

Departamento de Química Inorgánica
Universidad Babes-Bolyai
Cluj-Napoca, 400028
RUMANIA



Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Zaragoza
Zaragoza, 50009
ESPANA

Tesis de Doctorado Codirigida
Resumen

Derivados organo oro, plata y cobre

ADRIANA ILIE

**Coordinadores científicos:
Prof. Dr. CRISTIAN SILVESTRU
Prof. Dr. ANTONIO LAGUNA**

**Cluj-Napoca
2010**

Coordinadores científicos:

Prof. Dr. Cristian Silvestru

Prof. Dr. Antonio Laguna

Tribunal

Presidente: Prof. Dr. Ionel Haiduc	Universidad Babes-Bolyai
Prof. Dr. Ion Grosu	Universidad Babes-Bolyai
Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff	Universidad Ludwig-Maximilians München
Prof. Dr. Marius Andruh	Universidad de Bucarest
Dr. Maria Conception Gimeno	Universidad de Zaragoza
Prof. Dr. Cristian Silvestru	Universidad Babes-Bolyai
Prof. Dr. Antonio Laguna	Universidad de Zaragoza

TABLA DE CONTENIDO

PARTE 1	1
SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS CARBORANO SELENOLADOS CON DERIVADOS DE ORO, PLATA Y COBRE	1
1.2. OBJETIVOS	2
1.3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	3
1.3.1. <i>Síntesis y reactividad de ligando carborano 1-Se que contiene el núcleo de coordinación N, Se hacia derivados de plata</i>	3
1.3.2. <i>Síntesis y reactividad de ligando carborano 1-Se que contiene el núcleo de coordinación NSe₂ hacia derivados de plata y cobre</i>	5
1.3.3. <i>Síntesis de nido carboranos</i>	9
1.3.4. <i>Síntesis y reactividad de 1,2-Se carborano con derivados de oro</i>	12
1.4. CONCLUSIONS.....	14
PARTE 2	15
SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE LIGANDOS DE TIPO PINZA NN'N O SENSE CON DERIVADOS DE ORO, PLATA Y COBRE	15
2.2. OBJETIVOS	16
2.3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	17
2.3.1. <i>Síntesis y reactividad de ligando de tipo pinza NN'N con derivados de plata</i>	17
2.3.2. <i>Síntesis de los complejos de tipo pinza NN'N con derivados de oro</i>	18
2.3.3. <i>Síntesis y reactividad de ligando de tipo pinza SeNSe con complejos de oro</i>	19
2.3.4. <i>Síntesis de los complejos de plata y cobre con el ligando de tipo pinza SeNSe</i>	20
2.4. CONCLUSIONS.....	23
PARTE 3	24
SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE LIGANDOS DE TIPO TIO TETRAZOL CON DERIVADOS DE ORO Y PLATA	24
3.2. OBJETIVOS	25
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	26
3.3.1. <i>Síntesis de complejos de 1-metilo-tetrazoline-5-tiona con oro y plata</i>	26
3.4. CONCLUSIONS.....	30
REFERENCIAS	31

Pallavras llave: ligandos nitrogeno/selenio, ligandos nitrogeno/asufre, compuestos de coordinacion, interacciones aurofilicos, interacciones agosticas, elucidacion estructura

Parte 1

Síntesis y reactividad de complejos carborano selenolados con derivados de oro, plata y cobre

Parte 2

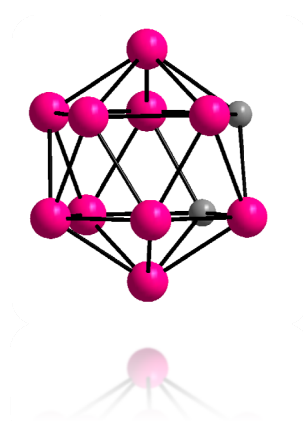
Síntesis y reactividad de ligandos de tipo pinza NN'N o SeNSe con derivados de oro, plata y cobre

Parte 3

Síntesis y reactividad de ligandos de tipo tio tetrazol con derivados de oro y plata

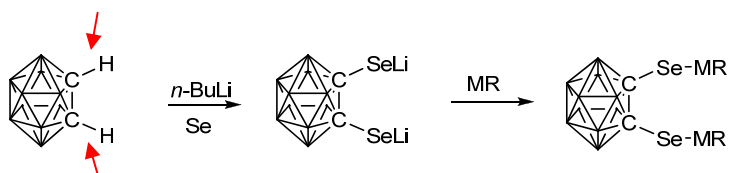
Parte 1

Síntesis y reactividad de complejos carborano selenolados con derivados de oro, plata y cobre



1.2. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo fue funcionalizar el enlace C-H a través de un proceso de activación C-H con selenio. El objetivo principal fue el diseño, síntesis y caracterización de complejos carboranos selenolados con metales como oro, plata y cobre. Los diferentes grupos funcionales fueron empleados para sintetizar los complejos organometálicos (Esquema 6).



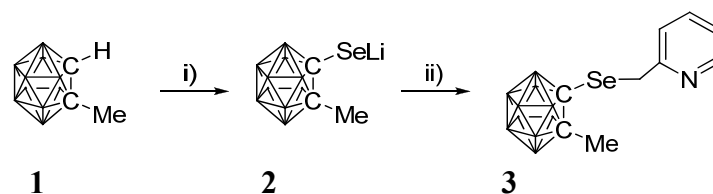
Esquema 6. Funcionalización de los complejos carboranos selenolados, $\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}$

1.3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Nuevos ligandos que incorporan fragmentos orgánicos NSe (selenio piridina-) o NSe₂ (piridina-diselenium) en unidades *closo* carborano icosaédricos se han sintetizado.

1.3.1. Síntesis y reactividad de ligando carborano 1-Se que contiene el núcleo de coordinación N, Se hacia derivados de plata

La reacción de [C₂B₁₀H₁₁Me] (**1**) con *n*BuLi seguida por la inserción de selenio da el complejo intermediario **2**, (**Esquema 7**). La adición del electrófilo 2-(bromometil)-piridina produce el ligando [(PyCH₂)(SeC₂B₁₀H₁₀Me)](**3**).



Esquema 7. Reactivos y condiciones: i) dry Et₂O, *n*BuLi (-78°C, 1h), Se (r.t., 2h); ii) [PyCH₂Br] (0°C, 2h), 55%

La estructura cristalina y molecular de ligando **3** se determinó mediante estudios de difracción de monocristal de rayos X, (**Figura 16**). En el cristal de **3** los contactos intermoleculares entre el selenio y los átomos de hidrógeno en el carborano dan una cadena de polímeros, véase la **Figura 17**.

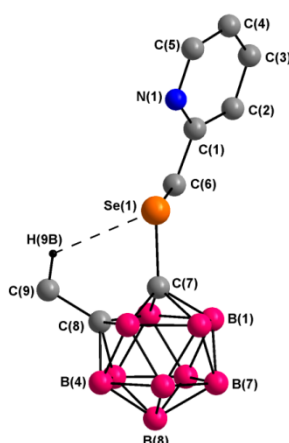


Figura 16. La estructura cristalina y molecular de ligando **3**

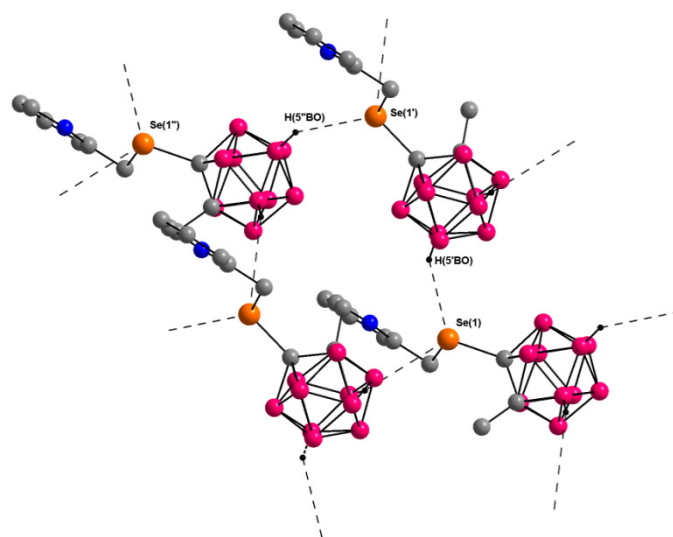
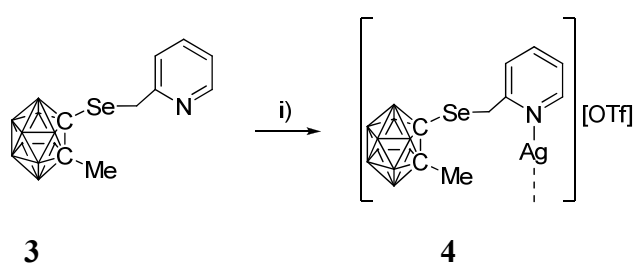


Figura 17. Cadena de polímeros en el cristal de **3** sobre la base de los contactos B-H \cdots Se

En nuestro permanente interés en la química de coordinación de los metales de transición el derivado organoselenio **3** fue reaccionado con [AgOTf], y el complejo [Ag{(PyCH₂)(SeC₂B₁₀H₁₀Me)}](OTf) (**4**) se obtuvo, ver **Esquema 8**. Es muy probable que el ligando **3** participa en el proceso de coordinación con el nitrógeno como fuente de átomo donador. La estructura de **4** es confirmada con análisis de ¹H, ¹³C, ¹⁹F RMN y la espectroscopia de infrarrojos. La línea discontinua representa una posible formación de un dímero o polímero.



Esquema 8. Reactivos y condiciones: i) [AgOTf], Et₂O, 1h, r.t., 78%

En **Figura 18** se presenta el espectro de ¹³C RMN de complejo **4**.

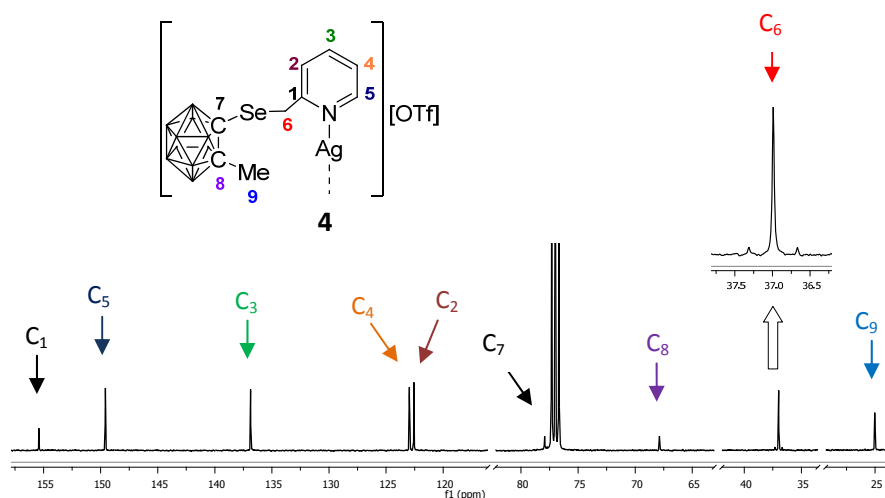
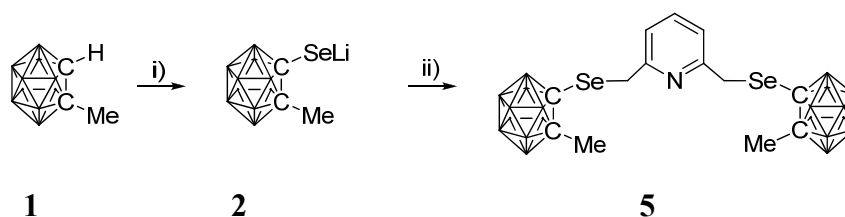


Figura 18. Detalle del espectro ^{13}C RMN (CDCl_3 , 101 MHz) de complejo **4**

Inspección del espectro de infrarrojos de complejo **4** revelado que el anión triflato es iónico, pero también la vibración Ag-N fue detectada a 396 cm^{-1} .

1.3.2. Síntesis y reactividad de ligando carborano 1-Se que contiene el núcleo de coordinación NSe_2 hacia derivados de plata y cobre

La síntesis de $[(\text{Py}(\text{CH}_2)_2(\text{SeC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Me})_2)]$ (**5**) se ha realizado según el método descrito a continuación. La reacción de $[\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{Me}]$ (**1**) en Et_2O con $n\text{BuLi}$, seguido por la adición de selenio y 2,6-bis-(bromometil)-piridina ofrece **5**, (**Esquema 9**).



Esquema 9. Reactivos y condiciones: i) Et_2O seco, $n\text{BuLi}$ (-78°C , 1h), Se (r.t., 2h); ii) $[\text{Py}(\text{CH}_2\text{Br})_2]$ (0°C , 2h), 45%

La estructura propuesta del **5** fue confirmada por cristalografía de rayos X, (**Figura 24**).

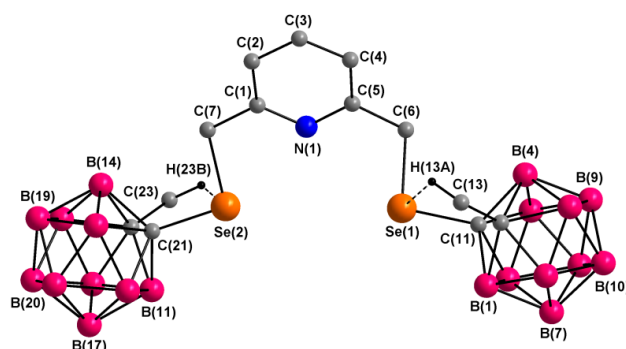


Figura 24. Estructura molecular del ligando selenolado 5

En el cristal de **5** un polímero lineal se forma a través de interacciones intermoleculares débiles entre el selenio y los átomos de hidrógeno del anillo de piridina, [*cf.* $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Se},\text{H})$ 3.45 Å], ver **Figura 25**.

