **II** y, tras 5 minutos de agitación, eliminación de los disolventes a vacío y redisolución en CD_2Cl_2 para seguimiento por RMN.

El primer experimento confirma la aparición inicial de la especie **trans-37** además de pequeñas cantidades de dos nuevos productos (**A** y **B**) y del cetenilo **trans-38**. La proporción de este último complejo va aumentando a medida que pasa el tiempo, lo que es consecuencia de la atmósfera de CO que se genera en el tubo de resonancia, mientras que la proporción de los otros dos productos se mantiene.

El segundo experimento, en el que se elimina la atmósfera de CO al eliminar los disolventes, demuestra la inicial formación del complejo **trans-37** con pequeñas cantidades de **trans-38**, cuya proporción no varía con el tiempo, además de los dos productos anteriores (**A** y **B**) que desaparecen con el tiempo.

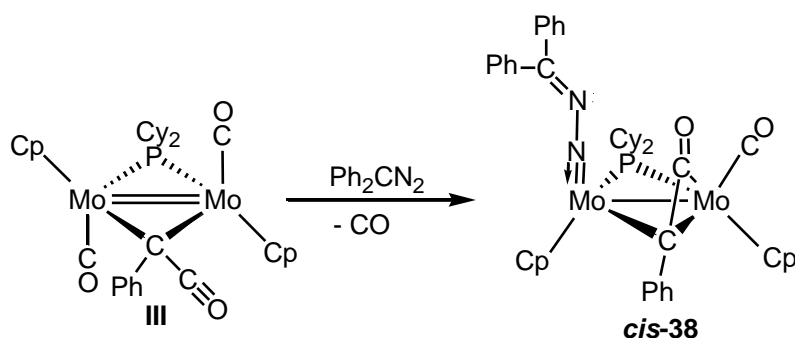
De estos experimentos se deduce que la presencia de CO en el medio es la clave para la formación de **trans-38** y de los dos productos desconocidos; de hecho, la carbonilación de la última disolución regenera estas dos especies minoritarias a la vez que disminuye la cantidad de **37** y aumenta la proporción de **38**, lo que permite concluir que los complejos desconocidos deben ser especies muy inestables precursoras de los productos **37** y **38** y que poseen en su estructura los dos ligandos carbonilo y el ligando imido en disposición terminal antes de sus posteriores reorganizaciones. El esquema 82 muestra el posible mecanismo que justifica la formación de los complejos **trans-37** y **trans-38**.



Esquema 82

Los intermedios de tipo **A** y **B** no han logrado ser satisfactoriamente caracterizados debido a su baja estabilidad y proporción; de hecho, tan sólo se ha conseguido identificar sus resonancias de fósforo-31, que se sitúan a 201.5 y 197.4 ppm. Este resultado contrasta con la alta estabilidad de otras especies análogas, como el complejo tricarbónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_3]$, que también presenta sus señales de fósforo en esa zona. No obstante, la diferencia entre este complejo tricarbónico y las especies **A** y **B** (además del ligando entrante) es el sustituyente del ligando carbino, lo que parece ser la clave en la diferente estabilidad que presentan sus derivados. De hecho, en la reacción de carbonilación del complejo con el ligando metoxycarbino se genera el producto tricarbónico anteriormente mencionado, mientras que con el ligando fenilcarbino la especie tricarbónica no se detecta, sino que se reorganiza para dar el complejo cetenilo **III**.¹²

La formación del compuesto *trans*-**38** supone el acoplamiento del ligando carbonilo con el carbino para formar un ligando cetenilo. Era por tanto obligado comprobar si la reacción del complejo **III**, que ya presenta este ligando cetenilo, con difenildiazometano origina también este compuesto. Sin embargo, el resultado de tal reacción no es el complejo *trans*-**38** sino su isómero *cis* (Esquema 83). La reacción del complejo cetenilo **III** con Ph_2CN_2 consiste en la sustitución de un ligando carbonilo terminal por el difenildiazometano para generar selectivamente el complejo *cis*-**38**. En su proceso de formación se produce la reorganización tanto de los ligandos ciclopentadienilo como del cetenilo, que adquiere el modo de coordinación $\mu\text{-}\eta^1:\eta^2$.



Esquema 83: Estructura propuesta para el complejo *cis*-**38**.

De los posibles isómeros *cis* que presenta el compuesto **38**, la estructura propuesta en el Esquema 83 (que corresponde a una disposición *syn* de los grupos Cp y CPh) es plenamente coherente con los datos espectroscópicos. Una vez identificados a través de un experimento bidimensional HSQC las señales de los dos ligandos Cp (Cp imido y Cp carbonilo), en el espectro NOESY (Figura 83) se observa dos correlaciones entre los H² del sustituyente fenilo del ligando cetenilo con ambos Cp, aunque más fuertemente con el Cp próximo al ligando imido, debido a la mayor proximidad entre dichos grupos. Ello indica que tanto los ligandos Cp como el grupo CPh del cetenilo se encuentran dispuestos hacia el mismo lado del plano Mo₂C de la molécula.

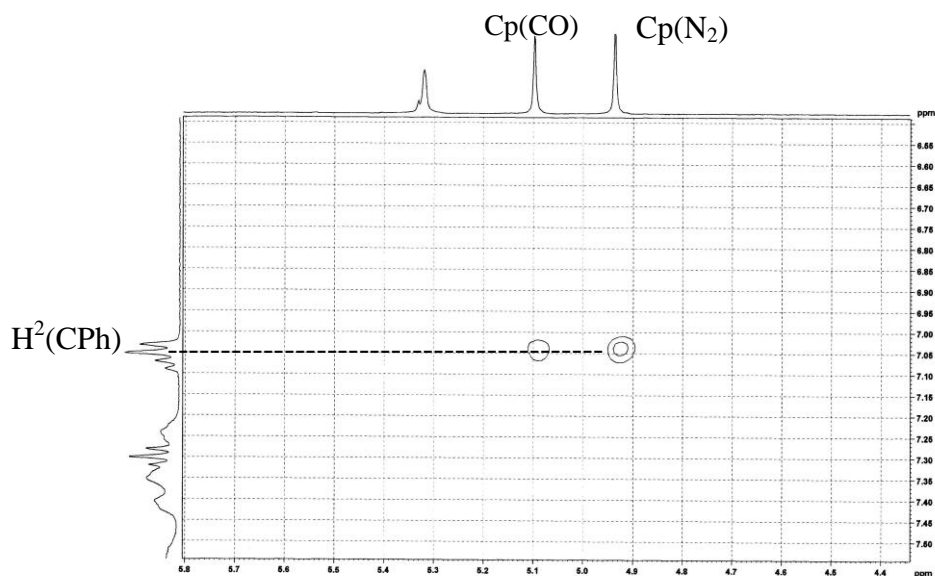


Figura 83: Espectro 2D-NOESY de ¹H para el complejo *cis*-**38**.

Cuando se calienta a 80 °C una disolución del complejo *cis*-**38** en tolueno durante 30 minutos se obtiene una mezcla que contiene los complejos *trans*-**37** y su correspondiente isómero *cis* en una proporción (1:5). Ambos productos son cromatografiables, lo que ha permitido caracterizar espectroscópicamente al isómero *cis*-**37**. Debe señalarse que la carbonilación (< 4 atm) de este producto no regenera el complejo cetenilo *cis*-**38** sino que origina el complejo isómero *trans*-**38**, que parece ser el producto termodinámico en todas estas reacciones.

Los datos espectroscópicos de *cis*-**37** muy similares a los de su isómero *trans* y no se comentarán en mayor profundidad (Figura 84), aparte de destacar

que la banda de tensión C-O en CH₂Cl₂ aparece a mayores frecuencias que la del isómero *trans*, como suele ser habitual en este tipo de complejos con ligandos imido y oxo.

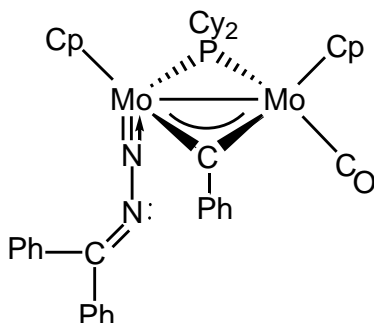


Figura 84: Estructura propuesta para el complejo *cis*-37.

2.4.3.2.B. Reacción con CH₂N₂.

El complejo **II** reacciona con diazometano para originar el derivado alquénilo [Mo₂Cp₂{μ-η¹:η²-C(Ph)CH₂}(μ-PCy₂)(CO)₂] (**39**) como resultado del acoplamiento entre el ligando fenilcarbino y el grupo metileno (Figura 85). Un compuesto similar, *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η¹:η²-C(*p*-tol)CH₂}(μ-PCy₂)(CO)₂], ha sido caracterizado de modo completo en estudios anteriores realizados por nuestro grupo de investigación relativos a las reacciones del hidruro [Mo₂Cp₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₂] con *p*-tolilacetileno,¹⁰² por lo que en nuestro caso comentaremos únicamente los datos más significativos.

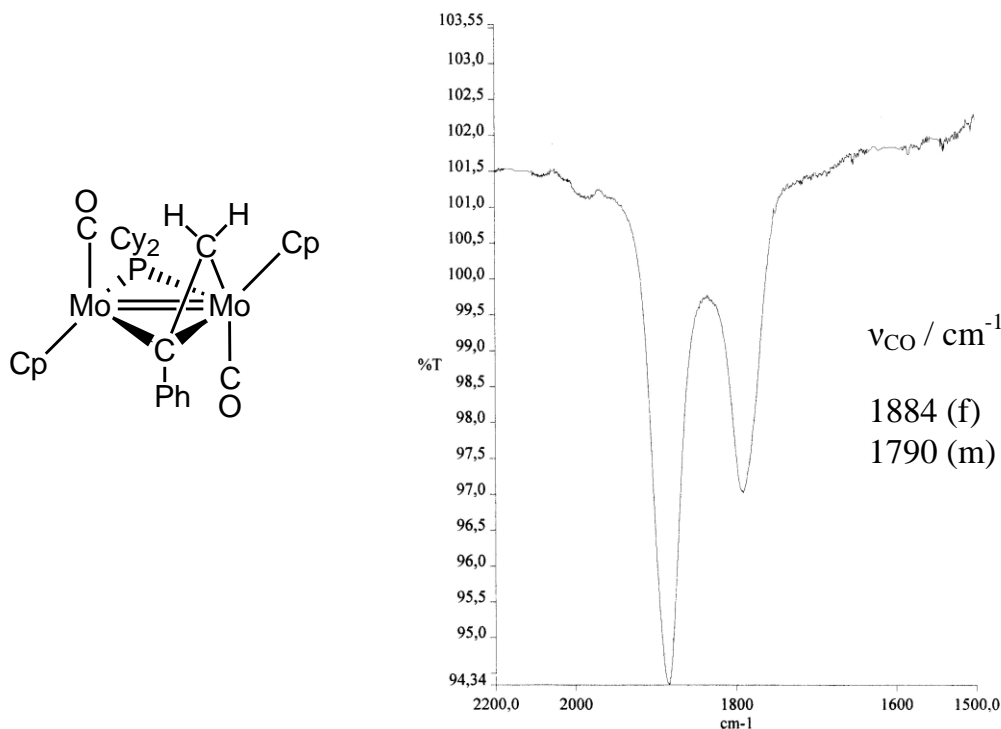


Figura 85: Estructura del compuesto **39** y su espectro IR en CH₂Cl₂.

El espectro de IR de **39** (Figura 85) muestra bandas de intensidades fuerte y media respectivamente separadas 100 cm⁻¹, que no encajan con el patrón típico de complejos dicarbonílicos del tipo [M₂Cp₂(μ-X)(μ-Y)(CO)₂]. Sin embargo, este espectro se puede justificar si suponemos la presencia de dos isómeros **A** y **B** (Figura 86), que se interconvierten rápidamente en disolución no llegando a detectarse por RMN. Ambos isómeros se originan como consecuencia del cambio de coordinación del ligando alqueno entre los dos átomos de Mo. El isómero **A** poseería los dos ligandos carbonilo en una disposición antiparalela (con ángulos próximos a 180°) lo que se refleja en el IR como dos bandas con las intensidades relativas esperadas para este tipo de especies (es decir, débil y fuerte en sentido de frecuencias descendentes), mientras que el isómero **B** tendría una estructura muy distorsionada, que implica una disposición de los ligandos CO con un ángulo próximo a 90°, justificando de esta forma la aparición de dos bandas de igual intensidad, donde la de más alta frecuencia coincidiría con la del isómero **A**. Este tipo de equilibrio para complejos alqueno binucleares no tiene apenas precedentes en la bibliografía especializada, de hecho sólo lo presenta el

complejo *p*-tolilalquenilo anteriormente nombrado. Debe destacarse, finalmente, que el comportamiento de ambos complejos es paralelo, pues los dos son inestables y evolucionan al correspondiente producto β -sustituído.¹⁰²

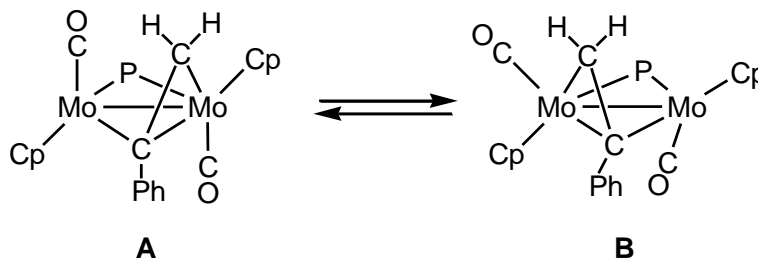


Figura 86: Equilibrio de isomerización propuesto para el compuesto **39**.

Es muy conocida la tendencia del diazometano a perder N_2 tanto bajo activación térmica como fotoquímica, o incluso a temperatura ambiente, para liberar un grupo metileno. El complejo **II** tiene dos posiciones reactivas para la adición de este metileno resultante, el enlace M-M y el enlace M-C(carbino), ambos de naturaleza múltiple. Esos dos tipos de adiciones son bien conocidas en la literatura científica; la primera constituye el clásico proceso de metalaciclopropanación¹⁰⁴ y el segundo genera los ligandos alquenilo puente $CR=CH_2$.^{8,172} En nuestro caso, el complejo **39** es el resultado de la adición del metileno al enlace M-C para dar un derivado alquenilo que permanece insaturado. Este comportamiento se puede justificar considerando que los cálculos teóricos del complejo carboxicarbino empleado como referencia indican que el LUMO+1 es de naturaleza π^* y está centrado en el enlace M-C.

Los resultados anteriores contrastan con los de las reacciones de **II** con Ph_2CN_2 , donde no se elimina N_2 , limitándose el diazoalcano a coordinarse en forma de grupo imido terminal, con desplazamiento de un ligando CO. Esta diferencia de reactividad parece tener su origen tanto en razones estéricas como electrónicas de los propios reactivos empleados. De hecho, los sustituyentes fenilo del Ph_2CN_2 son más aceptores que los H, lo que desfavorece la eliminación de N_2 (aunque sí existen precedentes de esta eliminación en reacciones de

¹⁷² (a) Awang, M. R.; Barr, R. D.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2009. (b) García, M. E.; Tran-Huy, N. H.; Jeffery, J. C.; Sherwood, P.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2201.

calentamiento o irradiación)³³ y son más voluminosos, dificultando de esta manera la aproximación de esta molécula al enlace M-CPh del complejo **II**.

2.4.3.3. ADICIÓN DE BENCILAZIDA

El complejo dicarbonilo **II** también reacciona en condiciones suaves con bencilazida para generar el complejo iminoacilo *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η¹,κ¹:η¹-C(Ph)N(CH₂Ph)}(μ-PCy₂)(CO)₂] (**40**) que resulta de la incorporación de una molécula del reactivo orgánico al enlace M-C, con pérdida de N₂ (Figura 87).

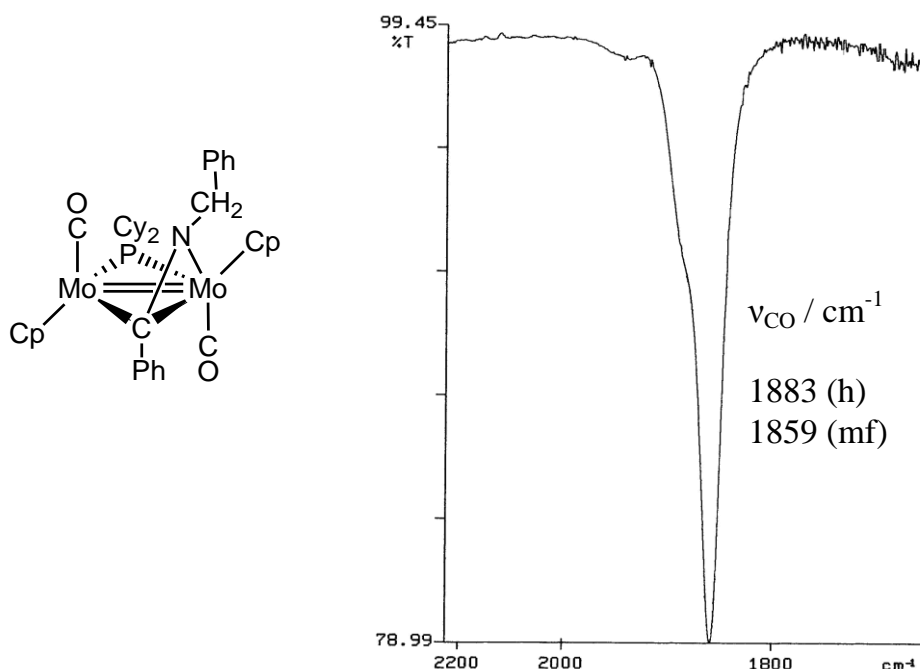


Figura 87: Estructura del compuesto **40** y su espectro IR en CH₂Cl₂.

El espectro IR de **40** (Figura 87) para este compuesto muestra dos bandas correspondientes a la tensión C-O con el patrón característico de compuestos *trans*-dicarbonilo prácticamente antiparalelos, aunque el espectro ¹³C{¹H} RMN sugiere que uno de ellos se encuentra en una incipiente disposición semipiente (δ_C = 257.9 ppm). Por otra parte, el espectro ³¹P{¹H} RMN exhibe una resonancia a 155.5 ppm, característica de un ligando dicalohexilfosfuro sobre un doble enlace intermetálico y en una posición comparable a la del complejo **39**.

Finalmente, el análisis elemental confirma la presencia de un único átomo de N en la molécula, lo que corrobora la pérdida de una molécula de N₂.

Aunque los ligandos iminoacilo pueden comportarse como dadores de 3 electrones (**A** y **B** en Figura 88), ó 5 electrones (**C** en Figura 88), dependiendo de su modo de coordinación, los datos de RMN de ¹³C para el carbono iminoacilo de este ligando ($\delta_C = 189.9$ ppm) son análogos a los encontrados para los compuestos isoelectrónicos *trans*-[Mo₂Cp₂{ μ - η^1 : η^2 -C(*p*-tol)CH₂}(μ -PCy₂)(CO)₂]} ($\delta_C = 182.2$ ppm)¹⁰² y **39** ($\delta_C = 182.0$ ppm). Estos datos, por tanto, sugieren una coordinación análoga a **A**, aunque tampoco se podría descartar una estructura de tipo **B** que originaría una resonancia de ¹³C también muy desapantallada.

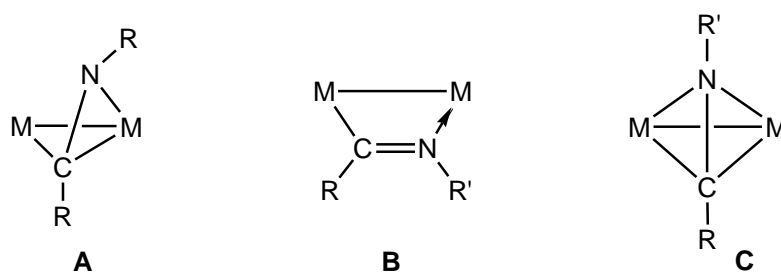
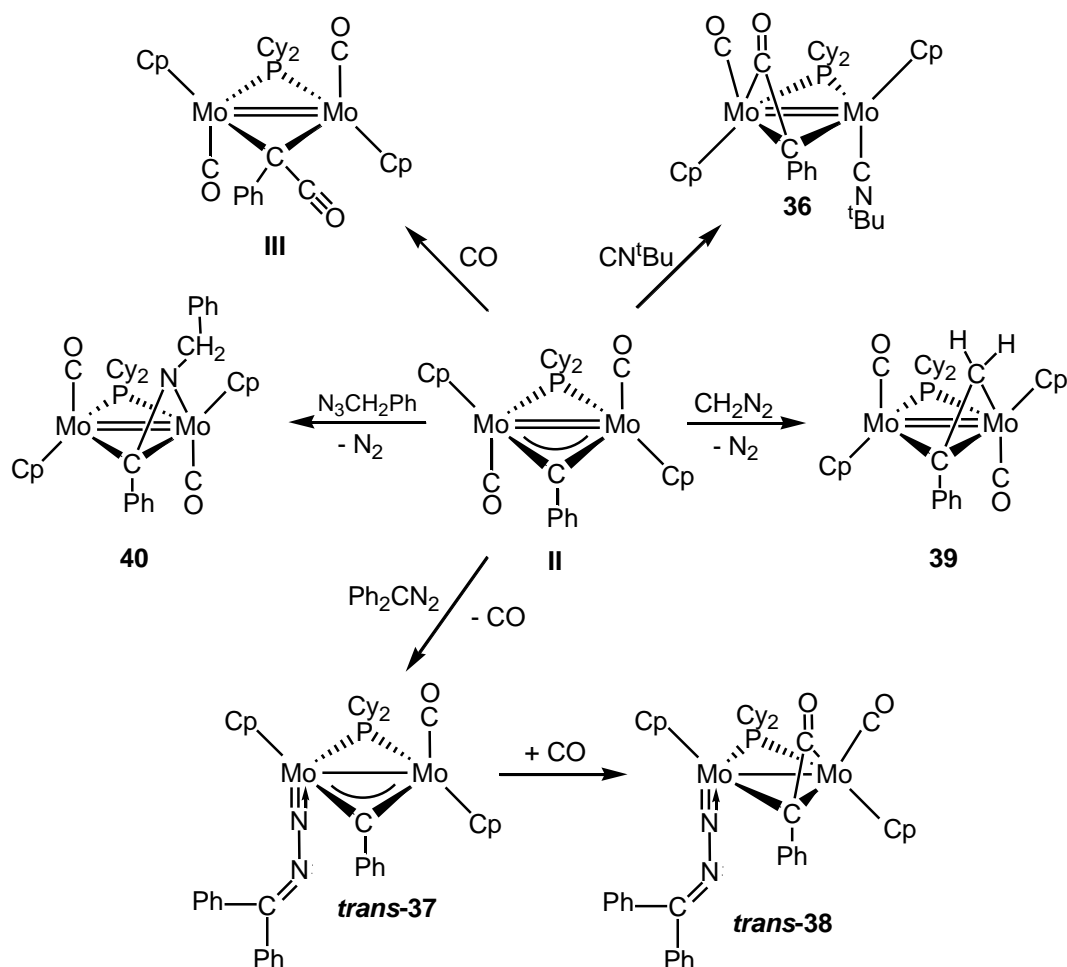


Figura 88: Modos de coordinación de los ligandos iminoacilo en compuestos dinucleares. **A** y **B**: Ligando dador de 3 e⁻. **C**: Ligando dador de 5 e⁻.

Los resultados comentados en esta sección ponen de manifiesto una apreciable capacidad del complejo dicarbonilo **II** para inducir procesos de formación de nuevos enlaces C-C y C-N cuando reacciona con isocianuros, diazoalcanos y azidas (Esquema 84). Tanto en las reacciones con diazometano como con azida se desprende N₂ del reactivo, y la molécula restante se adiciona al enlace M-C(carbino), mientras que con isocianuro, CO y difenildiazometano la molécula entrante se adiciona al enlace M-M disponiéndose en posición terminal, desplazando el ligando carbonilo e induciendo el acoplamiento entre este ligando y el ligando carbino.



Es importante señalar que, aunque con estos tipos de reactivos el complejo **II** reacciona rápidamente y en condiciones suaves, cuando se enfrenta a otras moléculas orgánicas insaturadas como nitrilos (NMe) y aldehídos (*p*-tolilaldehído), cetonas (acetona, 2,3-butanodiona), isocianatos (*p*-tolilisocianato) o isotiocianatos (*p*-tolilisotiocianato), no se observa reacción alguna incluso bajo activación térmica (tolueno a reflujo) o fotoquímicas (luz visible-UV).

2.4.3.4. ADICIÓN DE ALQUINOS

Como ya se comentó en la Introducción (sección 1.3.1.5.), los alquinos son capaces de reaccionar con complejos carbino para generar el correspondiente producto de adición del alquino al enlace múltiple metal-carbono. El compuesto dicarbonilo **II**, al contrario de lo observado para **I**, sí es capaz de reaccionar con un exceso de los alquinos activados HC₂(CO₂Me) y C₂(CO₂Me)₂ para generar los correspondientes compuestos dicarbonílicos *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η²:η³-C(CO₂Me)C(H)CPh}](μ-PCy₂)(CO)₂] (*trans*-**41a**)¹⁶⁵ y *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η²:η³-C(CO₂Me)C(CO₂Me)CPh}](μ-PCy₂)(CO)₂] (*trans*-**41b**) (Figura 89). Este comportamiento del complejo **II** con alquinos es paralelo al previamente observado para el complejo isoelectrónico metoxycarbino [Mo₂Cp₂(μ-COMe)(μ-PCy₂)(CO)₂]¹⁷³ y el complejo heterometálico [FeMoCp{μ-C(*p*-tol)}(CO)₅].^{73a, 174}

En los dos casos la reacción se lleva a cabo por vía térmica. De hecho, con el alquino HC₂(CO₂Me) son necesarios 60 °C para generar como único producto el correspondiente *trans*-dicarbonilo *trans*-**41a**, mientras que con el alquino disustituído son necesarios 120 °C para obtener *trans*-**41b**. La irradiación con luz visible UV de este último producto genera selectivamente su isómero *cis*-**41b** (Figura 89).

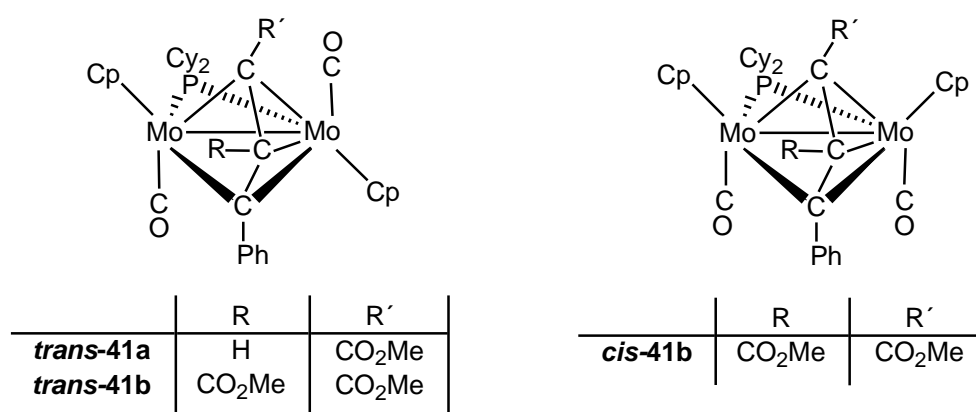


Figura 89: Estructuras de los compuestos **41**.

¹⁷³ García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1592.

¹⁷⁴ García, M. E.; Jeffery, J. C.; Sherwood, P.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2443.

La caracterización de los compuestos de tipo *trans-41* se ha realizado sobre la base de sus datos espectroscópicos y del estudio mediante difracción de Rayos X de monocristal del compuesto *trans-41a* (Figura 90 y Tabla 32).

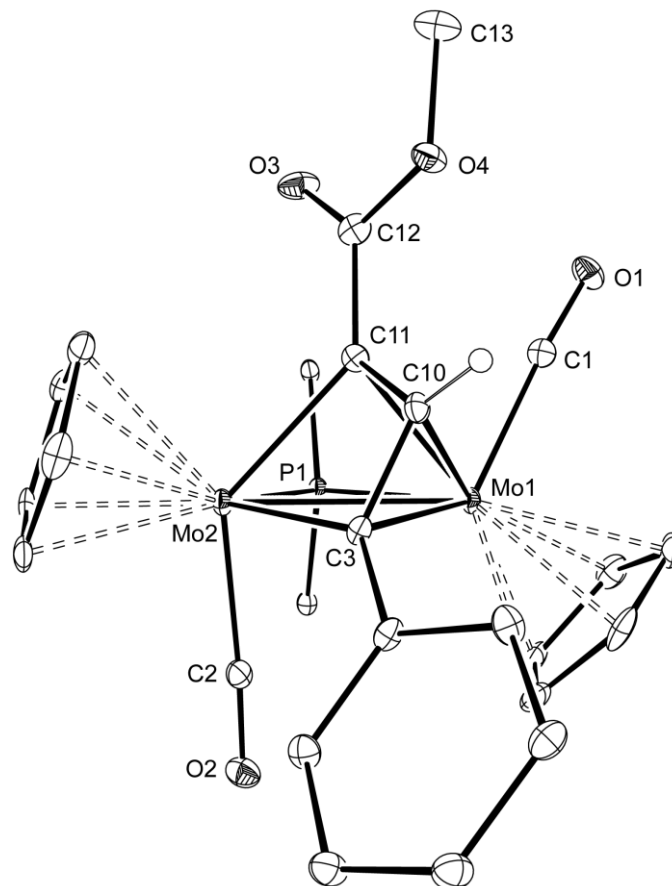


Figura 90: Diagrama ORTEP del compuesto *trans-41a*. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de hidrógeno (excepto el unido a C10) han sido omitidos para mayor claridad.

En la molécula de *trans-41a* cada átomo de Mo presenta un ligando ciclopentadienilo y un ligando carbonilo en posición terminal. Ambos átomos metálicos se encuentran unidos por un enlace sencillo y por dos ligandos puente, uno de ellos el ligando diciclohexilfosfuro y el otro una cadena de tres átomos de carbono derivado del acoplamiento entre el ligando fenilcarbino original y el alquino, con los dos carbonos externos en disposición puente, mientras que el central C(10) se une sólo a uno de los átomos metálicos; esto permite catalogar el ligando resultante como un dador de 5 electrones.

Tabla 32: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto *trans-41a*.

Mo(1)-Mo(2)	2.8349(5)	Mo(2)-Mo(1)-C(1)	117.9(1)
Mo(1)-C(1)	1.971(5)	Mo(1)-Mo(2)-C(2)	84.0(1)
Mo(1)-C(3)	2.399(4)	C(1)-Mo(1)-C(3)	122.2(2)
Mo(1)-C(10)	2.279(5)	C(1)-Mo(1)-C(10)	87.5(2)
Mo(1)-C(11)	2.198(5)	C(1)-Mo(1)-C(11)	73.8(2)
Mo(1)-P(1)	2.475(1)	C(2)-Mo(2)-C(3)	86.7(2)
Mo(2)-C(2)	1.991(5)	C(2)-Mo(2)-C(11)	132.8(2)
Mo(2)-C(3)	2.184(4)	P(1)-C(3)-Mo(1)	101.9(1)
Mo(2)-C(11)	2.193(5)	P(1)-C(10)-Mo(1)	111.0(1)
Mo(2)-P(1)	2.416(1)	P(1)-C(11)-Mo(1)	77.6(1)
C(3)-C(10)	1.402(6)	P(1)-C(3)-Mo(2)	110.6(1)
C(10)-C(11)	1.446(6)	P(1)-C(10)-Mo(2)	98.06(1)
C(11)-C(12)	1.458(7)	P(1)-C(11)-Mo(2)	79.0(1)

La distancia Mo(1)-Mo(2) de 2.8349(5) Å es coherente con la presencia de un enlace metal-metal de orden uno, siendo su valor muy similar al encontrado en el complejo isoelectrónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}(p\text{-tol})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{OMe})\}\{\mu\text{-PCy}_2\}(\text{CO})_2]$ [2.865(1) Å]. El ligando hidrocarbonado presenta una gran asimetría en su modo de coordinación, y la presencia de C(10) exclusivamente unido a Mo(1) desequilibraría la densidad electrónica entre ambos centros metálicos. Esto se compensa por la coordinación asimétrica de C(3) y P(1), mucho más fuertemente unidos a Mo(1) que Mo(2).

Compuesto	^a ν _{CO} (cm ⁻¹)	^b δ _P ppm	^b δ _H (ppm)		^b δ _C (ppm)				
			C-H	OMe	C(R)	C(R')	C(Ph)	CO	
trans-41a R = H R' = CO ₂ Me	1916 (f)								
	1886 (mf)	140.3	6.79	3.54	92.1(5)	78.4	137.7	251.6 (12)	
	1676 (d,C=O)		(2)					233.3 (6)	
	1655 (d,C=O)								
trans-41b R = R' = CO ₂ Me	1926 (m, h)								
	1910 (mf)	154.7		3.61	112.1(4)	80.0	101.0	248.0 (11)	
	1676 (d,C=O)			3.37		(24)		232.5 (7)	
cis-41b R = R' = CO ₂ Me	1964 (mf)								
	1909 (d, h)	135.7		3.42	126.0 (4)	63.7	99.5	236.1 (10)	
	1670 (d,C=O)					(30)			

^aCH₂Cl₂, ^bCD₂Cl₂, los acoplamientos con ³¹P se dan en Hz y entre paréntesis.

Tabla 33. Selección de datos espectroscópicos de los complejos **trans-41a**, **trans-41b** y **cis-41b**.

La similitud de los espectros IR de los compuestos **trans-41a** y **trans-41b** así como de los desplazamientos químicos y multiplicidad de sus señales más significativas en los espectros ^1H , ^{31}P , ^{13}C (recogidos en la Tabla 33) permiten asegurar que estas especies son isoestructurales y retienen los elementos geométricos principales encontrados en la estructura cristalina de **trans-41a**. En primer lugar, el apreciable desapantallamiento de una de las correspondientes resonancias ^{13}C permite asignarla al ligando carbonilo unido al Mo(2) (en el cristal) que presenta una ligera coordinación semipunte. Esta asignación también es coherente con su mayor acoplamiento P-C (12 vs 6 Hz) en consonancia con su menor ángulo C-Mo-P [$82.1(1)^\circ$ vs $95.9(2)^\circ$]. Finalmente, los espectros IR (Figura 91) en la zona de tensión C-O de los compuestos **trans-41a** y **trans-41b** presentan dos bandas con una relación de intensidades coherente con una disposición de tipo *trans* entre los mismos. La distinta intensidad relativa de las bandas de tensión C-O en uno y otro compuesto (Figura 91) es indicativo de un distinto grado de distorsión de los carbonilos respecto al eje intermetálico, sin duda consecuencia de los distintos requerimientos estéricos de los puentes hidrocarbonados.