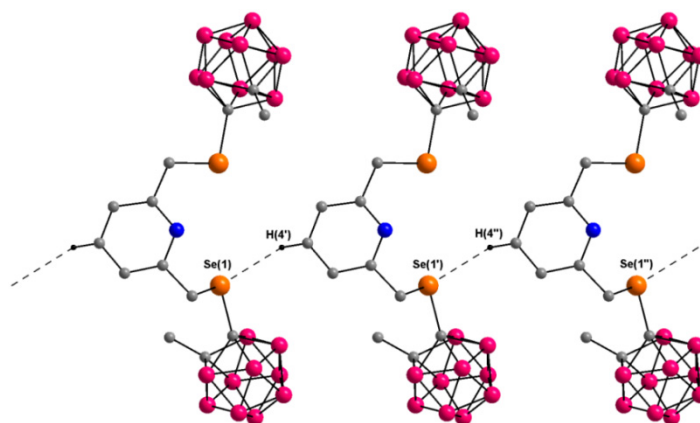
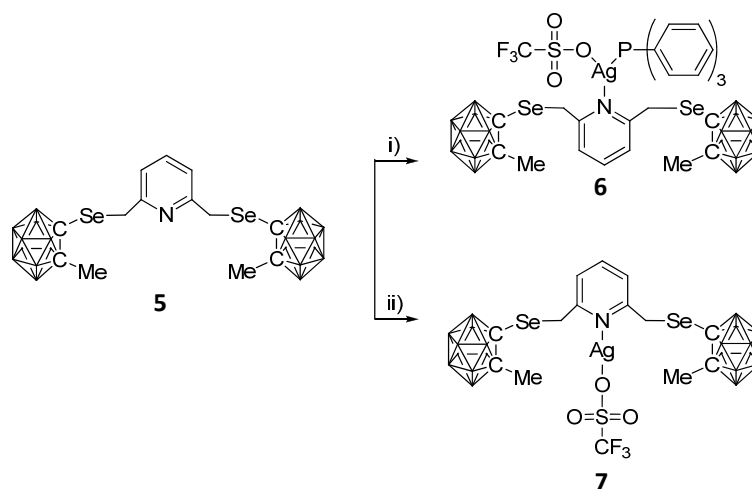


Figura 25. Ver a lo largo de eje *b* de cadena polimérica lineal en el cristal de **5** sobre la base de los contactos C-H...Se

Hemos ampliado el estudio de complejos con tiftato y de esta manera las transformaciones posteriores de ligando **5** se realizaron. Posteriormente, se reaccionó **5** con $[(\text{PPh}_3)\text{Ag}(\text{OTf})]$ o $[\text{AgOTf}]$, y los complejos $[(\text{PPh}_3)(\text{OTf})\text{Ag}\{(\text{Py}(\text{CH}_2)_2(\text{SeC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Me})_2)\}]$ (**6**) respectivamente $[(\text{OTf})\text{Ag}\{(\text{Py}(\text{CH}_2)_2(\text{SeC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Me})_2)\}]$ (**7**) se sintetizaron (**Esquema 10**).



Esquema 10. Reactivos y condiciones: i) $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{OTf})]$, CH_2Cl_2 , 1h, r.t., 89%; ii) $[\text{AgOTf}]$, CH_2Cl_2 , 2h, r.t., 54%

La comparación de sus espectros de ^1H RMN, se observó que con respecto a 5, en los complejos 6 y 7 las resonancias se desplazan a la izquierda después la coordinación, (**Figura 26**).

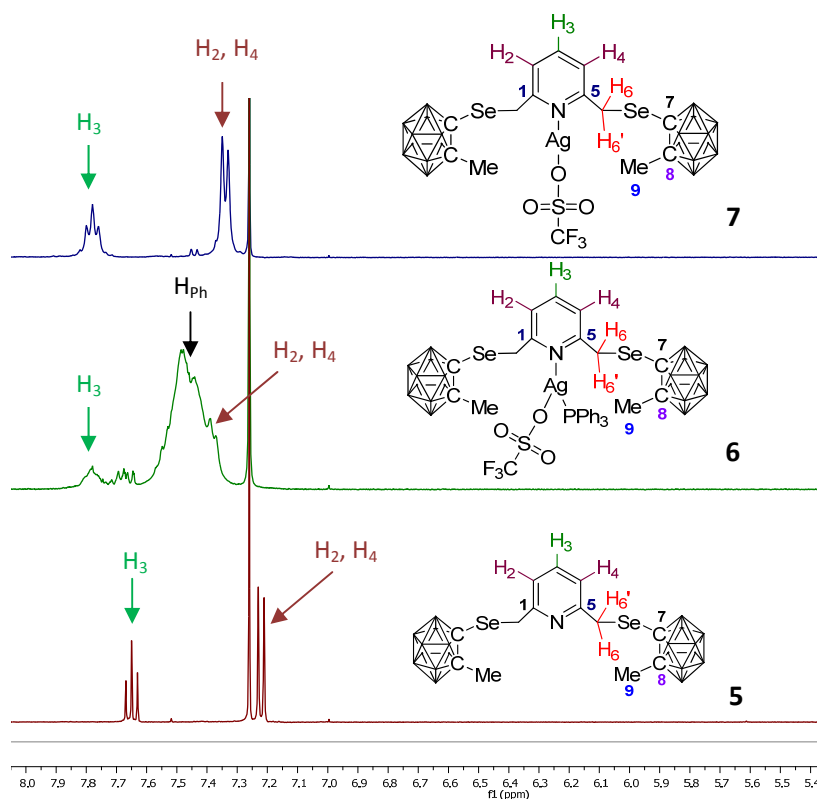
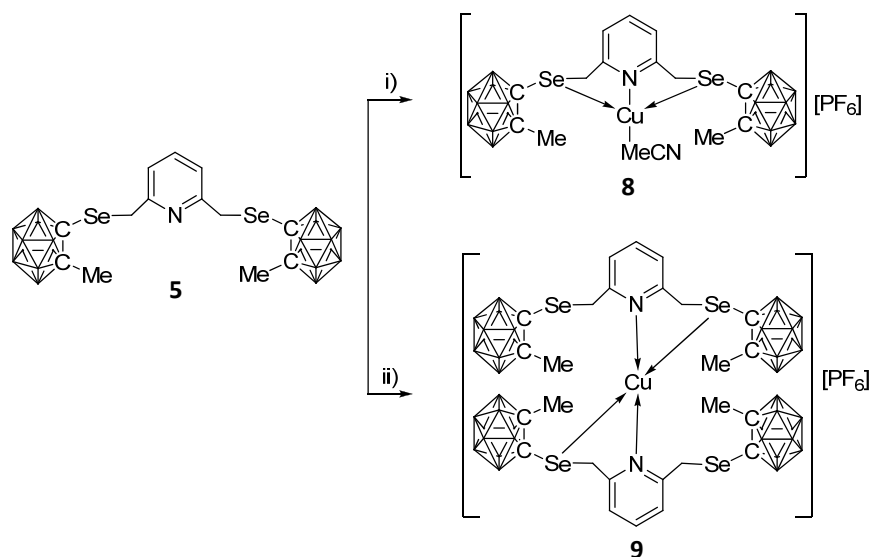


Figura 26. Espectros ^1H RMN apilados (CDCl_3 , 400 MHz) para los complejos de 5, 6 y 7; detalle de la región aromática

A través de la espectroscopia IR se reveló que en **6** y **7** el fragmento triflato permaneció unido covalentemente a la plata. Un estudio comparativo de los espectros IR de los complejos de plata **6** y **7** da la observación que la vibración N-Ag surgen como una banda ancha a 422 cm^{-1} en **6**, respectivamente 392 cm^{-1} en el caso de **7**.

En el estudio general, las siguientes reacciones implicita el uso de derivados de cobre, y de esta manera se hace reaccionar **5** con $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ en 1:1 respectivamente 2:1 relación molar, lo que lleva a los complejos $[(\text{MeCN})\text{Cu}\{\text{Py}(\text{CH}_2)_2(\text{SeC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Me})_2\}](\text{PF}_6)$ (**8**) respectivamente $[\text{Cu}\{\text{Py}(\text{CH}_2)_2(\text{SeC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Me})_2\}_2](\text{PF}_6)$ (**9**), véase el **Esquema 12**.



Esquema 12. Reactivos y condiciones: i) $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, CH_2Cl_2 , 2h, r.t., 85%; ii) $\frac{1}{2}$ $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, CH_2Cl_2 , 2h, r.t., 77%

Con respecto al **5**, el espectro de RMN ^1H , de **8** y **9** presenta el mismo patrón RMN en la región aromáticas, las resonancias se desplazan a la izquierda después de la coordinación de los derivados de cobre. Por otra parte, la resonancia asignado a los protones MeCN se ve en δ 2,21 ppm en **8** (**Figura 32**), mientras que en **9** de los protones del grupo MeCN no aparecen.

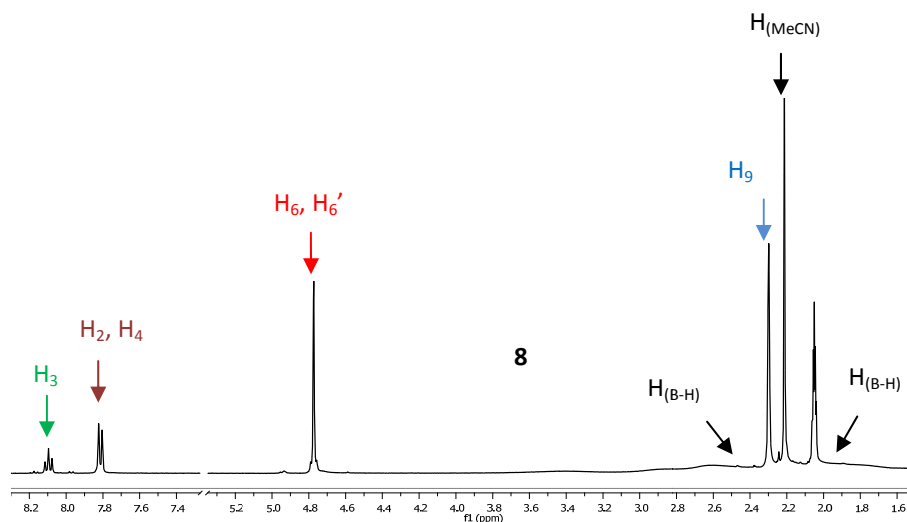


Figura 32. El espectro de RMN ^1H (acetona- d_6 , 400 MHz) del complejo **8**

Para una caracterización completa la espectrometría de masas MALDI fue empleada. Los espectros MALDI (+) MS de **8** (Figura 35) y **9** reveló la formación de los complejos en título.

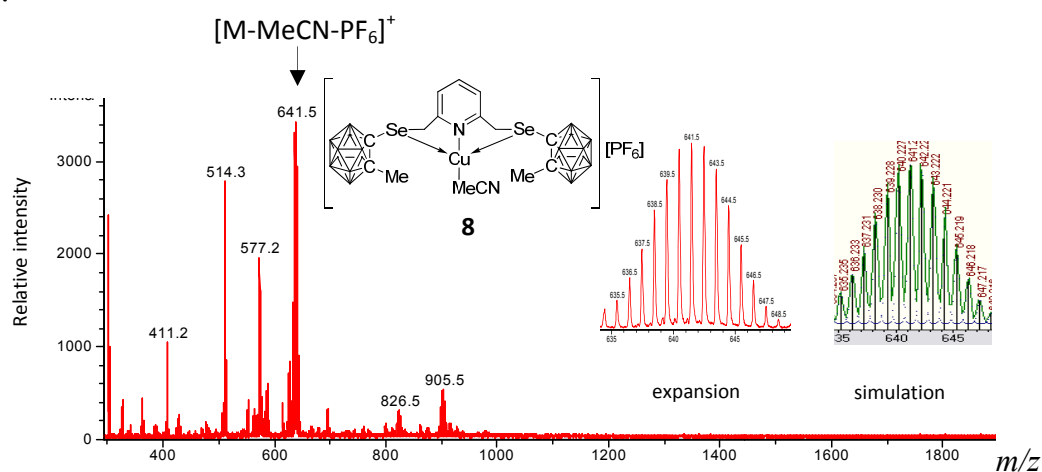
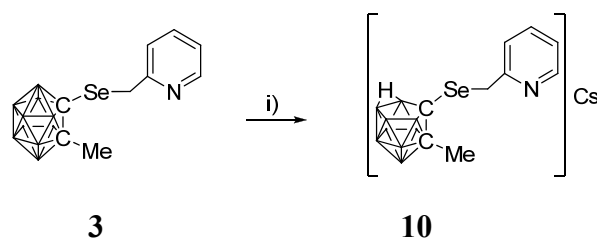


Figura 35. El espectro MALDI(+)-MS del complejo **8**, incluyendo una simulación (inserción derecha) del patrón isotópico

1.3.3. Síntesis de *nido* carboranos

Tras estos resultados, hemos tratado de eliminar un vértice boro-hidrógeno de los ligandos *closo* **3** y **5**. De esta manera, se empleó una reacción de deboronation, y un vértice de la especie *closo* **3** y **5** fue retirado que conduce al *nido* carboranos **10** y **11**. La adición de CsF a la *closo* carboranos **3** y **5** en etanol permitió la preparación $[(\text{Py}(\text{CH}_2)(\text{SeC}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{Me}))\text{]}^-\text{Cs}^+$ (**10**), (Esquema 13), respectivamente $[(\text{Py}(\text{CH}_2)_2(\text{SeC}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{Me}))_2]\text{Cs}^+$ (**11**), (Esquema 14).



Esquema 13. Reactivos y condiciones: i) CsF, EtOH, 25h reflux, 97%

En la **Figura 38** se presenta el espectro de RMN ^1H del complejo **10**.

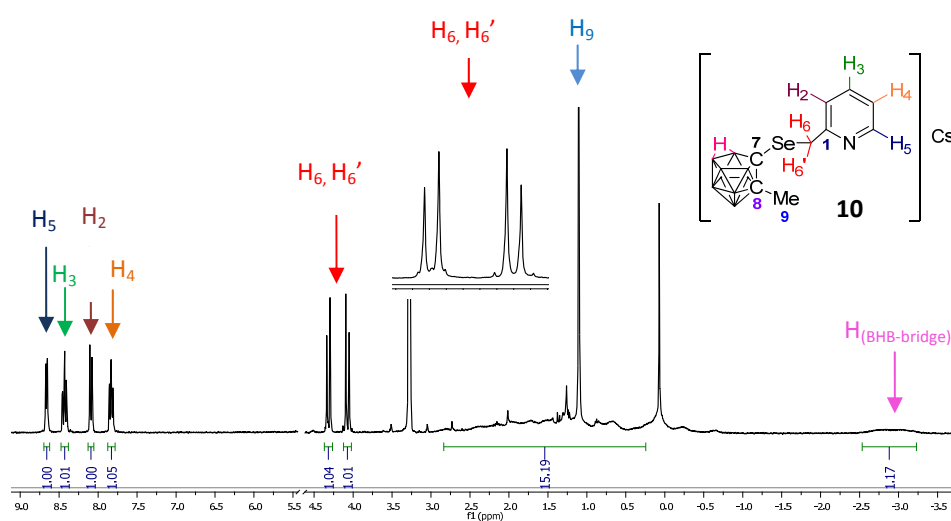


Figura 38. El espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) del complejo **10**

En el espectro ES(-) MS de complejo **10** picos correspondientes a $[\text{M}-\text{Cs}]^-$ se detectaron a m/z 318, (**Figura 40**).

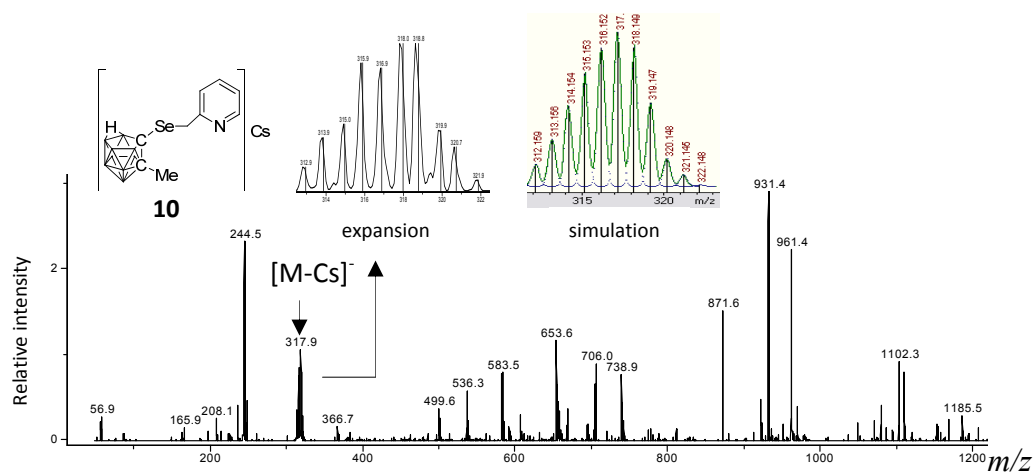
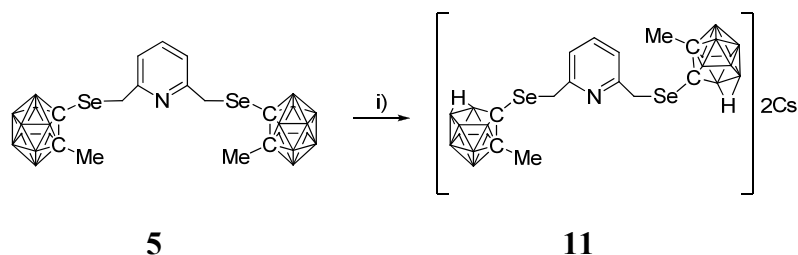


Figura 40. El espectro ES(-) MS del complejo **10**, incluyendo una simulación (inserción derecha) del patrón isotópico

La degradación parcial de ligando **5** se logró, mediante la disolución del compuesto *closo* **5** en una solución de CsF en etanol en las condiciones de reflujo. En este caso dos grupos B-H se retiraron llevando a compuestos $[(\text{Py}(\text{CH}_2)_2(\text{SeC}_2\text{B}_9\text{Me}_2))_2]\text{Cs}^+$ (**11**), véase el **Esquema 14**.



Esquema 14. Reactivos y condiciones: i) CsF, EtOH, 25h reflujo, 95%

Los espectros de RMN confirmó el proceso de degradación parcial. La aparición de la resonancia B-H-B está de acuerdo con la existencia de la especie *nido* y se detectó en δ -2,52 ppm como una señal muy amplia, (**Figura 41**).

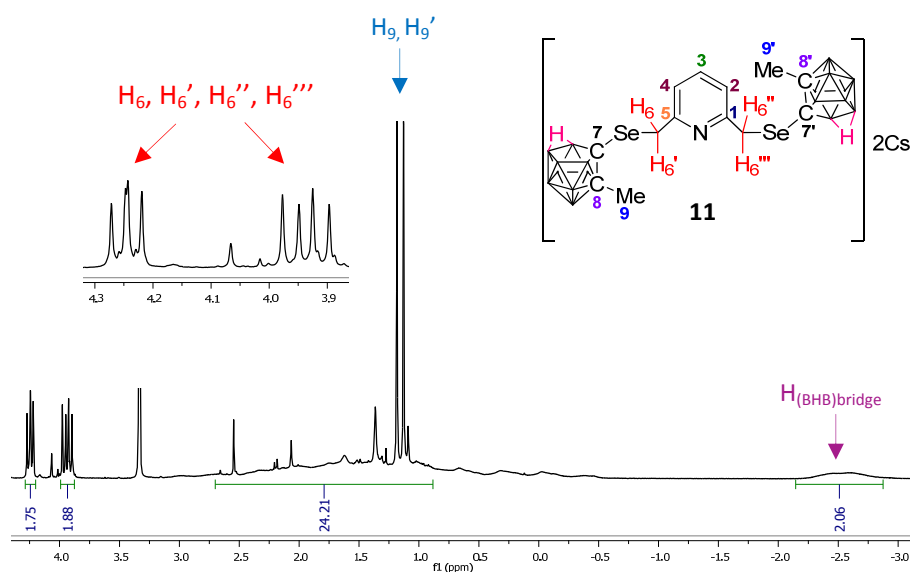


Figura 41. Fragmento del espectro de RMN ^1H (methanol- D_4 , 400 MHz) del compuesto **11**

Por otra parte, el espectro de masas ES (-) MS de **11** indica la presencia de la substancia esperada. El fragmento aniónico $[\text{M}-2\text{Cs}+\text{H}]^-$ se formó por la pérdida de los dos átomos de cesio y se ha detectado a m/z 556, **Figura 43**.

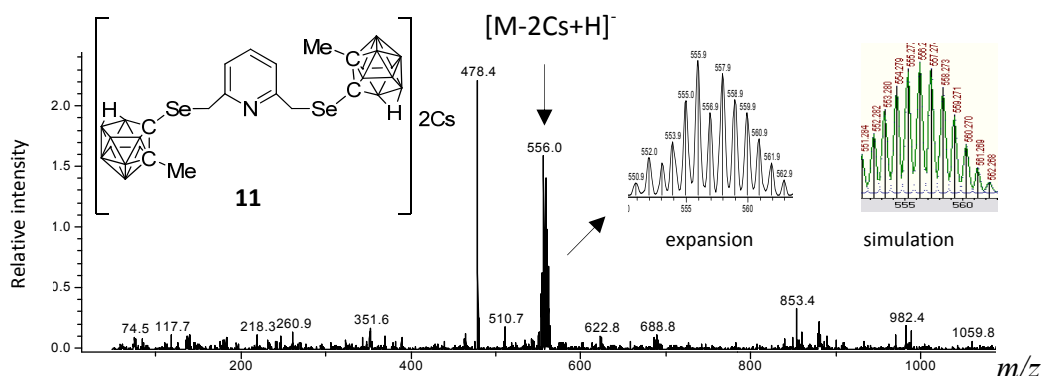
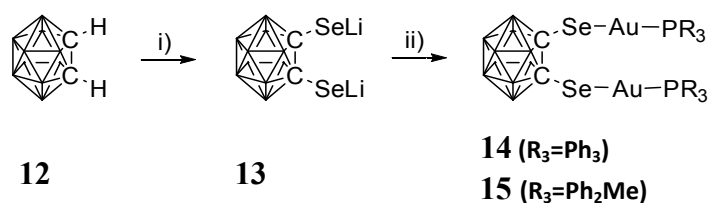


Figura 43. El espectro de ES(-) MS de complejo **11**, incluyendo una simulación (inserción derecha) del patrón isotópico

1.3.4. Síntesis y reactividad de 1,2-Se carborano con derivados de oro

A partir de [1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₂] (**12**) se activa los grupos C-H utilizando *n*BuLi y posterior la adición de selenio elemental ofrece el intermediario **13**. Los transformaciones posteriores supuesto la utilización *in situ* de derivados de oro [(PR₃)AuCl] que lleva a los complejos [(PR₃)₂Au₂(Se₂C₂B₁₀H₁₀)], [PR₃= PPh₃ (**14**), PR₃= PPh₂Me (**15**)], véase el **Esquema 15**.



Esquema 15. Reactivos y condiciones: i) *n*BuLi, Et₂O (0°C, 1h), Se (r.t., 3h); ii) [(PR₃)AuCl], Et₂O, 3h, 10°C, 55% (**14**), 50% (**15**)

Para confirmar la estructura cristales adecuados para los estudios de difracción de rayos X se obtuvieron de una solución de **15** en metanol por evaporación lenta, (**Figura 48**). En el cristal de **15** interacciones intramoleculares entre los átomos de oro de fuerza significativa se establecieron, Au(1)⋯Au(2) 2.940(4) Å, [cf. $\sum r_{cov}$ (Au,Au) 2.68 Å, $\sum r_{vdW}$ (Au,Au) 3.4 Å]. La coordinación en torno a átomo de oro Au(1) es lineal con un ángulo de Se(1)-Au(1)-P(1) de 170.74(7)° y al mismo tiempo sobre Au(2) se observa una geometría plana distorsionada con el ángulo de Se(2)-Au(2)-P(2) 154.57(8)°.

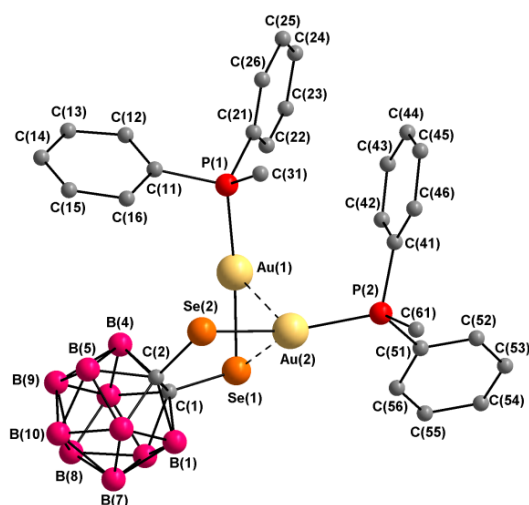


Figura 48. Estructura molecular del complejo **15**

Sin embargo, la diferencias de geometría de coordinación se puede explicar por la interacción entre Se(1) y Au(2) de 3.0266(13) Å, [$\sum r_{cov}(\text{Se},\text{Au})$ 2.51 Å, $\sum r_{vdW}(\text{Se},\text{Au})$ 3.7 Å]. En el estado sólido, dos unidades [(PPh₂Me)₂Au₂(Se₂C₂B₁₀H₁₀)] forman un complejo dinuclear (**Figura 49**).

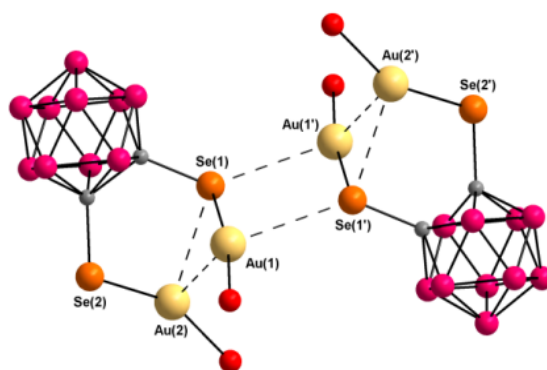


Figura 49. Unidad dinuclear en el cristal de complejo **15**, los grupos fenilo y los grupos metilo unidos al fósforo, también los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad

1.4. CONCLUSIONS

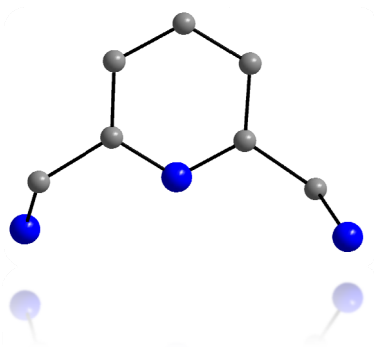
1. En el capítulo 1 se preparan nuevos carboranos organoseleniados [(PyCH₂)(SeC₂B₁₀H₁₀Me)] (**3**) y [(Py(CH₂)₂(SeC₂B₁₀H₁₀Me)₂)] (**5**). Se sintetizan a través de la activación C-H de correspondiente carborano [C₂B₁₀H₁₁Me] (**1**) con *n*BuLi y selenio finamente dividido. La posterior reacción con 2-(bromometil)piridina o 2,6-bis(bromometil)piridina conduce a **3** y **5**. Los estudios de difracción de rayos X, espectroscopia IR y RMN y espectrometría de masas, confirman las estructuras propuestas. Los complejos de metales sintetizados son aniónicos o neutros. A partir de estos ligandos se han preparado nuevos complejos metálicos de cobre o plata. Cuando se hace **3** con triflato de plata en relación molar de 1:1 el resultado complejo [Ag{(PyCH₂)(SeC₂B₁₀H₁₀Me)}](OTf) (**4**) es iónico. Por el contrario, en el caso de **5**, las reacciones de coordinación con trifenilfosfina triflato de plata y triflato de plata, respectivamente, da los complejos neutro [(PPh₃)(OTf)Ag{(Py(CH₂)₂(SeC₂B₁₀H₁₀Me)₂)}] (**6**) y [(OTf)Ag{(Py(CH₂)₂(SeC₂B₁₀H₁₀Me)₂)}] (**7**).

2. La degradación parcial de los ligandos *closo* anteriores conduce a los correspondientes *nido* derivados aniónicos [(Py(CH₂)(SeC₂B₉H₉Me)]⁻Cs⁺ (**10**) y [(Py(CH₂)₂(SeC₂B₉H₉Me)₂)]⁻Cs⁺ (**11**).

3. Los complejos de oro [(PPh₃)₂Au₂(Se₂C₂B₁₀H₁₀)] (**14**) y [(PPh₂Me)₂Au₂(Se₂C₂B₁₀H₁₀)] (**15**) fueron preparados a través de la activación C-H de [1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₂] (**12**) con *n*BuLi (proporción de 1:1) en éter dietílico seguida por la inserción de selenio. Después de añadir en situ [(PPh₃)AuCl] respectivamente [(PPh₂Me)AuCl] se obtienen **14** y **15**. La estructura molecular de **15** se determinó mediante estudios de difracción de rayos X y se descubrió que **15** muestran en su estructura cristalina interacciones oro-oro intramoleculares. El trabajo cubierto en esta parte demuestra los muchos beneficios de usar carboranos y metallocarboranos como componentes de la química organometálica.

Parte 2

Síntesis y reactividad de ligandos de tipo pinza NN'N o SeNSe con derivados de oro, plata y cobre



2.2. OBJETIVOS

Siendo conocida la importancia de los derivados de tipo pinza en la química organometálica, nuestro objetivo principal fue preparar diferentes derivados de tipo pinza NN'N y SeNSe y estudiar su interacción con los metales.