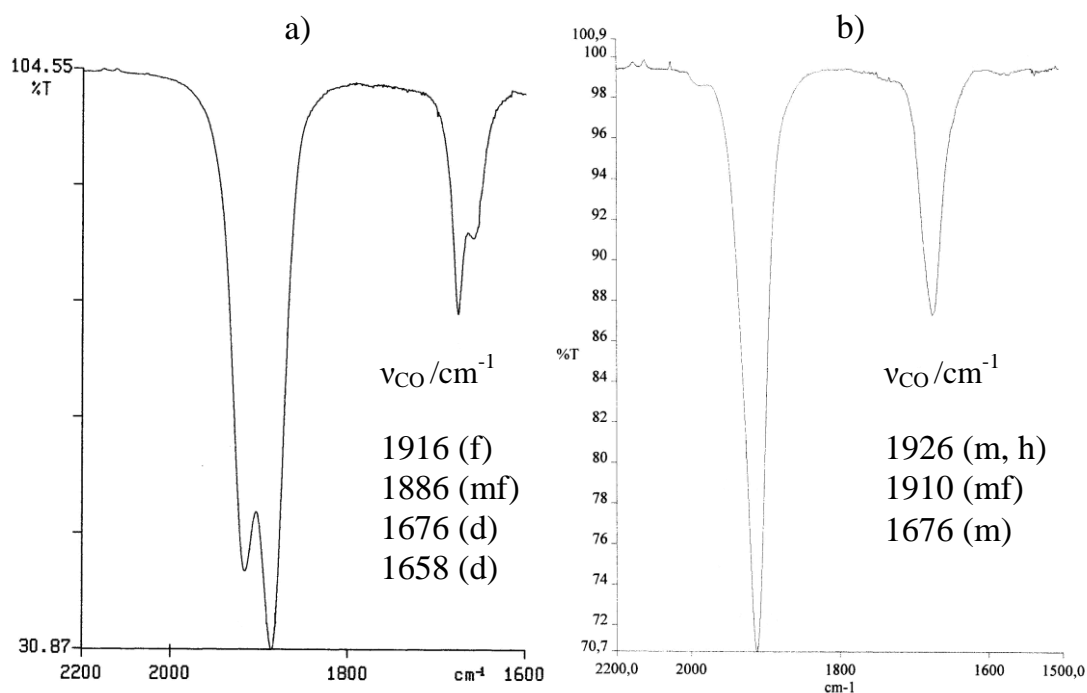


Figura 91: Espectros IR en CH_2Cl_2 de a) **trans-41a**, b) **trans-41b**.

Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (Tabla 33) de los compuestos **trans-41a** y **trans-41b** son muy próximos a los que presentan los complejos isoelectrónicos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}(p\text{-tol})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{OMe})\}\mu\text{-PCy}_2(\text{CO})_2]$ ($\delta_{\text{P}} = 134.7$ ppm), $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{OMe})\}\mu\text{-PCy}_2(\text{CO})_2]$ ($\delta_{\text{P}} = 142.2$ ppm) y **trans**- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}\mu\text{-PCy}_2(\text{CO})_2]$ ($\delta_{\text{P}} = 144.3$ ppm).¹⁷³ Finalmente, los espectros $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN exhiben desplazamientos químicos coherentes para los átomos de carbono correspondiente a la cadena hidrocarbonada de modo que, salvo el carbono unido al grupo fenilo, el resto aparece en una zona característica para este tipo de ligandos. Los acoplamientos CP son plenamente coherentes con el modo de coordinación encontrado en el cristal del complejo **trans-41a** (Tabla 33), y permiten confirmar la disposición cisoides del grupo CCO_2Me con respecto al ligando fosforo por el alto valor de la J_{CP} , mientras que los grupos CH y CPh se sitúan en posición *trans* respecto a este ligando.

La disposición de tipo *cis* de los ligandos carbonilo en el isómero **cis-41b** se pone de manifiesto en los correspondientes espectros IR del compuesto (Figura 92), que muestran una banda de tensión C-O fuerte (1964 cm^{-1}) acompañada de otra de menor intensidad a menores frecuencias (1909 cm^{-1}), como se espera para dos ligandos carbonilo en disposición paralela. Como ya comentamos en el apartado 2.4.1.3. para los complejos *cis* y **trans-35**, la aparición de las bandas de tensión C-O a mayores frecuencias para los isómeros de tipo *cis* es una constante habitual en este tipo de complejos dinucleares. A menores frecuencias aparecen bandas débiles que se pueden asignar a los grupos carboxilato de la cadena hidrocarbonada. Sin embargo, la señal en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **cis-41b** aparece desplazada a menores frecuencias respecto a la del correspondiente isómero *trans*, lo que no es habitual en este tipo de complejos. Esta diferencia puede tener su justificación en el cambio de geometría en la molécula que supone el paso de *trans* a *cis* junto con la incorporación de un ligando que ocupa tres posiciones de coordinación.

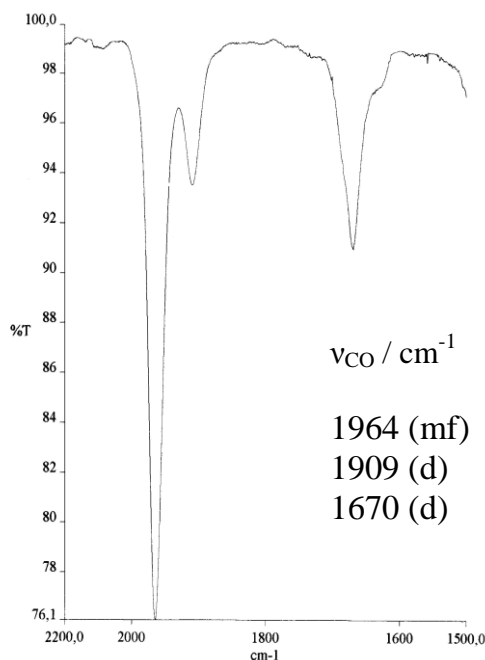


Figura 92: Espectro IR del compuesto *cis-41b* en CH_2Cl_2 .

La presencia de una única señal correspondiente a los ligandos carbonilo en el espectro de ^{13}C y de una señal perteneciente a los ligandos ciclopentadienilo en los espectros de ^1H RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN son indicativas de la existencia de un proceso fluxional (Figura 93) de intercambio de izquierda a derecha del átomo de carbono central de la cadena hidrocarbonada. El efecto de dicho proceso generaría un plano de simetría que convierte en químicamente equivalentes a ambos centros metálicos. No obstante, los intentos de detectar dicho proceso mediante experimentos de RMN a baja temperatura han resultado infructuosos, posiblemente como consecuencia de la elevada velocidad del proceso en la escala de tiempo del RMN. Este proceso también podría tener lugar en los correspondientes isómeros *trans*; sin embargo, tras un estudio de RMN de ^{31}P y ^1H a baja temperatura tampoco se han logrado detectar lo que en este caso serían dos isómeros.

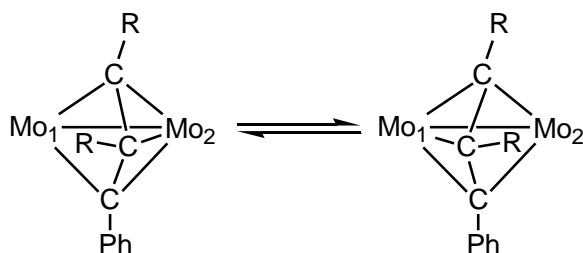


Figura 93: Proceso fluxional propuesto para el complejo *cis-41b* ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$).

2.4.4. REACCIONES CON CALCÓGENOS.

La naturaleza insaturada del complejo **II** también facilita la adición, bajo condiciones suaves (calentamiento a 60 °C), de un único átomo de calcógeno (S/Se) al triángulo central Mo₂C, para generar los complejos *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η¹,κ¹:η¹,κ¹-C(Ph)E}(μ-PCy₂)(CO)₂] [E = S (*trans*-**42a**); E = Se (*trans*-**42b**)].¹⁶⁵ Estos compuestos presentan un ligando calcoacilo puente entre los dos centros metálicos y simétricamente unido a ambos con un modo de coordinación μ-η,κ:η,κ como el que presenta el complejo isoelectrónico e isoestructural [Mo₂Cp'₂{μ-η,κ:η,κ-C(R)S}(μ-SC₂H₅)(CO)₂].¹⁷⁵ Este comportamiento del complejo **II** resulta paralelo al que presentan los complejos carbino heterometálicos [MFeL(μ-CR)(CO)_x] frente a S elemental y Se (M = Mo, W; L = Cp o ligandos relacionados; R = *p*-tol, Xyl; x = 5, 6).^{61,176}

Las estructuras de los compuestos *trans*-**42a** y *trans*-**42b** fueron determinadas mediante difracción de rayos X en monocristal (Figura 94). En la Tabla 34 se recoge una selección de las distancias y ángulos más significativos. Como puede apreciarse la estructura de los compuestos se deriva de la adición a la unidad *trans*-Mo₂Cp₂(CO)₂ del elemento E, el cual se sitúa, a su vez, en una disposición *trans* con respecto al ligando dicitclohexilfosfuro.

¹⁷⁵ Alper, H.; Einstein, F. W. B.; Hartstock, F. W.; Willis, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 173.

¹⁷⁶ (a) Bermudez, M. D.; Delgado, E.; Elliot, G. P.; Tran-Huy, N. H.; Mayor-Real, F.; Stone, F. G. A.; Winter, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1235. (b) Delgado, E.; Hein, J.; Jeffery, J. C.; Rattermann, A. L.; Stone, F. G. A.; Farrugia, L. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1191. (c) Hill, A. F.; Nasir, B. A.; Stone, F. G. A. *Polyhedron* **1989**, *8*, 179. (d) Anderson, S.; Hill, A. F.; Nasir, B. A. *Organometallics* **1995**, *14*, 2987.

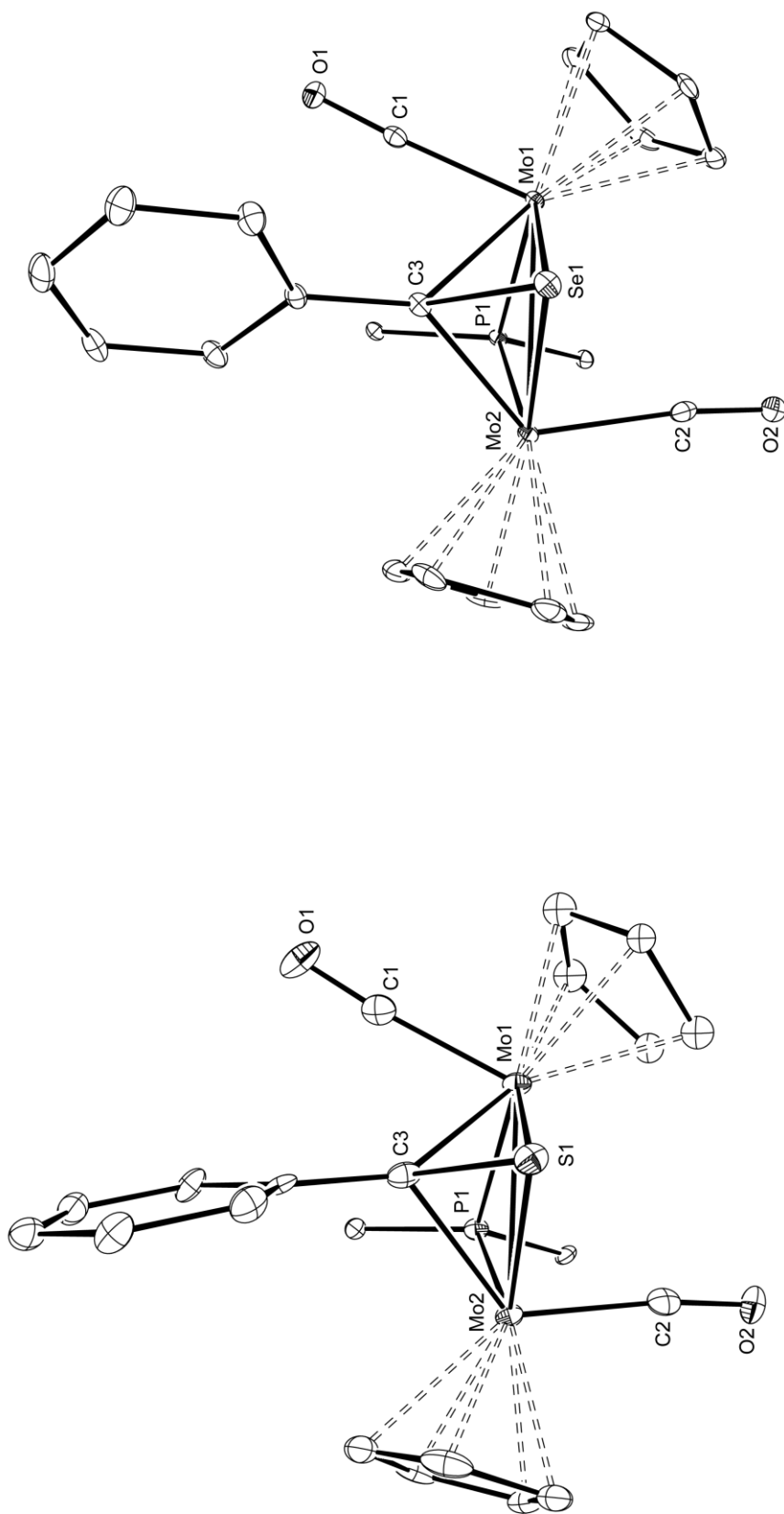


Figura 94: Diagramas ORTEP de los complejos *trans-42a* y *trans-42b*. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) han sido omitidos para mayor claridad.

Distancias	E = S	E = Se	Ángulos de enlace	E = S	E = Se
Mo(1)-Mo(2)	2.8662(5)	2.8950(3)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	72.0(4)	73.295(2)
Mo(1)-P(1)	2.4553(2)	2.4415(6)	Mo(1)-C(3)-Mo(2)	83.8(2)	84.6(1)
Mo(2)-P(1)	2.4198(2)	2.4084(6)	Mo(1)-E(1)-Mo(2)	71.7(1)	68.4(1)
Mo(1)-C(1)	1.933(6)	1.921(2)	Mo(2)-Mo(1)-C(1)	115.6(2)	113.0(1)
Mo(2)-C(2)	1.963(6)	1.977(2)	Mo(1)-Mo(2)-C(2)	81.0(2)	79.5(1)
Mo(1)-C(3)	2.135(5)	2.180(2)	C(1)-Mo(1)-E(1)	103.7(2)	104.6(1)
Mo(2)-C(3)	2.158(5)	2.121(2)	C(2)-Mo(2)-E(1)	91.9(2)	89.2(1)
Mo(1)-E(1)	2.439(2)	2.5611(3)	C(1)-Mo(1)-C(3)	73.1(2)	72.6(1)
Mo(2)-E(1)	2.453(1)	2.5916(3)	C(2)-Mo(2)-C(3)	124.5(2)	123.7(1)
E(1)-C(3)	1.757(5)	1.924(2)	C(1)-Mo(1)-P(1)	99.4(2)	95.4(1)
			C(2)-Mo(2)-P(1)	84.6(2)	85.7(1)

Tabla 34: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más significativos de los compuestos *trans*-42a y *trans*-42b.

El triángulo formado por los dos átomos metálicos y el calcógeno E muestra distancias de enlace sencillo para los enlaces S-Mo y Se-Mo de aproximadamente 2.44 Å y 2.50 Å respectivamente; las únicas diferencias entre ambos compuestos se derivan del mayor radio covalente del átomo de Se (1.16 Å) frente al S (1.02 Å). Los valores Mo-E son comparables a aquellos medidos para los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}'\{\mu\text{-}\eta,\kappa:\eta,\kappa\text{-C(R)S}\}(\mu\text{-SC}_2\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ [2.45 Å],¹⁷⁵ $[\text{MoFeCp}\{\mu\text{-}\eta,\kappa:\eta,\kappa\text{-C}(p\text{-tol)S}\}(\text{CO})_5]$ ⁶¹ [2.441(1) Å] y el complejo $[\text{MoRh}\{\mu\text{-}\eta,\kappa:\eta,\kappa\text{-C(R)Se}\}\text{Cl}(\text{CO})_2\{\text{HB}(p\text{zMe}_2)_3\}]$ ¹⁷⁷ (R = C₂SiMe₃) [2.5617(2) Å]. Este último había sido, hasta el momento, el único complejo con ligando selenoacilo puente caracterizado estructuralmente. Por su parte, el enlace C3-Mo para ambos complejos de 2.14 Å aproximadamente es coherente con la formulación de un enlace sencillo Mo-C y resulta del mismo orden que el enlace sencillo Mo-C_{carbonilo} del complejo **I** [2.11(1) Å]. Como resultado de este modo de coordinación, el ligando calcoacilo en los complejos *trans-42a* y *trans-42b* actúa como dador de 5 electrones al centro metálico, lo que convierte a dichos compuestos en complejos saturados, tal y como queda reflejado en las distancias metal-metal de 2.8662(5) Å y 2.8950(3) Å.

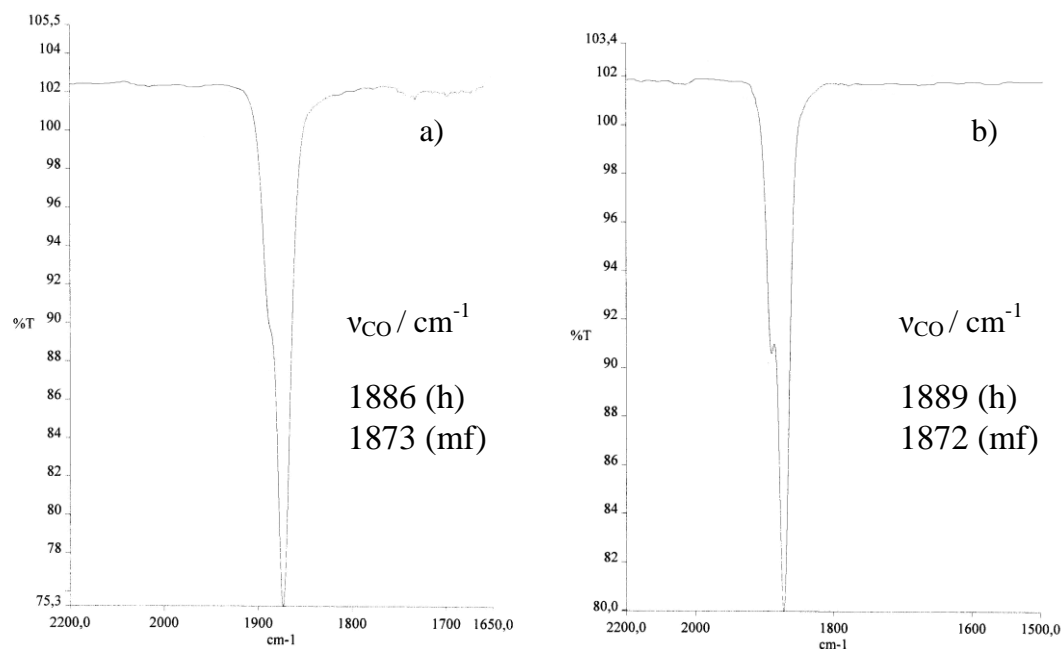


Figura 95: Espectros IR en THF de a) *trans-42a*, b) *trans-42b*.

¹⁷⁷ Caldwell, L. M.; Cordiner, R. L.; Hill, A. F.; Wagler, J. *Organometallics* **2010**, 29, 1526.

La naturaleza dicarbonílica de los complejos **trans-42a** y **trans-42b** se pone de manifiesto en los correspondientes espectros IR (Figura 95), donde aparecen dos bandas de tensión C-O con el patrón típico de un compuesto *trans*-dicarbonilo con ángulos relativos entre los dos ligandos CO próximos a 180° (aproximadamente 146° en el cristal).

Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **trans-42a** y **trans-42b** muestran sendos singuletes a 133.8 y 124.3 ppm, posiciones muy próximas a la del complejo **trans-41a** (Tabla 33) anteriormente comentado y que también posee un ligando puente de 5 electrones. Si se compara estos valores con los de otros compuestos de molibdeno unidos por un enlace sencillo metal-metal, como el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_3]$ ($\delta_{\text{P}} = 219.7$ ppm)¹⁰ se aprecia que los compuestos **trans-42a** y **b** presentan desplazamientos sustancialmente inferiores. Sin embargo, estos valores no deben considerarse anómalos en situaciones donde los átomos de molibdeno están unidos por tres o más puentes, incluyendo el puente fósforo, pues en tales situaciones los desplazamientos químicos del átomo de fósforo están fuertemente influenciados por otros factores además del orden de enlace metal-metal.

Los espectros $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de los complejos **trans-42a** y **trans-42b** presentan una señal para el carbono del ligando calcoacilo, a 99.9 ppm (d, $J_{\text{CP}} = 26$ Hz) y 89.6 ppm respectivamente. Este bajo desplazamiento es característico de los ligandos calcoacilo puente, como el que presenta el complejo anteriormente nombrado $[\text{MFeCp}\{\mu\text{-}\eta,\kappa\text{:}\eta,\kappa\text{-C}(p\text{-tol})\text{S}\}(\text{CO})_5]$ [M = Mo ($\delta_{\text{C}} = 111.3$ ppm); M = W ($\delta_{\text{C}} = 95.6$ ppm)]⁶¹ o el compuesto $[\text{MoFe}\{\mu\text{-}\eta,\kappa\text{:}\eta,\kappa\text{-C}(p\text{-tol})\text{S}\}(\text{CO})_5\{\text{HB}(p\text{z})_3\}]$ ($\delta_{\text{C}} = 106.0$ ppm).^{176a}

La irradiación de las disoluciones de **trans-42a** y **trans-42b** en THF con luz visible-UV durante 25 minutos genera selectivamente los correspondientes complejos *cis*. Debe señalarse que, al igual que sucede en el caso del complejo **trans-42b**, no fue posible la detección de ninguna especie intermedia. La estructura del compuesto **cis-42a** fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 96 y Tabla 35).

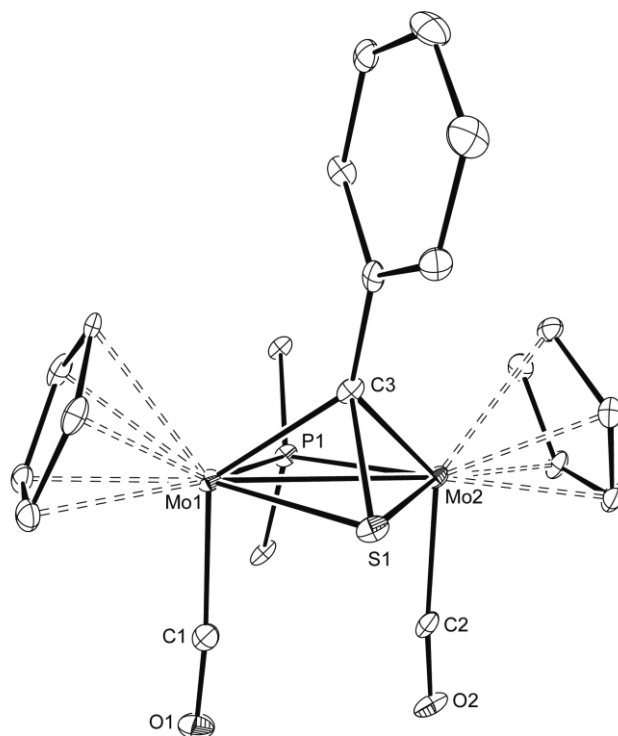


Figura 96: Diagrama ORTEP del catión en el compuesto *cis-42a*. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C¹) y los átomos de hidrógeno han sido omitidos.

Tabla 35: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto *cis-42a*.

Mo(1)-Mo(2)	2.9208(6)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	74.13(4)
Mo(1)-P(1)	2.429(1)	Mo(1)-C(3)-Mo(2)	86.0(2)
Mo(2)-P(1)	2.417(1)	Mo(1)-S(1)-Mo(2)	72.51(4)
Mo(1)-C(1)	1.986(6)	Mo(2)-Mo(1)-C(1)	91.2(1)
Mo(2)-C(2)	1.994(6)	Mo(1)-Mo(2)-C(2)	88.9(1)
Mo(1)-C(3)	2.153(5)	C(1)-Mo(1)-S(1)	90.6(2)
Mo(2)-C(3)	2.130(5)	C(2)-Mo(2)-S(1)	87.5(2)
Mo(1)-S(1)	2.472(1)	C(1)-Mo(1)-C(3)	128.7(2)
Mo(2)-S(1)	2.468(1)	C(2)-Mo(2)-C(3)	126.1(2)
S(1)-C(3)	1.745(5)		

La estructura del compuesto *cis-42a* (Figura 96) es análoga a la de su isómero *trans* con la salvedad que implica la disposición *cis* entre sí de los ligandos Cp y carbonilo, mientras el esqueleto central se mantiene intacto. La diferencia más notable, con respecto a su isómero *trans*, es la variación en las distancias Mo-S [*trans-42a*: 2.45 Å vs *cis-42a*: 2.47 Å], Mo(1)-Mo(2) y [*trans-42a*: 2.8662(5) Å vs *cis-42a*: 2.9208(6) Å] y Mo-P [*trans-42a*: 2.4553(2), 2.4198(2) Å vs *cis-42a*: 2.429(1), 2.417(1) Å]. Todo ello puede ser consecuencia de la disposición *cis* de dos ligandos voluminosos como son los ciclopentadienilo y que suponen importantes impedimentos estéricos que, como consecuencia, alargan las distancias Mo-S y Mo(1)-Mo(2) pero que, sin embargo, acortan las Mo-P para compensar electrónicamente la estructura.

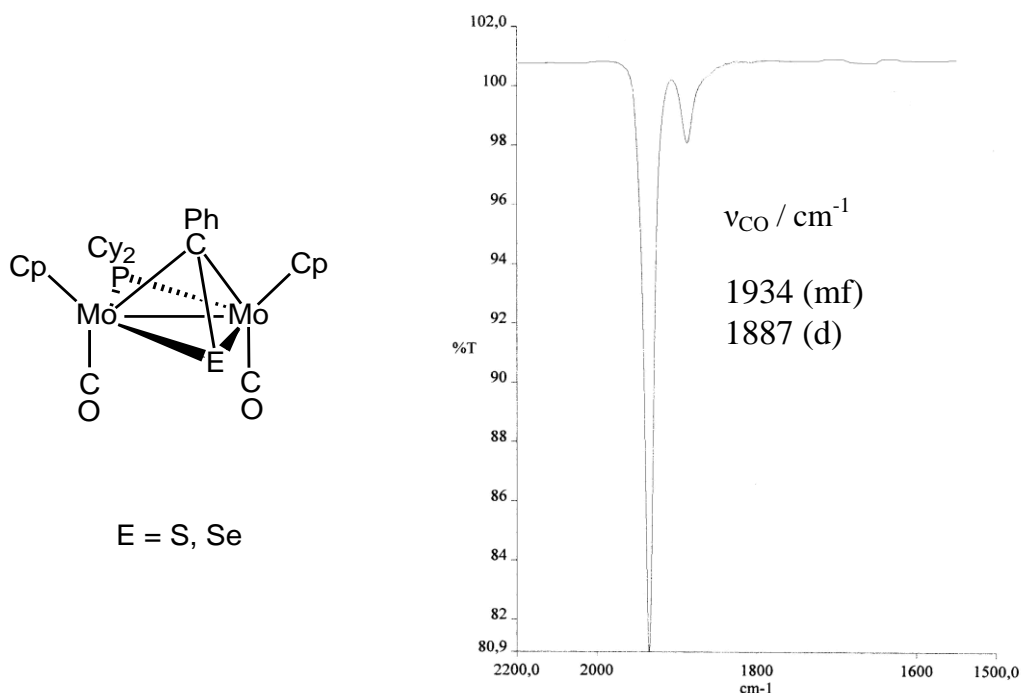


Figura 97: Estructura propuesta y espectro IR en CH₂Cl₂ de los complejos *cis-42a* y *cis-42b*.

Los restantes datos espectroscópicos en disolución del complejo *cis-42a* son completamente compatibles con la estructura en el cristal. Los espectros ³¹P{¹H} RMN de este complejo y el *cis-42b* muestran sendos singuletes a 157.7 y 152.8 ppm respectivamente, desplazados a mayores frecuencias que los correspondientes isómeros *trans* como es habitual. Los espectros IR (Figura 97)

muestran dos bandas de tensión C-O con el patrón típico de un compuesto *cis*-dicarbonílico paralelos. Finalmente, los espectros ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN exhiben una única señal para los ligandos Cp como consecuencia del plano de simetría que pasa por los átomos P, C y E. La aparición de una señal ancha correspondiente a un carbono cuaternario a 87.0 ppm en el espectro de ^{13}C indica la conservación del ligando tioacilo en la isomerización *trans/cis*.

Como se puede apreciar, los complejos de tipo **42** presentan los átomos de calcógeno y de fósforo en el mismo plano y en una disposición transoide, mientras que el grupo CPh se encuentra en disposición *cis* con respecto a ambos átomos dadores. En nuestro grupo de investigación se han localizado varios ejemplos de compuestos con ligandos dicitclohexilfosfuro que mantienen esta misma disposición en lo que parece ser una tendencia habitual para complejos con ligandos de 5 electrones (Figura 98).^{178,179} En estos compuestos, el ligando fosfuro se sitúa sistemáticamente en *trans* con respecto al átomo dador de 3 electrones, mientras que en *cis* se dispone el centro dador de 2 electrones. Evidentemente, esta disposición debe responder a razones electrónicas pues, por razones estéricas debería esperarse la geometría contraria en muchos de estos casos.

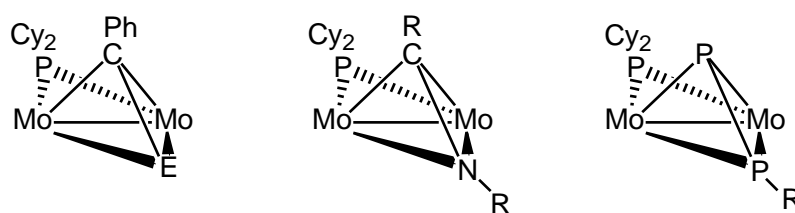


Figura 98

2.4.5. REACCIONES DE ADICIÓN DE FRAGMENTOS METÁLICOS.

Tras el estudio de las reacciones de adición del compuesto **II** se decidió analizar su utilidad en la formación de agregados polinucleares a través de sus

¹⁷⁸ Alvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2007**, *26*, 1461.

¹⁷⁹ Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó D.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2064.

reacciones con distintos complejos metálicos. En primer lugar, discutiremos las reacciones frente a especies organometálicas precursoras de fragmentos de 16 electrones como los derivados carbonílicos de los grupos 6 y 8, para finalizar con la reacción frente a CuCl. Las reacciones entre la especie **II** y los complejos “semisandwich” $[\text{MnL}(\text{CO})_3]$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}'$) generan mezclas de **II** y **III** (este último se descarbonila a medida que avanza la reacción fotoquímica). Por otro lado, las reacciones entre **II** y complejos potencialmente generadores de especies de 17 electrones como $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ generan los complejos **10** y **11** y no se comentarán con mayor detalle.

2.4.5.1. ADICIÓN DE FRAGMENTOS DE 16 ELECTRONES.

El complejo **II** reacciona con $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ para formar los “clusters” **9a** y **9b**. Por otra parte, la irradiación con luz visible-UV del complejo dicarbonilo **II** con $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) conduce a la generación de una mezcla del complejo monocarbonilo **I** y cetenido **III** obviamente generados por los inevitables procesos de descarbonilación/carbonilación. No obstante, la cinética de la reacción con el complejo $\text{W}(\text{CO})_6$ es más lenta y, aparte de los complejos **I** y **II**, también se han logrado detectar las especies isómeras *cis/trans*- $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7]$ (**43**) (Figura 99) en una proporción 5:4. La estructura de estos compuestos resulta de la adición del fragmento $\text{M}(\text{CO})_5$ al centro insaturado acompañada, en el caso del complejo *cis*, de una isomerización de la unidad $\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2$ análoga a la observada para los compuestos **41** y **42**.

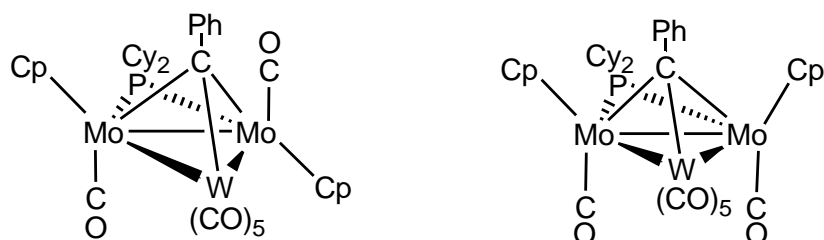


Figura 99: Estructuras propuestas para los isómeros *cis/trans*-**43**.

Los complejos **43** son muy inestables, se descomponen con su manipulación y con el tiempo, desprendiendo el fragmento $W(CO)_6$ y regenerando el complejo monocarbonilo **I**. Sin embargo, se consigue aumentar ligeramente la proporción y la estabilidad de las especies **43** cuando se lleva a cabo la irradiación a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantienen estas especies a baja temperatura.