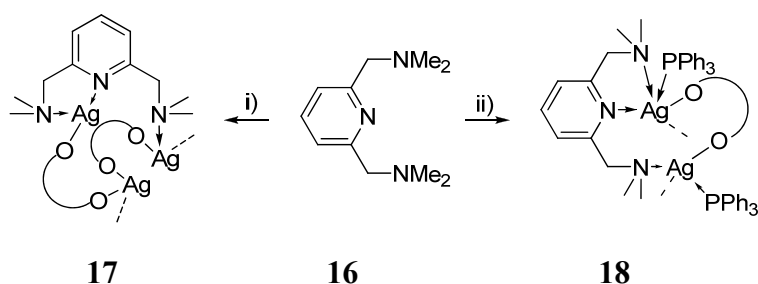
Los ligandos de tipo pinza NN'N y SeNSe pueden ser objeto de interacción con derivados oro, plata y cobre s (por ejemplo, $[HAuCl_4]$, $[(PPh_3)Ag(OTf)]$ y $[Cu(MeCN)_4]PF_6$ en diferentes proporciones molares.

Asimismo, la reactividad y la química de coordinación del NN'N y SeNSe es un objetivo que queremos seguir. Investigaciones detalladas y la comprensión de las similitudes pueden aportar información muy interesante sobre este tipo de pinzas.

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

2.3.1. Síntesis y reactividad de ligando de tipo pinza NN'N con derivados de plata

La reacción del ligando NN'N (**16**) y $[\text{CF}_3\text{COOAg}]$ o $[(\text{PPh}_3)\text{Ag}(\text{OTf})]$ en proporción molar 1:1 dio complejos $\{(\text{CF}_3\text{COOAg})_n[(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{Py}]_n\}$ (**17**) respectivamente $[(\text{PPh}_3)(\text{OTf})\text{Ag}_2(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{Py}]$ (**18**), (**Esquema 16**).



Esquema 16. Reactivos y condiciones: i) $[\text{CF}_3\text{COOAg}]$, CH_2Cl_2 , 1h, r.t., ii) $2[(\text{PPh}_3)\text{Ag}(\text{OTf})]$, CH_2Cl_2 , 1h, r.t., 92%

El patrón de los espectros de RMN ^1H para los complejos de **17** y **18** con respecto al NN'N **16** está en consonancia con la coordinación de los derivados plata en la solución, véase la **Figura 57**.

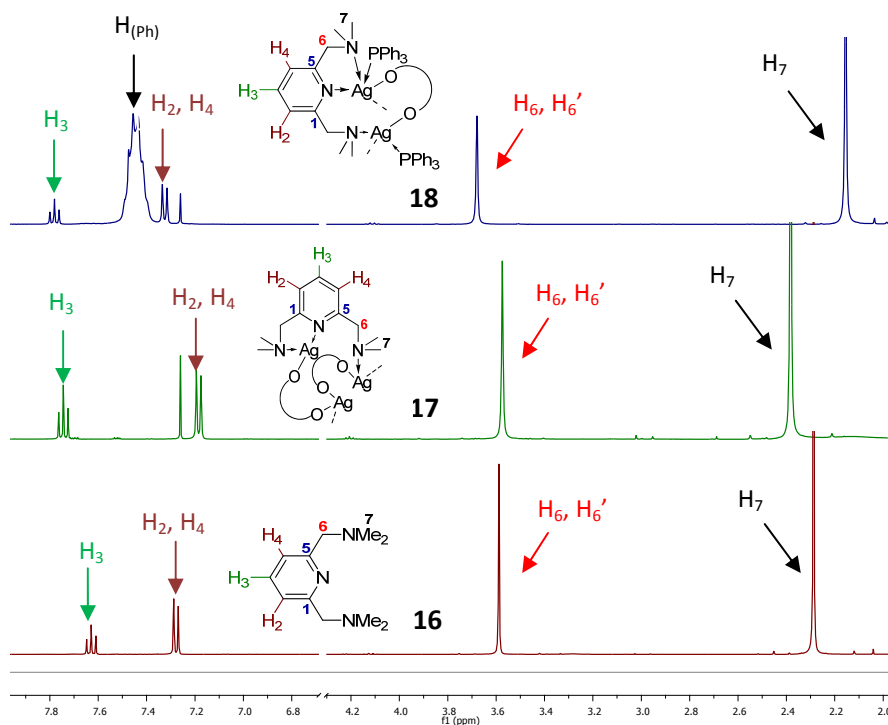


Figura 57. Detalle de los espectros de RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) de **16**, **17** y **18**

Los estudios de difracción de rayos X revelaron que **17** cristalizan como polímero. La estructura cristalina y molecular de **17** se muestra en la **Figura 67** y **Figura 68**. Se notó también la presencia de los contactos entre los átomos de plata $\text{Ag}(1)\cdots\text{Ag}(2)$ de $3.075(5)$ Å y $\text{Ag}(3)\cdots\text{Ag}(2)$ de $3.008(4)$ Å, [cf. $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Ag},\text{Ag})$ 3.4 Å].

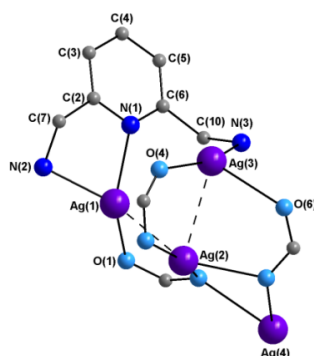


Figura 67. Vista en perspectiva de la forma monomérica en el complejo **17**

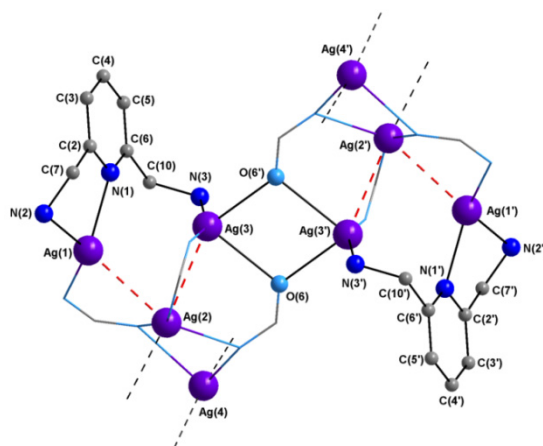
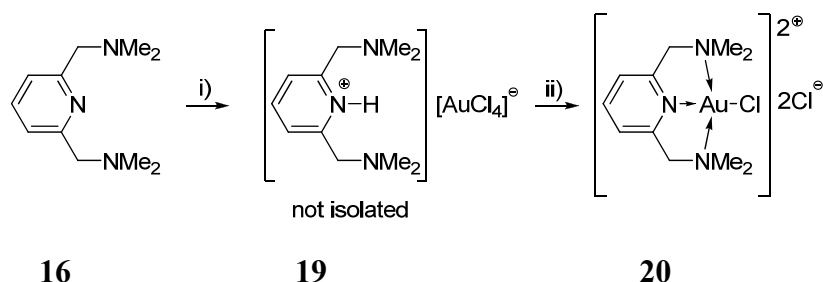


Figura 68. Vista en perspectiva de la forma polimérica en el complejo **17**

2.3.2. Síntesis de los complejos de tipo pinza NN'N con derivados de oro

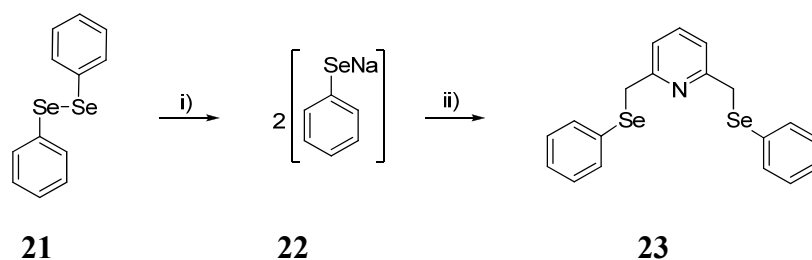
El complejo de oro (III) $[\text{ClAu}(\text{NN}'\text{N})]\text{Cl}_2$ (**20**) fue preparado a partir de la reacción directa de $\text{H}[\text{AuCl}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con NN'N (**16**), y ofrece en la primera etapa de reacción el intermediario $[(\text{NN}'\text{HN})][\text{AuCl}_4]$ (**19**), véase la **Esquema 23**.



Esquema 23. Reactivos y condiciones: i) $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Et_2O , 30', r.t.; ii) NaHCO_3 , THF, 24h, r.t., 87%

2.3.3. Síntesis y reactividad de ligando de tipo pinza SeNSe con complejos de oro

La reacción de reducción de Ph_2Se_2 (**21**) con NaBH_4 dado el intermediario **22** y la posterior adición de 2,6-bis-(bromometilo)-piridina conduce al compuesto $[\text{Py}(\text{CH}_2)_2(\text{SePh})_2]$ (**23**), véase la **Esquema 24**.



Esquema 24. Reactivos y condiciones: i) NaBH_4 , EtOH , 20', r.t.; ii) $[\text{Py}(\text{CH}_2\text{Br})_2]$, r.t., 1h, 95%

La estructura molecular de ligando **23** se ha obtenido mediante estudios de difracción de rayos X, véase la **Figura 76**.

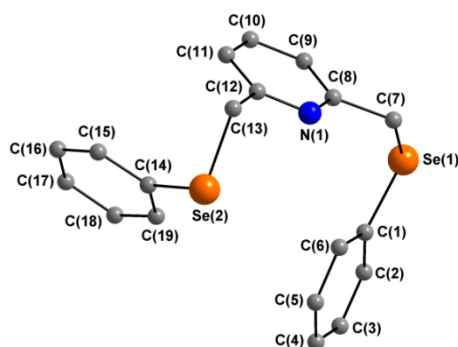


Figura 76. La estructura molecular de ligando **23**

Enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares de tipo C-H...Se están establecidos en el cristal de **23**, (**Figura 77**), la formación de los enlaces de hidrógeno conduce a una cadena polimérica, [*cf.* $\Sigma r_{vdw}(Se,H)$ 3.45 Å].

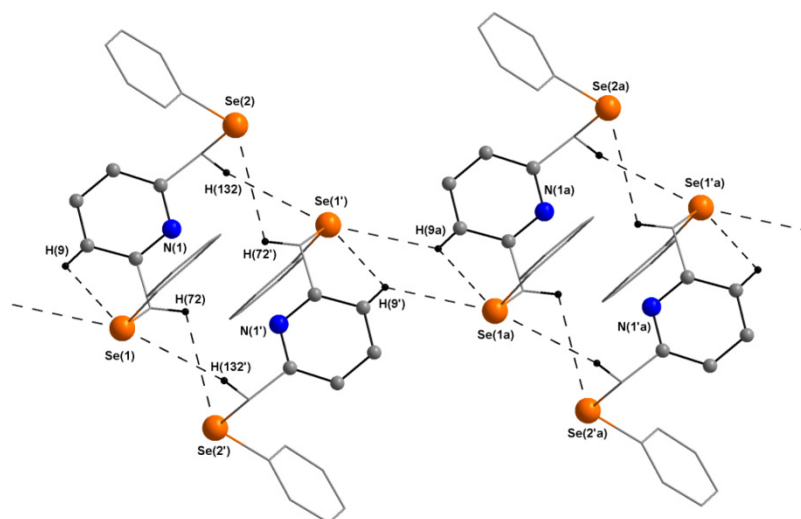
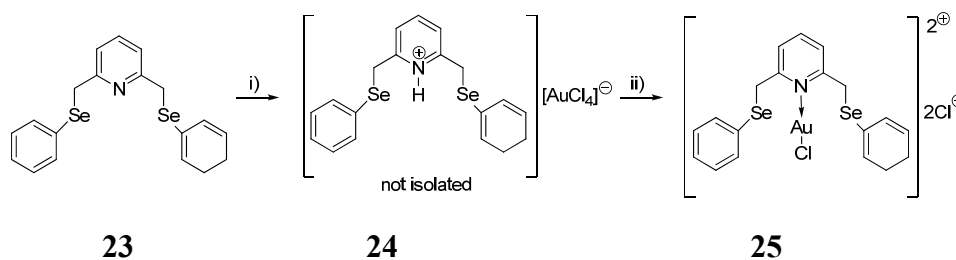


Figura 77. Cadena polimérica en el cristal de **23** sobre la base de contactos C-H...Se intra- e intermoleculares

En condiciones de reacción similares a la formación de **20**, el complejo de oro **25** fue sintetizado, ver **Esquema 25**.

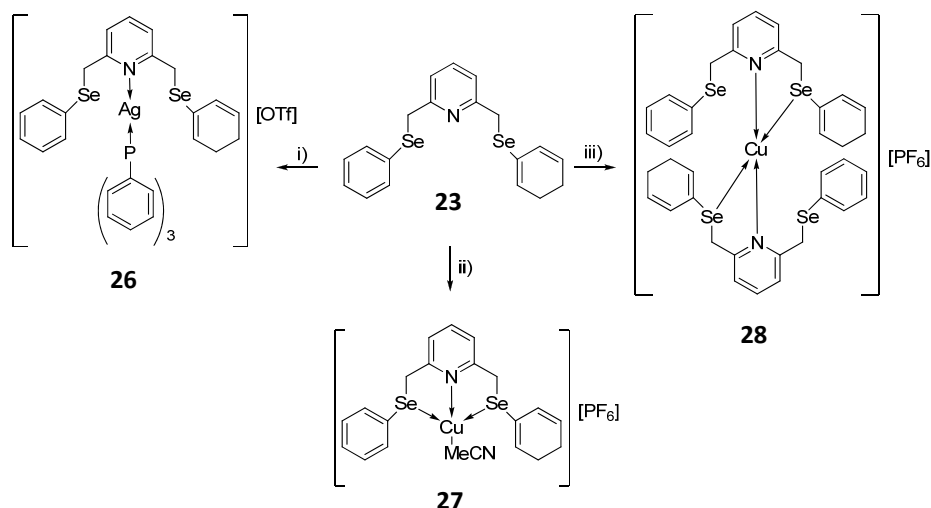


Esquema 25. Reactivos y condiciones: i) H[AuCl₄] \cdot 3H₂O, Et₂O, 30°, r.t.; ii) NaHCO₃, THF, 24h, r.t.

2.3.4. Síntesis de los complejos de plata y cobre con el ligando de tipo pinza SeNSe

Los complejos [(PPh₃)Ag{Py(CH₂)₂(SePh)₂}](OTf) (**26**), [(MeCN)Cu{Py(CH₂)₂(SePh)₂}] \cdot (PF₆) (**27**) y [Cu{Py(CH₂)₂(SePh)₂}] \cdot (PF₆) (**28**) se forman como resultado de la reacción entre el **23** con [(PPh₃)Ag(OTf)] respectivamente [Cu(MeCN)₄]PF₆ en relación molar de 1:1 por **26**, o en 1:1 y 2:1 en los casos de **27** y **28**

(Esquema 26). Una comparación de los espectros de RMN ^1H de **26**, **27** y **28** se presenta en la Figura 79.