Los datos espectroscópicos de las especies **43** están de acuerdo con las estructuras propuestas en la Figura 99. Los espectros IR de la mezcla de productos obtenidos en la reacción muestran cierta complejidad, pudiendo asignar la banda a frecuencias mayores como la correspondiente a la tensión C-O simétrica de los ligandos carbonilo unidos a los átomos de W. Desafortunadamente, no se pudo identificar el resto de bandas de los carbonilos ni asignar cada una a los correspondientes isómeros. Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de estos isómeros presentan cada uno un singulete con desplazamientos químicos de 177.3 ppm y 158.0, valores comparables con los del complejo metilidino isoestructural $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu_3\text{-CH})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5]$ (169.7 ppm).¹²³ El complejo *cis*-**43** presenta una sola señal para los dos ligandos Cp tanto en el espectro ^1H RMN como en el $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, lo que resulta coherente con la existencia de un plano de simetría que haría equivalentes los dos centros metálicos y que además justificaría la aparición de ocho señales correspondientes al sustituyente dicitclohexil del ligando fosforo. Sin embargo, el dato espectroscópico más característico en sus espectros de ^{13}C es el carbono del ligando fenilcarbino, que aparece a 300.5 ppm. Este bajo desplazamiento químico es típico de los ligando carbino puente entre tres centros metálicos, como el que presentan los complejos **9a** ($\delta_{\text{C}} = 306.9$ ppm) y **9b** ($\delta_{\text{C}} = 286.7$ ppm). Finalmente, la región de carbonilos en estos espectros muestra una gran complejidad debido a la aparición de varias señales anchas que han impedido la asignación en el complejo *cis*-**43**. El isómero *trans* exhibe, en el espectro de ^{13}C , dos señales correspondientes a los ligandos Cp y 12 correspondientes los grupos ciclohexilo, lo que confirma la ausencia de un plano de simetría.

2.4.5.2. REACCIÓN CON CuCl.

La reacción del compuesto **II** con un equivalente de CuCl conduce tras 30 minutos a la formación del “cluster” $[\text{CuMo}_2\text{ClCp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**44**), cuya estructura fue confirmada mediante un estudio difractométrico. En la celdilla unidad hay dos moléculas de la especie **44** unidas por puentes Cu-Cl-Cl. En la Figura 100 se recoge una vista de una de ellas, y en la Tabla 36 una selección de las distancias y ángulos más significativos de la misma.

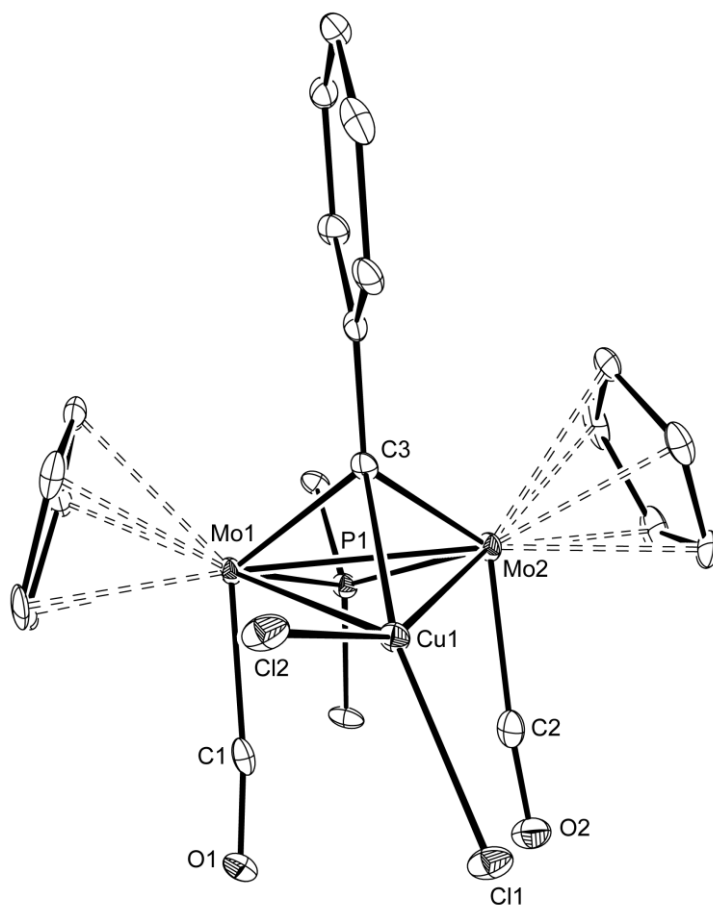


Figura 100: Diagrama ORTEP de la unidad asimétrica del compuesto **44**. Los grupos ciclohexilo (excepto sus átomos C^1) y los átomos de hidrógeno han sido omitidos.

Tabla 36: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto **44**.

Mo(1)-Mo(2)	2.8004(5)	Mo(1)-P(1)-Mo(2)	70.95(3)
Mo(1)-P(1)	2.407(1)	Mo(1)-C(3)-Mo(2)	86.5(1)
Mo(2)-P(1)	2.418(1)	Mo(1)-Cu(1)-Mo(2)	61.06(1)
Mo(1)-C(1)	1.968(5)	Mo(2)-Mo(1)-C(1)	91.4(1)
Mo(2)-C(2)	1.977(5)	Mo(1)-Mo(2)-C(2)	91.4(1)
Mo(1)-C(3)	2.038(4)	C(1)-Mo(1)-Cu(1)	72.3(1)
Mo(2)-C(3)	2.048(4)	C(2)-Mo(2)-Cu(1)	74.6(1)
Mo(1)-Cu(1)	2.7565(6)	C(1)-Mo(1)-C(3)	116.4(2)
Mo(2)-Cu(1)	2.7560(6)	C(2)-Mo(2)-C(3)	118.0(1)
Cu(1)-C(3)	2.011(4)	C(1)-Mo(1)-P(1)	85.8(1)
Cu(1)-Cl(1)	2.309(1)	C(2)-Mo(2)-P(1)	83.7(1)

Como puede apreciarse en la Figura 100, la estructura local de este compuesto **44** resulta de la adición a la unidad $\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2$ del fragmento CuCl que se dispone *trans* respecto al ligando dicitclohexilfosfuro. Los ligandos ciclopentadienilo se encuentran en el mismo lado del plano intermetálico, mientras que los ligandos carbonilo se sitúan en el otro lado. La distancia Mo(1)-Mo(2), de 2.8004(5) Å, es del mismo orden aunque ligeramente más corta que la distancia correspondiente en el complejo isoelectrónico con esqueleto Mo_2Au *cis,syn-35c* [2.814(2) Å], para el cual se ha formulado un enlace doble Mo-Mo. Este acortamiento puede ser consecuencia del menor radio covalente del átomo de Cu en relación al de Au. Por su parte las distancias Mo-Cu se encuentran dentro del intervalo habitual para enlaces sencillos entre dichos átomos, siendo

comparables a los que presenta el “cluster” tetranuclear $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{Mo}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-S})_4]$ ($d_{\text{Mo-Cu}} = 2.78 \text{ \AA}$).¹⁸⁰

En la celdilla unidad aparecen dos moléculas iguales del complejo **44** unidas entre sí mediante átomos de Cl que configuran un romboide de Cu_2Cl_2 en cuyo centro se sitúa un eje de inversión que relaciona ambas moléculas. Esta geometría responde a un comportamiento típico del CuCl y tiene su base en la tendencia del Cu(I) a expandir su esfera de coordinación. De las dos distancias en el romboide Cu_2Cl_2 [Cu-Cl : 2.30-2.40 \AA , Cl-Cu-Cl : 94.3-85.7°] la más corta se corresponde con un enlace normal y muy próxima a la distancia Cu-Cl del dímero $[\text{WCuCp}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Et})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{CO})_2]_2$,¹⁸¹ (2.30-2.32 \AA) mientras que la larga es sólo ligeramente superior a la suma de los radios covalentes de los átomos de Cu y Cl (2.38 \AA), por lo que se clasificaría como una interacción covalente algo más débil (Figura 101) Ambas distancias, como es de esperar, son significativamente más largas que las de un enlace Cu-Cl terminal (por ejemplo, 2.162(1) \AA en $[\text{Mo}_2\text{CuClCp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1:\kappa^1:\eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$).^{5c}

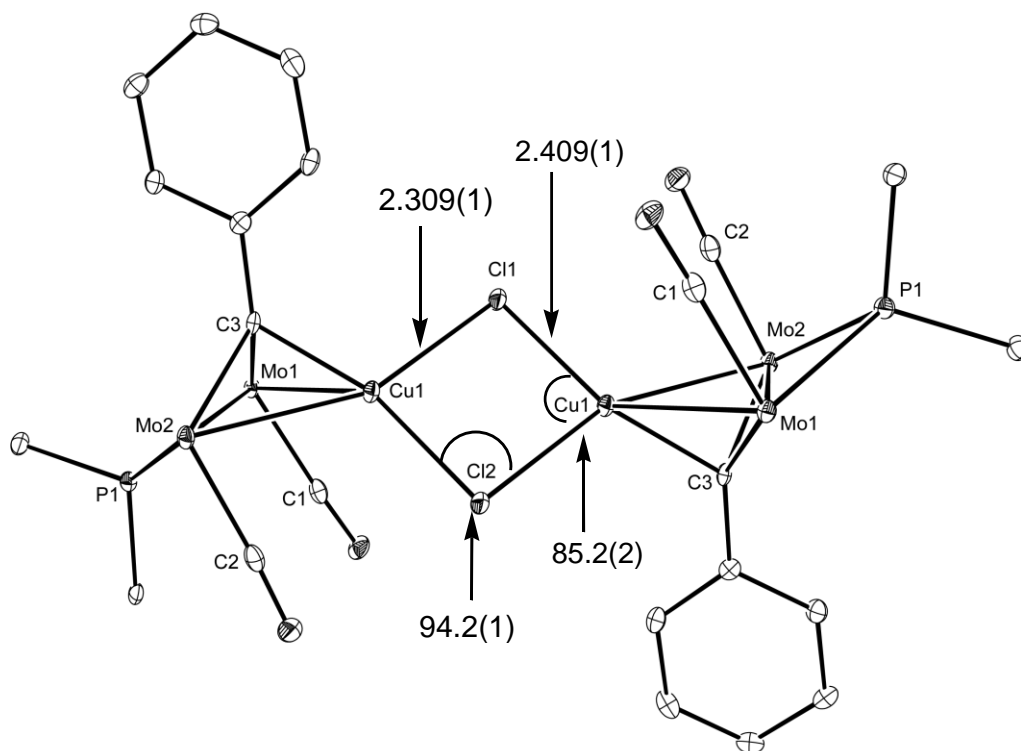


Figura 101: Esqueleto del complejo **44**. Distancias en \AA y ángulos en $^\circ$.

¹⁸⁰ Brunner, H.; Grassl, R.; Wachter, J.; Nuber, B.; Ziegler, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 393, 119.

¹⁸¹ Albano, V. G.; Busetto, L.; Cassani, M. C.; Sabatino, P.; Schmitz, A.; Zanotti, V. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2087.

A pesar de que la adición de haluros metálicos del grupo 11 a complejos con ligandos carbinos ya ha sido estudiada previamente para la síntesis de “clusters” heterometálicos,^{8b,59,182} no existen precedentes en la literatura científica de este tipo de agregados de Cu caracterizados cristalográficamente. De hecho, el único antecedente lo constituye el dímero anteriormente mencionado $[\text{WCuCp}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Et})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{CO})_2]_2$ obtenido a partir de un complejo aminocarbino mononuclear en su reacción con CuCl ,¹⁸¹ por lo que la especie **44** parece ser el primer carbinocomplejo trinuclear caracterizado por rayos-X.

Los datos espectroscópicos son coherentes con la estructura propuesta en estado sólido. El espectro IR en CH_2Cl_2 del complejo **44** en la zona de tensión CO presenta dos bandas: 1938 (mf), 1894 (d) cm^{-1} (Figura 102). Este patrón de intensidades confirma la disposición cisoide y prácticamente paralela de los dos ligandos carbonilo terminales.

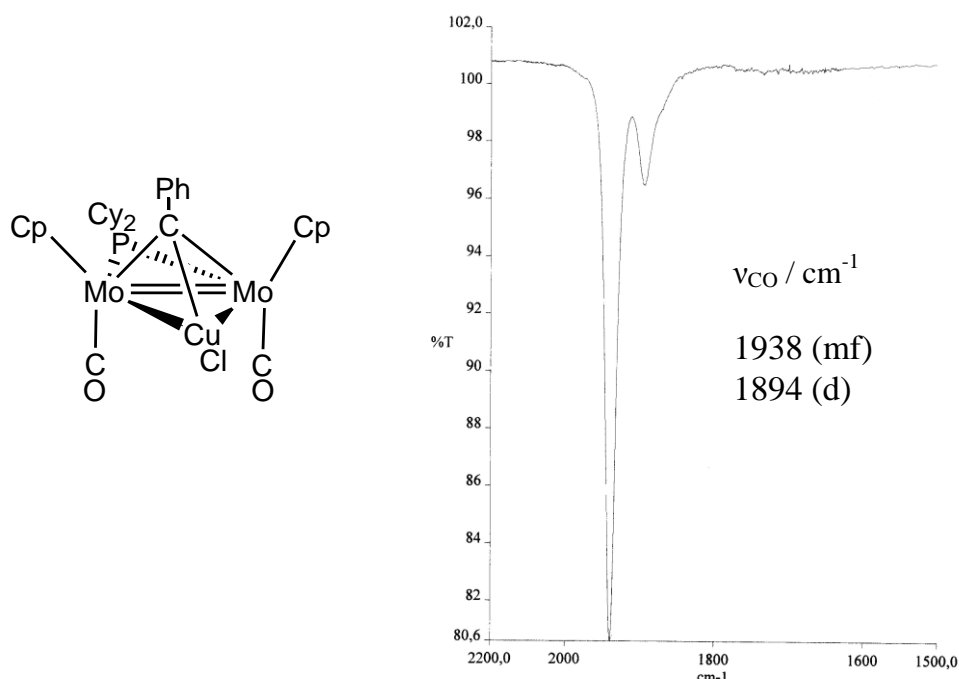


Figura 102: Estructura del compuesto **44** y su espectro IR en CH_2Cl_2 .

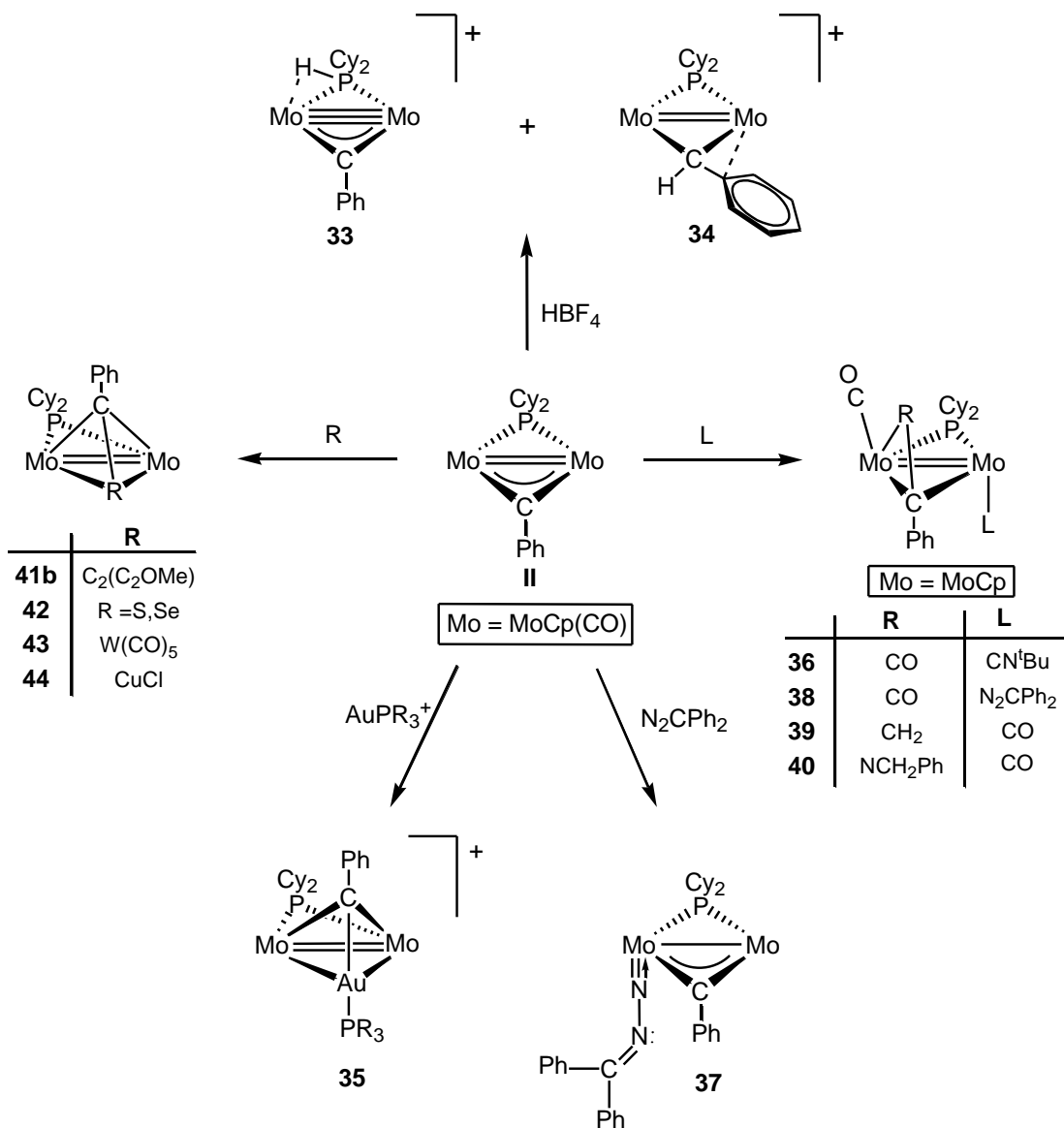
El compuesto **44** presenta un plano de simetría que pasa a través de los átomos de P, C y Cu. La existencia de dicho plano se pone de manifiesto en los

¹⁸²Jeffery, J. C.; Ruiz, M. A.; Stone, F. G. A. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 231.

espectros de protón y carbono-13 del complejo, que exhiben una única resonancia para los dos ligandos Cp equivalentes. Por otra parte, la evidencia espectroscópica de la coordinación del fragmento CuCl procede del significativo apantallamiento experimentado en el carbono del ligando carbino (349.2 ppm vs 428 ppm del complejo **II**) en su paso de coordinación μ_2 a μ_3 , como ocurre con otros complejos ya mencionados con anterioridad a lo largo de esta Memoria. Este desplazamiento es similar al de otros “clusters” de Cu previamente sintetizados por nuestro grupo de investigación, como [CuMoClCp₂(μ -COMe)(μ -PCy₂)(μ -CO)] ($\delta_C = 330.5$ ppm)¹¹⁷ y [CuW₂ClCp(μ_3 -COMe)(μ -dppm)(CO)₂]BF₄ ($\delta_C = 332.7$ ppm).^{8b}

Los datos espectroscópicos no permiten concretar si en disolución la molécula se encuentra dimerizada o en forma de monómero; la ausencia de cambios de color de la disolución del compuesto **44** al cambiar el disolvente (CH₂Cl₂, THF, tolueno) tampoco desprende información útil al respecto; sin embargo, la presencia de interacciones Cu-Cl de distinta intensidad en la estructura cristalina permiten sospechar una fácil disociación del dímero. Finalmente, otra consideración que nos conduce a proponer la estructura monomérica en disolución es que, dada la asimetría del mismo, al dimerizar podría formar dos diastereoisómeros diferentes, fácilmente interconvertibles mediante apertura y cierre de puente Cu₂(μ -Cl). Por ello, de persistir las estructuras diméricas en disolución esperaríamos detectar la presencia de al menos dos especies diferentes, lo que no resulta en este caso.

A lo largo del presente capítulo ha quedado demostrado que el complejo dicarbonilo **II** presenta una gran versatilidad en sus reacciones que involucran tanto al enlace M-M, como al M-P y M-C como se puede observar en el siguiente esquema general de reacción.



Esquema 85

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.

3.1.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en los espectrofotómetros PERKIN-ELMER FT 1720-X, PARAGON-1000 y SPECTRUM 100 del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

Los espectros de infrarrojo en disolución se registraron en la zona comprendida entre 2200 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a la tensión C-O, C-N ó N-O de carbonilos, isocianuros o nitrosilos. Para ello, se utilizaron ventanas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm. Los espectros en estado sólido fueron registrados en dispersión de Nujol, utilizando como soporte dos cristales de fluoruro de calcio. Se registró la zona comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} .

3.1.2. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Los espectros de RMN fueron realizados en los espectrómetros BRUKER NAV-400, AV-400, AV-300 y DPX-300 de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm y la señal del deuterio del disolvente para el mantenimiento y ajuste de la homogeneidad del campo magnético. Los valores del desplazamiento químico (δ) en los espectros de ^1H y ^{13}C se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) como referencia interna; los valores positivos indican desplazamientos a frecuencias más altas o a campos más bajos. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hz. Para los registros de ^{31}P se ha tomado como referencia externa la señal del H_3PO_4 acuoso al 85% contenido en

un capilar inmerso a su vez en el disolvente pertinente. El criterio de signos es el mismo que el empleado para los espectros de ^1H y ^{13}C . Todos los espectros de ^{31}P y ^{13}C se efectuaron con desacoplamiento total de protón, en CD_2Cl_2 y a temperatura ambiente salvo que se especifique lo contrario, y se expresan como $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ respectivamente.

3.1.3. ANÁLISIS ELEMENTAL.

Los análisis de C, H y N se determinaron con un analizador Fisons EA-1108 del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación de la Universidad de Vigo. El criterio de concordancia ha sido la admisión de un error relativo máximo de un 1% en el tanto por ciento en carbono, respecto al teórico. En general, la presencia de disolventes fue verificada mediante el correspondiente espectro de ^1H de RMN. En los casos en los que no se aportan datos del análisis elemental, éste no se ha intentado realizar debido a la baja estabilidad térmica de los productos o por su rápida descomposición.

3.1.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La toma de datos de difracción para los compuestos *trans*-**6**, **8**, **9a**, **11**, **15**, **16**, **18**, **19**, **20**, **21**, **25**, *cis*-**32a**, *trans*-**38**, **41a**, *trans*-**42a**, *cis*-**42a**, *trans*-**42b** y **44** fue realizada en los difractómetros de la Unidad de Rayos X de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Santiago de Compostela. La resolución estructural fue llevada a cabo por la Dra. M. A. Álvarez Fidalgo, del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo. El análisis difractométrico de los compuestos **1**, *cis*-**3''**, *cis*-**6**, **28**, *trans*-**30a**, **31** y *cis*-**35c** fue realizados a partir de los datos tomados en el Servicio de Rayos X de la Universidad de Oviedo y su resolución estructural fue llevada a cabo también por la Dra. M^a de los Ángeles Álvarez Fidalgo.

3.1.5. VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

Los estudios electroquímicos fueron llevados a cabo por el Dr. Alberto Ramos en la Universidad de Oviedo utilizando un potenciostato convencional.

Como electrodo auxiliar se utilizó un hilo de platino y como electrodo de trabajo un disco de platino. Se utilizó como electrodo de referencia un hilo de plata.

En los diferentes estudios electroquímicos realizados por voltametría cíclica, se utilizó como referencia interna el ferroceno, tomándose como potencial 0.47V. Las disoluciones de los complejos estudiados se prepararon en CH₂Cl₂ en concentración 10⁻³M, introduciendo como electrolito la sal [Bu₄N](PF₆).

3.1.6. CÁLCULOS TEÓRICOS.

Los cálculos teóricos realizados para el compuesto **3** fueron llevados a cabo por el Dr. Daniel García Vivó en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo, empleando el paquete de programas Gaussian03,¹⁸³ en donde el método híbrido B3LYP fue aplicado con los tres parámetros Becke de intercambio funcional¹⁸⁴ y la correlación funcional Lee-Yang-Parr.¹⁸⁵ Los átomos metálicos se describen mediante el potencial efectivo de “core” de Hay y Wadt en combinación con la base doble- ξ LANL2DZ.¹⁸⁶

Para el resto de elementos (P, O, C e H) se empleó la base 6-31G*.¹⁸⁷ La geometría fue optimizada completamente mediante técnicas de gradiente sin

¹⁸³ Gaussian 03, Revision B.02, Frisch, M. J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr., J.A.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; and Pople, J.A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

¹⁸⁴ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

¹⁸⁵ Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.

¹⁸⁶ Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

¹⁸⁷ a) Hariharan, P.C.; Pople, J.A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213. b) Petersson, G.A.; Al-Laham, M.A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081. c) Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T.G.; Al-Laham, M.A.; Shirley, W.A.; Mantzaris, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193.

ninguna restricción de simetría, partiendo de las coordenadas obtenidas del correspondiente análisis difractométrico, y comprobando mediante un cálculo de frecuencias que, efectivamente, se alcanzó un mínimo en la superficie de energía potencial. El análisis NBO se realizó con el programa NBO 3.1¹⁸⁸ incorporado en el paquete Gaussian03, y los diagramas moleculares se realizaron con el programa Molekel.¹⁸⁹

¹⁸⁸ Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899-926.

¹⁸⁹ Portmann, S.; Lüthi, H. P.; MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool. *CHIMIA* **2000**, 54, 766.

3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.

Todas las reacciones se han llevado a cabo en matraces tipo Schlenk bajo atmósfera de N₂ (99.995%). Se ha evitado en todo momento el contacto con oxígeno y la humedad atmosférica. Los disolventes se purificaron previamente, de acuerdo con los métodos establecidos en la bibliografía¹⁹⁰ y se destilaron en atmósfera de N₂ inmediatamente antes de ser utilizados. El término éter se refiere a éter dietílico y el término hexano se refiere a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en un rango de temperaturas de 60-65 °C.

Las reacciones que necesitaron tratamiento térmico se llevaron a cabo en baños de aceite termostatados, para garantizar una mayor homogeneidad térmica en la mezcla de reacción. Cuando ha sido necesario enfriar por debajo de 0 °C se han utilizado baños criogénicos con regulación de temperatura.

Las reacciones fotoquímicas con luz visible-UV se llevaron a cabo con una lámpara de Hg de 400 W (Applied Photophysics), utilizando matraces de cuarzo o material de vidrio Pyrex convencional, provistos con camisa que permite su refrigeración externa.

La mayoría de los compuestos obtenidos son inestables en contacto con la atmósfera; por ello, las operaciones de purificación habituales (filtración, cromatografía, cristalización, etc) se han efectuado bajo atmósfera de nitrógeno. Las cromatografías se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno, empleando alúmina de actividad IV. La desactivación de la alúmina se consigue previa adición de la cantidad necesaria de agua destilada y desoxigenada sobre alúmina comercial (Aldrich, Actividad I, 150 mesh) previamente desoxigenada a vacío. Típicamente, las cromatografías se llevaron a cabo en columnas provistas de camisa de refrigeración externa por la que se puede hacer circular agua o una corriente de isopropanol, mantenida a la temperatura deseada mediante un criostato.

La preparación de disoluciones para RMN fue realizada bajo atmósfera de nitrógeno y los disolventes deuterados empleados fueron desoxigenados antes de

¹⁹⁰ Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. "Purification of Laboratory Chemicals", 5ª Ed.; Elsevier, Oxford, UK, 2003.

su uso. En general, los espectros fueron registrados a temperatura ambiente empleando disoluciones en CD_2Cl_2 , salvo que se especifique lo contrario.

En la Tabla 37 se recogen las citas bibliográficas en las que se describen los métodos preparativos de los compuestos de partida empleados. El resto de los reactivos, salvo que se especifique lo contrario, fueron adquiridos de fuentes comerciales convencionales y utilizados sin ulterior purificación.

COMPUESTO	REFERENCIA
$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]$ (I)	12
$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (II)	12
$[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-C(Ph)CO}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (III)	12
$\text{Na}[\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ (NaBAr' ₄)	191
$[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$	192
CH_2N_2	193
Ph_2CN_2	194
$[\text{AuCl}(\text{PR})_3]$ (R = <i>p</i> -Tol, Me, ⁱ Pr)	195

Tabla 37

¹⁹¹ Yakelis, N. A.; Bergman R. G.; *Organometallics* **2005**, 25, 3579.

¹⁹² Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.

¹⁹³ Vogel, A. I. "Textbook of Practical Organic Chemistry", 4^a Ed.; Longman, London, **1978**, 291.

¹⁹⁴ Millar, J. B. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 560.

¹⁹⁵ Braunstein, P.; Lehrer, H.; Matt, D. *Inorg. Synth.* **1990**, 218.

3.3. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.

3.3.1. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (**1**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del compuesto **I** en 1 ml de CH_2Cl_2 . Se añade una punta de espátula de $(\text{Me}_3\text{O})\text{BF}_4$ (100 mg, 0.676 mmol aproximadamente) y se agita la mezcla durante 3 horas, formándose una disolución amarilla que se filtra con cánula. Tras añadir 10 ml de hexano al filtrado, se eliminan los disolventes a vacío y el sólido así obtenido se lava con éter (4 x 5ml). De este modo se obtienen 49 mg (85%) del compuesto **1** como un sólido amarillo. El complejo **1** puede ser fácilmente cristalizado por difusión lenta a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ de una capa de tolueno en una disolución del compuesto en CH_2Cl_2 , obteniéndose cristales de color amarillo adecuados para su estudio difractométrico.

Datos espectroscópicos del compuesto 1:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.14 MHz): δ 265.3 ppm.

^1H RMN (400.54 MHz): δ 7.35 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.20 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.68 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 6.21 (s, 10H, Cp), 4.10 (s, 3H, OCH₃), 2.2-1.1 (m, 18H, Cy), 0.65, 0.42 (2m, 2 x 2H, Cy) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{BF}_4\text{Mo}_2\text{OP}$: %C 50.45, %H 5.42.

Encontrado: %C 50.35, %H 5.40.

3.3.2. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**1'**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del complejo **I** en 1 ml de tolueno. A esta disolución de color rojo se le añaden 120 μl (1 mmol) de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ y la mezcla se agita durante 4 horas, para dar una disolución de

color amarillo anaranjado. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo resultante se lava con hexano (2 x 5 ml), obteniéndose 50 mg (80%) del compuesto **1'** como un sólido amarillo.

Datos espectroscópicos del compuesto **1'**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.52 MHz): δ 265.6 ppm.

^1H RMN (300.13 MHz): δ 7.35 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.20 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.62 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 6.22 (s, 10H, Cp), 4.11 (s, 3H, OCH_3), 2.3-0.9 (m, 18H, Cy), 0.65, 0.42 (2m, 2 x 2H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.46 MHz): δ 422.0 (s, $\mu\text{-CPh}$), 365.6 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, $\mu\text{-COMe}$], 160.0 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 128.9 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 128.3 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 122.2 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 121.3 [c, $J_{\text{CF}} = 320$, CF_3], 98.8 (s, Cp), 70.0 (s, OCH_3), 41.8 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 41.0 [d, $J_{\text{CP}} = 17$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 33.4, 33.2 [2s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 27.1, 26.9 [2d, $J_{\text{CP}} = 6$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 25.8 [s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{F}_3\text{Mo}_2\text{O}_4\text{PS}$:	%C 48.03, %H 4.99.
Encontrado:	%C 48.08, %H 5.02.

3.3.3. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BAr}'_4$ (**1''**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del compuesto **I** en 1 ml de tolueno. A continuación, se añaden 120 μl (1 mmol) de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ y se agita la disolución durante 4 horas. Tras eliminar los disolventes a vacío, el residuo se redissuelve en CH_2Cl_2 , se adicionan 71 mg (0.08 mmol) de NaBAr'_4 , la mezcla se deja agitar 5 minutos y se filtra a través de tierra de diatomeas. Tras evaporar el disolvente del filtrado a vacío, el sólido resultante se disuelve en la mínima cantidad de una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (2 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a -20°C . Con mezclas hexano / CH_2Cl_2 (1 / 3) se eluye una fracción amarilla de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtienen 40 mg (70%) del compuesto **1''** como un sólido amarillo.

Datos espectroscópicos del compuesto **1''**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.52 MHz): δ 265.9 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 7.72 [sa, 8H, $\text{H}^2(\text{Ar}')$], 7.56 [s, 4H, $\text{H}^4(\text{Ar}')$], 7.35 [ft, $J_{\text{HH}}=7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.25 [t, $J_{\text{HH}}=7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.62 [fd, $J_{\text{HH}}=7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 6.18 (s, 10H, Cp), 4.05 (s, 3H, OCH_3), 2.6-0.8 (m, 18H, Cy), 0.62, 0.43 (2m, 2 x 2H, Cy) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{63}\text{H}_{56}\text{BF}_{24}\text{Mo}_2\text{OP}$:	%C 49.84, %H 3.69.
Encontrado:	%C 49.87, %H 3.70.

3.3.4. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES DEL COMPUESTO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COH})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (2).

MÉTODO 1:

En un tubo de RMN se disuelven 30 mg (0.047 mmol) del compuesto **I** en 0.5 ml de CD_2Cl_2 ; tras enfriar la disolución a 233K se añaden 8 μl de HBF_4 (disolución en Et_2O al 54%, 0.058 mmol) generándose instantáneamente el compuesto **2** de modo prácticamente cuantitativo (por RMN). Las disoluciones de este compuesto pueden ser igualmente generadas en matraz de 100 ml empleando CH_2Cl_2 como disolvente (5 ml). Sin embargo, para su caracterización espectroscópica es más conveniente llevar a cabo la reacción directamente en tubo de RMN y en disolvente deuterado. Estas disoluciones son térmicamente inestables, y a temperaturas superiores a 273 K generan los complejos *cis*-**3** y **5**, además de otros productos minoritarios.

Datos espectroscópicos del compuesto 2:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.97 MHz): δ 261.9 ppm.