Esquema 26. Reactivos y condiciones: i) $[\text{Ag}(\text{OTf})(\text{PPh}_3)]$, CH_2Cl_2 seco, 1h, r.t., 82%; ii) $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, CH_2Cl_2 seco, 3h, r.t., 87%; iii) $\frac{1}{2} [\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, CH_2Cl_2 seco, 3h, r.t., 92%

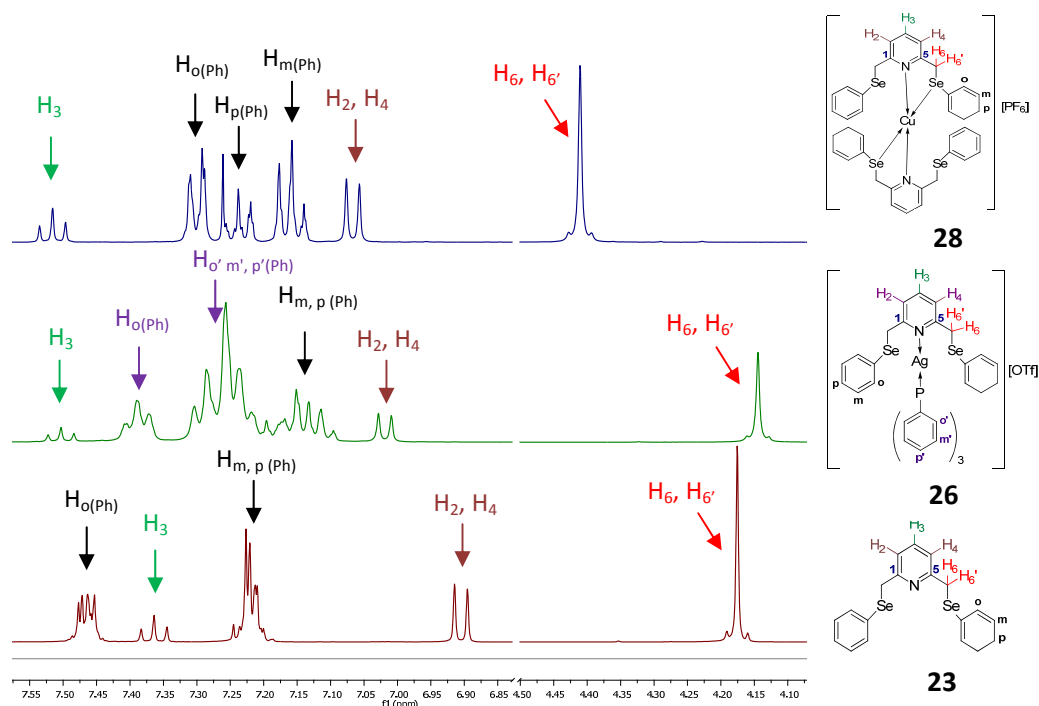


Figura 79. Detalle de los espectros RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) de los complejos **23**, **26** y **28**

La espectrometría de masas se llevó a cabo para los complejos **26**, **27** y **28**, el espectro de masas ES(+) MS de **26** se caracteriza por la aparición del pico molecular a m/z 787.7, (**Figura 86**).

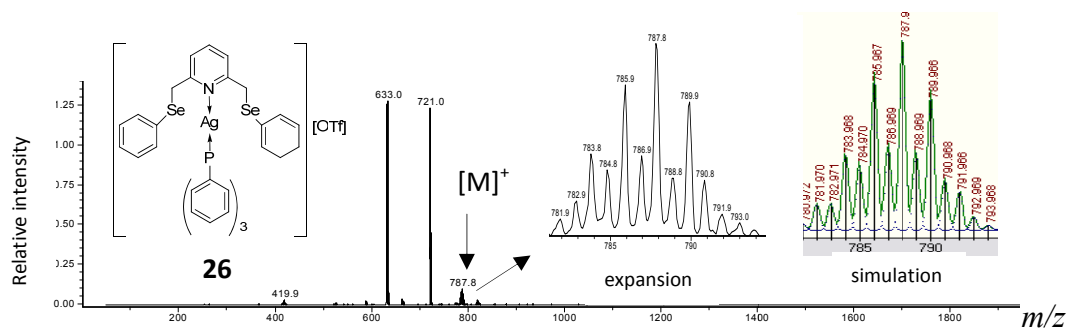


Figura 86. El espectro de masas ES(+) MS de complejo **26**, incluyendo una simulación (inserción derecha) del patrón isotópico

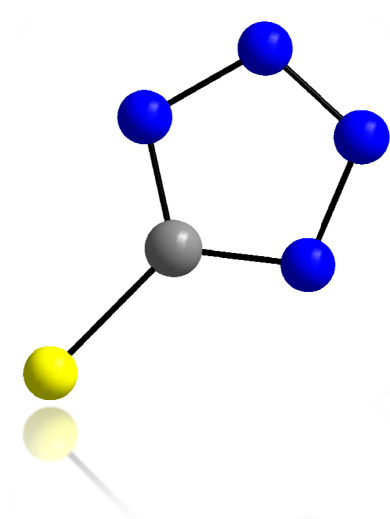
2.4. CONCLUSIONS

4. En el capítulo 2, ligandos pinza tipo NN'N y SeNSe se prepararon. Un estudio de detalle de su química de coordinación hacia los grupos de monedas de metal se realizó. Reacciones de complejación entre el donante de nitrógeno tridentado NN'N [2,6-(Me₂NCH₂)Py] (**16**) y el trifluoroacetato de plata, respectivamente trifenilfosfina triflato de plata, ofrece $\{(CF_3COOAg)_n[(Me_2NCH_2)_2Py]_n\}$ (**17**) y $[(PPh_3)(OTf)Ag_2(Me_2NCH_2)_2Py]$ (**18**). En caso de **17**, los estudios de difracción de rayos X revelaron una estructura polimérica, mientras que para **18**, la RMN, masas y los estudios de infrarrojos indican un complejo neutro. Cuando NN'N **16** se hace reaccionar con H[AuCl₄], el complejo iónico $[ClAu(NN'N)]Cl_2$ (**20**) se obtiene, donde el átomo de oro es coordinado por el conjunto de átomos donantes en el ligando NN'N.

5. El ligando pinza selenolado SeNSe $[Py(CH_2)_2(SePh)_2]$ (**23**) fue preparado por división del enlace selenio-selenio en el diseleniuro de difenilo y la reacción con 2,6-bis-(bromometil)-piridina. Los complejos metálicos $[(PPh_3)Ag\{Py(CH_2)_2(SePh)_2\}](OTf)$ () respectivamente $[(MeCN)Cu\{Py(CH_2)_2(SePh)_2\}](PF_6)$ () y $[Cu\{Py(CH_2)_2(SePh)_2\}_2](PF_6)$ () se han preparado por la reacción de SeNSe **23** con $[(PPh_3)Ag(OTf)]$ y $[Cu(MeCN)_4]PF_6$. Los análisis indican que el complejo de plata **26** es neutro, mientras que los de cobre **27** y **28** son iónicos.

Parte 3

Síntesis y reactividad de ligandos de tipo tio tetrazol con derivados de oro y plata



3.2. OBJETIVOS

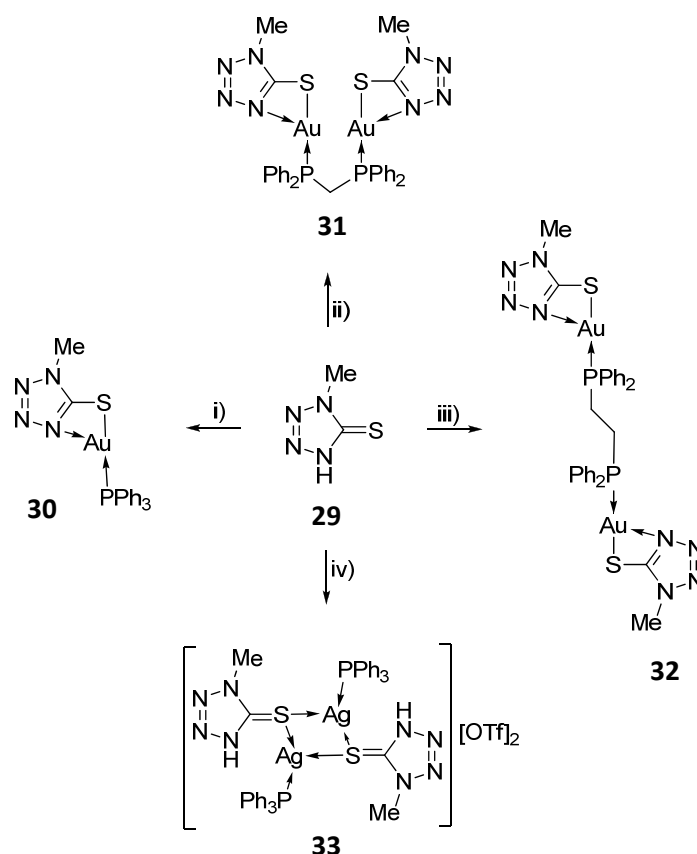
La posibilidad de introducción directa de nuevos derivados metálicos a través de la formación de la enlace S-M covalente o coordinación no es una estrategia simple, aunque es un procedimiento sintético altamente atractivo. El patrón de reactividad más fundamental consiste en las formas tautoméricas presentes en el ligando tio tetrazoles. Esta característica hace los ligandos tio tetrazoles muy versátiles en la química de coordinación por los diferentes modos de coordinación que pueden aparecer. La reactividad de tio tetrazoles hacia derivados de oro y plata no ha sido profundamente investigado hasta ahora y por este razón el presente trabajo trata de una caracterización completa de los complejos de oro y plata con el ligando tio tetrazoles. Para una mejor comprensión del comportamiento en la solución y en estado sólido de los complejos tio tetrazoles con metales, han sido utilizados los primeros ejemplos publicados de complejos de tipo tetrazole con enlace Au-S y Ag-S. Por lo tanto, para este trabajo, dos objetivos principales se han establecido:

- 1. El diseño de nuevos sistemas covalentes o de coordinación donde las interacciones aurofilicos o argentofilicos se producen.*
- 2. Para observar las diferentes modalidades de coordinación del tio tetrazoles hacia derivados de oro y plata.*

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.3.1. Síntesis de complejos de 1-metilo-tetrazoline-5-tiona con oro y plata

La reacción entre el ligando **29** y $[(PPh_3)AuCl]$ en relación molar de 1:1 dio $[(PPh_3)Au(SCN_4Me)]$ (**30**) y con $[(\mu-dppm)Au_2Cl_2]$ ($dppm=Ph_2PCH_2PPh_2$) respectivamente $[(\mu-dppe)Au_2Cl_2]$ ($dppe=Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) en relación molar de 2:1 ofrece $[(\mu-dppm)Au_2(SCN_4Me)_2]$ (**31**) y $[(\mu-dppe)Au_2(SCN_4Me)_2]$ (**32**). El complejo $[(PPh_3)Ag(HSCN_4Me)]_2(OTf)_2$ (**33**) se preparó en CH_2Cl_2 como disolvente, en este caso el derivado de plata $[(PPh_3)Ag(OTf)]$ se utiliza como agente de complejación, (**Esquema 30**).



Esquema 30. Reactivos y condiciones: i) $[(PPh_3)AuCl]$, dry THF, NEt_3 , 3h, r.t., 80%; ii) $[(\mu-dppm)Au_2Cl_2]$, THF seco, Et_3N , 3h, r.t., 91 %; iii) $[(\mu-dppe)Au_2Cl_2]$, THF seco, Et_3N , 3h, r.t., 81 %; iv) $[(PPh_3)Ag(OTf)]$, CH_2Cl_2 seco, 2h, r.t., 81%

Las estructuras de los complejos de **31** y **32** fueron también confirmadas mediante estudios de difracción de rayos X. La estructura cristalina de **31** contiene dos moléculas independientes y el debate con respecto a nivel molecular se referirá a las moléculas **31a** y **31b**, (**Figura 103**). En los dos casos los átomos de oro están dicoordinados con una geometría casi lineal, el ángulo S-Au-P de $[P(1)-Au(1)-S(1)]$ $173.05(5)^\circ$ respectivamente $P(2)-$

Au(2)-S(2) $176.74(5)^\circ$ en **31a** mientras que en **31b** los ángulos están P(3)-Au(3)-S(3) $169.13(5)^\circ$ y P(4)-Au(4)-S(4) $173.03(5)^\circ$. Interacciones aurofílicas se observaron en ambos casos, en **31a** la distancia Au(1)⋯Au(2) es $3.2142(3) \text{ \AA}$, mientras que en **31b** la distancia es más corta Au(3)⋯Au(4) $3.1046(3) \text{ \AA}$, [cf. $\sum r_{\text{cov}}(\text{Au,Au}) 2.68 \text{ \AA}$, $\sum r_{\text{vdw}}(\text{Au,Au}) 3.4 \text{ \AA}$].

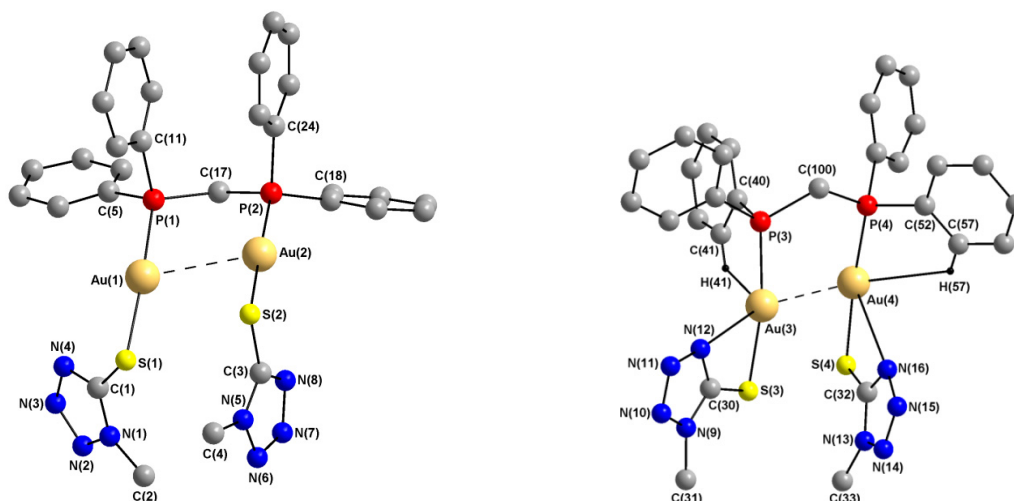


Figura 103. Las estructuras de **31a** (izquierda) y **31b** (derecha); Los átomos de hidrogeno (excepto los que participan en las interacciones agósticas), se han omitido para mayor claridad

La estructura cristalina de complejo **32** reveló tres moléculas independientes, **32(a-c)**, la **Figura 105** y **Figura 107**.