^1H RMN (400.54 MHz, 233 K): δ 7.31 [ft, $J_{\text{HH}}=7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.19 [t, $J_{\text{HH}}=7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.70 [fd, $J_{\text{HH}}=7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 6.14 (s, 10H, Cp), 2.1-0.4 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 233 K): δ 404.5 (s, $\mu\text{-CPh}$), 364.7 (s, $\mu\text{-COH}$), 159.3 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 128.4 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 128.2 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 122.8 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 98.8 (s, Cp), 41.5 [d, $J_{\text{CP}}=18$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 38.9 [d, $J_{\text{CP}}=17$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 33.4, 32.9 [2s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 26.9, 26.7 [2d, $J_{\text{CP}}=12$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 25.6, 25.3 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

MÉTODO 2:

En un tubo de RMN se disuelven 30 mg (0.047 mmol) del compuesto **I** y 30 mg (0.345 mmol) de $\text{BH}_3\text{NH}_2^t\text{Bu}$ en 0.5 ml de CD_2Cl_2 ; se agita el tubo y se añaden 13 mg (0.047 mmol) de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$, produciéndose al momento un cambio de color en la disolución, de rojo a amarillo, y generándose instantáneamente el compuesto **2** de modo prácticamente cuantitativo (por RMN). Las disoluciones de este compuesto pueden ser igualmente generadas en matraz de 100 ml empleando CH_2Cl_2 como disolvente (3 ml). Sin embargo, para su caracterización espectroscópica es más conveniente llevar a cabo la reacción directamente en tubo de RMN y en disolvente deuterado. Estas disoluciones son térmicamente estables en el tubo de RMN, pero con exceso de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ en la disolución y trazas de agua presentes en el CH_2Cl_2 se genera el complejo *cis-3*. Sin embargo, en ausencia de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$, la adición de agua en exceso conduce a la regeneración del complejo **I**.

MÉTODO 3:

En un tubo de RMN se disuelven 30 mg (0.047 mmol) del compuesto **I** y 25 μl (0.135 mmol) de H_2SiPh_2 en 0.5 ml de CD_2Cl_2 ; se agita el tubo y se añaden 13 mg (0.047 mmol) de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$, produciéndose al momento un cambio de color en la disolución, de rojo a amarillo, y generándose inmediatamente el compuesto **2** de modo prácticamente cuantitativo (por RMN). Las disoluciones de este compuesto pueden ser igualmente generadas en matraz de 100 ml empleando CH_2Cl_2 como disolvente (3 ml). Al igual que en el caso anterior, las disoluciones en tubo de RMN son estables; sin embargo, la adición de agua en exceso a la disolución conduce a la regeneración del complejo precursor **I**.

Datos espectroscópicos (obtenidos mediante el Método 2 y 3) del compuesto **2**:

IR (Nujol): 3398 (da, ν_{OH}), 1635 (da, ν_{OH}), 1304 (d, $\nu_{\text{C-O}}$) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.97 MHz, 233K): δ 254.8 ppm.

^1H RMN (400.54 MHz, 233K): δ 7.30 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.19 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.71 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 6.12 (s, 10H, Cp), 2.0-0.5 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 233 K): δ 401.4 (d, $J_{\text{CP}} = 14$, $\mu\text{-CPh}$), 357.8 (d, $J_{\text{CP}} = 14$, $\mu\text{-COH}$), 160.1 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 128.0 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 127.4 [s,

$C^3(\text{Ph})$], 122.3 [s, $C^2(\text{Ph})$], 98.4 (s, Cp), 41.7 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, $C^1(\text{Cy})$], 40.9 [d, $J_{\text{CP}} = 17$, $C^1(\text{Cy})$], 33.0, 32.7 [2s, $2C^2(\text{Cy})$], 26.9, 26.7 [2d, $J_{\text{CP}} = 12$, $2C^3(\text{Cy})$], 25.8, 25.7 [2s, $2C^4(\text{Cy})$] ppm.

3.3.5. SÍNTESIS DE *cis*-[Mo₂Cp₂(μ-η¹:η³-CHPh)(O)(μ-PCy₂)(CO)]BF₄ (*cis*-3).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del compuesto **I** en 5 ml de CH₂Cl₂. A continuación se añaden 22 mg (0.078 mmol) de [FeCp₂]₂BF₄, observándose que la disolución toma un color verde casi instantáneamente. Se añade entonces una microgota de agua destilada (4 μl, 0.22 mmol), con lo cual la disolución cambia nuevamente de color, pasando a rojo intenso. Tras 10 minutos de agitación se elimina el disolvente a vacío y se lava el sólido resultante con hexano (2 x 5 ml). De este modo se obtienen 48 mg (83%) del compuesto *cis*-**3** como un sólido marrón esencialmente puro.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis*-3:

IR (CH₂Cl₂): 1944 (f) cm⁻¹.

IR: (Nujol): 1935 (f, ν_{CO}), 930 (f, ν_{Mo=O}) cm⁻¹.

³¹P{¹H} **RMN** (121.49 MHz): δ 236.4 ppm.

¹H **RMN** (400.13 MHz): δ 10.34 (s, 1H, μ-CH), 8.05, 7.64, 7.40, 7.33 (4m, 4 x 1H, Ph), 6.17, 4.78 (2s, 2 x 5H, Cp), 4.60 [d, $J_{\text{HH}} = 7$, H²(Ph)], 2.2-1.2 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.6. SÍNTESIS DE *cis*-[Mo₂Cp₂(μ-η¹:η³-CHPh)(O)(μ-PCy₂)(CO)]CF₃SO₃ (*cis*-3').

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del compuesto **I** en 5 ml de CH₂Cl₂. A esta disolución de color rojo se le añaden 12 μl (0.10 mmol) de CF₃SO₃CH₃ y una microgota de agua destilada (4 μl, 0.22 mmol) y se deja agitar la disolución durante 1 hora, tras lo cual la mezcla ha adquirido un color marrón. Ésta se lleva a sequedad, el residuo resultante se lava con hexano (2 x 5 ml) y se seca a vacío, obteniéndose 45 mg (71%) del compuesto *cis*-**3'** como un sólido marrón esencialmente puro.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis-3'*:

IR (CH₂Cl₂): 1945 (f) cm⁻¹

³¹P{¹H} RMN (121.49 MHz): δ 236.6 ppm.

¹H RMN (400.13 MHz): δ 10.42 (s, 1H, μ-CH), 8.10-7.22 (4m, 4 x 1H, Ph), 6.22, 4.80 (2s, 2 x 5H, Cp), 4.60 [d, J_{HH} = 7, 1H, H²(Ph)], 2.8-1.0 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz): δ 236.1 [d, J_{CP} = 16, CO], 177.8 (s, μ-CH), 139.1, 133.6, 130.9, 129.8 (4s, Ph), 121.3 [c, J_{CF} = 320, CF₃], 103.4 (s, Cp), 102.3 [s, C¹(Ph)], 95.7 [s, C²(Ph)], 91.5 (s, Cp), 58.1 [d, J_{CP} = 16, C¹(Cy)], 56.0 [d, J_{CP} = 8, C¹(Cy)], 36.9 [d, J_{CP} = 4, C²(Cy)], 35.7 [d, J_{CP} = 6, C²(Cy)], 35.0, 33.9 [2d, J_{CP} = 3, C²(Cy)], 28.8 [d, J_{CP} = 12, C³(Cy)], 28.6 [d, J_{CP} = 10, C³(Cy)], 28.3, 28.0 [2d, J_{CP} = 12, 2C³(Cy)], 26.6, 26.5 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

3.3.7. SÍNTESIS DE *cis*-[Mo₂Cp₂(μ-η¹:η³-CHPh)(O)(μ-PCy₂)(CO)]BAr'₄ (*cis-3''*).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del compuesto **I** en 5 ml de CH₂Cl₂. Se añaden 82 mg (0.078 mmol) de [FeCp₂]BAr'₄ y una microgota de agua destilada (4 μl, 0.22 mmol) observándose que la disolución toma un color rojo casi instantáneamente. Tras eliminar los disolventes a vacío, el residuo se redissuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (2 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a -20 °C. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una única banda marrón de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 50 mg (80%) del compuesto *cis-3''* en forma de un sólido microcristalino pardo-rojizo. Este compuesto puede ser fácilmente cristalizado por difusión lenta a -20 °C de una capa de tolueno en una disolución del compuesto *cis-3''* en CH₂Cl₂, obteniéndose cristales de color rojo adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis-3''*:

IR (CH₂Cl₂): 1952 (f) cm⁻¹.

IR (Nujol): 1942 (f, ν_{CO}), 944 (m, ν_{Mo=O}) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.49 MHz): δ 238.5 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 9.80 (s, 1H, μ -CH), 7.72 [sa, 8H, $\text{H}^2(\text{Ar}')$], 7.56 [s, 4H, $\text{H}^4(\text{Ar}')$], 7.75, 7.64, 7.41, 7.36 (4m, 4 x 1H, Ph), 6.08 (s, 5H, Cp), 4.67 [d, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 4.63 (s, 5H, Cp), 2.6-1.2 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz): δ 234.2 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, CO], 177.0 (s, μ -CH), 162.1 [c, $J_{\text{CB}} = 50$, $\text{C}^1(\text{Ar})$], 135.2 [s, $\text{C}^2(\text{Ar}')$], 137.3, 133.6, 131.7, 130.5 (4s, Ph), 129.3 [c, $J_{\text{CF}} = 32$, $\text{C}^3(\text{Ar}')$], 125.0 (c, $J_{\text{CF}} = 273$, CF_3), 117.9 [s, $\text{C}^4(\text{Ar}')$], 103.3 (s, Cp), 102.0 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 101.2 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 91.3 (s, Cp), 57.3 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 55.2 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 36.4, 35.0 [2d, $J_{\text{CP}} = 6$, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.8, 33.4 [2d, $J_{\text{CP}} = 4$, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.7 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.6 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.3, 28.1 [2d, $J_{\text{CP}} = 12$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.6, 26.5 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{BF}_{24}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{P}$:	%C 49.12, %H 3.30.
Encontrado:	%C 49.17, %H 3.33.

3.3.8. SÍNTESIS DE *trans*-[$\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-CHPh})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})\text{]BF}_4$ (*trans*-3).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.076 mmol) del compuesto *trans*-6 en 5 ml de CH_2Cl_2 . Se añaden a continuación 12 μl de HBF_4 (disolución en Et_2O al 54%, 0.087 mmol) produciéndose un cambio instantáneo en el color de la disolución, de amarillo a rojo. Tras la filtración de la misma, se añade hexano y los disolventes se evaporan a vacío, con lo que precipita progresivamente un sólido rojo intenso. Se decantan entonces las aguas madres y el precipitado se lava varias veces con hexano (4 x 5 ml), secándose posteriormente a vacío. De este modo se obtienen 46 mg (80%) del compuesto *trans*-3 como un sólido rojo.

Datos espectroscópicos del compuesto *trans*-3:

IR (CH_2Cl_2): 1930 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 242.5 ppm.

^1H RMN:(400.13 MHz) δ 11.0 (s, 1H, μ -CH), 7.82, 7.73, 7.63, 7.35 (4m, 4 x 1H, Ph), 5.49 (s, 5H, Cp), 4.62 [d, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 4.55 (s, 5H, Cp), 3.0-1.2 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.9. FORMACIÓN DE *cis*-[Mo₂Cp₂(μ -CPh)(OH)(μ -PCy₂)(CO)]BF₄ (5).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.076 mmol) del compuesto *cis*-6 en 5 ml de CH₂Cl₂ y la disolución se enfría a -40 °C. Se añaden a continuación 12 μ l de HBF₄ (disolución en Et₂O al 54%, 0.087 mmol) produciéndose un cambio instantáneo en el color de la disolución, de amarillo a verde. Tras 5 minutos de agitación a la misma temperatura en la disolución se encuentra el complejo **5** como especie mayoritaria. A continuación se añaden 10 ml de hexano y se evaporan los disolventes a vacío produciéndose la precipitación progresiva de un sólido verde. Dicho compuesto es inestable con la temperatura e isomeriza a la especie *cis*-3.

Datos espectroscópicos del compuesto 5:

IR (CH₂Cl₂): 1965 (f) cm⁻¹.

IR (Nujol): 3500 (da, ν_{OH}), 1954 (f, ν_{CO}) cm⁻¹.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.97 MHz, 253K): δ 302.4 ppm.

^1H RMN (400.54 MHz, 253K): δ 7.51 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.23 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.63 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 5.96 (s, 5H, Cp), 5.94 (s, 5H, Cp), 2.4-1.2 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 253K): δ 413.1 (s, μ -CPh), 233.1 (d, $J_{\text{CP}} = 8$, CO), 165.4 [s, C¹(Ph)], 128.8 [s, C⁴(Ph)], 128.4 [s, C²⁺³(Ph)], 105.2, 96.9 (2s, Cp), 47.8 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, C¹(Cy)], 46.4 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, C¹(Cy)], 33.2, 32.3, 30.8, 29.0 [4s, 4C²(Cy)], 26.6, 26.5, 26.5, 26.4 [4d, $J_{\text{CP}} = 12$, 4C³(Cy)], 25.9, 25.8 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

3.3.10. SÍNTESIS DE *cis*-[Mo₂Cp₂(μ -CPh)(O)(μ -PCy₂)(CO)] (*cis*-6).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg de *cis*-3 (0.06 mmol) en 5 ml de CH₂Cl₂, se añaden a continuación 12 μ l (0.08 mmol) de DBU produciéndose instantáneamente un cambio de color en la disolución de rojo a amarillo. Tras

eliminar el disolvente a vacío, el residuo se purifica mediante cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV refrigerada con agua (15 °C). Con mezclas hexano / CH₂Cl₂ (4 / 1) se eluye una fracción amarilla de la que se obtienen, tras evaporar los disolventes a vacío, 45 mg (88%) del compuesto *cis-3* como un sólido amarillo.

Este mismo procedimiento se puede llevar a cabo usando como compuesto de partida cualquiera de las otras sales del complejo oxocarbeneo (*cis-3'*, *cis-3''*) en presencia de un equivalente de DBU.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis-6*:

IR (CH₂Cl₂): 1915 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.49 MHz): δ 195.8 ppm.

¹H RMN (300.13 MHz): δ 7.34 [ft, *J*_{HH} = 7, 2H, H³(Ph)], 7.05 [t, *J*_{HH} = 7, 1H, H⁴(Ph)], 6.81 [fd, *J*_{HH} = 7, 2H, H²(Ph)], 5.47, 5.33 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.5-0.7 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz): δ 360.0 (d, *J*_{CP} = 7, μ-CPh), 238.5 (d, *J*_{CP} = 10, CO), 168.9 [s, C¹(Ph)], 127.8 [s, C³(Ph)], 123.7 [s, C⁴(Ph)], 119.8 [s, C²(Ph)], 101.0, 92.4 (2s, Cp), 47.6 [d, *J*_{CP} = 12, C¹(Cy)], 44.1 [d, *J*_{CP} = 18, C¹(Cy)], 36.3, 33.8 [2s, 2C²(Cy)], 33.4 [d, *J*_{CP} = 3, C²(Cy)], 32.5 [s, C²(Cy)], 28.6 [d, *J*_{CP} = 12, C³(Cy)], 28.4 [d, *J*_{CP} = 8, C³(Cy)], 28.3, 27.8 [2d, *J*_{CP} = 12, 2C³(Cy)], 26.8, 26.7 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₀ H ₃₇ Mo ₂ O ₂ P:	%C 55.25, %H 5.67.
Encontrado:	%C 55.23, %H 5.70.

3.3.11. SÍNTESIS DE *trans*-[Mo₂Cp₂(μ-CPh)(O)(μ-PCy₂)(CO)] (*trans-6*).

En un matraz se disuelven 50 mg (0.075 mmol) del compuesto **II** en 5 ml de CH₂Cl₂. El matraz se abre al aire durante 5 minutos, a continuación se cierra y se deja agitar durante 8 horas observando que la disolución cambia de color de naranja a amarillo. Tras eliminar los disolventes a vacío, el residuo se purifica por cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con mezclas hexano / CH₂Cl₂ (4 / 1) se eluye una

fracción amarilla, de la cual, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtienen 35 mg (71%) del compuesto **trans-6** como un sólido amarillo. Los cristales empleados en el estudio de difracción de Rayos X en monocristal del compuesto **trans-6** fueron obtenidos mediante difusión de una capa de hexano en una disolución saturada del complejo en diclorometano a -20 °C.

Datos espectroscópicos del compuesto **trans-6**:

IR (CH₂Cl₂): 1895 (f) cm⁻¹.

IR (Nujol): 1900 (f, CO), 916 (m, ν_{Mo=O}) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.49 MHz): δ 187.4 ppm.

¹H RMN (300.13 MHz): δ 7.55 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H²(Ph)], 7.45 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H³(Ph)], 7.25 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, H⁴(Ph)], 5.42, 5.40 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.2-0.8 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.12. SÍNTESIS DE [Mo₂Cp₂(μ-CPh)(μ-PCy₂)(μ-SiPh₂)] (7).

En un matraz de cuarzo provisto con camisa se disuelven 50 mg del compuesto **I** (0.078 mmol) en 8 ml de tolueno y se añade 14 μl de H₂SiPh₂ (0.786 mmol). Esta disolución de color rojizo se irradia con luz visible-UV durante 8 horas a 15 °C dejando pasar un flujo de N₂ (99.9995%). La disolución marrón obtenida se lleva a sequedad y el residuo resultante se redisuelve en una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (10 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (9 / 1) se eluye una fracción de color amarillo de la que se obtienen, tras eliminación de disolventes, 42 mg de compuesto **7** como un sólido de color amarillo (68%).

Datos espectroscópicos del compuesto **7**:

³¹P{¹H} RMN (161.97 MHz, 233K): δ 260.5 ppm.

¹H RMN (400.13 MHz, 233K): δ 7.62 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H²(Ph)], 7.44 [m, 2H, H³(Ph)], 7.32 [m, 2H, H³(Ph)], 7.22-7.18 [m, 3H, H³⁺⁴(Ph)], 7.09 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, H⁴(Ph)], 7.01 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, H⁴(Ph)], 6.66 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H²(Ph)], 6.57 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H²(Ph)], 5.63 (s, 10H, Cp), 1.71-0.43 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 233K): δ 395.4 (d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\mu\text{-CPh}$), 163.7, 155.6, 151.3 [3 x s, 3 x $\text{C}^1(\text{Ph})$], 135.8, 134.3, 128.0, 127.6, 127.4, 127.0, 126.5, 124.2, 120.6 (9s, Ph), 90.9 (s, Cp), 48.9 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 43.5 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 33.8, 28.9 [2s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 27.5, 26.9 [2d, $J_{\text{CP}} = 12$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.4, 25.4 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{41}\text{H}_{47}\text{Mo}_2\text{PSi}$:	%C 62.27, %H 5.99.
Encontrado:	%C 62.15, %H 5.87.

3.3.13. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\kappa^1_{\text{Si}}:\kappa^2_{\text{O,Si}}\text{-OSiPh}_2)]$ (8).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.063 mmol) del compuesto **7** en 5 ml de CH_2Cl_2 . Esta disolución se expone al aire durante 30 segundos y se deja agitar, de nuevo bajo nitrógeno, durante 10 minutos más, tras lo cual la mezcla experimenta un cambio de color de amarillo a verde. La disolución resultante se lleva a sequedad y el residuo se redisuelve en una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (10 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (1 / 1) se eluye una fracción verde de la cual se obtiene, después de eliminar los disolventes, 48 mg del compuesto **8** como un sólido verde microcristalino (94%). Los cristales empleados en el estudio difractométrico de Rayos X del compuesto **8** se obtuvieron mediante difusión de una capa de hexano en una disolución saturada del complejo en éter a -20 °C.

Datos espectroscópicos del compuesto 8:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.47 MHz): δ 254.7 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 7.55-7.52 (m, 2H, Ph), 7.28-7.23 (m, 5H, Ph), 7.08-7.05 (m, 3H, Ph), 7.00-6.95 (m, 3H, Ph), 6.63 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 5.76, 5.51 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.14 (m, 1H, Cy), 1.91-0.86 (m, 17H, Cy), 0.63-0.54 (m, 2H, Cy), 0.44-0.38 (m, 2H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz): δ 385.4 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\mu\text{-CPh}$), 164.9, 147.1, 143.5 [3s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 135.1, 134.6, 128.2, 127.7, 127.6, 127.4, 127.3, 124.7, 120.6 (9s, Ph), 100.9, 92.2 (2s, Cp), 49.7 [d, $J_{\text{CP}} = 17$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 46.4 [d,

$J_{CP} = 15, C^1(\text{Cy})$], 35.2, 33.6, 30.6, 30.4 [4s, $4C^2(\text{Cy})$], 28.1, 27.4 [2d, $J_{CP} = 11, 2C^3(\text{Cy})$], 27.7, 27.1 [2d, $J_{CP} = 12, 2C^3(\text{Cy})$], 26.7, 25.8 [2s, $2C^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $C_{41}H_{47}Mo_2OPSi$: %C 60.98, %H 5.83

Encontrado: %C 61.15, %H 5.62

3.3.14. SÍNTESIS DE $[Mo_2FeCp_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(CO_5)]$ (**9a**).

A una disolución del compuesto **I** (50 mg, 0.078 mmol) en 10 ml de tolueno se le añaden 25 mg (0.096 mmol) de $[Fe_2(CO)_9]$ y la mezcla se agita durante 5 horas, obteniéndose una disolución verde. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con hexano y los extractos se cromatografían en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (8 / 1) se eluye una fracción gris-verdosa de la cual se obtiene, después de eliminar los disolventes, 56 mg del compuesto **9a** como un sólido verde microcristalino (93%). Los cristales empleados en el estudio difractométrico de Rayos X del compuesto **9a** se obtuvieron mediante difusión de una capa de hexano en una disolución concentrada del complejo en diclorometano a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Datos espectroscópicos del compuesto **9a**:

IR (tolueno): 2013 (mf), 1950(f), 1925 (m) cm^{-1} .

IR (CH_2Cl_2): 2012 (mf), 1947(f), 1924 (m) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (161.97 MHz): δ 178.6 ppm.

1H RMN (400.13 MHz): δ 7.30-7.12 [ma, 3H, $H^{3+4}(\text{Ph})$], 7.04 [ma, 2H, $H^2(\text{Ph})$], 4.95 (s, 10H, Cp), 2.63-1.27 (m, 22H, Cy) ppm.

1H RMN (400.13 MHz, 233K): δ 8.54 [fd, $J_{HH} = 7, 1H, H^2(\text{Ph})$], 7.43 [t, $J_{HH} = 7, 1H, H^4(\text{Ph})$], 7.08 [m, 2H, $H^3(\text{Ph})$], 5.40 [sa, 1H, $H^2(\text{Ph})$], 4.98 (s, 10H, Cp), 2.60-1.27 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (100.61 MHz): δ 306.9 (s, $\mu_3\text{-CPh}$), 249.8 (d, $J_{CP} = 7, 2Mo\text{-CO}$), 217.3 (s, $3Fe\text{-CO}$), 165.6 [s, $C^1(\text{Ph})$], 127.7 [s, $C^{3+4}(\text{Ph})$], 125.6 [s, $C^2(\text{Ph})$], 91.3 (s, Cp), 50.0 [d, $J_{CP} = 24, C^1(\text{Cy})$], 44.5 [d, $J_{CP} = 15,$

$C^1(\text{Cy})$], 34.4, 33.0 [2s, $2C^2(\text{Cy})$], 28.2 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $2C^3(\text{Cy})$], 26.6 [s, $2C^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $C_{34}H_{37}FeMo_2O_5P$:	%C 50.76, %H 4.64
Encontrado:	%C 50.18, %H 4.70

3.3.15. SÍNTESIS DE $[Mo_2RuCp_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(CO_5)]$ (**9b**).

A una disolución de 50 mg del compuesto **I** (0.078 mmol) en 10 ml de THF se le añaden 50 mg (0.08 mmol) de $[Ru_3(CO)_{12}]$. La mezcla se irradia con luz visible-UV durante 20 minutos en un Schlenk de vidrio refrigerado con agua y dejando pasar un flujo de N_2 (99.9995%). La disolución verde obtenida se lleva a sequedad y el residuo resultante se redissuelve en hexano y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Con mezclas hexano / CH_2Cl_2 (8 / 1) se eluye una fracción verde de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtienen 59 mg (88%) del compuesto **9b** como un sólido verde.

Datos espectroscópicos del compuesto **9b**:

IR (CH_2Cl_2): 2031 (mf), 1968(f), 1941 (m), 1887 (d), 1843 (md) cm^{-1} .

IR (tolueno): 2034 (mf), 1972 (f), 1942 (m), 1894 (d) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (161.97 MHz): δ 178.8 ppm.

1H RMN (400.13 MHz): δ 7.13 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $H^3(\text{Ph})$], 6.96 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $H^4(\text{Ph})$], 4.97 (s, 10H, Cp), 2.68 (m, 1H, Cy), 2.14-1.18 (m, 21H, Cy) ppm.

1H RMN (400.13 MHz, 183K): δ 8.38 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $H^2(\text{Ph})$], 7.36 [t, $J_{\text{HH}} = 7$ 1H, $H^4(\text{Ph})$], 7.00 [m, 2H, $H^3(\text{Ph})$], 5.42 (s, 10H, Cp), 5.30 [d, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $H^2(\text{Ph})$], 2.82 (m, 1H, Cy), 2.12-1.22 (m, 21H, Cy) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (100.61 MHz): δ 286.7 (s, $\mu_3\text{-CPh}$), 253.0 [d, $J_{\text{CP}} = 7$, Mo-CO], 201.8 (s, 3Ru-CO), 165.5 [s, $C^1(\text{Ph})$], 128.2 [s, $C^3(\text{Ph})$], 127.6 [s, $C^4(\text{Ph})$], 125.0 [s, $C^2(\text{Ph})$], 90.8 (s, Cp), 49.4 [d, $J_{\text{CP}} = 22$, $C^1(\text{Cy})$], 44.2 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, $C^1(\text{Cy})$], 34.5, 32.8 [2s, $2C^2(\text{Cy})$], 28.3 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $2C^3(\text{Cy})$], 26.7 [s, $2C^4(\text{Cy})$] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 233K): δ 284.5 (s, μ_3 -CPh), 253.8 [d, $J_{\text{CP}} = 7$, 2Mo-CO], 201.8 (s, 3Ru-CO), 165.2 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 130.7, 128.1, 127.3, 125.4, 124.8 [5 x s, $\text{C}^{2-6}(\text{Ph})$], 90.7 (s, Cp), 49.2 [sa, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 42.3 [sa, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.5, 32.8 [2s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.0 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.4 [s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{Mo}_2\text{O}_5\text{PRu}$:	%C 48.02, %H 4.36.
Encontrado:	%C 47.58, %H 4.52.

3.3.16. SÍNTESIS DE $[\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7]$ (**10**).

A una disolución del compuesto **I** (50 mg, 0.078 mmol) en 10 ml de tolueno se le añaden 35 mg (0.103 mmol) de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ y la mezcla se agita durante 1 hora obteniéndose una disolución marrón que contiene el complejo **10**. Tras eliminar los disolventes a vacío, el residuo se extrae con mezclas hexano / CH_2Cl_2 (10 / 1) y los extractos se cromatografían en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (1 / 1) se eluye una única fracción marrón de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se obtienen 65 mg (89%) del compuesto **10** como un sólido marrón. El compuesto **10** contiene dos isómeros **A** y **B** sólo detectables a bajas temperaturas.

Datos espectroscópicos del compuesto **10**:

IR (Tolueno): 2014 (f), 1983 (mf), 1975 (h), 1886 (d), 1859 (d), 1827 (d), 1764 (d) cm^{-1} .

IR (CH_2Cl_2): 2014 (f), 1970 (mf), 1887 (d), 1850 (d), 1818 (d), 1759 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.97 MHz, 298 K): δ 329.3 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz, 298K): δ 7.34 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.33 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 7.14 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 5.27, 4.90 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.62 (m, 1H, Cy), 2.40 (m, 1H, Cy), 2.20-1.15 (m, 20H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 298K): δ 167.8 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 128.1 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 125.7 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 125.5 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 98.8, 92.2 (2s, Cp), 54.1, 51.6 [2sa, $2\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.6, 34.1 [2d, $J_{\text{CP}} = 2$, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 32.1, 32.0 [2s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.4,

28.4, 28.2, 28.1 [4d, $J_{CP} = 10$, $4C^3(Cy)$], 26.6, 26.4 [2s, $2C^4(Cy)$] ppm. El resto de señales no han podido ser identificadas.

ISÓMERO A

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (161.97 MHz, 183K): δ 316.9 ppm.

1H RMN (400.13 MHz, 183K): δ 7.48-7.00 (m, 5H, Ph), 5.38, 5.17 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.59-1.00 (m, 22H, Cy) ppm.

ISÓMERO B

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (161.97 MHz, 183K): δ 347.2 ppm.

1H RMN (400.13 MHz, 183K): δ 7.48-7.00 (m, 5H, Ph), 5.31, 4.70 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.59-1.00 (m, 22H, Cy) ppm.

MEZCLA DE ISÓMEROS

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (100.61 MHz, 183K): δ 309.3 (s, μ_3 -CPh), 273.8, 272.7, 257.0, 254.4, 243.6, 230.6, 210.3, 206.1, 204.2, 200.0 (10s, 10CO), 171.6 [s, $C^1(Ph)$], 165.9 [s, $C^1(Ph)$], 128.3, 128.0, 126.8, 126.2 (4s, Ph), 99.5, 98.4, 92.2, 92.0 (4s, 4Cp), 54.1, 51.6 [2sa, $2C^1(Cy)$], 34.6, 33.0, 32.3, 30.7 [4s, $4C^2(Cy)$], 28.0 [sa, $C^3(Cy)$], 26.4, 26.2 [2s, $2C^4(Cy)$] ppm.

3.3.17. SÍNTESIS DE $[Co_2Mo_2Cp_2(\mu_3-CPh)(\mu-PCy_2)(CO)_4(\mu-CO)_3]$ (11).

La evolución del compuesto **10** en disolución de tolueno a temperatura ambiente durante 10 horas o el calentamiento en tolueno a 70 °C durante 3 horas conduce cuantitativamente a la formación del complejo **11**. Los cristales empleados en el estudio difractométrico de Rayos X del compuesto **11** se obtuvieron mediante difusión de una capa de hexano en una disolución concentrada del complejo en diclorometano a -20 °C.

Datos espectroscópicos del compuesto **11**:

IR (tolueno): 2014 (m), 1975 (mf), 1960 (d), 1887 (d), 1860 (d), 1828 (d), 1764 (d) cm^{-1} .

IR (CH₂Cl₂): 2004 (m), 1978 (mf), 1965 (h), 1906 (m), 1826 (d), 1777 (d), 1760 (d) cm^{-1} .

IR (nujol): 2004 (f), 1975 (mf), 1968 (f), 1900 (f), 1824 (d), 1784 (d), 1764 (f) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (161.97 MHz, 298 K): δ 376.2 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz, 298K): δ 7.38 [sa, 4H, $\text{H}^{2+3}(\text{Ph})$], 7.13 [sa, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 5.00 (s, 10H, Cp), 2.10-1.30 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 298K): δ 302.4 (d, $J_{\text{CP}} = 18$, $\mu_3\text{-CPh}$), 256.8 (sa, CO), 204.6 (sa, CO), 167.9 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 128.1 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 127.4 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 125.7 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 97.2 (sa, Cp), 51.6 [sa, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 33.4, 32.2 [2sa, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.4, 28.3 [2s, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.4 [s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.97 MHz, 183 K): δ 383.4 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz, 183K): δ 7.58 [sa, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 7.41 [sa, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.20 [sa, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 5.19, 4.88 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.77-1.26 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 183K): δ 302.6 (s, $\mu_3\text{-CPh}$), 262.7, 254.3, 249.8, 230.0, 208.2, 205.0, 199.6 (7s, 7CO), 167.2 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 129.1, 128.6, 127.9, 125.6, 125.1 (5s, Ph), 99.7, 94.7 (2s, Cp), 56.1, 47.0 [2sa, $2\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.6, 34.2, 31.3, 29.3 [4sa, $4\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.0 [sa, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.0 [s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{P}$:	%C 46.83, %H 4.01.
Encontrado:	%C 44.06, %H 4.21

3.3.18. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (**12**).

A una disolución de 50 mg (0.078 mmol) del compuesto **I** en 10 ml de CH_2Cl_2 se le hace pasar una suave corriente de NO (0.2%) a temperatura ambiente durante 5 minutos. A continuación se añade 22 mg (0.078 mmol) de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ y se continua borboteando NO durante 10 minutos. Al cabo de ese tiempo, la disolución ha cambiado de color de rojo a naranja. Posteriormente se filtra la mezcla y se evaporan los disolventes a vacío, con lo que precipita progresivamente un sólido naranja. Se decantan las aguas madres y el precipitado se lava con hexano (4 x 5 ml), secándose después a vacío. De este modo se obtienen 52 mg (91%) del compuesto **12** como un sólido naranja.

Datos espectroscópicos del compuesto **12**:

IR (CH_2Cl_2): 1511 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 267.9 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 7.43 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.33 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.82 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 6.41 (s, 10H, Cp), 2.6-1.2 (m, 18H, Cy), 0.72-0.62 (m, 2H, Cy), 0.62-0.50 (m, 2H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz): δ 404.5 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, $\mu\text{-CPh}$], 159.1 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 130.9 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 128.8 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 123.6 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 103.6 (s, Cp), 43.9 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 41.7 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 33.7, 33.1 [2s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 27.0 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.8 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 25.7, 25.6 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{Mo}_2\text{NOP}$: %C 48.02, %H 5.10, %N 1.93.

Encontrado: %C 48.05, %H 5.07, %N 1.95.

3.3.19. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CHPh})(\text{NO})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)]$ (**13**).

MÉTODO 1:

En un matraz de 100 ml se prepara una disolución que contiene 30 mg (0.041 mmol) del compuesto **12** en la mínima cantidad posible de una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (1 / 1). Esta disolución se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a -20 °C. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una única banda verde de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 22 mg (81%) del compuesto **13** en forma de un sólido microcristalino verde.

Datos espectroscópicos del compuesto **13**:

IR (CH_2Cl_2): 1610 (f, ν_{NO}) cm^{-1} .

IR (Nujol): 1606 (f, ν_{NO}), 933 (m, $\nu_{\text{Mo=O}}$) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 181.0 ppm.

^1H RMN (300.09 MHz): δ 8.70 (s, 1H, CH), 7.11 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 6.85 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.33 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 5.48, 5.44 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.7-0.6 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.46 MHz): δ 163.0 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 132.3 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\mu\text{-CHPh}$], 128.1 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 127.6 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 122.3 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 101.2, 96.2 (2s, Cp), 46.0 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 42.1 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 35.2, 33.7 [2d, $J_{\text{CP}} = 2$, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 32.3 [d, $J_{\text{CP}} = 1$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 32.0 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^2(\text{Cy})$],

28.5 [d, $J_{CP} = 12$, $C^3(Cy)$], 28.4 [d, $J_{CP} = 10$, $C^3(Cy)$], 28.1, 27.8 [2d, $J_{CP} = 12$, $2C^3(Cy)$], 26.7, 26.6 [2s, $2C^4(Cy)$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $C_{29}H_{38}Mo_2NO_2P$:	%C 53.13, %H 5.80, %N 2.13.
Encontrado:	%C 53.10, %H 5.82, %N 2.10.

MÉTODO 2:

En un matraz de 100 ml se disuelven 30 mg (0.041 mmol) del compuesto **12** en 5 ml de CH_2Cl_2 . Se añade una lenteja de KOH a la disolución y se deja agitar durante 10 minutos, tras lo cual la mezcla experimenta un cambio de color de marrón a verde. Tras eliminar los disolventes a vacío, el residuo se disuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (1 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una única banda verde de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 20 mg (74%) del compuesto **13** en forma de un sólido microcristalino verde.

3.3.20. SÍNTESIS DE *cis*-[Mo₂Cp₂(μ -CPh)(OPh)(μ -PCy₂)(CO)]BF₄ (14).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del complejo **I** en 3 ml de CH_2Cl_2 . A continuación se le añade una punta de espátula (gran exceso) de fenol previamente sublimado y la mezcla se deja agitar a temperatura ambiente durante 5 minutos. Al cabo de ese tiempo se adicionan 22 mg (0.078 mmol) de $[FeCp_2]BF_4$, observándose cómo la disolución adquiere rápidamente una coloración verde. Tras 5 minutos de agitación la mezcla se filtra, el filtrado se concentra y se le añade hexano con lo que precipita progresivamente un sólido verde. Se decantan las aguas madres y el sólido se lava varias veces (4 x 5 ml) con hexano. Debido a su rápida transformación en el complejo oxocarbeno *cis*-**3**, el compuesto **14** no ha podido ser aislado como un sólido completamente puro y su caracterización procede fundamentalmente de los datos de RMN e IR del mismo en disolución de CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos del compuesto **14**:

IR (CH_2Cl_2): 1962 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.47 MHz): δ 277.3 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 7.55 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.34 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.13 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.90 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.83 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 6.66 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 5.90, 5.70 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.96-0.40 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.21. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1:\kappa^1,\eta^1\text{-CPhPEt}_2)(\mu\text{-PEt}_2)(\text{CO})(\text{PHEt}_2)]\text{BF}_4$ (**15**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del compuesto **I** en 3 ml de CH_2Cl_2 . A esta disolución roja se añaden 28 μl (0.250 mmol) de HPeEt_2 sin que se produzcan variaciones apreciables en el color de la disolución y la mezcla se deja agitar durante 5 minutos. A continuación se añade 22 mg (0.078 mmol) de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ y la mezcla se agita 10 minutos, al cabo de los cuales se obtiene una disolución marrón que se filtra y se concentra. Sobre el filtrado se añade hexano y se evaporan los disolventes a vacío, obteniéndose de este modo un precipitado marrón-amarillento que se lava varias veces (4 x 5 ml) con hexano. Tras secarlo a vacío se obtienen 60 mg (85%) del compuesto **15** puro como un sólido marrón. La cristalización de este compuesto se efectuó sobre la sal de BAR'_4 . Para ello, se disuelven 60 mg del complejo **15** en 5 ml de CH_2Cl_2 , se le adicionan 59 mg (0.07 mmol) de NaBAR'_4 y se agita la mezcla 5 minutos. Después de eliminar los disolventes a vacío, el residuo se redissuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (1 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una única banda marrón de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 50 mg (84%) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1:\kappa^1,\eta^1\text{-CPhPEt}_2)(\mu\text{-PEt}_2)(\text{CO})(\text{PHEt}_2)]\text{BAR}'_4$ (**15''**) en forma de un sólido microcristalino marrón. Este compuesto puede ser fácilmente cristalizado por difusión lenta a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ de una capa de hexano en una disolución del compuesto **15''** en CH_2Cl_2 obteniéndose cristales de color marrón anaranjado adecuados para su estudio mediante difracción de rayos-X.

Datos espectroscópicos del compuesto 15:

IR (CH₂Cl₂): 1850 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.09 MHz): δ 154.2 (d, *J*_{PP} = 18, μ-P), 41.8 (dd, *J*_{PP} = 54, 18, PHEt₂), -48.9 (d, *J*_{PP} = 54, PEt₂) ppm.

³¹P RMN (162.09 MHz): δ 154.2, 41.5 (d, *J*_{PH} = 356), -49.1 ppm.

¹H RMN (400.13 MHz): δ 7.50 [d, *J*_{HH} = 7, 1H, H²(Ph)], 7.32 (m, 1H, Ph), 7.01-6.97 (m, 2H, Ph), 5.17 (s, 5H, Cp), 4.74 [d, *J*_{HH} =, 1H, H⁶(Ph)], 4.66 (s, 5H, Cp), 3.41 (d, *J*_{HP} = 356, 1H, PHEt₂), 3.2-0.8 (m, 30H, Et) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.62 MHz): δ 250.6 (d, *J*_{CP} = 10, CO), 155.3 [s, C¹(Ph)], 131.3 [d, *J*_{CP} = 10, C²(CPh)], 129.6 (d, *J*_{CP} = 20, CPhPEt₂), 129.1, 128.2, 125.0, 124.6 (4s, Ph), 92.7, 88.0 (2s, Cp), 29.7 [d, *J*_{CP} = 16, C¹(Et)], 27.6 [dd, *J*_{CP} = 26, 4, C¹(Et)], 26.5 [dd, *J*_{CP} = 31, 8, C¹(Et)], 23.2 [dd, *J*_{CP} = 27, 5, C¹(Et)], 21.8 [d, *J*_{CP} = 42, C¹(Et)], 21.6 [d, *J*_{CP} = 14, C¹(Et)], 14.9 [d, *J*_{CP} = 9, C²(Et)], 13.5 [d, *J*_{CP} = 5, C²(Et)], 13.1 [d, *J*_{CP} = 7, C²(Et)], 12.1 [d, *J*_{CP} = 4, C²(Et)], 11.8 [d, *J*_{CP} = 11, C²(Et)], 10.8 [s, C²(Et)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₀ H ₄₆ BF ₄ Mo ₂ OP ₃ :	%C 45.36, %H 5.83.
Encontrado:	%C 45.18, %H 5.75.

3.3.22. SÍNTESIS DE [Mo₂Cp₂(μ-CPh)(μ-κ¹:κ¹-O₂CPh)(μ-PCy₂)]BF₄ (16).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del compuesto **I** en 5 ml de CH₂Cl₂. A esta disolución roja se le añaden 20 mg (0.164 mmol) de ácido benzoico y se deja agitar 10 minutos. A continuación se añaden 22 mg (0.078 mmol) de [FeCp₂]BF₄, observándose un cambio instantáneo en el color de la disolución, que adquiere una tonalidad marrón-amarillento. Tras 10 minutos de agitación a temperatura ambiente se calienta la mezcla a reflujo de CH₂Cl₂ durante 2 horas, observándose que la disolución adquiere una coloración verdosa. La disolución resultante se filtra y se concentra. Posteriormente se añade hexano al filtrado y se evaporan los disolventes a vacío, con lo que se produce la precipitación progresiva del compuesto. Éste se lava varias veces con hexano (4 x 5 ml) y se seca a vacío, obteniéndose de este modo 57 mg (89%) del compuesto **16** como un sólido verde. La cristalización de este compuesto se efectuó sobre la

sal de BAr'_4 . Para ello, se disuelven 57 mg (0.07 mmol) del complejo **16** en 5 ml de CH_2Cl_2 , se le adicionan 59 mg (0.07 mmol) de NaBAr'_4 y se agita la mezcla 5 minutos. Después de eliminar los disolventes a vacío, el residuo se redisuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (1 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una única banda verde de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 60 mg (54%) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1\text{-O}_2\text{CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BAr}'_4$ (**16''**) en forma de un sólido microcristalino verde. Este compuesto puede ser fácilmente cristalizado por difusión lenta a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ de una capa de hexano con unas gotas de tolueno sobre una disolución concentrada del compuesto **16''** en CH_2Cl_2 , obteniéndose cristales de color verde adecuados para su estudio mediante difracción de rayos-X.

Datos espectroscópicos del compuesto **16**:

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz, 233K): δ 309.0 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz, 233K): δ 7.75 [fd, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 7.57 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 7.48 [m, 4H, $2\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.20 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.39 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 6.11 (s, 10H, Cp), 2.73 (m, 1H, Cy), 2.54 (m, 1H, Cy), 2.10-0.70 (m, 18H, Cy), 0.52-0.47 (m, 2H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 233K): δ 424.0 (d, $J_{\text{CP}} = 8$, $\mu\text{-CPh}$), 182.5 [s, O_2CPh], 164.9 [s, $\text{C}^1(\text{CPh})$], 133.9 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 129.5 [s, $\text{C}^1(\text{O}_2\text{Ph})$], 128.4 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 130.3, 129.1, 128.0, 119.9 (4s, Ph), 102.3 (s, Cp), 46.7 [d, $J_{\text{CP}} = 22$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 43.9 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 32.7, 31.2 [2s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 27.3, 27.0 [2d, $J_{\text{CP}} = 12$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 25.9 [s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{BF}_4\text{Mo}_2\text{O}_2\text{P}$: %C 52.96, %H 5.15.

Encontrado: %C 48.63, %H 4.94.

3.3.23. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SPh})(\text{CO})]\text{BF}_4$ (**17**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del complejo **I** en 3 ml de CH_2Cl_2 . A continuación se añaden 50 mg (0.229 mmol) de Ph_2S_2 y la mezcla se deja agitar a temperatura ambiente durante 5 minutos. Al cabo de ese

tiempo se adicionan 22 mg (0.078 mmol) de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$, observándose cómo la disolución adquiere rápidamente una coloración marrón. Tras 5 minutos de agitación la mezcla se filtra, el filtrado se concentra y se le añade hexano. Tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene el complejo **17** como un precipitado marrón que se lava varias veces (4 x 5 ml) con hexano. Este producto se descarbonila con el tiempo, transformándose en el complejo **18**.

Datos espectroscópicos del compuesto **17**:

IR (CH_2Cl_2): 1965 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **RMN** (162.09 MHz): δ 113.0 ppm.

^1H **RMN** (400.13 MHz): δ 7.50 (m, 1H, Ph), 7.42-7.29 (m, 6H, Ph), 7.07 [t, $J_{\text{HH}} = 6$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.37 [fd, $J_{\text{HH}} = 6$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 6.07, 5.19 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.7-0.9 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.24. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SPh})]\text{BF}_4$ (**18**).

Una disolución del compuesto **17**, preparada “in situ” como se describe en **3.3.23**, se calienta a reflujo de CH_2Cl_2 durante 1 hora. Al cabo de ese tiempo la disolución resultante se filtra y se concentra. Posteriormente se añade hexano al filtrado y se evaporan los disolventes a vacío, produciéndose la precipitación progresiva de un sólido marrón. Se decantan las aguas madres y el sólido se lava con hexano (4 x 5 ml) y se seca a vacío, obteniéndose de este modo 55 mg (87%) del compuesto **18** como un sólido marrón esencialmente puro. Este compuesto puede ser fácilmente cristalizado por difusión lenta a -20 °C de dos capas de hexano y tolueno en una disolución del compuesto **18** en CH_2Cl_2 , obteniéndose cristales de color marrón adecuados para su estudio mediante difracción de rayos-X.

Datos espectroscópicos del compuesto **18**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **RMN** (162.09 MHz): δ 295.6 ppm.

^1H **RMN** (400.13 MHz): δ 7.41 [m, 4H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.35 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 7.27 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 7.08 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 6.66 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 6.07 (s, 10H, Cp), 2.84 (m, 1H, Cy), 2.40 (m, 1H, Cy), 2.9-0.25 (m, 20H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.62 MHz): δ 409.1 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\mu\text{-CPh}$), 161.2 [s, $\text{C}^1(\text{CPh})$], 147.4 [s, $\text{C}^1(\text{SPh})$], 131.7, 129.9, 129.5, 129.4, 128.4, 122.6 (6s, Ph), 99.4 (s, Cp), 46.4, 45.0 [2d, $J_{\text{CP}} = 17$, $2\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.2, 32.1 [2s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 27.1 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.0 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 25.9 [s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{BF}_4\text{Mo}_2\text{PS}$:	%C 52.25, %H 5.22.
Encontrado:	%C 52.27, %H 5.20.

3.3.25. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1:\kappa^1,\eta^1\text{-CPhPCy}_2)(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ (**20**).

En un matraz de 100 ml con válvula de cierre Young se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del compuesto **I**, 20 mg (0.390 mmol) de Ph_2S_2 y 22 mg (0.078 mmol) de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ en 5 ml de CH_2Cl_2 . A continuación, dicha disolución se congela, mediante vacío se elimina la atmósfera de nitrógeno y se rellena con CO (3 atm). Tras la descongelación, se calienta la mezcla a 40 °C durante 4 horas. La disolución resultante se lleva a sequedad. A continuación el residuo se redissuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (1 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empacutada en hexano y refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH_2Cl_2 / THF (9 / 1) se eluye una fracción amarilla de la cual se obtiene, después de eliminar los disolventes, 46 mg del compuesto **20** como un sólido amarillo microcristalino (66%). Los cristales empleados en el estudio difractométrico de Rayos X del compuesto **20** se obtuvieron mediante difusión lenta de una capa de tolueno-hexano sobre una disolución en CH_2Cl_2 a -20 °C.

Datos espectroscópicos del compuesto **20**:

IR (CH_2Cl_2): 1995 (m), 1973 (mf), 1930 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.47 MHz): δ 7.9 ppm.

^1H RMN (300.09 MHz): δ 7.40-7.20 (m, 9H, Ph), 7.14-7.09 (m, 1H, Ph), 5.43, 5.24 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.45-1.25 (m, 18H, Cy), 1.05-0.32 (4m, 4 x 1H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.47 MHz): δ 241.1 (d, $J_{\text{CP}} = 9$, CO), 234.3 (s, CO), 229.4 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, CO), 149.3 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^1(\text{CPh})$], 139.6 [s, $\text{C}^1(\text{SPh})$], 132.8-126.7 (6s, Ph), 127.7 (d, $J_{\text{CP}} = 38$, CPhPCy_2), 96.7, 93.5 (2s, Cp), 49.5 [d, $J_{\text{CP}} = 29$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 44.0 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 35.0 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.3 [d, $J_{\text{CP}} = 7$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 31.2, 30.9 [2s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.3, 27.9 [2d, $J_{\text{CP}} = 15$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.8 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.7 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.0, 25.9 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{Mo}_2\text{BF}_4\text{PO}_3\text{S}$:	%C 51.37, %H 4.73.
Encontrado:	%C 51.18, %H 4.85.

3.3.26. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1:\kappa^1,\eta^1\text{-CPhPCy}_2)(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ (21).

Una disolución de 50 mg (0.056 mmol) de **20** en 5 ml de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ se calienta a 60 °C durante 1 hora, obteniéndose una disolución violeta que contiene el compuesto **21** como producto mayoritario. La disolución resultante se lleva a sequedad y el residuo se redissuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (1 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH_2Cl_2 / THF (9 / 1) se eluye una fracción violeta de la cual se obtiene, después de eliminar los disolventes, 38 mg del compuesto **21** como un sólido violeta microcristalino (78%). Los cristales empleados en el estudio difractométrico de Rayos X del compuesto **21** se obtuvieron mediante difusión de una capa de hexano en una disolución saturada del complejo en CH_2Cl_2 con unas gotas de tolueno a temperatura ambiente a temperatura ambiente.

Datos espectroscópicos del compuesto 21:

IR (CH_2Cl_2): 1979 (f), 1840 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.97 MHz, 233K): δ 27.8 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz, 233K): δ 7.44-7.42 (m, 2H, Ph), 7.41-7.38 (m, 4H, Ph), 7.14 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 7.01 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 6.59 [t, $J_{\text{HH}} = 8$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 5.87 (d, $J_{\text{HH}} = 1$, 5H, Cp), 5.58 (s, 5H, Cp), 4.92 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 2.47-0.85 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 233K): 233.5 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, CO), 233.3 (s, CO), 179.7 (d, $J_{\text{CP}} = 30$, CPhPCy_2), 148.4 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^1(\text{CPh})$], 145.2 [s, $\text{C}^1(\text{SPh})$], 130.5-128.9 (8s, Ph), 98.8, 93.9 (2s, Cp), 54.0 [d, $J_{\text{CP}} = 33$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 41.6 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.3 [d, $J_{\text{CP}} = 7$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 31.8, 31.1, 31.0 [3s, $3\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.7 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.0 [d, $J_{\text{CP}} = 15$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.2 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.7 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 25.9, 25.8 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{Mo}_2\text{BF}_4\text{PO}_2\text{S}$:	%C 51.64, %H 4.88.
Encontrado:	%C 51.03, %H 4.59.

3.3.27. SÍNTESIS DE *cis*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SPh})(\text{CN}^t\text{Bu})_2]\text{BF}_4$ (**22**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.062 mmol) del compuesto **17** en 5 ml de CH_2Cl_2 . A continuación se añaden 15 μl (0.135 mmol) de $^t\text{BuNC}$ y la mezcla se deja agitar durante 5 minutos con lo que la disolución adquiere un color azul intenso. Tras eliminar los disolventes a vacío, se lava el sólido resultante con hexano (2 x 5 ml), obteniéndose 58 mg (93%) del compuesto **22** como un sólido microcristalino azul.

Datos espectroscópicos del compuesto **22**:

IR (CH_2Cl_2): 2141 (f, ν_{CN}), 2112 (h, ν_{CN}) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 92.1 ppm.

^1H RMN (300.09 MHz): δ 7.39-7.18 [m, 7H, Ph], 6.92 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{CPh})$], 6.32 [d, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^2(\text{CPh})$], 5.96 [d, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^6(\text{CPh})$], 5.32 (s, 10H, Cp), 1.9-1.0 (m, 22H, Cy), 1.34 (s, 18H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz): δ 434.3 [d, $J_{\text{CP}} = 45$, $\mu\text{-CPh}$], 165.4 [s, $\text{C}^1(\text{CPh})$], 162.1 [d, $J_{\text{CP}} = 17$, $2\text{CN}^t\text{Bu}$], 144.3 [s, $\text{C}^1(\text{SPh})$], 133.4 [s, $\text{C}^3(\text{SPh})$], 128.6 [s, $\text{C}^2(\text{SPh})$], 126.7 [s, $\text{C}^4(\text{SPh})$], 128.2, 127.8, 124.6, 112.8 (4s, Ph), 111.0 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{CPh})$], 93.6 (s, Cp), 60.3 [s, $2\text{C}^1(^t\text{Bu})$], 59.2 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 49.4 [s, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 36.2 [d, $J_{\text{CP}} = 5$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.9 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 30.5 [s, $2\text{C}^2(^t\text{Bu})$], 29.0 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.6 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.4, 26.3 [2s, $\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:Calculado para $C_{45}H_{60}BF_4Mo_2N_2PS$: %C 55.68, %H 6.23, %N 2.88.

Encontrado: %C 56.25, %H 6.13, %N 2.95.

3.3.28. SÍNTESIS DE *trans*-[Mo₂Cp₂(μ-CPh)(μ-PCy₂)(CN^tBu)₄](BAr'₄)₂ (23).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.062 mmol) del compuesto **17** en 5 ml de CH₂Cl₂. A continuación se añaden 32 μl (0.288 mmol) de ^tBuNC y la mezcla se deja agitar durante 2 horas, observándose que la disolución toma un color marrón al cabo de ese tiempo. Tras eliminar los disolventes a vacío, el residuo se disuelve en CH₂Cl₂ y se adiciona 112 mg (0.126 mmol) de NaBAr'₄ a la disolución, la cual se deja agitando unos minutos. Después de llevar a sequedad, el residuo sólido se redisuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (1 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a -20 °C. Con esa misma mezcla de disolventes se eluye una banda violeta que contiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 60 mg (53%) del compuesto **23** en forma de un sólido microcristalino violeta.

Datos espectroscópicos del compuesto **23**:**IR (CH₂Cl₂):** 2136 (f, ν_{CN}), 2121 (h, ν_{CN}) cm⁻¹.**³¹P{¹H} RMN (121.49 MHz):** δ 122.9 ppm.**¹H RMN (400.13 MHz):** δ 7.72 [sa, 18H, 2H²(Ar') + H³(Ph)], 7.56 [s, 8H, 2H⁴(Ar')], 7.36 [sa, 2H, H²(Ph)], 7.07 [t, J_{HH} = 8, 1H, H⁴(Ph)], 5.31, 5.02 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.1-0.6 (m, 22H, Cy), 1.61, 1.59, 1.53, 1.05 (4s, 4 x 9H, 4^tBu) ppm.**¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz):** δ 424.5 [d, J_{CP} = 35, μ-CPh], 167.8 [s, C¹(Ph)], 162.1 [c, J_{CB} = 50, C¹(Ar)], 161.9, 161.4, 156.2, 154.3 (4s, 4CN^tBu), 135.2 [s, C²(Ar') + C⁴(Ph)], 129.3 [q, J_{CF} = 32, C³(Ar')], 128.9 [s, C³(Ph)], 127.0 [s, C²(Ph)], 125.0 [c, J_{CF} = 273, CF₃], 117.9 [s, C⁴(Ar')], 95.6, 93.1 (2s, Cp), 62.0, 61.9, 60.8, 60.7 [4s, 4C¹(^tBu)], 52.6 [d, J_{CP} = 5, C¹(Cy)], 44.2 [d, J_{CP} = 16, C¹(Cy)], 34.2, 33.9 [2d, J_{CP} = 4, C²(Cy)], 32.5 [s, C²(Cy)], 32.0 [d, J_{CP} = 5, C²(Cy)], 31.0, 30.8, 30.7, 29.8 [4s, 4C²(^tBu)],

28.8 [d, $J_{CP} = 12$, $C^3(\text{Cy})$], 28.1 [d, $J_{CP} = 7$, $C^3(\text{Cy})$], 28.0, 27.6 [2d, $J_{CP} = 12$, $2C^3(\text{Cy})$], 25.9, 25.7 [2s, $2C^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $C_{113}H_{97}B_2F_{48}Mo_2N_4P$: %C 50.86, %H 3.64, %N 2.10.

Encontrado: %C 53.98, %H 3.78, %N 2.06.

3.3.29. SÍNTESIS DE $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-}\kappa^1_S:\kappa^2_{S,N}\text{-SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(CO)]BF_4$ (24a).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del compuesto **I** en 3 ml de CH_2Cl_2 . A continuación se añaden 20 μl (0.189 mmol) de 2-aminotiofenol y la mezcla se deja agitando a temperatura ambiente durante 5 minutos. Al cabo de ese tiempo se adicionan 22 mg (0.078 mmol) de $[FeCp_2]BF_4$, observándose cómo la disolución toma rápidamente una coloración rojo-granate. Tras la filtración de la misma, se añade hexano y los disolventes se evaporan a vacío, con lo que precipita progresivamente un sólido rojo intenso. Se decantan entonces las aguas madres y el precipitado se lava varias veces con hexano (4 x 5 ml), secándose posteriormente a vacío. De este modo se obtienen 62 mg (93%) del compuesto **24a** como un sólido rojo.

Datos espectroscópicos del compuesto 24a:

IR (CH_2Cl_2): 1942 (f) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.49 MHz): δ 100.4 ppm.

1H RMN (400.54 MHz): δ 7.56 (d, $J_{HH} = 5$, 1H, C_6H_4SN), 7.54, 7.43 (2m, 2H, C_6H_4SN), 7.03 [ft, $J_{HH} = 7$, 2H, $H^3(\text{CPh})$], 6.97 [t, $J_{HH} = 7$, 1H, $H^4(\text{CPh})$], 6.89 (m, 1H, C_6H_4SN), 5.98 (d, $J_{HH} = 13$, 1H, NH_2), 5.85 [fd, $J_{HH} = 7$, 2H, $H^2(\text{CPh})$], 5.79, 5.02 (2s, 2 x 5H, Cp), 3.44 (d, $J_{HH} = 13$, 1H, NH_2), 2.12-0.86 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (100.62 MHz): δ 403.9 (d, $J_{CP} = 48$, $\mu\text{-CPh}$), 248.7 (d, $J_{CP} = 14$, CO), 163.7 [s, $C^1(\text{CPh})$], 142.7 [s, $C^1(\text{C}_6\text{H}_4\text{SN})$], 140.3 [s, $C^6(\text{C}_6\text{H}_4\text{SN})$], 132.3, 129.8, 129.5, 128.4, 128.2, 127.7, 125.6 (7s, Ph + C_6H_4), 98.8, 91.8 (2s, Cp), 58.9 [d, $J_{CP} = 20$, $C^1(\text{Cy})$], 45.6 [s, $C^1(\text{Cy})$], 36.0 [d, $J_{CP} = 4$, $C^2(\text{Cy})$], 35.2 [d, $J_{CP} = 5$, $C^2(\text{Cy})$], 34.6, 34.4 [2d, $J_{CP} = 4$,

$2C^2(\text{Cy})$], 28.8, 28.7 [2d, $J_{\text{CP}} = 10$, $2C^3(\text{Cy})$] 28.6, 28.5 [2d, $J_{\text{CP}} = 11$, $2C^3(\text{Cy})$], 28.1, 27.9 [2s, $2C^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{BF}_4\text{Mo}_2\text{NO}_2\text{P}$: %C 51.02, %H 5.11, %N 1.65.

Encontrado: %C 51.04, %H 5.06, %N 1.67.

3.3.30. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-}\kappa^1\text{s}:\kappa^2\text{s,o}\text{-SC}_6\text{H}_4\text{OH})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$ (**24b**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del compuesto **I** en 3 ml de CH_2Cl_2 . A continuación se añaden 20 mg (0.157 mmol) de 2-hidroxitiofenol y 22 mg (0.078 mmol) de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$. La mezcla se deja agitando 10 minutos aproximadamente, al cabo de los cuales se obtiene una disolución marrón que contiene como única especie organometálica la especie **24b**. Tras filtrar la disolución y concentrarla, se añade hexano sobre el filtrado y se evaporan los disolventes a vacío, obteniéndose de este modo un precipitado marrón que se lava varias veces (4 x 5 ml) con hexano. Tras secarlo a vacío se obtienen 62 mg (93%) del compuesto **24b** como un sólido marrón.

Datos espectroscópicos del compuesto **24b**:

IR (CH_2Cl_2): 1963 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 108.6 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 9.38 (s, 1H, OH), 7.55 (d, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{SC}_6\text{H}_4\text{OH}$), 7.35-7.20 (m, 6H, CPh + $\text{SC}_6\text{H}_4\text{OH}$), 6.22 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{CPh})$], 5.90, 4.98 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.4-1.3 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz): δ 392.2 (d, $J_{\text{CP}} = 41$, $\mu\text{-CPh}$), 244.4 (d, $J_{\text{CP}} = 15$, CO), 161.7 [s, $\text{C}^1(\text{CPh})$], 155.9 [s, $\text{C}^2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{OH})$], 130.4, 129.4, 128.9, 125.8, 123.2, 116.6, 116.4 (7s, Ph + C_6H_4), 126.1 [s, $\text{C}^1(\text{SC}_6\text{H}_4\text{OH})$], 99.4, 91.3 (2s, Cp), 58.7 [d, $J_{\text{CP}} = 21$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 45.5 [s, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 36.0 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 35.4 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.3 [d, $J_{\text{CP}} = 5$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.2 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.9 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.8, 28.7 [2d, $J_{\text{CP}} = 11$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.6 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.5, 26.3 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₆ H ₄₂ BF ₄ Mo ₂ O ₂ PS:	%C 50.96, %H 4.99.
Encontrado:	%C 50.04, %H 4.87.

3.3.31. SÍNTESIS DE [Mo₂Cp₂(μ-CPh)(μ-κ¹_S:κ²_{S,O}-SC₆H₄O)(μ-PCy₂)(CO)] (25).

A una disolución de 50 mg (0.059 mmol) del compuesto **24b** en 10 ml de CH₂Cl₂ se le añaden 50 μl de DBU (gran exceso), observándose instantáneamente un cambio de color de marrón a naranja. La disolución obtenida se lleva a sequedad y el residuo resultante se purifica mediante cromatografía. Con una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (1 / 1) se eluye una única banda naranja de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 39 mg (87%) del compuesto **25** en forma de un sólido microcristalino naranja. Los cristales empleados en el estudio difractométrico se obtuvieron a 0 °C a partir de una disolución concentrada del compuesto **25** en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos del compuesto 25:

IR (CH₂Cl₂): 1955 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (161.97 MHz): δ 119.8 ppm.

¹H RMN (400.13 MHz): δ 7.26 (dd, *J*_{HH} = 7, 1, 1H, SC₆H₄O), 7.17 [ft, *J*_{HH} = 7, 2H, H³(Ph)], 6.86-6.80 (m, 2H, SC₆H₄O), 6.47 (dd, *J*_{HH} = 7, 1, 1H, SC₆H₄O), 6.38 [t, *J*_{HH} = 7, 1H, H⁴(Ph)], 6.17 [sa, 2H, H²(Ph)], 5.55, 4.78 (2d, *J*_{HH} = 1, 2 x 5H, Cp), 2.4-1.1 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz): δ 389.0 (d, *J*_{CP} = 50, μ-CPh), 247.3 (d, *J*_{CP} = 16, CO), 171.2 [d *J*_{CP} = 2, C²(SC₆H₄O)], 163.9, [s, C¹(Ph)], 128.2 [s, C¹(SC₆H₄O)], 128.0, 127.3, 127.3, 123.4, 118.6, 114.1 (6s, Ph + C₆H₄), 115.8 [sa, C²(Ph)], 98.7, 89.8 (2s, Cp), 57.0 [d, *J*_{CP} = 20, C¹(Cy)], 42.1 [s, C¹(Cy)], 36.1, 34.6 [2d, *J*_{CP} = 3, 2C²(Cy)], 35.7, 33.9 [2d, *J*_{CP} = 5, 2C²(Cy)], 29.1, 29.0, 28.9 [3d, *J*_{CP} = 10, 3C³(Cy)], 28.7 [d, *J*_{CP} = 11, C³(Cy)], 26.9, 26.7 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₆ H ₄₁ Mo ₂ O ₂ PS:	%C 56.84, %H 5.43, %S 4.21.
Encontrado:	%C 55.40, %H 5.35, %S 5.06.

3.3.32. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\kappa^2_{\text{N,O}}\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})(\text{CO})]\text{BF}_4$ (**26**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del complejo **I** en 3 ml de CH_2Cl_2 . A continuación se le añade 15 mg (0.138 mmol) de aminofenol y la mezcla se deja agitar a temperatura ambiente durante 5 minutos. Al cabo de ese tiempo se adicionan 22 mg (0.078 mmol) de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$, observándose cómo la disolución adquiere rápidamente una coloración marrón-amarillento. Tras 5 minutos de agitación la mezcla se filtra, el filtrado se concentra y se le añade hexano produciéndose la precipitación progresiva de un sólido marrón. Se decantan las aguas madres y el sólido se lava con hexano (4 x 5 ml) y se seca a vacío, obteniéndose de este modo 43 mg (66%) del compuesto **26** como un sólido marrón esencialmente puro.

Datos espectroscópicos del compuesto **26**:

IR (CH_2Cl_2): 1930 (f) cm^{-1} .

IR (Nujol): 3375 (d, ν_{NH}), 3305 (d, ν_{NH}), 1921 (f, ν_{CO}) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (191.97 MHz): δ 186.7 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz, 233K): δ 7.58 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.29 (m, 2H, C_6H_4), 7.08 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.66 (m, 2H, C_6H_4), 6.50 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 5.85 (s, 5H, Cp), 5.43 (d, $J_{\text{HH}} = 1$, 5H, Cp), 3.30 (m, 1H, Cy), 2.78-1.10 (m, 19H, Cy), 0.41 (m, 1H, Cy), -0.10 (m, 1H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 233K): δ 421.3 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\mu\text{-CPh}$], 224.5 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, CO), 165.3 [s, $\text{C}^6(\text{C}_6\text{H}_4)$], 164.4 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 128.8 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 124.6 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 117.3 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 129.2, 124.6, 118.3, 117.2 [4s, C_6H_4], 124.5 [s, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_4)$], 101.8, 96.7 (2s, Cp), 42.2 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 41.8 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.4, 34.0 [2s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 30.4 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 30.2 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.8, 28.0 [2d, $J_{\text{CP}} = 12$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.8 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.0 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.6, 26.3 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{BF}_4\text{Mo}_2\text{NO}_2\text{P}$: %C 52.00, %H 5.21, %N 1.68.

Encontrado: %C 51.98, %H 5.25, %N 1.62.

3.3.33. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\kappa^1\text{-OC}_6\text{H}_4\text{OH})(\text{CO})]\text{BF}_4$ (**27**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.078 mmol) del complejo **I** en 3 ml de CH_2Cl_2 . A continuación se le añade 20 mg (0.182 mmol) de catecol pulverizado y la mezcla se deja agitar a temperatura ambiente durante 5 minutos. Al cabo de ese tiempo se adicionan 22 mg (0.078 mmol) de $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$, observándose cómo la disolución adquiere rápidamente una coloración marrón. Tras 5 minutos de agitación la mezcla se filtra, el filtrado se concentra y se le añade hexano. Tras evaporar los disolventes a vacío, se obtiene el complejo **27** como un precipitado marrón que se lava varias veces (4 x 5 ml) con hexano. Debido a su rápida hidrólisis hacia el compuesto *cis-3*, el compuesto **27** no ha podido ser aislado como un sólido completamente puro y su caracterización procede fundamentalmente de los datos de RMN e IR del mismo en disolución de CH_2Cl_2 .

Datos espectroscópicos del compuesto **27**:

IR (CH_2Cl_2): 1958 (f) cm^{-1} .

IR (Nujol): 3447 (da, ν_{OH}), 1949 (f, ν_{CO}) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **RMN** (161.97 MHz): δ 273.7 ppm.

^1H **RMN** (300.09 MHz): δ 7.51 [ft, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.23 [t, $J_{\text{HH}} = 8$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.96 (sa, 1H, $\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 6.82-6.78 (m, 3H, $\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 6.65 [fd, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 5.87, 5.60 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.88-1.10 (m, 21H, Cy), 0.37 (m, 1H, Cy) ppm.

3.3.34. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\kappa^2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CO})]$ (**28**).