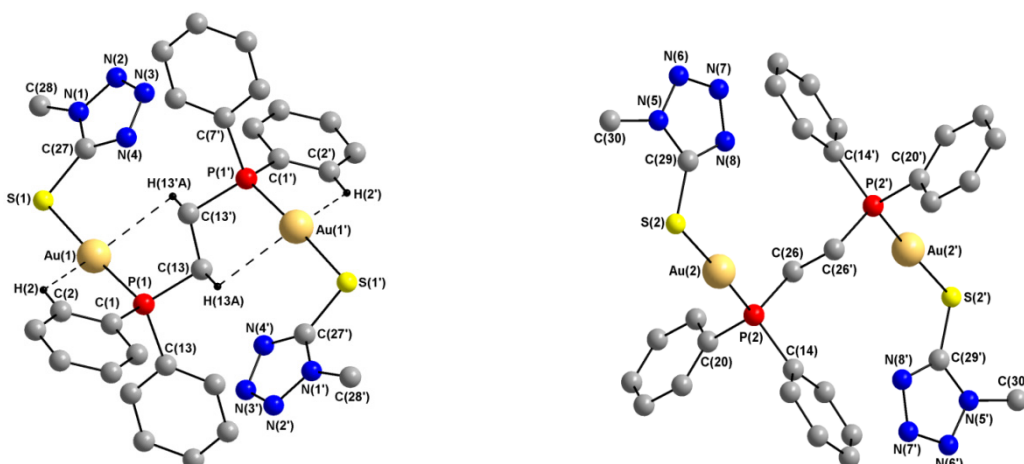


Figura 105. Las estructuras de **32a** (izquierda) y **32b** (derecha); Los átomos de hidrogeno (excepto los que participan en las interacciones agósticas), se han omitido para mayor claridad

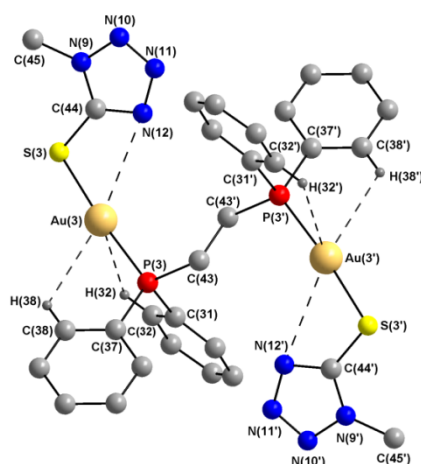


Figura 107. La estructura de **32c**; Los átomos de hidrogeno (excepto los que participan en las interacciones agósticas), se han omitido para mayor claridad

Las moléculas **32a** y **32b** son asociadas a través de contactos intermoleculares Au \cdots Au que forman una cadena polimérica (**Figura 108**).

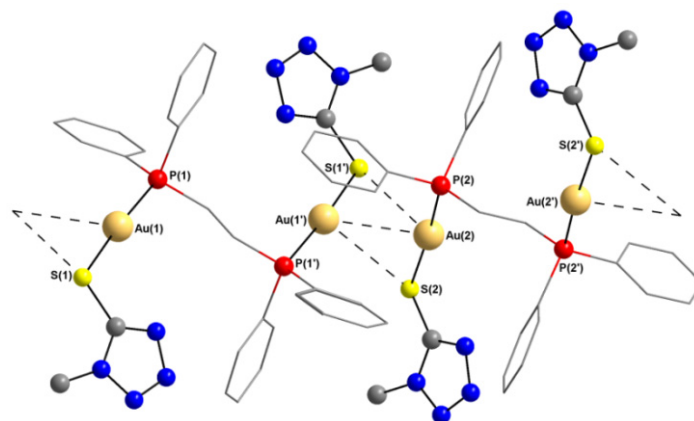


Figura 108. Cadena polimérica presente en el cristal de **32** sobre la base de contactos intermoleculares de tipo Au \cdots Au y S \cdots Au entre las moléculas **32a** y **32b**

Los análisis de difracción de rayos X reveló que el **33** cristaliza como un dímero (**Figura 109**) y la geometría de coordinación alrededor de los átomos Ag (I) se describe mejor como la forma-T distorsionada. En la molécula **33** interacciones de tipo Ag \cdots Ag, Ag(1) \cdots Ag(2) de 3.0287 (6) Å, [cf. $\sum r_{vdw}(\text{Ag},\text{Ag})$ 3.4 Å] están presentes. Además, el contraión triflato forma una moderadamente débil unión intramolecular de tipo Ag \cdots O [2.9978(48) y 3.0672(47) Å, cf. $\sum r_{vdw}(\text{Ag},\text{O})$ 3.1 Å], ver **Figura 109**.

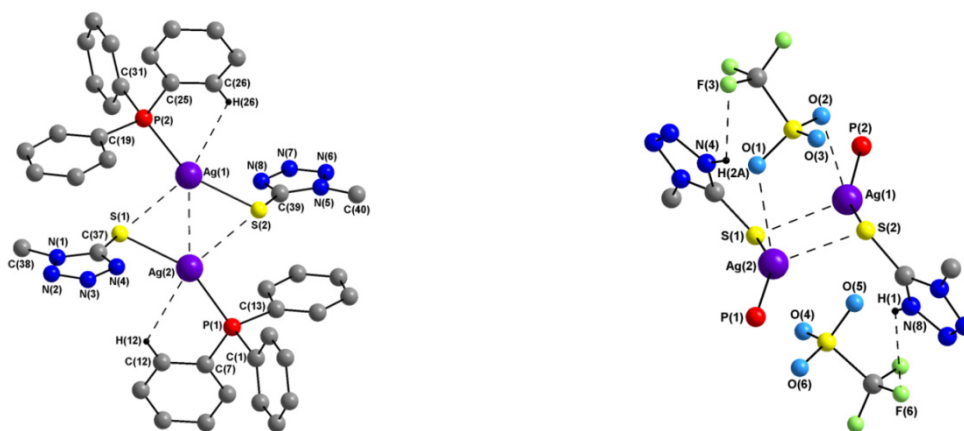


Figura 109. La estructura de complejo **33**; Los átomos de hidrogeno se han omitido para mayor claridad

Además de estas interacciones, en el cristal de **33** una capa de polímeros se construye a través de contactos inter-dímero de tipo N-H \cdots F, [H(40B) \cdots F(2') 2.5787(36) Å, *cf.* $\sum r_{vdw}(H,F)$ 3.05 Å], (**Figura 111**).

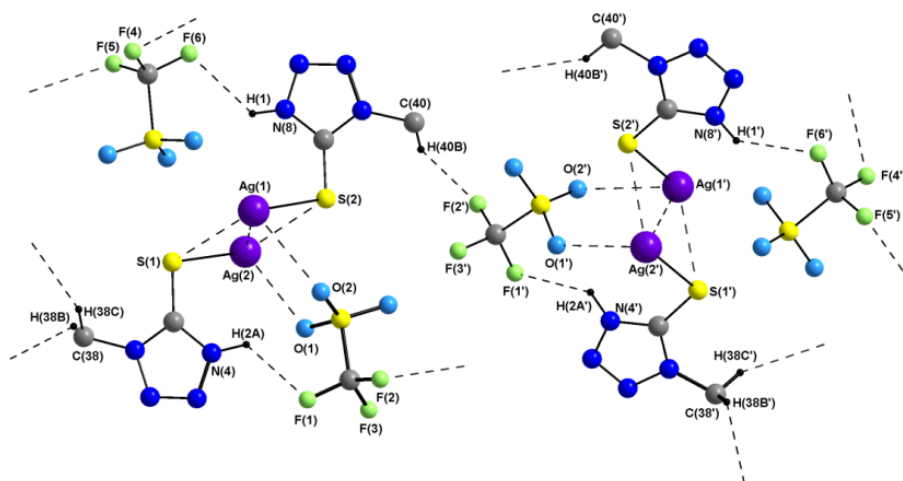


Figura 111. Asociaciones poliméricas en el cristal de **33** con interacciones N-H \cdots F y Ag \cdots O.

3.4. CONCLUSIONS

6. En el capítulo 3 se analiza un método eficaz de preparación de tiotetrazol complejos de plata y oro. La reacción de 1-metyl-tetrazolina-5-tiona con diferentes compuestos de plata(I) o oro(I) conduce a los complejos $[(PPh_3)Au(SCN_4Me)]$ (**30**), $[(\mu-dppm)Au_2(SCN_4Me)_2]$ (**31**), $[(\mu-dppe)Au_2(SCN_4Me)_2]$ (**32**) o $[(PPh_3)Ag(HSCN_4Me)]_2(OTf)_2$ (**33**) que han sido caracterizados mediante difracción de rayos X. Las estructuras de los dos derivados con difosfinas muestran interacciones aurofilicas intramoleculares o intermoleculares. El derivado de plata es un dímero con los ligandos tiotetrazol actuando de puente entre las dos platas. Este último presenta también interacciones argentofílicas.

7. En resumen, los cálculos teóricos del modelo de los complejos **30** y **32** se ajustan a las geometrías encontradas por difracción de rayos X, mientras que en el caso de **33**, los cálculos teóricos no han reproducido la geometría observada en la medida estructuran de rayos X.

Referencias

- ¹ M. E. Weeks, *Discovery of the Elements*, Mack: Easton, 6th edn., 1960.
- ² J. Forestier, *J. Lab. Clin. Med.*, 1935, **20**, 827.
- ³ (a) P. J. Sadler, *Adv. Inorg. Chem.*, 1991, **36**, 1; (b) P. J. Sadler and Z. Guo, *Pure Appl. Chem.*, 1980, **70**, 863; (c) O. M. N. Dhubhgail, P. J. Sadler, in *Metal Complexes in Cancer Chemotherapy*, VCH, Weinheim, 1993; (d) D. V. Parish, *Interdiscipl. Sci. Rev.*, 1992, **17**, 221; (e) C. F. Shaw, in *The Biochemistry of gold and Gold: Progress in chemistry, biochemistry and technology*, ed. H. Schmidbauer, Wiley, 1999, vol. 259; (f) S. Patai, Z. Rappoport, in *The Chemistry of Organic Derivatives of Gold and Silver*, Wiley, Chichester, 1999.
- ⁴ <http://www.mindat.org/photo-18989.html>
- ⁵ A. J. Lewis and D. T. Walz, in *Progress in Medicinal Chemistry*, ed. G. P. Ellis and G. B. West, Elsevier, Amsterdam, 1982, vol. 19.
- ⁶ R. J. Puddephatt and S. P. Fricker, *Transition Met. Chem.*, 1996, **21**, 377.
- ⁷ (a) W. J. Pope and C. S. Gibson, *J. Chem. Soc.*, 1907, 2061; (b) W. J. Pope and C. S. Gibson, *Proc. Chem. Soc.*, 1908, **23**, 245.
- ⁸ P. Pyykko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 4412.
- ⁹ (a) J. M. Forward, J. P. Fackler Jr. and Z. Assefa, in *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*, ed. D. M. Roundhill and J. P. Fackler Jr., Plenum Press Eds., New York, 1999; (b) E. J. Fernandez, A. Laguna and J. M. L. Luzuriaga, *Gold Bull.*, 2001, **34**, 14.
- ¹⁰ E. J. Fernandez, J. M. L. Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Perez, A. Laguna, A. A. Mohamed and J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2022.
- ¹¹ T. Bring, Ph.D. Thesis, University Vaxjo, Stockholm, 2006.
- ¹² A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker and H. Schmidbauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7006.
- ¹³ S. A. Cotton, in *Chemistry of Precious Metals*, Blackie Academic and Professional, London, 1997, 1st edn., pp. 273.
- ¹⁴ H. Arakawa, J. F. Neault and H. A. Tajmir-Riahi, *Biophys. J.*, 2001, **81**, 1580.
- ¹⁵ I. Haiduc, C. Silvestru, in *Organometallics in Cancer Chemotherapy, Transition Metal Compounds*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990, vol. 2, pp. 264.
- ¹⁶ R. C. Conry, *Copper: Inorganic & Coordination Chemistry*, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. Bruce King, Wiley, 2005, 2edn., pp. 940.
- ¹⁷ B. H. Lipshutz, S. S. Pfeiffer, *Copper: Organometallic Chemistry*, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, in, ed. R. Bruce King, Wiley, 2005, 2nd edn., pp. 959.
- ¹⁸ P. J. Perez and M. M. Diaz-Requejo, *Compounds of Groups 1 to 2 and 11 to 12*, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Elsevier, 2007, vol. 2, pp. 153-195.
- ¹⁹ (a) M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. N. Schwartz and M. S. Cohen, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 1111; (b) T. L. Heying, J. W. Ager Jr., S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak and J. W. Szymansk, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 1089.
- ²⁰ (a) L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, V. A. Brattsev, Y. A. Chapovskii and Y. T. Struchov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, 1963, **2**, 2069; (b) L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, V. A. Brattsev, Y. A. Chapovskii and Y. T. Struchov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, 1963, **2**, 2238.
- ²¹ (a) R. Hoffmann and W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 231; (b) H. D. Kaesz, R. Bau, H. A. Beall and W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 4218; (c) A. Kaczmarczyk, R. D. Dobrott and W. N. Lipscomb, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1962, **48**, 729; (d) D. Grafstein and J. Dvorak, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 1128; (e) H. D. Kaesz, R. Bau, H. A. Beall and W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 4218.
- ²² B. F. G. Johnson, Y. V. Roberts and E. Parisini, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **211**, 17.
- ²³ (a) P. V. R. Schleyer and K. Najafian, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3454; (b) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. E. Fidd and K. Wade, in *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York, 1987; (c) B. J. Gimarc and M. Zhao, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 825; (d) R. Nunez, C. Vinas, F. Teixidor, R. Sillanpaa and R. J. Kivekas, *Organomet. Chem.*, 1999, **592**, 22.
- ²⁴ (a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1976, **18**, 1; (b) M. A. Fox and K. Wade, in *The borane, carborane, carbocation continuum*, Wiley, New York, 1998; (c) R. Kivekas, R. Sillanpaa, F. Teixidor, C. Vinas and R. Nunez, *Acta Crystallogr. C*, 1994, **C50**, 2027.