En un matraz de 100 ml se preparan “in situ” 50 mg (0.06 mmol) del compuesto **27** en 5 ml de CH_2Cl_2 . A continuación se adicionan 12 μl (0.08 mmol) de DBU e instantáneamente se observa un cambio de coloración de marrón a azul intenso. Después de eliminar los disolventes a vacío, el residuo se redissuelve en la mínima cantidad posible de una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (5 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a 15 °C. Con una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (1 / 1) se eluye una única banda azul de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a

vacío, 42 mg (71%) del compuesto **28** en forma de un sólido microcristalino azul. Los cristales empleados en el estudio difractométrico se obtuvieron por difusión lenta a -20 °C de una capa de hexano sobre una disolución en CH₂Cl₂ del compuesto **28**.

Datos espectroscópicos del compuesto **28**:

IR (CH₂Cl₂): 1918 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.47 MHz): δ 173.0 ppm.

¹H RMN (400.13 MHz): δ 7.46 [ft, *J*_{HH} = 8, 2H, H³(Ph)], 7.16 [t, *J*_{HH} = 8, 1H, H⁴(Ph)], 6.99 [fd, *J*_{HH} = 8, 2H, H²(Ph)], 6.62-6.52 (m, 4H, O₂C₆H₄), 5.64 (s, 5H, Cp), 4.97 (d, *J*_{HH} = 1, 5H, Cp), 2.89-1.23 (m, 20H, Cy), 0.80 (m, 1H, Cy), 0.60 (m, 1H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz): δ 399.0 [d, *J*_{CP} = 7, μ-CPh], 225.5 (d, *J*_{CP} = 10, CO), 166.4 [s, C¹(Ph)], 158.7 [s, C¹(O₂C₆H₄)], 127.8 [s, C³(Ph)], 124.7 [s, C⁴(Ph)], 118.4 [s, C²(Ph)], 128.6 [s, C⁶(O₂C₆H₄)], 118.2, 117.5, 113.1, 112.5 (4s, O₂C₆H₄), 100.3, 94.6 (s, Cp), 44.8 [d, *J*_{CP} = 7, C¹(Cy)], 44.0 [d, *J*_{CP} = 20, C¹(Cy)], 35.1, 34.8 [2d, *J*_{CP} = 3, 2C²(Cy)], 32.0 [s, 2C²(Cy)], 29.2 [d, *J*_{CP} = 12, C³(Cy)], 28.5 [d, *J*_{CP} = 13, C³(Cy)], 28.4 [d, *J*_{CP} = 14, C³(Cy)], 27.8 [d, *J*_{CP} = 12, C³(Cy)], 27.1, 26.8 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₃₆H₄₁Mo₂O₃P: %C 58.07, %H 5.55.

Encontrado: %C 58.62, %H 5.49.

3.3.35. SÍNTESIS DE *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η²:η²-C(OMe)C(Ph)}(μ-PCy₂)(CO)₂]CF₃SO₃ (*trans*-29'**).**

Una disolución de 50 mg de **1'** en 10 ml de CH₂Cl₂ se agita en atmósfera de CO a presión en autoclave (40 bar) durante 72 horas. Tras eliminar la sobrepresión del reactor, la disolución roja obtenida se transfiere a un matraz Schlenk. Después de eliminar el disolvente, el residuo obtenido se redissuelve en 5 ml de CH₂Cl₂ y se añaden 15 ml de hexano. La eliminación de disolventes a vacío provoca la progresiva precipitación del compuesto. De este modo, se obtienen 50 mg (94%) del compuesto *trans*-**29'** como un sólido microcristalino

rojo. Las disoluciones de este sólido en CH_2Cl_2 presentan pequeñas cantidades de los dos isómeros *cis* en proporciones (*trans-29'*:*cis-syn-29'*:*cis-anti-29'*) 10:1:1.

Datos espectroscópicos del compuesto *trans-29'*:

IR (CH_2Cl_2): 1986 (d, h), 1962 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 155.3 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 7.51-7.10 (m, 5H, Ph) 5.95, 5.83 (2s, 2 x 5H, Cp), 3.99 (s, 3H, OCH₃) 2.5-0.2 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz): δ 218.0 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, CO], 217.5 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, CO], 169.5 [s, C¹(Ph)], 138.0 (s, μ -COMe), 130.8 [s, C³(Ph)], 129.6 [s, C²(Ph)], 129.4 [s, C⁴(Ph)], 125.6 (s, μ -CPh), 121.3 (c, $J_{\text{CF}} = 320$, CF₃), 94.8, 93.9 (2s, Cp), 64.0 (s, OCH₃), 49.9 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, C¹(Cy)], 45.0 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, C¹(Cy)], 35.2 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, C²(Cy)], 34.1 [d, $J_{\text{CP}} = 5$, C²(Cy)], 33.1, 32.0 [2s, 2C²(Cy)], 28.4 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, 2C³(Cy)], 27.8 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, 2C³(Cy)], 26.2, 26.0 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis-syn-29'* y *cis-anti-29'*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 186.2 y 190.7 ppm. No hay datos suficientes para asignar las señales a los dos isómeros.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 6.0 y 5.96 (2s, 2 x 5H, Cp), 4.10 y 3.58 (2s, 3H, OCH₃). El resto de señales no pudieron ser asignadas con claridad por estar enmascaradas por las del isómero mayoritario. No se ha podido diferenciar las señales pertenecientes a cada isómeros *cis* debido a su igual (y baja) proporción en la mezcla.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{F}_3\text{Mo}_2\text{O}_6\text{PS}$:	%C 47.69, %H 4.70.
Encontrado:	%C 47.65, %H 4.65.

3.3.36. SÍNTESIS DE *trans*-[Mo₂Cp₂{ μ - η^2 : η^2 -C(OMe)C(Ph)}](μ -PCy₂)(CN^tBu)₂]CF₃SO₃ (*trans-30a'*).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg del compuesto **1'** (0.067 mmol) en 5 ml de CH_2Cl_2 . La disolución se enfría a -40 °C, añadiendo a continuación 30 μl de ^tBuNC (0.270 mmol). La mezcla se deja agitar durante 5

minutos, con lo que la disolución adquiere un color morado intenso. Tras eliminar los disolventes a vacío, se lava el sólido resultante con hexano (2 x 5 ml), obteniéndose 58 mg (96%) del compuesto **30a'** como una mezcla de isómeros *trans*, *cis-syn* y *cis-anti* en proporción 25:10:2. Los cristales empleados en el estudio difractométrico se obtuvieron por difusión lenta de una capa de tolueno-hexano sobre una disolución en CH₂Cl₂ del compuesto *trans-30a'*.

Datos espectroscópicos del compuesto *trans-30a'*:

IR (CH₂Cl₂): 2137 (f, ν_{CN}), 2118 (m, h) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.49 MHz): δ 170.9 ppm.

¹H RMN (400.13 MHz): δ 7.41 [ft, J_{HH} = 7, 2H, H³(Ph)], 7.24-7.11 (m, 3H, Ph), 5.49, 5.34 (2s, 2 x 5H, Cp), 3.92 (s, 3H, OCH₃), 2.5-1.1 (m, 22H, Cy), 1.21, 0.85 (2s, 2 x 9H, ^tBuNC) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz): δ 184.0, 172.5 [2d, J_{CP} = 4, MoCN], 160.9 [s, C¹(Ph)], 143.6 (s, μ-COMe), 130.4 [s, C⁴(Ph)], 130.2 [s, C³(Ph)], 128.9 [s, C²(Ph)], 125.0 (s, μ-CPh), 121.3 [c, J_{CF} = 320, CF₃], 92.1, 91.5 (2s, Cp), 61.9 (s, μ-OCH₃), 59.4, 58.9 [2s, 2C¹(^tBu)], 51.6 [d, J_{CP} = 21, C¹(Cy)], 44.7 [d, J_{CP} = 18, C¹(Cy)], 35.2 [d, J_{CP} = 5, C²(Cy)], 34.0, 33.7, 33.2 [3s, 3C²(Cy)], 30.6, 30.4 [2s, 2C²(^tBu)], 28.5 [d, J_{CP} = 12, C³(Cy)], 28.4, 27.8 [2d, J_{CP} = 11, 2C³(Cy)], 26.7 [d, J_{CP} = 10, C³(Cy)], 26.5, 26.4 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis-syn-30a'*:

³¹P{¹H} RMN (121.49 MHz): δ 179.1 ppm.

¹H RMN (400.13 MHz): δ 5.20 (s, Cp, 10H), 1.00 (s, 18H, ^tBuNC) ppm.

El resto de señales no pudieron ser asignadas con claridad por estar enmascaradas por las del isómero mayoritario, el compuesto *trans-30a'*.

Análisis elemental:

Calculado para C₄₂H₅₈F₃Mo₂N₂O₄PS: %C 52.17, %H 6.05, %N 2.90.

Encontrado: %C 52.24, %H 5.98, %N 2.81.

3.3.37. SÍNTESIS DE *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η²:η²-C(OMe)C(Ph)}(μ-PCy₂)(CNXyl)₂]CF₃SO₃ (*trans*-30b').

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.067 mmol) del compuesto **1'** en 5 ml de CH₂Cl₂. La disolución se enfría a -40 °C y se añaden a continuación, 32 mg (0.240 mmol) de (Xyl)NC. La mezcla se deja agitar durante 5 minutos para dar una disolución de color morado intenso. Tras eliminar los disolventes a vacío, se lava el sólido resultante con hexano (2 x 5ml), obteniéndose 59 mg (88%) del compuesto *trans*-**30b'** impurificado con pequeñas cantidades de los dos isómeros *cis*-**30b'**, siendo las proporciones de estos isómeros muy dependientes de las condiciones experimentales de la reacción.

Datos espectroscópicos del compuesto *trans*-30b':

IR (CH₂Cl₂): 2122 (d, h), 2088 (f, ν_{CN}) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (162.14 MHz): δ 167.8 ppm.

¹H RMN (300.13 MHz): δ 7.40-6.90 (m, 11H, Ph + Xyl), 5.58, 5.57 (2s, 2 x 5H, Cp), 3.97 (s, 3H, OCH₃), 2.5-0.5 (m, 22H, Cy), 2.15, 1.69 (2s, 2 x 6H, Me) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz): δ 178.5, 176.7 [2s, 2MoCN], 168.4 [s, C¹(Ph)], 142.9 (s, μ-COMe), 135.0 (s, μ-CPh), 133.3 [s, 2C²(Xyl)], 132.7 [s, 2C²(Xyl)], 130.3-127.0 (m, Ph + Xyl), 127.9 [s, 2C¹(Xyl)], 121.3 [c, J_{CF} = 320, CF₃], 92.4, 92.0 (2s, Cp), 62.6 (s, μ-OCH₃), 52.3, 51.6 [2d, J_{CP} = 18, 2C¹(Cy)], 34.7, 34.3 [2d, J_{CP} = 4, 2C²(Cy)], 34.2 [d, J_{CP} = 5, C²(Cy)], 33.7 [s, C²(Cy)], 28.4 [d, J_{CP} = 10, 2C³(Cy)], 28.1 [d, J_{CP} = 12, 2C³(Cy)], 26.1, 26.0 [2s, C⁴(Cy)], 18.8, 18.4 (2s, CH₃) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis-syn*-30b':

³¹P{¹H} RMN (162.14 MHz): δ 177.4 ppm.

¹H RMN (300.13 MHz): δ 5.61 (s, Cp, 10H), 3.61 (s, 3H, OMe) ppm. El resto de señales no pudieron ser asignadas con claridad por estar enmascaradas por las del isómero mayoritario, el compuesto *trans*-**30b'**.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis-anti*-30b':

³¹P{¹H} RMN (162.14 MHz): δ 180.4 ppm.

^1H RMN (300.13 MHz): δ 5.32 (s, Cp, 10H), 4.07 (s, 3H, OMe) ppm. El resto de señales no pudieron ser asignadas con claridad al estar enmascaradas por las del isómero mayoritario, el compuesto **trans-30b**.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{F}_3\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}$:	%C 56.52, %H 5.45.
Encontrado:	%C 55.53, %H 5.43

3.3.38. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{-C(OH)C(Ph)}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ (**31**).

MÉTODO 1:

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.072 mmol) del compuesto **III** en 5 ml de CH_2Cl_2 , añadiendo a continuación 12 μl de HBF_4 (disolución en Et_2O al 54%, 0.087 mmol). La mezcla adquiere un color rojo intenso de modo inmediato y se deja agitar durante 5 minutos. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo resultante se lava con hexano (2 x 5 ml), obteniéndose 49 mg (85%) del compuesto **31** como un sólido rojo. Los cristales empleados en el estudio difractométrico se obtuvieron por difusión lenta a -20 °C de una capa de tolueno sobre una disolución en CH_2Cl_2 del compuesto **31**.

Datos espectroscópicos del compuesto 31:

IR (CH_2Cl_2): 1995 (h), 1961 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.14 MHz): δ 152.0 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 9.74 (sa, 1H, OH), 7.58 [fd, $J_{\text{HH}} = 2$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 7.52 [ft, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.43 [t, $J_{\text{HH}} = 1$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 5.87, 5.75 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.5-1.1 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz): δ 218.6 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, CO], 218.4 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, CO], 163.8 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 139.6 (s, $\mu\text{-COH}$), 129.9 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 129.4 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 129.1 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 95.1, 94.3 (2s, Cp), 90.0 (s, $\mu\text{-CPh}$), 48.7 [d, $J_{\text{CP}} = 21$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 45.7 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 35.0 [d, $J_{\text{CP}} = 5$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.4 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.0, 32.5 [2s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 27.9 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.9, 27.8 [2d, $J_{\text{CP}} = 11$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.7 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.1, 26.0 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₃₂ H ₃₈ BF ₄ Mo ₂ O ₃ P:	%C 49.27, %H 4.87.
Encontrado:	%C 49.33, %H 4.83.

MÉTODO 2:

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.072 mmol) del compuesto **III**. Se añaden a continuación 20 mg (0.073 mmol) de [FeCp₂]BF₄. La disolución cambia instantáneamente de color, pasando de verde a rojo. Tras eliminar los disolventes a vacío, el residuo resultante se lava con hexano (2 x 5 ml), obteniéndose 48 mg (82%) del compuesto **31** como un sólido rojo.

3.3.39. SÍNTESIS DE *cis*-[Mo₂Cp₂{ μ - η^2 : η^2 -C(Ph)C(NH^tBu)}](μ -PCy₂)(CN^tBu)₂]BF₄ (*cis*-**32a**)

En un matraz de 100 ml se prepara in situ aproximadamente 50 mg del compuesto **2** (0.070 mmol) (método 2) disueltos en 5 ml de CH₂Cl₂. A continuación se añaden 30 μ l (0.271 mmol) de ^tBuNC y la mezcla se deja agitar durante 5 minutos, con lo que la disolución adquiere un color morado intenso. Tras eliminar los disolventes a vacío, se lava el sólido resultante con hexano (2 x 5 ml), obteniéndose 59 mg (90%) del compuesto *cis*-**32a** como un sólido morado. Los cristales empleados en el estudio difractométrico se obtuvieron por difusión lenta de capas de tolueno y hexano sobre una disolución en CH₂Cl₂ del compuesto *cis*-**32a**.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis*-**32a**:

IR (CH₂Cl₂): 2106 (f, ν_{CN}), 2049 (h, ν_{CN}) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.49 MHz): δ 172.1 ppm.

¹H RMN (400.13 MHz): δ 7.36-7.30 (m, 3H, Ph), 7.18 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H²(Ph)], 5.26 (s, 10H, Cp), 4.0 (s, NH), 2.0-1.0 (m, 22H, Cy), 1.10 (s, 18H, ^tBuNC), 1.37 (s, 9H, ^tBuNC) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz): δ 168.5 (s, 2 $\underline{\text{CN}}^{\text{tBu}}$), 158.2 [s, C¹(Ph)], 148.6 (s, μ - $\underline{\text{CNH}}^{\text{tBu}}$), 146.0 (s, μ -CPh), 134.8 [s, C⁴(Ph)], 132.1 [s, C³(Ph)], 128.2 [s, C²(Ph)], 92.0 (s, Cp), 59.4 [2s, 2C¹(^tBu)], 58.9 [s, C¹(NH^tBu)], 51.1 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, C¹(Cy)], 44.4 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, C¹(Cy)], 33.8,

33.3 [2s, 2C²(Cy)], 30.5, 30.4 [2s, 2C²(^tBu)], 28.4 [d, $J_{CP} = 11$, C³(Cy)], 28.2 [d, $J_{CP} = 12$, C³(Cy)], 26.8, 26.6 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₄₄H₆₅BF₄Mo₂N₃P: %C 55.88, %H 6.88, %N 4.44.
Encontrado: %C 55.83, %H 6.90, %N 4.42.

3.3.40. SÍNTESIS DEL *trans*-[Mo₂Cp₂{ μ - η^2 : η^2 -C(Ph)C(NHXyl)}](μ -PCy₂)(CNXyl)₂]BF₄ (*trans*-32b).

En un matraz de 100 ml se prepara in situ aproximadamente 30 mg del compuesto **2** (0.041 mmol) (método 2) disueltos en 5 ml de CH₂Cl₂. A continuación se añaden 11 mg (0.086 mmol) de CNXyl y la mezcla se deja agitar durante 5 minutos, tras lo cual la disolución adquiere un color morado intenso. Después de eliminar los disolventes a vacío, se lava el sólido resultante con hexano (2 x 5 ml), obteniéndose 40 mg (88%) del compuesto *trans*-**32b** como un sólido microcristalino morado.

Datos espectroscópicos del compuesto *trans*-32b:

IR (CH₂Cl₂): 2094 (h, ν_{CN}), 2073 (f, ν_{CN}) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.49 MHz): δ 176.7 ppm.

¹H RMN (300.09 MHz): δ 7.30-5.89 (m, 14H, Xyl + Ph), 5.37, 5.19 (2s, 2 x 5H, Cp), 4.60 (s, 1H, NH), 2.4-0.9 (m, 22H, Cy), 1.39, 1.28, 1.27 (3s, 3 x 6H, Me) ppm.

¹³C{¹H} RMN (75.46 MHz): δ 156.1 [s, C¹(Ph)], 144.9 (s, μ -CNHXyl), 142.0 (s, μ -CPh), 136.9, 135.9 [2s, 2CNXyl], 135.0 [s, C¹(NHXyl)], 130.4-126.9 (m, Ph + Xyl), 118.0, 117.7 [2s, 4C²(Xyl)], 93.5, 91.8 (2s, Cp), 54.0 [d, $J_{CP} = 24$, C¹(Cy)], 43.4 [d, $J_{CP} = 13$, C¹(Cy)], 34.4 [d, $J_{CP} = 3$, C²(Cy)], 34.1, 33.9 [2s, 2C²(Cy)], 33.6 [d, $J_{CP} = 3$, C²(Cy)], 28.8 [d, $J_{CP} = 12$, 2C³(Cy)], 28.2, 28.1, 27.7 (3s, Me), 27.3 [d, $J_{CP} = 11$, C³(Cy)], 26.3 [d, $J_{CP} = 12$, C³(Cy)], 26.5, 25.7 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₅₆H₆₅BF₄Mo₂N₃P: %C 61.66, %H 6.01, %N 3.85.
Encontrado: %C 61.69, %H 5.92, %N 3.82.

3.3.41. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-PHCy}_2)(\text{CO}_2)]\text{BF}_4$ (**33**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.075 mmol) del compuesto **II** en 5 ml de CH_2Cl_2 . Tras enfriar la disolución a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, se añaden 12 μl de HBF_4 (disolución en Et_2O al 54%, 0.087 mmol) con lo que se consigue una mezcla morada que contiene el compuesto **33** como producto mayoritario. Esta disolución se lleva a sequedad y el residuo resultante se lava con hexano (3 x 5 ml) y se seca a vacío, obteniéndose 51 mg (91%) de un sólido morado.

Datos espectroscópicos del compuesto **33**:

IR (CH_2Cl_2): 1981 (h, d), 1958 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.97 MHz): δ 131.4 ppm.

^{31}P RMN (161.9 MHz): δ 131.4 (d, $J_{\text{PH}} = 117$, PH) ppm.

^1H RMN (400.13 MHz): δ 7.56 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.33 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 7.08 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 5.71, 5.56 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.86-0.62 (m, 22H, Cy), -4.3 (d, $J_{\text{PH}} = 117$, PH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 253K): δ 415.3 (s, $\mu\text{-CPh}$), 219.5 (s, CO), 217.7 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, CO), 161.8 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 128.8 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 128.7 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 121.6 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 94.4, 93.6 (2s, Cp), 46.0 [d, $J_{\text{CP}} = 24$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 39.2 [d, $J_{\text{CP}} = 25$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.5, 32.9 [2d, $J_{\text{CP}} = 2$, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 32.0, 31.6 [2s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 27.4, 27.2 [2d, $J_{\text{CP}} = 12$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.1 [d, $J_{\text{CP}} = 16$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.9 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 25.7, 25.5 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

3.3.42. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CHPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO}_2)]\text{BF}_4$ (**34**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.075 mmol) del compuesto **II** en 5 ml de CH_2Cl_2 . A esta disolución de color naranja se le añaden 12 μl de HBF_4 (disolución en Et_2O al 54%, 0.087 mmol). Tras 5 minutos de agitación se llega a una mezcla del compuesto **33** y el compuesto **34** en una proporción 3:2. Esta disolución de color morado se lleva a sequedad y el residuo resultante se lava con hexano (3 x 5 ml) y se seca a vacío, obteniéndose 50 mg (90%) de un sólido morado, como una mezcla de los compuestos **33** y **34**. Los intentos de separar estos isómeros han resultado infructuosos.

Datos espectroscópicos del compuesto 34:

IR (CH₂Cl₂): 1981 (h, d), 1958 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (161.97 MHz, 213K): δ 214.8 ppm.

¹H RMN (400.13 MHz, 213K): δ 9.18 (s, 1H, CH), 7.75-7.72 [m, 3H, H²⁺⁴(Ph)], 7.68 [ft, J_{HH} = 8, 2H, H³(Ph)], 5.83, 4.12 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.86-1.10 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, 213K): 253.8 (d, J_{CP} = 10, CO), 223.7 (s, CO), 180.0 (s, CHPh), 134.0, 133.6, 132.6, 131.8, 128.8 (5s, Ph), 115.2 [s, C¹(Ph)], 93.5, 93.1 (2s, Cp), 52.1 [sa, C¹(Cy)], 43.9 [sa, C¹(Cy)], 33.5 [s, C²(Cy)], 33.1 [d, J_{CP} = 2, C²(Cy)], 32.8, 31.4 [2s, 2C²(Cy)], 28.3 [d, J_{CP} = 12, C³(Cy)], 27.8, 27.7, 27.2 [3d, J_{CP} = 10, 3C³(Cy)], 26.3, 26.1 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

3.3.43. SÍNTESIS DE *trans*-[AuMo₂Cp₂(μ₃-CPh)(μ-PCy₂)(CO)₂(PMe₃)]PF₆ (*trans*-35a).

En un matraz de 100 ml se disponen 50 mg del compuesto **II** (0.075 mmol), 25 mg de [AuCl{P(Me)₃}] (0.081 mmol) y 26 mg de TlPF₆ (0.075 mmol). Se añaden 10 ml de CH₂Cl₂ y la mezcla se agita durante 1 hora obteniéndose una disolución de color marrón-rojizo que contiene el compuesto *trans*-35a. La disolución se lleva a sequedad y el residuo resultante se redissuelve en una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (1 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂ / THF (9 / 1) se eluye una única banda marrón de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 60 mg (74%) del compuesto *trans*-35a en forma de un aceite marrón.

Datos espectroscópicos del compuesto *trans*-35a:

IR (CH₂Cl₂): 1943 (d), 1910 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, 233K): δ 160.1 (s, μ-PCy₂), 17.3 [s, P(Me)₃], -144.6 (sept, J_{PF} = 713, PF₆) ppm.

¹H RMN (400.13 MHz, 233K): δ 7.66 [ft, J_{HH} = 8, 2H, H³(Ph)], 7.50 [fd, J_{HH} = 7, 2H, H²(Ph)], 7.41 [t, J_{HH} = 7, 1H, H⁴(Ph)], 5.72, 5.26 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.6-0.8 (m, 22H, Cy), 1.32 (d, J_{PH} = 11, 9H, 3 x Me) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz): δ 377.0 (d, $J_{\text{CP}} = 25$, $\mu_3\text{-CPh}$), 232.6 (s, CO), 225.3 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, CO), 164.0 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 129.2 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 128.9 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 124.7 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 92.5, 91.0 (2s, Cp), 52.8 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 42.2 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 35.3, 34.3 [2d, $J_{\text{CP}} = 3$, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.2, 33.3 [2s, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.3 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.2, 28.1 [2d, $J_{\text{CP}} = 10$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.0 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.3, 26.1 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$], 15.8 (d, $J_{\text{CP}} = 36$, Me) ppm.

3.3.44. SÍNTESIS DE *cis*-[AuMo₂Cp₂($\mu_3\text{-CPh}$)($\mu\text{-PCy}_2$)(CO)₂(PMe₃)]PF₆ (*cis*-35a).

La evolución a temperatura ambiente (5 horas) del compuesto *trans*-35a en CH₂Cl₂ genera cuantitativamente una mezcla que contiene los compuestos *cis-syn*-35a y *cis-anti*-35a en una proporción (10:2).

Datos espectroscópicos del compuesto *cis-syn*-35a:

IR (CH₂Cl₂): 1944 (mf), 1904 (d) cm⁻¹.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz): δ 217.1 (s, $\mu\text{-PCy}_2$), 29.8 (s, Me), -144.6 (sept, $J_{\text{PF}} = 713$, PF₆) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz): δ 7.34 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H³(Ph)], 7.05 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, H⁴(Ph)], 6.44 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H²(Ph)], 5.53 (s, 10H, Cp), 3.72 (m, 1H, Cy), 2.6-0.9 (m, 19H, Cy), 1.50 (d, $J_{\text{PH}} = 10$, 9H, 3 x Me), 0.17 (m, 2H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz): δ 348.3 (d, $J_{\text{CP}} = 26$, $\mu_3\text{-CPh}$), 228.4 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, CO), 165.1 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 128.1 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 127.9 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 118.0 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 93.9 (s, Cp), 53.4 [d, $J_{\text{CP}} = 25$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 44.7 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.7 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.3 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.7, 27.4 [2d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.6, 26.2 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$], 15.4 (d, $J_{\text{CP}} = 35$, Me) ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis-anti*-35a:

IR (CH₂Cl₂): 1944 (mf), 1873 (d) cm⁻¹.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz): δ 223.8 (s, $\mu\text{-PCy}_2$), 29.8 (s, Me), -144.6 (sept, $J_{\text{PF}} = 713$, PF₆) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz): δ 7.50 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H³(Ph)], 7.09 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, H⁴(Ph)], 6.83 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H²(Ph)], 5.33 (s, 10H, Cp), 3.92 (m,

^1H , Cy), 2.6-0.9 (m, 19H, Cy), 1.60 (d, $J_{\text{HH}} = 10$, 9H, Me), 0.17 (m, 2H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz): δ 233.5 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, CO), 162.5 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 125.5 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 124.9 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 121.1 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 94.2 (s, Cp), 51.8 [d, $J_{\text{CP}} = 25$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 47.2 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.3 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 32.9 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.5, 27.4 [2d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.2, 26.0 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$], 15.4 (d, $J_{\text{CP}} = 35$, Me) ppm. La señal del carbino no ha logrado detectarse.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{AuF}_6\text{Mo}_2\text{O}_2\text{P}_3$:	%C 37.70, %H 4.25.
Encontrado:	%C 37.56, %H 4.20.

3.3.45. SÍNTESIS DE *trans*-[AuMo₂Cp₂(μ_3 -CPh)(μ -PCy₂)(CO)₂{P(*p*-tol)₃}]PF₆ (*trans*-35b).

En un matraz de 100 ml se disponen 50 mg del compuesto **II** (0.075 mmol), 50 mg de [AuCl{P(*p*-Tol)₃}] (0.093 mmol) y 26 mg de TlPF₆ (0.075 mmol) y se añaden 10 ml de CH₂Cl₂ y la mezcla se agita durante 1 hora obteniéndose una disolución de color marrón-rojizo. La disolución se lleva a sequedad y el residuo resultante se redisuelve en una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (1 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂ / THF (9 / 1) se eluye una única banda marrón de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 75 mg (76%) del compuesto *trans*-**35b** en forma de un aceite marrón.

Datos espectroscópicos del compuesto *trans*-35b:

IR (CH₂Cl₂): 1944 (d), 1913 (mf) cm⁻¹.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.14 MHz): δ 168.9 (s, μ -PCy₂), 53.4 [s, P(*p*-tol)₃], -144.6 (sept, $J_{\text{PF}} = 713$, PF₆) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz): δ 7.42- 7.10 [m, 14H, C₆H₄ + H³(Ph)], 6.94 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, H⁴(Ph)], 6.83 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H²(Ph)], 5.54, 5.45 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.5-0.9 (m, 22H, Cy), 2.44 (s, 9H, Me) ppm.

3.3.46. SÍNTESIS DE *cis*-[AuMo₂Cp₂(μ₃-CPh)(μ-PCy₂)(CO)₂{P(*p*-tol)₃}]PF₆ (*cis*-35b).

La evolución a temperatura ambiente (5 horas) del compuesto *trans*-36b en CH₂Cl₂ genera cuantitativamente una mezcla que contiene los compuestos *cis-syn*-35b y *cis-anti*-35b en una proporción (10:1). Los datos del isómero minoritario no han podido ser asignados con claridad.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis*-35b:

IR (CH₂Cl₂): 1948 (mf), 1906 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz): δ 222.4 (s, μ-PCy₂), 63.8 [s, P(*p*-tol)₃], -144.6 (sept, *J*_{PF} = 713, PF₆) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz): δ 7.40- 7.12 [m, 14H, C₆H₄ + H³(Ph)], 7.05 [t, *J*_{HH} = 7, 1H, H⁴(Ph)], 6.50 [fd, *J*_{HH} = 7, 2H, H²(Ph)], 5.50 (s, 10H, Cp), 2.5-0.9 (m, 20H, Cy), 2.40 (s, 9H, 3 x Me), 0.12 (m, 2H, Cy) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C ₅₂ H ₅₈ AuF ₆ Mo ₂ O ₂ P ₃ :	%C 47.65, %H 4.46.
Encontrado:	%C 47.55, %H 4.37.

3.3.47. SÍNTESIS DE *trans*-[AuMo₂Cp₂(μ₃-CPh)(μ-PCy₂)(CO)₂(P^{*i*}Pr₃)]PF₆ (*trans*-35c).

En un matraz de 100 ml se disponen 50 mg del compuesto **II** (0.075 mmol), 30 mg de [AuCl{P(^{*i*}Pr)₃}] (0.075 mmol) y 26 mg de TlPF₆ (0.075 mmol). Se añaden 10 ml de CH₂Cl₂ y la mezcla se agita durante 2 horas obteniéndose una disolución de color marrón-rojizo que contiene el compuesto *trans*-35c. La disolución se lleva a sequedad y el residuo resultante se redisuelve en una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (1 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a -20 °C. Con una mezcla CH₂Cl₂ / THF (9 / 1) se eluye una única banda marrón de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 72 mg (82%) del compuesto *trans*-35c en forma de un aceite marrón.

Datos espectroscópicos del compuesto **trans-35c**:

IR (CH₂Cl₂): 1943 (d), 1910 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (161.97 MHz, 233K): δ 171.7 (s, μ -PCy₂), 84.1 [s, P(ⁱPr)₃], -144.6 (sep, $J_{\text{PF}} = 713$, PF₆) ppm.

¹H RMN (400.13 MHz, 233K): δ 7.65 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H³(Ph)], 7.56 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H²(Ph)], 7.43 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, H⁴(Ph)], 5.66, 5.37 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.5-1.0 (m, 22H, Cy), 2.12 (dsept, $J_{\text{PH}} = 8$, $J_{\text{HH}} = 7$, 3H, 3 x CH-Me₂), 0.99 (2 x dd, $J_{\text{PH}} = 16$, $J_{\text{HH}} = 7$, 2 x 9H, Me) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, 233K): δ 370.0 (d, $J_{\text{CP}} = 19$, μ_3 -CPh), 234.2 (sa, CO), 227.1 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, CO), 161.6 [s, C¹(Ph)], 129.8 [s, C⁴(Ph)], 128.9 [s, C³(Ph)], 126.0 [s, C²(Ph)], 92.5, 91.7 (2s, Cp), 52.7 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, C¹(Cy)], 47.7 [d, $J_{\text{CP}} = 17$, C¹(Cy)], 35.1 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, C²(Cy)], 34.5 [s, C²(Cy)], 34.3, 34.2 [2sa, 2C²(Cy)], 28.3 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, 2C³(Cy)], 28.2 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, 2C³(Cy)], 26.2, 26.1 [2s, 2C⁴(Cy)], 24.1 [d, $J_{\text{CP}} = 28$, CH-Me₂], 19.9 (s, Me) ppm.

3.3.48. SÍNTESIS DE **cis-[AuMo₂Cp₂(μ_3 -CPh)(μ -PCy₂)(CO)₂(PⁱPr₃)]PF₆ (**cis-35c**).**

Se prepara una disolución del compuesto **trans-35c** en 5 ml de CH₂Cl₂ y se deja agitar a temperatura ambiente durante 18 horas. La disolución no presenta cambios importantes de color. Al cabo de este tiempo se genera una mezcla que contiene los compuestos **cis-syn-35c** y **cis-anti-35c** en una proporción (10:0.4). Los cristales de empleados en el estudio difractométrico se obtuvieron por difusión lenta de capas de una capa de hexano sobre una disolución en THF de la mezcla que contiene el compuesto **cis-35c**.

Datos espectroscópicos del compuesto **cis-35c**:

IR (CH₂Cl₂): 1946 (mf), 1903 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (161.97 MHz): δ 223.5 (s, μ -PCy₂), 92.6 [s, P(ⁱPr)₃], -144.6 (sept, $J_{\text{PF}} = 713$, PF₆) ppm.

¹H RMN (400.13 MHz): δ 7.34 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H³(Ph)], 7.09 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, H⁴(Ph)], 6.58 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H²(Ph)], 5.49 (s, 10H, Cp), 3.96 (m, 1H, Cy), 2.6-0.9 (m, 19H, Cy), 2.41 (dsept, $J_{\text{PH}} = 8$, $J_{\text{HH}} = 7$, 3H, 3 x CH-Me₂), 1.19 (dd, $J_{\text{PH}} = 16$, $J_{\text{HH}} = 7$, 18H, Me), 0.12 (m, 2H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz): δ 346.6 (d, $J_{\text{CP}} = 25$, $\mu_3\text{-CPh}$), 230.4 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, CO), 165.1 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 128.1 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 125.2 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 118.2 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 94.1 (s, Cp), 53.0 [d, $J_{\text{CP}} = 25$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 45.3 [d, $J_{\text{CP}} = 7$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.7 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.2 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.7 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.3 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.6, 26.2 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$], 24.8 [d, $J_{\text{CP}} = 26$, CH-Me₂], 20.1 (s, Me) ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{AuF}_6\text{Mo}_2\text{O}_2\text{P}_3$:	%C 41.18, %H 5.01.
Encontrado:	%C 40.92, %H 4.98.

3.3.49. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C(Ph)CO}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})]$ (**36**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg del compuesto **II** (0.075 mmol) en 5 ml de CH_2Cl_2 . A continuación, se enfría la disolución a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ y se añaden 12 μl de $^t\text{BuNC}$ (0.104 mmol) produciéndose instantáneamente un cambio de color de naranja a amarillo verdoso. Se deja que la disolución obtenida alcance temperatura ambiente y se eliminan los disolventes a vacío. El residuo resultante se purifica mediante cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a $15\text{ }^\circ\text{C}$. Con una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (1 / 9) se eluye una fracción de color marrón de la que se obtienen, tras eliminación de disolventes, 25 mg de compuesto **37** como un sólido de color marrón (45%). La evolución en disolución a temperatura ambiente del complejo **36** genera el compuesto **III**.

Datos espectroscópicos del compuesto **36**:

IR (CH_2Cl_2): 2088 (m), 1881 (f), 1813 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.97 MHz, 233K): δ 145.3 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz, 233K): δ 7.29 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.05 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 3H, $\text{H}^2+\text{H}^4(\text{Ph})$], 5.38, 4.74 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.38-1.16 (m, 22H, Cy), 0.85 (s, 9H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 233K): δ 246.2 (sa, CO), 236.7 (d, $J_{\text{CP}} = 14$, CO), 179.1 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 155.9 (s, MoCN), 146.3 (s, $\mu\text{-CPh}$), 128.4 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 128.2 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 123.7 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 90.7, 89.3 (2s, Cp), 58.1 [s,

$C^1(^t\text{Bu})$, 50.7 [d, $J_{\text{CP}} = 26$, $C^1(\text{Cy})$], 38.4 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, $C^1(\text{Cy})$], 35.0, 34.0, 34.0, 30.8 [4s, $4C^2(\text{Cy})$], 29.6 [s, $C^2(^t\text{Bu})$], 28.5, 28.1, 27.8, 27.7 [4d, $J_{\text{CP}} = 11$, $4C^3(\text{Cy})$], 26.7, 26.4 [2s, $2C^4(\text{Cy})$] ppm.

3.3.50. SÍNTESIS DE *trans*-[Mo₂Cp₂(μ-CPh)(κ¹-N₂CPh₂)(μ-PCy₂)(CO)] (*trans*-37).

A una disolución de 50 mg (0.075 mmol) del compuesto **II** en 1 ml de CH₂Cl₂ se le añade 3 ml de una disolución 0.08 M de Ph₂CN₂ en éter (0.24 mmol). Posteriormente, se eliminan los disolventes a vacío y el residuo resultante se redisuelve en 5 ml de tolueno. La mezcla se calienta a 80 °C durante 30 minutos con lo que se genera una disolución de color marrón oscuro que se lleva a sequedad. A continuación, el residuo obtenido se redisuelve en CH₂Cl₂ y se cromatografía en una columna de alúmina IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (9 / 1) se eluye una banda marrón de la cual, tras eliminar los disolventes, se obtienen 58 mg (93%) del compuesto *trans*-37 como un sólido marrón.

Datos espectroscópicos del compuesto *trans*-37:

IR (CH₂Cl₂): 1872 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (161.97 MHz): δ 188.7 ppm.

¹H RMN (400.13 MHz): δ 7.53 [m, 1H, H⁴(Ph)], 7.40 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H³(Ph)], 7.35-7.32 (m, 3H, Ph), 7.26-7.24 (m, 6H, Ph), 7.09 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, H⁴(Ph)], 6.76 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H²(Ph)], 5.39, 5.05 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.74 [da, $J_{\text{HP}} = 12$, 1H, Cy], 2.2-1.2 (m, 21H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz): δ 373.5 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, μ-CPh), 248.5 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, CO), 148.2 (s, N₂CPh₂), 165.4, 137.9, 133.9 [3s, 3C¹(Ph)], 129.6, 129.3, 124.2 [3s, 3C⁴(Ph)], 129.5, 128.8, 128.6, 127.7, 127.6, 123.1 [6s, C²⁻³(Ph)], 98.9, 91.6 (2s, Cp), 50.0 [d, $J_{\text{CP}} = 18$, C¹(Cy)], 48.0 [sa, C¹(Cy)], 37.4 [s, C²(Cy)], 34.7 [d, $J_{\text{CP}} = 2$, C²(Cy)], 34.6, 33.4 [2s, 2C²(Cy)], 29.1 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, C³(Cy)], 28.7 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, C³(Cy)], 28.5 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, C³(Cy)], 28.4 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, C³(Cy)], 26.8, 26.7 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental:Calculado para C₄₃H₄₇Mo₂N₂OP: %C 62.17, %H 5.70, %N 3.37.

Encontrado: %C 61.15, %H 5.57, %N 3.45.

3.3.51. SÍNTESIS DE *cis*-[Mo₂Cp₂(μ -CPh)(κ^1 -N₂CPh₂)(μ -PCy₂)(CO)] (*cis*-37).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.072 mmol) del compuesto **III** en 1 ml de CH₂Cl₂. A esta disolución verde se le añade 3 ml de una disolución 0.08 M de Ph₂CN₂ en éter (0.24 mmol). Se deja agitar la mezcla durante 5 minutos produciéndose tras lo cual, un cambio apreciable en el color de la mezcla a verde oscuro para, a continuación, eliminar los disolventes a vacío. El residuo resultante se redisuelve en 5 ml de tolueno y se calienta la disolución a 80 °C durante 30 minutos. La disolución marrón obtenida contiene los compuestos *cis*-37 y *trans*-37 en una proporción (5:1). Se eliminan los disolventes a vacío y se extrae el residuo en una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (10 / 1). Los extractos se cromatografían en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada a -20 °C. Con una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (9 / 1) se eluye una banda marrón de la cual, tras eliminar los disolventes, se obtienen 8 mg (12%) del compuesto *trans*-37 como un sólido marrón. Con una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (8 / 1) se eluye una banda marrón amarillenta de la cual, tras eliminar los disolventes, se obtienen 45 mg (72%) del compuesto *cis*-37 como un sólido marrón amarillento.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis*-37:**IR (CH₂Cl₂):** 1895 (f) cm⁻¹.**³¹P{¹H} RMN (121.47 MHz):** δ 185.1 ppm.**¹H RMN (300.13 MHz):** δ 7.79 [m, 1H, H⁴(Ph)], 7.59 [t, J_{HH} = 7, 1H, H⁴(Ph)], 7.47 [ft, J_{HH} = 7, 2H, H³(Ph)], 7.46-7.15 (m, 8H, Ph), 6.99 [t, J_{HH} = 7, 1H, H⁴(Ph)], 6.43 [fd, J_{HH} = 7, 2H, H²(Ph)], 5.40, 4.90 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.6-0.9 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.52. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C(Ph)CO}\}(\kappa^1\text{-N}_2\text{CPh}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]$ (*trans*-38).

En un matraz de 100 ml con válvula de cierre Young se disuelven 50 mg (0.075 mmol) del compuesto **II** en 1 ml de CH_2Cl_2 . A esta disolución se le añade 3 ml de una disolución 0.08 M de Ph_2CN_2 en éter (0.24 mmol), se deja agitar 5 minutos y se evaporan los disolventes. El residuo obtenido se redisuelve en 5 ml de CH_2Cl_2 ; dicha disolución se congela y mediante vacío se elimina la atmósfera de nitrógeno, se rellena de CO (1 atm) y se cierra la válvula. El color de la mezcla varía de marrón a verde a medida que alcanza temperatura ambiente. Tras 2 horas de agitación, la disolución se lleva a sequedad y el residuo obtenido se extrae con CH_2Cl_2 y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (4 / 1) se eluye una banda verde de la cual, tras eliminar los disolventes, se obtienen 58 mg (90%) del compuesto *trans*-38 como un sólido verde. Los cristales de este compuesto se obtuvieron por difusión lenta a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ de una capa de hexano sobre una disolución en diclorometano del compuesto.

Datos espectroscópicos del compuesto *trans*-38:

IR (CH_2Cl_2): 1864 (f) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 216.4 ppm.

^1H RMN (300.09 MHz): δ 7.49-7.36 (m, 8H, Ph), 7.32-7.22 (m, 4H, Ph), 7.04 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.80 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 5.09, 4.72 (s, 5H, Cp), 2.6-1.2 (m, 21H, Cy), 0.82 (m, 1H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.46 MHz): δ 234.4 (d, $J_{\text{CP}} = 12$, Mo-CO), 226.0 [s, $\mu\text{-C}(\text{CO})\text{Ph}$], 149.9 (s, N_2CPh), 166.7, 136.5 [2s, $3\text{C}^1(\text{Ph})$], 134.4 [s, $\mu\text{-C}(\text{CO})\text{Ph}$], 131.4, 130.2, 130.0, 129.5, 128.9, 128.6, 128.3, 128.3, 124.7 (9s, Ph), 99.0, 91.1 (2s, Cp), 56.0 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 51.8 [d, $J_{\text{CP}} = 17$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 37.3 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 37.0 [d, $J_{\text{CP}} = 5$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 35.2 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 35.1 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 29.3 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 29.0 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.9 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.6 [d, $J_{\text{CP}} = 9$, $\text{C}^3(\text{Cy})$] 26.9 [s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $C_{44}H_{47}Mo_2N_2O_2P$:	%C 61.54, %H 5.52, %N 3.26.
Encontrado:	%C 61.78, %H 5.32, %N 3.11.

3.3.53. SÍNTESIS DE *cis*-[Mo₂Cp₂{ μ - η^1 : η^2 -C(Ph)CO}(κ^1 -N₂CPh₂)(μ -PCy₂)(CO)] (*cis*-38).

En un matraz de 100 ml se disuelven 50 mg (0.072 mmol) del compuesto **III** en 1 ml de CH₂Cl₂. A esta disolución verde se le añade 3 ml de una disolución 0.08 M de Ph₂CN₂ en éter (0.24 mmol). A continuación, la mezcla se deja agitar 5 minutos produciéndose un cambio apreciable en el color de la mezcla a verde negruzco y se eliminan los disolventes a vacío. El residuo resultante se redissuelve en una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (10 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (1 / 1) se eluye una única banda verde oscura de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 58 mg (94%) del compuesto *cis*-**38** en forma de un sólido microcristalino verde negruzco.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis*-38:

IR (CH₂Cl₂): 1877 (f) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.47 MHz): δ 202.7 ppm.

¹H RMN (400.13 MHz): δ 7.58-7.56 (m, 2H, Ph), 7.42-7.25 (m, 10H, Ph), 7.06-7.02 (m, 3H, Ph), 5.10 (s, 5H, Cp), 4.93 (s, 5H, Cp), 2.60-2.59 (m, 2H, Cy), 2.36-2.27 (m, 2H, Cy), 2.0-1.2 (m, 18H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz): δ 232.1 (d, $J_{CP} = 12$, Mo-CO), 216.4 [s, μ -C(CO)Ph], 151.6 (s, N₂CPh), 150.2, 137.0 [2s, 3C¹(Ph)], 132.7 [s, μ -C(CO)Ph], 130.4, 130.1, 129.6, 128.9, 128.7, 128.4, 128.1, 128.1, 124.6 (9s, Ph), 100.1, 89.9 (2s, Cp), 52.2 [d, $J_{CP} = 22$, C¹(Cy)], 46.6 [d, $J_{CP} = 10$, C¹(Cy)], 35.1, 34.8 [2s, 2C²(Cy)], 33.6 [d, $J_{CP} = 5$, C²(Cy)], 33.1 [s, C²(Cy)], 28.7 [d, $J_{CP} = 10$, C³(Cy)], 28.5 [d, $J_{CP} = 11$, C³(Cy)], 28.3 [d, $J_{CP} = 12$, C³(Cy)], 28.1 [d, $J_{CP} = 12$, C³(Cy)] 27.0, 26.9 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

3.3.54. SÍNTESIS DE *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η¹:η²-CPhCH₂}(μ-PCy₂)(CO)₂] (39).

En un matraz de 100 ml en el que previamente se ha colocado una disolución que contiene 50 mg (0.075 mmol) del compuesto **II** en 3 ml de CH₂Cl₂, se adiciona 2 ml (0.140 mmol) de una disolución 0.06 M de N₂CH₂ en Et₂O recién preparada. Tras 5 minutos de agitación a temperatura ambiente se lleva a sequedad y se mantiene a vacío durante 1 hora. El residuo marrón resultante se redissuelve en una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (10 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (8 / 1) se eluye una única banda verdosa marrón de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 45 mg (88%) del compuesto **39** en forma de un sólido microcristalino marrón. Este compuesto es inestable y con el tiempo se transforma en *cis*-[Mo₂Cp₂{μ-η¹:η²-CPhCH₂}(μ-PCy₂)(CO)₂] y *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η¹:η²-CHCPhH}(μ-PCy₂)(CO)₂].

Datos espectroscópicos del compuesto 39:

IR (CH₂Cl₂): 1884 (f), 1790 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.47 MHz): δ 143.6 ppm.

¹H RMN (300.09 MHz): δ 7.16 [ft, *J*_{HH} = 7, 2H, H³(Ph)], 7.05 [t, *J*_{HH} = 7, 1H, H⁴(Ph)], 6.88 [fd, *J*_{HH} = 7, 2H, H²(Ph)], 5.29 (s, 5H, Cp), 5.13 (d, *J*_{HH} = 2.2, 1H, CH₂), 5.09 (s, 5H, Cp), 5.09 (d, *J*_{HH} = 2.2, 1H, CH₂), 2.47-2.43 (m, 2H, Cy), 2.35 (m, 1H, Cy), 1.92-1.12 (m, 19H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (75.47 MHz): δ 246.6 (d, *J*_{CP} = 14, CO), 246.5 (d, *J*_{CP} = 10, CO), 182.0 (s, μ-CPh), 152.0 [s, C¹(Ph)], 128.9 [s, C⁴(Ph)], 128.1 [s, C³(Ph)], 127.3 [s, C²(Ph)], 90.8, 89.6 (2s, Cp), 68.3 (s, CH₂), 49.8 [d, *J*_{CP} = 22, C¹(Cy)], 41.5 [d, *J*_{CP} = 16, C¹(Cy)], 34.8 [d, *J*_{CP} = 4, C²(Cy)], 34.6 [d, *J*_{CP} = 2, C²(Cy)], 34.3 [d, *J*_{CP} = 1, C²(Cy)], 34.0 [d, *J*_{CP} = 5, C²(Cy)], 28.8 [d, *J*_{CP} = 12, C³(Cy)], 28.3 [d, *J*_{CP} = 14, C³(Cy)], 28.2 [d, *J*_{CP} = 10, 2C³(Cy)], 26.7, 26.5 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

3.3.55. SÍNTESIS DE *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η¹,κ¹:η¹-C(Ph)N(CH₂Ph)}(μ-PCy₂)(CO)₂] (40).

En un matraz de 100 ml en el que previamente se ha colocado una disolución que contiene 50 mg (0.075 mmol) del compuesto **II** en 3 ml de CH₂Cl₂, se añaden 15 μl (0.120 mmol) de N₃CH₂Ph. Tras 5 minutos de agitación a temperatura ambiente se lleva a sequedad y se mantiene a vacío durante 1 hora. El residuo resultante se redissuelve en una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (10 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empacutada en hexano y refrigerada a -10 °C. Con una mezcla THF / CH₂Cl₂ (1 / 9) se eluye una única banda marrón de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 50 mg (86%) del compuesto **40** en forma de un sólido microcristalino marrón.

Datos espectroscópicos del compuesto 40:

IR (CH₂Cl₂): 1883 (h), 1859 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (161.97 MHz, 253K): δ 155.5 ppm.

¹H RMN (400.13 MHz, 253K): δ 7.39-7.35 (m, 3H, Ph), 7.30-7.24 (m, 6H, Ph), 7.02 [t, J_{HH} = 7, 1H, H⁴(Ph)], 5.09, 5.04 (2s, 2 x 5H, Cp), 4.92, 4.81 (2d, J_{HH} = 13, 2 x 1H, CH), 2.18-1.05 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, 253K): δ 257.9 (d, J_{CP} = 11, CO), 244.7 (d, J_{CP} = 7, CO), 189.9 (d, J_{CP} = 23, PhCN), 158.5, 136.4 [2s, 2C¹(Ph)], 129.4, 129.0, 128.4, 127.3, 126.7, 124.6 (6s, Ph), 92.7, 91.7(2s, Cp), 70.0 (s, CH₂), 54.4 [d, J_{CP} = 12, C¹(Cy)], 50.0 [s, C¹(Cy)], 36.9 [d, J_{CP} = 6, C²(Cy)], 35.4, 35.1 [2d, J_{CP} = 4, 2C²(Cy)], 34.7 [d, J_{CP} = 6, C²(Cy)], 29.3 [d, J_{CP} = 11, C³(Cy)], 29.1, 28.6, 28.5 [3d, J_{CP} = 10, 3C³(Cy)], 26.9, 26.6 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₃₈H₄₄Mo₂NO₂P: %C 59.30, %H 5.76, %N 1.82.

Encontrado: %C 52.34, %H 5.53, %N 1.81.

3.3.56. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{CPh}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (*trans-41a*).

A una disolución del compuesto **II** (50 mg, 0.075 mmol) en 10 ml de tolueno se añaden 40 μl de HCCCO_2Me (0.450 mmol), y la mezcla se calienta a 60 °C durante 2 horas, obteniéndose una disolución naranja. El residuo resultante se redissuelve en una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (10 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (4 / 1) se eluye una única banda naranja de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 41 mg (73%) del compuesto *trans-41a* en forma de un sólido microcristalino naranja. Los cristales empleados en el estudio de difracción de rayos X se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-20 °C) de una capa de hexano en una disolución concentrada del complejo en CH_2Cl_2 con una gota de tolueno.

Datos espectroscópicos del compuesto *trans-41a*:

IR (tolueno): 1915 (f), 1885 (mf), 1676 (d, C=O), 1655 (d, C=O) cm^{-1} .

IR (CH_2Cl_2): 1916 (f), 1886 (mf), 1676 (d, C=O), 1658 (d, C=O) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz): δ 140.3 ppm.

^1H RMN (300.09 MHz): δ 7.34-7.25 [m, 4H, $\text{H}^{2+3}(\text{Ph})$], 7.12 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.79 (d, $J_{\text{HP}} = 2$, 1H, CH), 5.11, 4.65 (2s, 2 x 5H, Cp), 3.54 (s, 3H, OMe), 2.3-0.9 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.46 MHz): δ 251.6 (d, $J_{\text{CP}} = 12$, CO), 233.3 (d, $J_{\text{CP}} = 6$, CO), 177.2 (s, CO_2Me), 145.9 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 137.7 (s, $\mu\text{-CPh}$), 128.3 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 127.0 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 126.8 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 92.1 (d, $J_{\text{CP}} = 5$, CH), 91.2, 88.1 (2s, Cp), 78.4 [d, $J_{\text{CP}} = 28$, $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})$], 51.3 [d, $J_{\text{CP}} = 14$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 51.4 (s, OMe), 47.0 [d, $J_{\text{CP}} = 5$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 37.8 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 36.5 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 35.5 [d, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 35.2 [d, $J_{\text{CP}} = 6$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 29.6, 29.1 [2d, $J_{\text{CP}} = 12$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.8 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.6 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.1, 26.9 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{P}$: %C 56.16, %H 5.52.

Encontrado: %C 56.46, %H 5.71.

3.3.57. SÍNTESIS DE *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η²:η³-C(CO₂Me)C(CO₂Me)CPh}](μ-PCy₂)(CO)₂] (*trans*-41b).

A una disolución del compuesto **II** (50 mg, 0.075 mmol) en 10 ml de tolueno se añaden 50 μl de C₂(CO₂Me) (0.407 mmol), y la mezcla se calienta a 120 °C durante 7 horas, obteniéndose una disolución marrón-anaranjada. El residuo resultante se redissuelve en una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (10 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (1 / 1) se eluye una única banda naranja de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 41 mg (72%) del compuesto *trans*-41b en forma de un sólido microcristalino naranja.

Datos espectroscópicos del compuesto *trans*-41b:

IR (CH₂Cl₂): 1926 (m, h), 1910 (mf), 1676 (m, C=O) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz): δ 154.7 ppm.

¹H RMN (300.09 MHz): δ 7.20-7.14 (m, 2H, Ph), 7.12-7.06 (m, 3H, Ph), 5.12, 5.07 (2s, 2 x 5H, Cp), 3.61, 3.37 (2s, 2 x 3H, OMe), 2.37 (m, 1H, Cy), 2.4-0.6 (m, 21H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz): δ 248.0 (d, J_{CP} = 11, CO), 232.5 (d, J_{CP} = 7, CO), 175.4 (s, 2 x C=O₂Me), 140.4 [s, C¹(Ph)], 128.7 [s, C³(Ph)], 127.5 [s, C²(Ph)], 126.3 [s, C⁴(Ph)], 112.1 [d, J_{CP} = 4, C(CO₂Me)], 101.0 (s, CPh), 91.2, 89.0 (2s, Cp), 80.0 [d, J_{CP} = 24, μ-C(CO₂Me)], 53.3 [d, J_{CP} = 16, C¹(Cy)], 51.7, 51.0 (2s, OMe), 46.7 [d, J_{CP} = 2, C¹(Cy)], 38.0 [s, C²(Cy)], 36.3 [d, J_{CP} = 7, C²(Cy)], 35.3, 35.0 [2s, 2C²(Cy)], 29.5 [d, J_{CP} = 11, C³(Cy)], 28.9 [d, J_{CP} = 10, C³(Cy)], 28.8 [2d, J_{CP} = 12, 2C³(Cy)], 27.0, 26.8 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₃₇H₄₃Mo₂O₆P: %C 55.09, %H 5.37.

Encontrado: %C 55.82, %H 5.36.

3.3.58. SÍNTESIS DE *cis*-[Mo₂Cp₂{μ-η²:η³-C(CO₂Me)C(CO₂Me)CPh}](μ-PCy₂)(CO)₂] (*cis*-41b).

En un matraz de vidrio provisto de camisa se disuelven 50 mg (0.064 mmol) del compuesto *trans*-41b en 5 ml de THF. Esta disolución de color naranja se irradia con luz visible-UV durante 20 minutos a 15 °C, dejando pasar un flujo de N₂ (99.9995%). La disolución amarilla obtenida se lleva a sequedad y el residuo resultante se redissuelve en una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (10 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (1 / 1) se eluye una única banda naranja de la que se obtienen, una vez evaporados los disolventes a vacío, 42 mg (84%) del compuesto *cis*-41b en forma de un sólido microcristalino naranja.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis*-41b:

IR (CH₂Cl₂): 1964 (mf), 1909 (d, h), 1670 (d, C=O) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz): δ 135.7 ppm.

¹H RMN (300.09 MHz): δ 7.26-7.15 [m, 3H, H³⁺⁴(Ph)], 6.85 [fd, *J*_{HH} = 8, 2H, H²(Ph)], 5.15 (s, 10H, Cp), 3.45, 3.42 (2s, 2 x 3H, OMe), 1.9-1.1 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz): δ 236.1 (d, *J*_{CP} = 10, 2Mo-CO), 177.8 (d, *J*_{CP} = 3, C=O₂Me), 177.5 (s, C=O₂Me), 137.9 [s, C¹(Ph)], 128.3 [s, C³(Ph)], 127.9 [s, C²(Ph)], 127.4 [s, C⁴(Ph)], 126.0 [d, *J*_{CP} = 4, C(CO₂Me)], 99.5 (s, CPh), 89.3 (s, Cp), 63.7 [d, *J*_{CP} = 30, μ-C(CO₂Me)], 51.6, 51.5 (2s, OMe), 49.3 [d, *J*_{CP} = 16, C¹(Cy)], 45.0 [d, *J*_{CP} = 8, C¹(Cy)], 35.5 [d, *J*_{CP} = 3, C²(Cy)], 34.8 [d, *J*_{CP} = 4, C²(Cy)], 28.8, 28.5 [2d, *J*_{CP} = 10, 2C³(Cy)], 26.6 [s, 2C⁴(Cy)] ppm.

3.3.59. SÍNTESIS DE *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η¹,κ¹:η¹,κ¹-C(Ph)S}](μ-PCy₂)(CO)₂] (*trans*-42a).

A una disolución del compuesto **II** (50 mg, 0.075 mmol) en 10 ml de THF se le añaden 5 mg (0.156 mmol) de S₈ y la mezcla se calienta a 60 °C durante 2 horas, obteniéndose una disolución naranja. El residuo resultante se redissuelve en una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (10 / 1) y se cromatografía en una

columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (9 / 1) se eluye una única banda naranja de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 49 mg (93%) del compuesto **trans-42a** en forma de un sólido microcristalino naranja. Los cristales del compuesto **trans-42a** empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura de una capa de hexano en una disolución concentrada del complejo en diclorometano a la que se añadió una gota de éter.

Datos espectroscópicos del compuesto **trans-42a**:

IR (THF): 1886 (h), 1873 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz, 233K): δ 133.8 ppm.

¹H RMN (400.13 MHz, 233K): δ 7.16 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H³(Ph)], 7.05 [sa, 2H, H²(Ph)], 6.99 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, H⁴(Ph)], 5.23, 5.10 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.2-0.8 (m, 22H, Cy) ppm.

¹H RMN (400.13 MHz, 298K): δ 7.12 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H³(Ph)], 7.04 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, H²(Ph)], 6.96 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, H⁴(Ph)], 5.23, 5.07 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.2-0.9 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, 233K): δ 242.8 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, CO), 237.1 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, CO), 151.1 [s, C¹(Ph)], 129.4 [sa, C²(Ph)], 127.4 [s, C⁴(Ph)], 124.5 [s, C³(Ph)], 99.9 (d, $J_{\text{CP}} = 26$, CS), 90.8, 89.9 (2s, Cp), 51.1 [s, C¹(Cy)], 51.0 [d, $J_{\text{CP}} = 7$, C¹(Cy)], 36.4 [s, C²(Cy)], 36.2, 34.3, 33.4 [3d, $J_{\text{CP}} = 4$, 3C²(Cy)], 28.7, 28.5, 28.4, 28.1 [4d, $J_{\text{CP}} = 10$, 4C³(Cy)], 26.3, 26.2 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para C₃₁H₃₇Mo₂O₂PS: %C 53.41, %H 5.31, %S 4.59.

Encontrado: %C 53.58, %H 4.73, %S 4.47.

3.3.60. SÍNTESIS DE *cis*-[Mo₂Cp₂{μ-η¹,κ¹:η¹,κ¹-C(Ph)S}(μ-PCy₂)(CO)₂] (*cis*-42a).

En un matraz de vidrio provisto de camisa se disuelven 50 mg (0.072 mmol) del compuesto **trans-42a** en 5 ml de THF. Esta disolución de color naranja se irradia con luz visible-UV en un Schlenk de vidrio durante 25 minutos

a 15 °C dejando pasar un flujo de N₂ (99.9995%). La disolución marrón obtenida se lleva a sequedad, el residuo resultante se redissuelve en una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (10 / 1) y se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (1 / 1) se eluye una única banda marrón de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 47 mg (94%) del compuesto **cis-42a** en forma de un sólido microcristalino naranja. Los cristales del compuesto **cis-42a** empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja temperatura de una capa de hexano en una disolución concentrada del complejo en éter.

Datos espectroscópicos del compuesto **cis-42a**:

IR (CH₂Cl₂): 1934 (mf), 1887 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.49 MHz): δ 157.7 ppm.

¹H RMN (300.09 MHz): δ 7.09 [ft, *J*_{HH} = 7, 2H, H³(Ph)], 6.93 [fd, *J*_{HH} = 7, 2H, H²(Ph)], 6.86 [t, *J*_{HH} = 7, 1H, H⁴(Ph)], 4.91 (s, 10H, Cp), 1.9-1.2 (m, 22H, Cy) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.63 MHz, 233K): δ 243.0 (d, *J*_{CP} = 10, CO), 155.5 [s, C¹(Ph)], 128.3 [s, C²⁺³(Ph)], 123.3 [s, C⁴(Ph)], 89.5 (s, Cp), 87.0 [da, *J*_{CP} = 22, CS], 51.8 [d, *J*_{CP} = 11, C¹(Cy)], 51.7 [da, *J*_{CP} = 19, C¹(Cy)], 35.0 [s, C²(Cy)], 34.4 [d, *J*_{CP} = 4, C²(Cy)], 28.6 [d, *J*_{CP} = 10, 2C³(Cy)] 26.6, 26.5 [2s, 2C⁴(Cy)] ppm.

3.3.61. SÍNTESIS DE *trans*-[Mo₂Cp₂{μ-η¹,κ¹:η¹,κ¹-C(Ph)Se}(μ-PCy₂)(CO)₂] (*trans*-42b).

A una disolución del compuesto **II** (50 mg, 0.075 mmol) en 10 ml de THF se le añaden 10 mg (0.125 mmol) de Se y la mezcla se calienta a 60 °C durante 2 horas, obteniéndose una disolución naranja. A continuación, el residuo se cromatografía en una columna de alúmina de actividad IV empaquetada en hexano y refrigerada con agua. Con una mezcla hexano / CH₂Cl₂ (9 / 1) se eluye una única banda naranja de la que, tras eliminar los disolventes a vacío, se aíslan 53 mg (92%) del compuesto **trans-42b** en forma de un sólido microcristalino naranja. Los cristales del compuesto **trans-42b** empleados en el estudio de difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión a baja

temperatura de una capa de hexano en una disolución concentrada del complejo en diclorometano a la que se añadió una gota de tolueno.

Datos espectroscópicos del compuesto **trans-42b**:

IR (THF): 1889 (h), 1872 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.48 MHz): δ 124.3 ppm.

^1H RMN (300.09 MHz): δ 7.11-7.04 [m, 4H, $\text{H}^{2+3}(\text{Ph})$], 6.95 [m, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 5.22, 5.12 (2d, $J_{\text{HH}} = 1, 2 \times 5\text{H}$, Cp), 2.1-1.0 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.46 MHz): δ 242.8 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, CO), 238.5 (d, $J_{\text{CP}} = 7$, CO), 155.2 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 130.7 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 127.5 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 124.8 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 91.0, 90.4 (2s, Cp), 89.6 (s, CSe), 51.7 [d, $J_{\text{CP}} = 22$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 51.6 [s, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 36.8, 36.5 [2d, $J_{\text{CP}} = 4$, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 34.8, 33.9 [2d, $J_{\text{CP}} = 5$, $2\text{C}^2(\text{Cy})$], 29.3, 29.1, 28.8 [3d, $J_{\text{CP}} = 11$, $3\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.6 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.9, 26.8 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{PSe}$: %C 50.08, %H 5.01.

Encontrado: %C 49.68, %H 5.20.

3.3.62. SÍNTESIS DE *cis*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1, \kappa^1:\eta^1, \kappa^1\text{-C}(\text{Ph})\text{Se}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (*cis-42b*).

En un matraz de vidrio provisto de camisa se disuelven 50 mg (0.072 mmol) del compuesto **trans-42b** en 5 ml de THF. Esta disolución de color naranja se irradia con luz visible-UV durante 25 minutos a 15 °C dejando pasar un flujo de N_2 (99.9995%). La disolución marrón obtenida se lleva a sequedad y el residuo resultante se purifica mediante cromatografía. Con una mezcla hexano / CH_2Cl_2 (1 / 1) se eluye una única banda marrón de la que se obtiene, una vez evaporados los disolventes a vacío, 48 mg (96%) del compuesto **cis-42b** en forma de un sólido microcristalino naranja.

Datos espectroscópicos del compuesto **cis-42b**:

IR (CH_2Cl_2): 1934 (mf), 1887 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 152.8 ppm.

^1H RMN (300.09 MHz): δ 7.06 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 6.96 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 6.85 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 4.91 (s, 10H, Cp), 1.9-1.2 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.63. SÍNTESIS DE $[\text{Mo}_2\text{WCp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7]$ (43).

En un matraz de cuarzo provisto de camisa se disuelven 50 mg del compuesto **II** (0.075 mmol) y 50 mg de $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (0.142 mmol) en 4 ml de tolueno. Esta disolución de color naranja se irradia durante 1h 30 minutos a -10 °C con luz visible-UV, dejando pasar un flujo de N_2 (99.9995%). La disolución marrón obtenida se lleva a sequedad, el residuo resultante contiene una mezcla de los isómeros *cis-43* y *trans-43* en proporciones aproximadas 5:4. Cualquier intento de purificación del residuo conduce a su descomposición. Ambos isómeros con el tiempo pierden el fragmento $\text{W}(\text{CO})_6$ y generan la especie **I**.

Datos espectroscópicos de la mezcla *cis-43* y *trans-43*:

IR (CH_2Cl_2): 2020 (m), 1951 (f), 1928 (f), 1873 (ma) cm^{-1} . El resto de las bandas de IR de la mezcla se encuentran enmascaradas bajo la banda del exceso de $[\text{W}(\text{CO})_6]$.

Datos espectroscópicos del compuesto *cis-43*:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN: (161.9 MHz, 233K) δ 177.3 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz, 233K): δ 7.53 [t, $J_{\text{HH}} = 7$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 7.05 [ft, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 6.62 [fd, $J_{\text{HH}} = 7$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 4.98 (s, 10H, Cp), 2.61-0.90 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 233K): δ 300.5 (s, $\mu_3\text{-CPh}$), 222.7 (sa, 2 x CO), 166.5 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 130.2 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 129.9 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 127.8 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 91.3 (s, Cp), 49.8 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 48.5 [d, $J_{\text{CP}} = 26$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 34.2 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 32.8 [d, $J_{\text{CP}} = 2$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.2 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.9 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.5, 26.4 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm. Las señales correspondientes al resto de ligandos CO no han podido ser identificadas.