- ²⁵ R. N. Grimes, in *Carboranes*, Academic Press, New York, 1st edn., 1970.
- ²⁶ (a) A. N. Kashin, K. P. Butin, V. I. Stanko and I. P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, 1969, **9**, 1917; (b) L. A. Leites, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 279.
- ²⁷ (a) C. Vinas, S. Gomez, J. Bertran, F. Teixidor, J. F. Dozol and H. Rouquette, *Chem. Commun.*, 1998, 191; (b) B. Bruner, J. Plesek, J. Baca, I. Cisarova, J. F. Dozol, H. Rouquette, C. Vinas, P. Selucky and J. Rais, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 1519.
- ²⁸ (a) C. Masalles, S. Borros, C. Vinas and F. Teixidor, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1199; (b) C. Masalles, S. Borros, C. Vinas and F. Teixidor, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 449; (c) A. Errachid, D. Caballero, E. Crespo, F. Bessueille, M. Placa-Roca, C. A. Mills, F. Teixidor and J. Samitier, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 485301.
- ²⁹ (a) F. Teixidor, M. A. Flores, C. Vinas, R. Sillanpaa and R. Kivekas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1963; (b) O. Tutusaus, C. Vinas, F. Teixidor, A. Demonceau, S. Delfosse, A. F. Noels, I. Mata and E. Molins, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11830; (c) J. A. Long, T. B. Marder and M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 3004.
- ³⁰ (a) I. H. A. Baadr, M. Diaz, M. F. Hawthorne and L. G. Bachas, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 1371; (b) M. F. Hawthorne, Z. Zheng, *Acc. Chem. Res.*, 1997, **30**, 267.
- ³¹ (a) F. Teixidor, M. A. Flores, C. Vinas, R. Kivekas and R. Sillanpaa, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 2251; (b) O. Tutusaus, S. Delfosse, A. Demonceau, A. F. Noels, R. Nunez, C. Vinas and F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 983; (c) K. Base, M. T. Tierney, A. Fort, J. Muller and M. W. Grinstaff, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 287; (d) W. Frendlich, J. E. Harvey and P. Kaszynski, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 408; (e) A. G. Douglas, K. Czuprynski, M. Mierzwa and P. Kaszynski, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 2391; (f) A. G. Douglas, K. Czuprynski, M. Mierzwa and P. Kaszynski, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 2399; (g) D. J. Crowther, D. C. Swenson and R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10403; (h) D. E. Bowen and R. F. Jordan, *Organometallics*, 1995, **14**, 3630; (i) Z. W. Xie, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 259; (j) A. H. Soloway, W. Tjarks, A. Barnum, F. G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni and J. G. Wilson, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1515; (k) K. Drechsel, C. S. Lee, E. W. Leung, R. R. Kane and M. F. Hawthorne, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 6217; (l) M. F. Hawthorne and A. Maderna, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 3421.
- ³² Z. Zheng, W. Jiang, A. A. Zinn, C. B. Knobler and M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2095.
- ³³ (a) J. F. Valliant, K. J. Guenther, A. S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. O. Sogbein and K. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **232**, 173; (b) V. I. Bregadze, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 209.
- ³⁴ M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 950.
- ³⁵ A. F. Hill, *Tutorial Chemistry Texts Series*, in *Organotransition Metal Chemistry*, ed. E. W. Abel, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2002, vol 7, pp. 30.
- ³⁶ (a) R. Uson and A. Laguna, *Coord. Chem. Rev.*, 1986, **70**, 1; (b) R. Uson, *Pure Appl. Chem.*, 1986, **58**, 647; (c) R. Uson, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **372**, 171; (d) A. Laguna and M. C. Gimeno, *Trends Organomet. Chem.*, 1994, **1**, 231; (e) M. C. Gimeno, A. Laguna, *Silver and Gold*, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, 2004, vol 6; (f) E. J. Fernandez, A. Laguna and M. E. Olmos, *Adv. Organomet. Chem.*, 2004, **52**, 77; (g) O. Crespo, M. C. Gimeno and A. Laguna, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 1588.
- ³⁷ (a) J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, P. A. Jelliss, T. Sommerfeld and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1664; (b) J. C. Jeffery, P. A. Jelliss and F. G. A. Stone, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 3382; (c) G. B. Dunks, R. J. Wiersma and M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 3174; (d) J. C. Jeffery, P. A. Jelliss and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, **1**, 25.
- ³⁸ (a) T. V. Baukova, L. G. Kuzmina, N. V. Dvortsova, M. A. Porai-Koshits, D. M. Kravtsov and E. G. Perevalova, *Metalloorg. Khim.*, 1989, **2**, 1098; (b) J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, P. A. Jelliss, T. Sommerfeld and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 1664; (c) J. C. Jeffery, P. A. Jelliss and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1073; (d) J. C. Jeffery, P. A. Jelliss and F. G. A. Stone, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 3943; (e) J. C. Jeffery, P. A. Jelliss and F. G. A. Stone, *Organometallics*, 1994, **13**, 2651; (f) J. C. Jeffery, P. A. Jelliss and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 25; (g) C. M. Michell and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1970, 1263; (h) T. V. Baukova, L. G. Kuzmina, N. V. Dvortsova, M. A. Porai-Koshits, D. M. Kravtsov and E. G. Perevalova, *Organomet. Chem. USSR.*, 1989, **2**, 580; (i) B. D. Reid and A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **438**, 371; (j) O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna and A. M. Pena, *Polyhedron*, 1998, **17**, 4163; (k) D. E. Harwell, M. D. Mortimer, C. B. Knobler, F. A. L. Anet and M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 2679; (l) A. S. Batsanov, M. A. Fox, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, R. Kivekas, A. Laromaine, R. Sillanpaa, C. Vinas and K. Wade, *Dalton Trans.*, 2004, **22**, 3822.

- ³⁹ (a) A. S. King, G. Ferguson, J. F. Britten and F. Valliant, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3507; (b) O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna and P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1601; (c) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones and A. Laguna, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1361.
- ⁴⁰ (a) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, B. Ahrens and A. Laguna, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 495; (b) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones and A. Laguna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, **6**, 109; (c) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones and A. Laguna, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1696; (d) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna and M. D Villacampa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, **17**, 2963.
- ⁴¹ (a) L. C. Roof and J. W. Kolis, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1037; (b) J. Wachter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 1613; (c) J. Wachter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 750; (d) M. Draganjac and T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 724; (e) M. Herberhold, G. X. Jin and W. Milius, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 85; (f) G. X. Jin, Y. Arikawa and K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 735; (g) G. X. Jin, Y. Cheng and Y. Lin, *Organometallics*, 1999, **18**, 947.
- ⁴² (a) X. Y. Yu, G. X. Jin, N. H. Hu and L. H. Weng, *Organometallics*, 2002, **21**, 5540; (b) H. D. Smith, C. O. Obenland and S. Papetti, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1013.
- ⁴³ S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones and A. Laguna, P. Romero, *Dalton Trans.*, 2003, **23**, 4525.
- ⁴⁴ C. Vinas, R. Benakki, F. Teixidor and J. Casabo, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 3844.
- ⁴⁵ F. A. Gómez and M. F. Hawthorne, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 1384.
- ⁴⁶ A. Laromaine, F. Teixidor, R. Kivekas, R. Sillanpaa, M. Arca, V. Lippolis, E. Crespo and C. Vinas, *Dalton Trans.*, 2006, 5240.
- ⁴⁷ (a) R. Michalczyk, J. G. Schmidt, E. Moody, Z. Li, R. Wu, R. B. Dunlap, J. D. Odom and L. A. Silks, III, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3067; (b) M. Iwaoka and S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4463; (c) M. Tiecco, L. Testaferri, C. Santi, C. Tomassini, F. Marisi, L. Bagnoli and A. Temperi, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 1118; (d) W. Nakanishi, S. Hayashi and N. Itoh, *Chem. Commun.*, 2003, 124; (e) W. Nakanishi and S. Hayashi, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 38; (f) M. Iwaoka, T. Katsuda, S. Tomoda, J. Harada and K. Ogawa, *Chem. Lett.*, 2002, **31**, 518.
- ⁴⁸ G. Balzer, H. Duddeck, U. Fleische and F. Rohr, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, **357**, 473.
- ⁴⁹ S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones and A. Laguna, *Chem. Commun.*, 1999, 679.
- ⁵⁰ W. Levason, M. D. Spicer, *Coord. Chem. Rev.*, 1987, **76**, 45.
- ⁵¹ (a) E. L. Muetterties, J. H. Balthis, Y. T. Chia, W. H. Knoth, H. C. Miller, *Z. Anorg. Chem.*, 1964, **3**, 444; (b) W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Saver, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 159.
- ⁵² H. M. Colquhoun, T. J. Greenhough, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 192.
- ⁵³ K. Shelly, D. C. Finster, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 5955.
- ⁵⁴ V. A. Battsev, V. I. Stanko, *Zh. Obshch. Khim.*, 1968, **38**, 2820.
- ⁵⁵ M. M. Artigas, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna and M. D. Villacampa, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 6454.
- ⁵⁶ (a) F. Teixidor, J. A. Ayllon, C. Vinas, J. Rius, C. Miravittles and J. Casabo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 1279; (b) F. Teixidor, J. A. Ayllon, C. Vinas, R. Kivekas, R. Sillanpaa and J. Casabo, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1756.
- ⁵⁷ (a) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones and A. Laguna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 4583; (b) J. Buchanan, E. M. J. Hamilton, D. Reed and A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 677; (c) L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, K. Nestor, M. Thornton-Pett, S. Hermanek, T. Jelinek and B. Stibr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1990, 681.
- ⁵⁸ O. Crespo, M. C. Gimeno and A. Laguna, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **561**, 13.
- ⁵⁹ S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna and P. Romero, *Dalton Trans.*, 2003, **23**, 4525.
- ⁶⁰ W. Henderson and J. S. McIndoe, in *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*, Wiley, Chichester, 2005, pp 50-51.
- ⁶¹ J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4th edn., Harper Collins, New York, 1993, pp 292.
- ⁶² T. C. W. Mak and X.-L. Zhao, *Silver: Inorganic and Coordination Chemistry* in: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, 2nd ed., Wiley, Chichester, 2005, Vol. VIII, pp. 5187-5197.
- ⁶³ G. A. Lawrance, *Chem. Rev.*, 1986, **86**, 17.
- ⁶⁴ S. J. Angus-Dunne, *Transit. Metal Chem.*, 2006, **31**, 268.
- ⁶⁵ A. L. Geddes and G. L. Bottger, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 802.

- ⁶⁶ M. G. Miles, J. H. Patterson, C. W. Hobbs, M. J. Hopper, J. Overend and R. S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1721.
- ⁶⁷ K. A. Jensen, J. B. Carlsen, A. Holm and P. H. Nielsen, *Acta. Chem. Scand.*, 1963, **17**, 550.
- ⁶⁸ A. Laromaine, F. Teixidor, R. Kivekas, R. Sillanpaa, M. Arca, V. Lippolis, E. Crespo and Clara Vinas, *Dalton Trans.*, 2006, 5240.
- ⁶⁹ W. Lin and H. Frei, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, **109**, 4929.
- ⁷⁰ J. Yoo, J. W. Hwang and Y. Do, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 568.
- ⁷¹ G. B. Giovenzana, L. Lay, D. Monti, G. Palmisano and L. Panza, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 14123.
- ⁷² (a) H. Conroy, *Adv. Org. Chem.*, 1960, **2**, 265; (b) M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 11.
- ⁷³ A. Laromaine, F. Teixidor, R. Kivekas, R. Sillanpaa, M. Arca, V. Lippolis, E. Crespo and C. Vinas, *Dalton Trans.*, 2006, 5240.
- ⁷⁴ S. Simova, *Magn. Reson. Chem.*, 1998, **36**, 505.
- ⁷⁵ W. McFarlane and D. S. Rycroft, *Chem. Commun.*, 1972, 902.
- ⁷⁶ CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.27p8, 2005.
- ⁷⁷ G. M. Sheldrick, SADABS: Empirical absorption correction program, Göttingen University, 1996.
- ⁷⁸ G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Acta Crystallogr.* 1990, **A46**, 467.
- ⁷⁹ G. M. Sheldrick, SHELXL-97: FORTRAN program for the refinement of crystal structures from diffraction data. Göttingen University, 1997. Molecular graphics were S23 done using the commercial package SHELXTL-PLUS, Release 5.05/V: © 1996, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin.
- ⁸⁰ DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, CRYSTAL IMPACT: Bonn, Germany, 2001.
- ⁸¹ (a) M. D. Ward, C. M. White, F. Barigelletti, N. Armanoli, G. Calogero and L. Flamigni, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **171**, 481; (b) V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna and S. Serroni, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 759.
- ⁸² P. A. Chase and G. van Koten, in *The Chemistry of Pincer Compounds*, ed. D. Morales-Morales, C. M. Jensen, Elsevier, Amsterdam, 1st edn., 2007, pp. 181.
- ⁸³ (a) G. van Koten, *Pure Appl. Chem.*, 1989, **61**, 1681; (b) G. van Koten, *Pure Appl. Chem.*, 1990, **62**, 1155.
- ⁸⁴ P. L. Alsters, P. F. Engel, M. P. Hogerheide, M. Copijn, A. L. Spek and G. van Koten, *Organometallics*, 1993, **12**, 1831.
- ⁸⁵ A. Melaiye, R. S. Simons, A. Milsted, F. Pingitore, C. Wesdemiotis, C. A. Tessier and W. J. Youngs, *J. Med. Chem.*, 2004, **47**, 973.
- ⁸⁶ G. Guillena, G. Rodríguez and G. van Koten, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 3895.
- ⁸⁷ (a) A. W. Kleij, R. A. Gossage, R. J. M. Klein Gebbink, N. Brinkmann, E. J. Reijerse, U. Kragl, M. Lutz, A. L. Spek and G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12112; (b) J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove and G. van Koten, *Nature*, 1994, **372**, 659; (c) A. W. Kleij, R. A. Gossage, J. T. B. H. Jastrzebski, M. Lutz, A. L. Spek and G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 176.
- ⁸⁸ J. T. Singleton, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 1837.
- ⁸⁹ (a) P. Bonhote, M. Ferigo, H. Stoeckli-Evans and W. Marty, *Acta Crystallogr. C*, 1993, **C49**, 2102; (b) A. N. Vedernikov, P. Wu, J. C. Huffman and K. G. Gaulton, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **330**, 103.
- ⁹⁰ H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. R. Soc. London A*, 1937, **161**, 220.
- ⁹¹ K. Bernauer and F. Gretillat, *Helv. Chim. Acta*, 1989, **72**, 477.
- ⁹² K. Bernauer, F. Gretillat, H. Stoeckli-Evans and R. Warmuth, *Helv. Chim. Acta*, 1993, **76**, 545.
- ⁹³ J. F. Folmer-Andersen, V. M. Lynch and E. V. Anslyn, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 5319.
- ⁹⁴ (a) K. Wieghardt, I. Tolksdorf and W. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 1230; (b) P. Chaudhuri and K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.*, 1987, **35**, 329; (c) H. Chang, H. Diril, M. J. Nilges, X. Zhang, J. A. Potenza, H. J. Schugar, D. N. Hendrickson and S. S. Isied, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 625; (d) P. V. Bernhardt and G. A. Lawrence, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **104**, 297; (e) J. L. Sessler, J. W. Siebert and L. Lynch, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 4143; (f) M. J. Young and J. Chin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10577; (g) S. J. Brudenell, L. Spiccia, A. M. Bond, P. Comba and D. C. R. Hockless, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3705.
- ⁹⁵ G. Wilkinson, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, Oxford, U.K., 1987; vol. 2; pp 74.
- ⁹⁶ H. Adams and B. A. Najera, *J. Coord. Chem.*, 2003, **56**, 1215.
- ⁹⁷ H. Takemura, N. Kon, M. Yasutake and T. Shinmyozu, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 427.
- ⁹⁸ (a) S. Gonzalez, L. Valencia, R. Bastida, D. E. Fenton, A. Macias and A. Rodríguez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 3551; (b) M. C. Fernandez-Fernandez, R. Bastida, A. Macias, P. Perez-Lourido and L. Valencia, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 2266.