Datos espectroscópicos del compuesto **trans-43**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.9 MHz, 233K): δ 158.0 ppm.

^1H RMN (400.13 MHz, 233K): δ 5.60, 5.34 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.61-0.90 (m, 22H, Cy) ppm. Las señales del fenilo no pudieron ser asignadas por encontrarse enmascaradas bajo las señales del tolueno, que no logró ser eficazmente eliminado como consecuencia del rápido grado de descomposición.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, 233K): δ 162.2 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 128.5 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 125.6 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 124.8 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 90.4, 88.9 (2s, Cp), 42.0 [d, $J_{\text{CP}} = 20$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 40.7 [d, $J_{\text{CP}} = 19$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 35.0 [d, $J_{\text{CP}} = 1$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.4, 33.2, 32.4 [3s, $3\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.2 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $2\text{C}^3(\text{Cy})$], 28.1 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.3 [d, $J_{\text{CP}} = 10$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.0, 25.9 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm. La señal correspondiente a $\mu_3\text{-CPh}$ no se observa y las señales de los CO no pueden ser asignadas.

3.3.64. SÍNTESIS DE $[\text{CuMo}_2\text{ClCp}_2(\mu_3\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (44**).**

A una disolución del compuesto **II** (50 mg, 0.075 mmol) en 5 ml de CH_2Cl_2 se le añaden 10 mg (0.101 mmol) de CuCl y la mezcla se agita durante 30 minutos, obteniéndose una disolución morada. Tras eliminar los disolventes a vacío, el residuo se extrae con mezclas hexano / CH_2Cl_2 (1 / 1) y los extractos se cromatografían en una columna de alúmina (actividad IV) refrigerada a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Con una mezcla CH_2Cl_2 / THF (9 / 1) se eluye una fracción morada de la cual se obtienen, después de eliminar los disolventes, 45 mg del compuesto **44** como un sólido violeta microcristalino (78%). Los cristales empleados en el estudio difractométrico de Rayos X del compuesto **44** se obtuvieron mediante difusión de una capa de hexano en una disolución concentrada del complejo en diclorometano a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Datos espectroscópicos del compuesto **44**:

IR (CH_2Cl_2): 1938 (mf), 1894 (d) cm^{-1} .

IR (Nujol): 1920 (mf), 1864 (d) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz): δ 202.7 ppm.

^1H RMN (300.13 MHz): δ 7.30 [ft, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, $\text{H}^3(\text{Ph})$], 7.00 [t, $J_{\text{HH}} = 8$, 1H, $\text{H}^4(\text{Ph})$], 6.54 [fd, $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, $\text{H}^2(\text{Ph})$], 5.41 (s, 10H, Cp), 3.39 (m, 1H, Cy), 2.65-0.12 (m, 21H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz): δ 349.2 (s, $\mu_3\text{-CPh}$), 224.9 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, CO), 169.4 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 127.8 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 123.8 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 118.7 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 93.6 (s, Cp), 51.2 [d, $J_{\text{CP}} = 26$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 43.3 [d, $J_{\text{CP}} = 8$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 35.2 [d, $J_{\text{CP}} = 4$, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 33.7 [s, $\text{C}^2(\text{Cy})$], 28.8 [d, $J_{\text{CP}} = 11$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 27.6 [d, $J_{\text{CP}} = 12$, $\text{C}^3(\text{Cy})$], 26.8, 26.4 [2s, $2\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{CuClMo}_2\text{O}_2\text{P}$: %C 48.79, %H 4.85

Encontrado: %C 48.55, %H 4.52

4. CONCLUSIONES

En la presente Memoria se recoge un estudio de la reactividad de los complejos insaturados con ligandos carbino $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]\text{BF}_4$ (**I**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ (**II**), así como la reactividad del catión radical $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})]\text{BF}_4$ (**4**) originado en la reacción de oxidación de **I**. El análisis de los resultados obtenidos ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

1. La reacción de protonación o alquilación en el átomo de oxígeno del ligando carbonilo puente del compuesto **I** resulta un método eficaz de síntesis de nuevos complejos insaturados con ligandos metoxicarbino $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]^+$ (**1**) e hidroxycarbino $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COH})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]^+$ (**2**). Sin embargo, a pesar de que la reacción de metilación del complejo dicarbonilo **II** genera **1**, su reacción de protonación conduce a la formación de los complejos fosfina $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-PHCy}_2)(\text{CO}_2)]\text{BF}_4$ (con interacción agóstica M-H-P) y carbeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CHPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO}_2)]\text{BF}_4$. Este comportamiento pone de manifiesto la presencia de al menos tres centros nucleofílicos en el complejo **II**, el átomo de oxígeno de uno de los ligandos carbonilo, el enlace M-P y el átomo de C del ligando carbino.

2. La insaturación y presencia de dos ligandos carbino en el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]^+$ (**1**) permite que la adición de dos ligandos dadores ocurra con facilidad y provoque una reacción de acoplamiento C-C entre los mismos, para generar los compuestos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C(OMe)CPh}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{L})_2]^+$ (L = CO, CN^tBu, CNXyl) que poseen en su estructura un nuevo ligando metoxifenilacetileno coordinado a ambos centros metálicos. Este proceso de acoplamiento C-C se invierte completamente eliminando los ligandos adicionados, lo que en el caso del derivado carbonílico se logra mediante tratamiento fotoquímico.

3. El complejo hidroxycarbino **2** presenta un comportamiento complejo en sus reacciones con isocianuros, que conducen a los compuestos del tipo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C(Ph)C(NHR)}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CNR})_2]\text{BF}_4$ (R = ^tBu, Xyl) derivados del acoplamiento del carbino con el isocianuro entrante transformado a su vez en un grupo aminocarbino. La coordinación a los dos metales del ligando alquino formado se produce de modo simétrico, lo que es poco habitual en los ligandos aminoacetileno.

4. El catión radical **4** activa homolíticamente el enlace O-H del H₂O, obteniéndose los productos derivados del acoplamiento entre los correspondientes radicales: el complejo hidroxycarbino **2** y el complejo hidroxido $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\text{OH})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$ (**5**). Este último se transforma a temperatura ambiente en el oxocarbino $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-CHPh})(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})]\text{BF}_4$ a través de un proceso de migración intermolecular del protón, del oxígeno al carbono del ligando fenilcarbino.

5. El radical **4** reacciona tanto con sustratos considerados atrapadores de radicales, NO y Ph₂S₂, como con moléculas con enlaces E-H para formar finalmente complejos del tipo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)]\text{BF}_4$ (X = NO, SPh, O₂CPh) con los ligandos entrantes en coordinación puente. En los dos últimos casos se detectan intermedios inestables que se descarbonilan espontáneamente, lo que parece ser una tendencia en los derivados de **4**, favorecido posiblemente por las buenas característicasceptoras del ligando fenilcarbino. Sin embargo, en presencia de grupos dadores apropiados, tales intermedios no se descarbonilan, sino que adicionan un ligando adicional para formar un complejo electrónicamente saturado.

6. El radical **4** induce la escisión del enlace P-H de fosfinas secundarias, como HPEt₂, al centro dimetálico insaturado generando selectivamente el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\kappa^1, \eta^1\text{-CPhPEt}_2)(\mu\text{-PEt}_2)(\text{CO})(\text{PHEt}_2)]\text{BF}_4$, que muestra una inusual coordinación del ligando puente fosfinocarbino a uno

de los centros metálicos. Ligandos similares con igual modo de coordinación se pueden obtener a partir del complejo tiolato $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-SPh})(\text{CO})]\text{BF}_4$ por adición de dos moléculas de CO que fuerzan el acoplamiento entre los ligandos carbino y fosfuro presentes en la molécula, donde además se pone de manifiesto el papel no espectador del ligando dicitclohexilfosfuro.

7. Los complejos **I** y **II** poseen la suficiente nucleofilia para reaccionar con diferentes fuentes de fragmentos metálicos electrónicamente insaturados [como $\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) o $\text{Co}(\text{CO})_4$] obteniéndose en todos los casos los correspondientes agregados tri o tetranucleares donde el ligando fenilcarbino se une ahora a tres centros metálicos. El complejo **II** es algo más reactivo pues también adiciona unidades $\text{W}(\text{CO})_5$, $[\text{Au}(\text{PR})_3]^+$ y CuCl .

8. El complejo **I** no reacciona con moléculas bifílicas como alquinos o calcógenos, lo que puede atribuirse a una congestión estérica que impide el acceso al enlace múltiple Mo-C. Sin embargo, el dicarbonilo **II**, menos impedido estéricamente, reacciona con alquinos para dar especies $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\eta^3\text{-C}(\text{R}')\text{C}(\text{R})\text{CPh}\}\{\mu\text{-PCy}_2\}(\text{CO})_2]$, y con calcógenos para dar complejos calcoacilo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^1,\kappa^1\text{:}\eta^1,\kappa^1\text{-C}(\text{Ph})\text{E}\}\{\mu\text{-PCy}_2\}(\text{CO})_2]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) En ambos casos, las reacciones transcurren mediante inserción de los reactivos en el enlace M-C del ligando carbino generándose, en el caso de los alquinos, complejos en los que el ligando hidrocarbonado presenta un modo de coordinación asimétrico y en el segundo caso productos de monoación con coordinación simétrica de los calcógenos.

9. El complejo dicarbonílico **II** es capaz de reaccionar con diferentes moléculas orgánicas insaturadas para generar diversos tipos de complejos, desde los productos de sustitución de un ligando carbonilo hasta los productos de acoplamiento carbonilo-carbino o productos de inserción en el

enlace M-C. Estas reacciones suponen una vía alternativa sintética imprescindible para la obtención de este tipo de productos, pues el complejo **I** presenta una nula reactividad frente a estas moléculas, lo que pone de manifiesto que las diferencias estéricas y electrónicas entre ambos precursores insaturados tienen consecuencias significativas en su reactividad.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Alvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 433 y referencias allí citadas.
2. (a) Liu, X. Y.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripiccio, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 4500 y referencias allí citadas. (b) García, M. E.; Melón, S.; Ramos, A.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Belletti, D.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 1983. (c) García, M. E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, *39*, 8171. (d) Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Vega, M. F. *Organometallics* **2010**, *29*, 512.
3. García, M. E.; Riera, V.; Rueda, M. T.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4060 y referencias allí citadas.
4. (a) Liu, X-Y; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **1994**, *13*, 2925. (b) Liu, X-Y; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C. *Organometallics* **2001**, *20*, 3007.
5. (a) Gacía, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304. (b) García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J. C.; Ris-Johannessen, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13044. (c) Amor, I.; García, M. E.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J. C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4857.
6. (a) Alvarez, M. A.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **1999**, *18*, 634. (b) Alvarez, M. A.; Bois, C.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 102.
7. Alvarez, M. A.; García, G.; Gacía, M. E., Riera, V.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **1999**, *18*, 4509.
8. (a) García, M. E.; Riera, V.; Rueda, M. T.; Ruiz, M. A.; Halut, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1960. (b) Alvarez, M. A.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Robert, F. *Organometallics* **2002**, *21*, 1177 y referencias allí citadas.
9. García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Alvarez, S.; Aullón, G. *Organometallics* **2007**, *26*, 4930.

10. García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Alvarez, S.; Aullón, G. *Organometallics* **2007**, *26*, 5912.
11. Alvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Menéndez, S.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2010**, *29*, 710.
12. Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Martínez, M. E.; Ruiz M. A. *Organometallics*, **2011**, *30*, 2189.
13. Cotton, F. A.; Curtis, N. F.; Harris, C. B.; Jhonson, B. F. G.; Lippard, S. J.; Mague, J. T.; Robinson, W. R.; Wood, J. S. *Science* **1964**, *145*, 1305.
14. Cotton, F. A.; Walton, R. A. “*Multiple Bonds Between Metal Atoms*”, 2^a Ed. Oxford University Press, Oxford, **1993**.
15. Nguyen, T.; Sutton, A. D.; Brynda, M.; Fettinger, J. C.; Long, G. J.; Power, P. P. *Science* **2005**, *310*, 844.
16. Porterfiel W. W. “*Inorganic Chemistry. A Unified Approach*”, 2^a Ed., Academic, Press, Inc. New York, **1993**, 678.
17. Winter, M. J. *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 101.
18. Meyer, T. J.; Caspar, J. V. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 187.
19. (a) Kingler, R. J.; Butler, W.; Curtis, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3535. (b) Curtis, M. D.; Klinger, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, 23.
20. Hoyano, J. K.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3722.
21. Green, M. L. H.; Hubert, J. D.; Mountford, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3793.
22. (a) Kadish, K. M.; Lacombe, D. A.; Anderson, J. E. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2246. (b) Moulton, R.; Weidman, T. W.; Voldhart, C. P. K.; Bard, A. J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1946.
23. Keiter, R. L.; Keiter, E. A.; Rust, M. S.; Miller, D. R., Sherman, E. O.; Cooper, D. E. *Organometallics*, **1992**, *11*, 487.
24. Alvarez, C. M.; Alvarez, M. A.; García-Vivó, D.; Garcia, M. E.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Falvello, L. R.; Soler, T.; Herson, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 4168.
25. Curtis, M. D. *Polyhedron* **1987**, *6*, 759.

26. Adams, H.; Bailey, N. A.; Bannister, C.; Faers, M. A.; Fedorko, P.; Osborn, V. A.; Winter, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 341.
27. Alvarez, M. A.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C.; Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3786.
28. Ebsworth, E. A. V.; McIntosh, A. P.; Schröder, M. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, C41.
29. (a) Knox, S. A. R.; Lloyd, B. R.; Morton, D. A. V.; Orpen, A. G.; Turner, M. L.; Hogarth, G. *Polyhedron*, **1995**, *14*, 2723. (b) Holton, J.; Lappert, M. F.; Pearce, R. Yarrow, P. I. W. *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 135. (c) Mercer, R. J.; Green, M.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 567.
30. Bailey, W. J.; Chisholm, M. H.; Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Rankel, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 802.
31. (a) Hermann, W. A.; Huggins, J. M.; Reiter, B.; Bauer, C. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, C19. (b) Hermann, W. A.; Huggins, J. M.; Bauer, C.; Smischek, H.; Pfiestere, H.; Ziegler, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *226*, C59. (c) Hermann, W. A.; Bauer, C.; Huggins, J. M.; Pfiestere, H.; Ziegler, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 81.
32. Alvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 433.
33. Curtis, M. D.; Messerle, L.; D'Errico, J. J.; Butler, W. M.; Hay, M. S. *Organometallics* **1986**, *5*, 2283.
34. Messerle, L.; Curtis, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7789.
35. Curtis, M. D.; Fotinos, N. A.; Han, K. R.; Butler, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2686.
36. Brunner, H.; Meier, W.; Watcher, J.; Guggolz, E.; Zahn, T.; Ziegler, M. L. *Organometallics* **1982**, *1*, 1107.
37. Scherer, O. J.; Sitzmann, H.; Wolmershäuser, G. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9.
38. (a) Evans, D. G.; Mingos, D. M. P. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 171. (b) Lauher, J. W.; Wald, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7648.

39. Carreño, R.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C.; Jeannin, Y. *Organometallics* **1992**, *11*, 2923.
40. Hoffmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
41. (a) Barr, R. D.; Green, M.; Marsden, K.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 507. (b) Barr, R. D.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B.; Orpen, A. G.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2757.
42. Cirjak, L. M.; Huang, J.-S.; Zhu, Z.-H.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6623.
43. Fischer, E. O.; Kreis, G.; Kreiter, C. G.; Müller, J.; Huttner, G.; Lorenz, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 564.
44. (a) Mayr, A.; Hoffmeister, H. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 259. (b) Fischer, H.; Hofmann, P.; Kreissl, F. R.; Schrock, R. R.; Schubert, U.; Weiss, K. "Carbyne complexes", VCH Publishers, Weinheim, Germany, **1988**. (c) Angelici, R. J.; Heesook, K. P. *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 51. (d) Stone, F. G. A. "Leaving No Stone Unturned: pathways in organometallic chemistry", American Chemical Society, Washington DC, **1993**.
45. (a) Maitlis, P. M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4366. (b) Maitlis, P. M. *J. Mol. Catal. A.* **2003**, *204-205*, 55. (c) Maitlis, P. M.; Zanotti, V. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2009**, 1619.
46. Nicholas, K. M. *Organometallics* **1982**, *1*, 1713.
47. (a) Katz, T. J.; McGinnis, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592. (b) Bunz, U. H. F. *Science* **2005**, *308*, 216.
48. (a) Ushio, J.; Nakatsuji, H.; Yonezawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5892. (b) Kostic, N.; Fenske, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4677. (c) Kostic, N.; Fenske, R. F. *Organometallics* **1982**, *1*, 489.
49. Edwards, D. S.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6806.
50. Holmes, S. J.; Clark, D. N.; Turner, H. W.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6322.

51. Kreissl, F. R.; Sieber, W. J.; Keller, H.; Riede, J.; Wolfgruber, M. J. *Organomet. Chem.* **1987**, 320, 83.
52. Sharp, P. R.; Holmes, S. J.; Schrock, R. R.; Churchill, M. R.; Vasserman, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 965.
53. Huy, N. H. T.; Fischer, J.; Mathey, F. *Organometallics* **1988**, 7, 240.
54. Fischer, E. O.; Filippou, A. C.; Alt, H. G.; Thewalt, U. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 203.
55. Greaves, W. W.; Angelici, R. J.; Helland, B. J.; Klima, R.; Jacobson, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7618.
56. Zhang, S.; Xu, Q.; Sun, J.; Chen, J. *Organometallics* **2003**, 22, 1816.
57. Clark, G. R.; Marsden, K.; Roper, W. R.; Wright L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6570.
58. Fischer, E. O.; Schambeck, W. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 201, 311.
59. Clark, G. R.; Cochrane, C. M.; Marsden, K.; Roper, W. R.; Wright, L. J. *Organomet. Chem.* **1986**, 315, 211.
60. García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2010**, 29, 2157.
61. Byrne, P. G.; García, M. E.; Jeffery, J. C.; Sherwood, P.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1215.
62. Stone, F. G. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 89.
63. Huang, H.; Hughes, R. P.; Landis, C. R.; Rheingold, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7454.
64. Beanan, L. R.; Keister, J. B. *Organometallics* **1983**, 2, 1062.
65. Fischer, E. O.; Wittmann, P.; Himmelreich, D.; Neugebauer, D.; *Angew. Chem., Int. Ed, Engl.* **1982**, 21, 444.
66. Jeffery, J. C.; Laurie, J. C. V.; Moore, I.; Stone, F. G. A. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, C37.
67. Bussetto, L.; Jeffery, J. C.; Mills, R. M., Stone, F. G. A.; Went, M. J.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 101.
68. Okazaki, M.; Takano, M. Ozawa, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1684.

69. Álvarez, C. M.; Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; *Organometallics* **2005**, *24*, 4122.
70. (a) Okazaki, M.; Ohtani, T.; Takano, M.; Ogino, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 4055. (b) Nuel, D.; Dahan, F.; Mathieu, R. *Organometallics* **1985**, *4*, 1436.
71. García, M. E.; García-Vivó, D., Ruiz, M. A. *Organometallics* **2008**, *27*, 543.
72. Martín-Gil, J.; Howard, J. A. K.; Navarro, R.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1168.
73. (a) García M. E.; Jeffery, J. C.; Sherwood, P.; Stone F. G. A.; Gordon A. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, *9*, 2431. (b) Pederson, S. F.; Schrock, R. R.; Churchill, M. R.; Wasserman, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6808. (c) Carriedo, G. A.; Howard, J. A. K.; Lewis, D. B.; Lewis, G. E.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 905.
74. Sun, S.; Sweigart, D. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *40*, 171.
75. (a) Ward, M. D. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 121. (b) Astruc, D. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 383.
76. Connelly, N. G., Geiger, W. E.; *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *24*, 87.
77. (a) Tyler, D. R. *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *36*, 125. (b) Trogler, W. C. "Organometallic Radical Processes", Ed. Elsevier: Amsterdam **1990**.
78. Astruc, D. "Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry", VCH Publishers, Inc. **1995**.
79. Pombeiro, A. J. L.; Guedes da Silva, M. F.; Lemos M. A. N. D. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 53.
80. Baker, R. T.; Calabrese, J. C.; Krusic, P. J.; Therien, M. J.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8392.
81. Aubart, M. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1793.
82. Schore, N. E.; Ilenda, C. S.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1781.
83. Schore, N. E.; Ilenda, C. S.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7436. (b) Theopold, K. H.; Bergman R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*,

464. (c) Arif, A. M.; Cowley, A. H.; Norman, N. C.; Orpen, A. G.; Pakulski, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1267.
84. Alvarez, C. M.; García, M. E.; Rueda, M. T.; Ruiz, M. A.; Sáez, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 650.
85. Alvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2003**, *22*, 456.
86. Alvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 3950.
87. Álvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2005**, *24*, 2452.
88. Alvarez, M. A.; García, M. E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 1102.
89. Apple, A. M.; Lee, S.; Franz, J. A.; DuBois, D. L.; DuBois, M. R.; Birnbaum, J. C.; Twamley, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8940.
90. Kingsbury, K. B.; Carter, J. D.; Wilde, A.; Park, H.; Takusagawa, F.; McElwee-White, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10056.
91. Mortimer, M. D.; Carter, J. D.; McElwee-White, L. *Organometallics* **1993**, *12*, 4493.
92. Schoch, T. K.; Orth, S. D.; Zerner, M. C.; Jorgensen, K. A.; McElwee-White, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6475.
93. Schroeder, N. C.; Angelici, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3688.
94. Aase, T.; Tilset, M.; Parker, V. *Organometallics* **1989**, *8*, 1558.
95. Alvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Sáez, D.; Vaissermann, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6965.
96. Schumann, H. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 341.
97. Adatia, T.; McPartlin, M.; Mays, M.; Morris, M. J.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1555.
98. Bottomley, F.; Sutin, L. *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *28*, 339.
99. Huheey, J. E. "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity" 3rdEd. Harpen and Row, Publisher, New York, **1983**.
100. Martínez, M. E. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo **2008**.

101. Alvarez, M. A.; García-Vivó, D.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2008**, *27*, 1973.
102. Alvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 5454.
103. Tang, D.; Sun, J.; Chen, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 931.
104. Herrmann, W. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 159.
105. Jeffery, J. C.; Laurie, J. C. V.; Moore, I.; Razay, H.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1563.
106. Seppelt, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1025.
107. Ramos, A. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, **2005**.
108. Cimadevilla, F. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo **2002**.
109. Mayr, A.; Dorries, A.; McDermott, G. A.; Van Engen, D. *Organometallics* **1986**, *5*, 1504.
110. (a) Wormsbächer, D.; Nicholas, K. M.; Rheingold, A. L.; *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1985**, 721. (b) Lee, K.-W.; Pennington, W. T.; Cordes, A. W.; Brown, T. L. *Organometallics*, **1984**, *3*, 404. (c) Jones, D. F.; Dixneuf, P. H.; Benoit, A.; Le Marouille, J. V. *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 29.
111. Cimadevilla, F.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Rueda, M. T.; Halut, S. *J. Organomet. Chem.* Artículo en prensa.
112. García, M. E.; Riera, V. Ruiz, M. A.; Rueda, M.; Sáez, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5515.
113. Brittingham, K. A.; Gallear, T. N.; Schreiner, S. *Organometallics* **1995**, *14*, 1070.
114. Gadek, A.; Kochel, A.; Szymanska-Buzar, T. *Organometallics* **2003**, *22*, 4869 y referencias allí citadas.
115. (a) Braunstein, P.; Clero, G.; Morise, X. *Organometallics* **2001**, *20*, 5036. (b) Braunstein, P.; Durand, J.; Kickelbick, G.; Knorr, M.; Morise, X. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4175.
116. Stosur, M.; Kochel, A.; Keller, A.; Szymanska-Buzar, T. *Organometallics* **2006**, *25*, 3791.

117. García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 4385.
118. Sun, W. H.; Yang, S. H.; Wang, H. Q.; Zhou, Q. F.; Yu, K. B. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 263.
119. Bridgeman, A. J.; Mays, M. J.; Woods, A. D. *Organometallics* **2001**, *20*, 2076.
120. Braterman, P. S. “*Metal Carbonyl Spectra*” Academic Press. London, U.K., **1975**.
121. Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Sarveswaran, K.; Solan, G. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1671.
122. (a) Stone, F. G. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 53. (b) Buchholz, D.; Huttner, G.; Imhof, W.; Zsolnai, L.; Günauer, D. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 79.
123. Alvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2010**, *29*, 904.
124. Alvarez, M. A.; García, M. E.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Bois, C.; Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1324.
125. Bradford, M. R.; Connelly, N. G.; Harrison, N. C.; Jeffery, J. C. *Organometallics* **1989**, *8*, 1829.
126. Carty, A. J.; McLaughlin, S. A.; Nucciarone, D. In “*Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*”; Verkade, J. G., Quin, L. D., Eds.; VCH: Florida, **1987**; Chapter 16.
127. Theopold, K. H.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1982**, *1*, 1571.
128. Crabtree, R. H.; Lavin, M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 805.
129. Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Pratz, A. E.; Revés, M.; Echevarría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Álvarez, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2008**, 2832.
130. (a) Adams, H.; Bailey, N. A.; Gill, L. J.; Morris, M. J. Wildgoose, F. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1437. (b) Adams, H.; Guio, L. V. Y.; Morris, M. J.; Spey, S. E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2907.

131. Richter-Addo, G. B.; Legzdins, P. “*Metal Nitrosyls*”, Oxford University Press, Oxford, **1992**.
132. García, M. E.; García-Vivó, D.; Melón, S.; Ruiz, M. A.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9282.
133. Legzdins, P.; Young, M. A.; Batchelor, R.; Einstein, F. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8798.
134. Alvarez, M. A.; García, M. E.; Martínez, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 6293.
135. (a) Calderón, J. L.; Fontana, S.; Frauendofer, E.; Day, V. W. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C10. (b) Calderón, J. L.; Fontana, S.; Frauendofer, E.; Day, V. W.; Iske, S. D. A. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C16.
136. Rueda, M. T. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, **1999**.
137. Lehotkay, Th.; Wurst, K.; Jaitmer, P.; Kreissl, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *523*, 105.
138. El Amin E.; Jeffery, J. C.; Walters T. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 170.
139. Davies, S. J.; Howard, J. A. K.; Pilotti, M. U.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 190.
140. Garrou, P. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229.
141. Bourissou, D.; Bertrand, G. *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 175.
142. Chen, J.; Ruitao, W. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 109.
143. Kreissl, F. R.; Friedrich, P.; Lindner, T. L.; Huttner, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 314.
144. Fischer, O. J., Restmeier, R.; Ackermann, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 411.
145. Davies, J.; Feeder, N.; Gray, C.; Mays, M.; Woods, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1695.
146. (a) Ojo, W-S.; McGrady, J. E.; Pétilion, F. Y.; Scholhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics* **2011**, *30*, 649. (b) Ojo, W-S.; Pétilion, F. Y.; Scholhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 448.

147. García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A.; Álvarez, S.; Aullón, G. *Organometallics* **2008**, *27*, 3879
148. Sui, Y.; Zeng, X.; Fang, X.; Fu, X.; Xiao, Y.; Chen, L.; Li, M.; Cheng, S. J. *Mol. Catal. A* **2007**, *270*, 61.
149. Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Martínez, M. E.; Ruiz, M. A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9767.
150. Singleton, E.; Oosthuizen, H. E. *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 209.
151. El Khalifa, M.; Guéguen, M.; Mercier, R.; Pétilion, F. Y.; Sailard, J. Y.; Talarmin, J. *Organometallics* **1989**, *8*, 140.
152. Pétilion, F. Y.; Scholhammer, P.; Talarmin, J.; Muir, K. W. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 203.
153. (a) Cabeza, J. A.; Martínez-García, M. A.; Riera, V.; García-Granda, S.; Van der Maelen, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 197. (b) Liaw, W.-F.; Hsieh, C.-K.; Lin, G.-Y.; Lee, G.-H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3468. (c) Zhang, J.; Ma, L.; Cai, R.; Weng, L.; Zhou, X. *Organometallics* **2005**, *24*, 738. (d) Zhang, J.; Ma, L.; Han, Y.; Han, F.; Zhenxing, Z.; Ruifang, C.; Zhenxia, C.; Xigeng, Z. *Dalton Trans.* **2009**, 3298.
154. Gerber, T. I. A.; Bertz, R.; Booyen, I. T.; Potgieter, K. C.; Mayer, P. *Polyhedron* **2011**, *30*, 1739.
155. Zhuang, B.; Huang, L.; Lan, A.; He, L.; Zhao, X.; Lu, J. *Polyhedron* **1992**, *11*, 2557.
156. (a) Ogihara, T.; Hikichi, S.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2614. (b) Zhirong, D.; Bhattacharya, S.; McCusker, J. K.; Hagen, P. M.; Hendrickson, D. N.; Pierpont, C. G. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 870. (c) Heistand, R. H., II; Roe, A. L.; Que, L. Jr. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 676.
157. Yang, K.; Martin, J. A.; Bott, S. G.; Richmond, M. G. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *254*, 19.
158. Kreissl, F. R.; Sieber, W. J.; Hofmann, P.; Riede, J.; Wolfgruber, M. *Organometallics* **1985**, *4*, 788.
159. Alvarez, M. A.; Anaya, Y.; García, M. E.; Ruiz, M. A. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 983.

160. Brew, S. A.; Dosset, S. J.; Jeffery, J. C.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3709.
161. Volhardt, K. P. C.; Wolfgruber, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 929.
162. Allen, F. H.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc. Perkin, Trans. 2* **1987**, S1.
163. (a) Cabrera, E.; Daran, J. C.; Jeannin, Y.; Kristiansson, O. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 367. (b) Muller, F.; Van Koten, G.; Kraakman, M.; VriezE, K.; Heijdenrijk, B.; Zoutberg, M. C. *Organometallics* **1989**, *8*, 1331.
164. Hoffman, D. M.; Hoffmann, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1471.
165. Alvarez, M. A.; García, M. E.; Menéndez, S.; Ruiz, M. A. *Organometallics*, **2011**, *30*, 3694.
166. (a) Cabon, N.; Schollhammer, P.; Pétilion, F. Y.; Talarmin, J. *Organometallics* **2002**, *21*, 448. (b) Cabon, N.; Le Goff, A.; Le Roy, C.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics* **2005**, *24*, 6268. (c) Le Goff, A.; Le Roy, C.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics* **2007**, *26*, 3607.
167. Hartung, H.; Walter, B.; Baumeister, U.; Bottcher, H-C.; Krug, A.; Rosche, F.; Jones, P. G. *Polyhedron* **1992**, *11*, 1563.
168. Carriedo, G. A.; Howard, J. A. K.; Stone, F. G. A.; Went, M. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2545.
169. Carr, N.; Fernandez, J. R.; Stone, F. G. A. *Organometallics* **1991**, *10*, 2718.
170. Tang, Y.; Sun, J.; Chen, J. *Organometallics* **1998**, *17*, 2945
171. (a) Fischer, E. O.; Kellerer, W.; Zimmer-Gasser, B.; Schubert, U. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, C24. (b) Davies, S. J.; Howard, J. A. K.; Pilotti, M. U.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1855. (c) Tang, Y.; Sun, J.; Chen, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 72. (d) Jeffery, J. C.; Sambale, C.; Schmidt, M. F.; Stone, F. G. A. *Organometallics* **1982**, *1*, 1597 (e) Zhang, L.; Zhu, B.; Xiao, N.; Xu, Q.; Tsumori, N.; Sun, J.; Yin, Y.; Chen, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 4369.

172. (a) Awang, M. R.; Barr, R. D.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2009. (b) García, M. E.; Tran-Huy, N. H.; Jeffery, J. C.; Sherwood, P.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2201.
173. García, M. E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M. A. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1592.
174. García, M. E.; Jeffery, J. C.; Sherwood, P.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2443.
175. Alper, H.; Einstein, F. W. B.; Hartstock, F. W.; Willis, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 173.
176. (a) Bermudez, M. D.; Delgado, E.; Elliot, G. P.; Tran-Huy, N. H.; Mayor-Real, F.; Stone, F. G. A.; Winter, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1235. (b) Delgado, E.; Hein, J.; Jeffery, J. C.; Rattermann, A. L.; Stone, F. G. A.; Farrugia, L. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1191. (c) Hill, A. F.; Nasir, B. A.; Stone, F. G. A. *Polyhedron* **1989**, 8, 179. (d) Anderson, S.; Hill, A. F.; Nasir, B. A. *Organometallics* **1995**, 14, 2987.
177. Caldwell, L. M.; Cordiner, R. L.; Hill, A. F.; Wagler, J. *Organometallics* **2010**, 29, 1526.
178. Alvarez, M. A.; García, M. E.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **2007**, 26, 1461.
179. Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó D.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2064.
180. Brunner, H.; Grassl, R.; Wachter, J.; Nuber, B.; Ziegler, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 393, 119.
181. Albano, V. G.; Busetto, L.; Cassani, M. C.; Sabatino, P. Schmitz, A.; Zanoti, V. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2087.
182. Jeffery, J. C.; Ruiz, M. A.; Stone, F. G. A. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 231.
183. Gaussian 03, Revision B.02, Frisch, M. J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr., J.A.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.;

- Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; and Pople, J.A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
184. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
185. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
186. Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
187. a) Hariharan, P.C.; Pople, J.A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213. b) Petersson, G.A.; Al-Laham, M.A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081. c) Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T.G.; Al-Laham, M.A.; Shirley, W.A.; Mantzaris, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193.
188. Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
189. Portmann, S.; Lüthi, H. P.; MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool. *CHIMIA* **2000**, *54*, 766.
190. Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. “*Purification of Laboratory Chemicals*”, 5^a Ed.; Elsevier, Oxford, UK, **2003**.
191. Yakelis, N. A.; Bergman R. G.; *Organometallics* **2005**, *25*, 3579.
192. Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
193. Vogel, A. I. “*Textbook of Practical Organic Chemistry*”, 4^a Ed.; Longman, London, **1978**, 291.
194. Millar, J. B. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 560.

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