- ⁹⁹ B. A. Markies, P. Wijkens, J. Boersma, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek and G. van Koten, *Organometallics*, 1994, **13**, 3244.
- ¹⁰⁰ (a) E. L. Muetterties and C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 6386; (b) P. F. Barron, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, B. W. Skelton and A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 1965; (c) A. Caballero, A. Guerrero, F. A. Jalon, B. R. Manzano, R. M. Claramunt, M. D. Santa Maria, C. Escolastico and J. Elguero, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **347**, 168.
- ¹⁰¹ (a) S. M. Socol and J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3487; (b) R. E. Bachman and D. F. Andretta, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5657; (c) A. Cingolani, Efendi, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B. W. Skelton and A. H. White, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, 329, 100; (d) E. J. Sekabunga, M. L. Smith, T. R. Webb and W. E. Hill, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 1205; (e) J. G. Verkade and J. A. Mosbo, in: *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, ed. J. G. Verkade, L. D. Quin, VCH, Weinheim, 1987.
- ¹⁰² M. Barrow, H.-B. Burgi, M. Camalli, F. Caruso, E. Fischer, L. M. Venanzi and L. Zambonelli, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2356.
- ¹⁰³ (a) A. M. Glass, P. F. Liao, J. G. Bergman and D. H. Olson, *Opt. Lett.*, 1980, **5**, 368; (b) D. A. Weitz, S. Garoff, J. I. Gersten and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 5324; (c) S. T. Selvan, T. Hayakawa and M. Nogami, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7064; (d) J. R. Lakowicz, I. Gryczynski, Y. Shen, J. Malicka and Z. Gryczynski, *Photon. Spectra*, 2001, 96.
- ¹⁰⁴ (a) B. Djordjevic, O. Schuster and H. Schmidbauer, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 673; (b) M. Bardaji, O. Crespo, A. Laguna and A. K. Fischer, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **304**, 7.
- ¹⁰⁵ G. Nardin, L. Randaccio, G. Annibale, G. Natile and B. Pitteri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, 220.
- ¹⁰⁶ L. S. Hollis and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 4293.
- ¹⁰⁷ (a) L. Messori, F. Abbate, G. Marcon, P. Orioli, M. Fontani, E. Mini, T. Mazzei, S. Carotti, T. O'Connell and P. Zanello, *J. Med. Chem.*, 2000, **43**, 3541; (b) I. Ott, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 1670.
- ¹⁰⁸ J. W. Akitt, *NMR and Chemistry: An introduction to modern NMR spectroscopy*, Chapman & Hall, London, 3rd edn., 1992, pp 176.
- ¹⁰⁹ M. Iwaoka and S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4463.
- ¹¹⁰ (a) R. Michalczyk, J. G. Schmidt, E. Moody, Z. Li, R. Wu, R. B. Dunlap, J. D. Odom and L. A. Silks III, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, **39**, 3067; (b) S. S. Zade, S. Panda, H. B. Singh, R. B. Sunoj and R. J. Butcher, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 3693; (c) S. J. Narayanan, B. Sridevi, T. K. Chandrashekar, A. Vij and R. Roy, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998, **37**, 3394.
- ¹¹¹ R. M. Silverstein, F. X. Webster and D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, USA, 7th edn., 2005, pp 107.
- ¹¹² S. Simova, *Magn. Reson. Chem.*, 1998, **36**, 505.
- ¹¹³ W. McFarlane and D. S. Rycroft, *Chem. Commun.*, 1972, 902.
- ¹¹⁴ DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, CRYSTAL IMPACT: Bonn, Germany, 2001.
- ¹¹⁵ O. Crespo, E. J. Fernandez, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos and J. Perez, *Dalton Trans.*, 2003, 1076.
- ¹¹⁶ (a) R. N. Butler, *Tetrazoles, Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, ed. A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, Pergamon, New York, 1996, Vol. 4, pp. 621–678; (b) V. A. Ostrovskii, G. I. Koldobskii and R. E. Trifonov, *Tetrazoles, Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, ed. A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor, V. V. Zhdankin, Elsevier, Oxford, Tokyo, 2008, Vol. 6, pp. 257–423.
- ¹¹⁷ P. N. Gaponik, S. V. Voitekhovich and O. A. Ivashkevich, *Russ. Chem. Rev.*, 2006, **75**, 507.
- ¹¹⁸ (a) E. Lieber and J. Ramachandran, *Can. J. Chem.*, 1959, **37**, 101; (b) H. W. Altland, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 3395; (c) C. G. Newton and C. A. Ramsden, *Tetrahedron*, 1982, **38**, 2965.
- ¹¹⁹ H. Noth, W. Beck and K. Burger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 93.
- ¹²⁰ (a) U. Agarwala and B. Singh, *Indian J. Chem.*, 1969, **7**, 726; (b) G. S. Johar and U. Agarwala, *J. Indian Chem. Soc.*, 1970, **47**, 904.
- ¹²¹ W. Beck, K. Burger and M. Keubler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1977, **428**, 173.
- ¹²² (a) U. Abram, J. Mack, K. Ortner and M. Muller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1011; (b) E. S. Lang, M. Dahmer and U. Abram, *Acta Crystallogr. C*, 1999, **C55**, 854.
- ¹²³ S. Eustis and M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 209.
- ¹²⁴ M. N. Nichick, S. V. Voitekhovich, A. Shavel, A. I. Lesnikovich and O. A. Ivashkevich, *Polyhedron*, 2009, **28**, 3138.
- ¹²⁵ I. Garcia-Santos, A. Hagenbach and U. Abram, *Dalton Trans.*, 2004, 677.

- ¹²⁶ K. C. Molloy, M. F. Mahon and M. C. Barret, *Acta Crystallogr. C*, 1999, **C55**, 555.
- ¹²⁷ D. R. Whitcomb and M. Raeswaran, *J. Coord. Chem.*, 2006, **59**, 1253.
- ¹²⁸ J. R. Bartels-Keith, M. T. Burgess and J. M. Stevenson, *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 3725.
- ¹²⁹ E. Lieber and J. Ramachandran, *Can. J. Chem.*, 1959, **37**, 101.
- ¹³⁰ (a) E. L. Muetterties and C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 6386; (b) P. F. Barron, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, B. W. Skelton and A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 1965; (c) A. Caballero, A. Guerrero, F. A. Jalon, B. R. Manzano, R. M. Claramunt, M. D. Santa Maria, C. Escolastico and J. Elguero, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **347**, 168.
- ¹³¹ (a) S. M. Socol and J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3487; (b) R. E. Bachman and D. F. Andretta, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5657; (c) A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B. W. Skelton and A. H. White, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **329**, 100; (d) E. J. Sekabunga, M. L. Smith, T. R. Webb and W. E. Hill, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 1205; (e) J. G. Verkade and J. A. Mosbo, in: *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, ed. J. G. Verkade, L. D. Quin, VCH, Weinheim, 1987.
- ¹³² M. Barrow, H. -B. Burgi, M. Camalli, F. Caruso, E. Fischer, L. M. Venanzi and L. Zambonelli, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2356.
- ¹³³ C. A. Szafranski, W. Tanner, P. E. Laibinis and R. L. Garrell, *Langmuir*, 1998, **14**, 3570.
- ¹³⁴ K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th edn., Wiley, New Jersey, 2009, pp 103.
- ¹³⁵ J. Stierstorfer, PhD thesis, Ludwig-Maximilians University, Muenchen, Germany, 2009.
- ¹³⁶ (a) H. Basch and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 5771; (b) M. J. Calhorda, *Chem. Commun.* 2000, 801; (c) S. Friedrichs and P. G. Jones, *Z. Naturforsch.*, 2004, **59b**, 49; (d) S. Friedrichs and P. G. Jones, *Z. Naturforsch.*, 2004, **59b**, 793; (e) S. Friedrichs and P. G. Jones, *Z. Naturforsch.*, 2004, **59b**, 1429; (f) T. V. Baukova, L. G. Kuzmina, N. A. Oleinikova, D. A. Lemenovskii and A. L. Blumenfel'd, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **530**, 27; (g) T. V. Baukova, L. G. Kuzmina, N. A. Oleinikova and D. A. Lemenovskii, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, 1995, 2023; (h) M. T. Raisanen, N. Runeberg, M. Klinga, M. Nieger, M. Bolte, P. Pyykko, M. Leskela and T. Repo, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 9954.
- ¹³⁷ (a) M. J. Ingleson, M. F. Mahon, N. J. Patmore, G. D. Ruggiero and A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 3694; (b) N. Gerasimchuk, A. N. Esaulenko, K. N. Dalley and C. Moore, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 749; (c) C.-S. Liu, P. -Q. Chen, Z. Chang, J. -J. Wang, L. -F. Yan, H. -W. Sun, X. -H. Bu, Z. Lin, Z. -M. Li and S. R. Batten, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, **11**, 159; (d) A. J. Clarke, M. J. Ingleson, G. Kociok-Kohn, M. F. Mahon, N. J. Patmore, J. P. Rourke, G. D. Ruggiero and A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1503; (e) O. Atakol, H. Fuess, R. Kurtaran, A. Akay, C. Arici, U. Ergun and K. C. Emregul, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2007, **90**, 517.
- ¹³⁸ (a) K. Nunokawa, S. Onaka, Y. Mizuno, K. Okazaki, T. Sunahara, M. Ito, M. Yaguchi, H. Imai, K. Inoue, T. Ozeki, H. Chiba and T. Yosida, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 48; (b) K. Nunokawa, S. Onaka, T. Tatematsu, M. Ito and J. Sakai, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **322**, 56; (c) S. Onaka, M. Yaguchi, R. Yamauchi, T. Ozeki, M. Ito, T. Sunahara, Y. Sugiura, M. Shiotsuka, K. Nunokawa, M. Horibe, K. Okazaki, A. Iida, H. Chiba, K. Inoue, H. Imai and K. Sako, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 57; (d) G. Jia, R. J. Puddephatt and J. J. Vittal, *Polyhedron*, 1992, **11**, 2009; (e) M. Bardaji, N. G. Connelly, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna and M. Laguna, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 2245; (f) R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, J. Jimenez, M. P. Gomez and A. Sainz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1990, 3457; (g) E. Colacio, A. Romerosa, J. Ruiz, P. Roman, J. M. Gutierrez-Zorilla, A. Vegas and M. Martinez-Ripoll, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 3743.
- ¹³⁹ (a) O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. Kulcsar and C. Silvestru, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 4134; (b) S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones and A. Laguna, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7234.
- ¹⁴⁰ R. Cea-Olivares, O. Jimenez-Sandoval, S. Hernandez-Ortega, M. Sanchez, R. A. Toscano and I. Haiduc, *Heteroat. Chem.*, 1995, **6**, 89.
- ¹⁴¹ (a) E. J. Fernandez, M. Concepcion Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga and M. A. Rodriguez, *Chem. Ber.*, 1995, **128**, 121; (b) P. Pyykko and F. Mendizabal, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3018; (c) E. J. Fernandez, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodriguez, O. Crespo, M. Concepcion Gimeno, A. Laguna and P. G. Jones, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 6002.
- ¹⁴² G. Frenking, K. Wichmann, N. Frohlich, J. Grobe, W. Golla, D. L. Van, B. Krebs and M. Lage, *Organometallics*, 2002, **21**, 2921.
- ¹⁴³ G. Frenking, K. Wichmann, N. Froehlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke and V. M. Rayon, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238-239**, 55.

- ¹⁴⁴ B. W. Le Blanc and B. S. Jursic, *Synth. Commun.*, 1998, **28**, 3591.
- ¹⁴⁵ (a) H. Ozkan, S. Yavuz, A. Disli and Y. Yildirim, *Heteroatom Chem.*, 2007, **18**, 255; (b) Y. Yildirim, M. Fakur, N. Colak, H. Ozkan, S. Yavuz, A. Disli, S. Ozturk and L. Turker, *Med. Chem. Res.*, 2009, **18**, 91.
- ¹⁴⁶ J. Heppekaussen, T. M. Klappoetke and S. M. Sproll, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 2460.
- ¹⁴⁷ R. Raap, *Can. J. Chem.*, 1971, **49**, 2139.
- ¹⁴⁸ R. Luboradzki, J. Lipkowski, W. Kozminski and L. Stefaniak, *J. Chem. Cryst.*, 1995, **25**, 29.
- ¹⁴⁹ (a) A. K. Al-Saady, C. A. McAuliffe, R. V. Parish and J. A. Sandbank, *Inorg. Synth.*, 1985, **23**, 191; (b) M. I. Bruce, B. K. Nicholson and O. B. Shawkataly, *Inorg. Synth.*, 1989, **26**, 324.
- ¹⁵⁰ H. Schmidbauer, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama and G. Huttner, *Chem. Ber.*, 1977, **110**, 1748.
- ¹⁵¹ F. Cariati, L. Naldini, G. Simonetta and L. Malatesta, *Inorg. Chim. Acta*, 1967, **1**, 315.
- ¹⁵² L. Lettko, J. S. Wood and M. D. Rausch, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **308**, 37.
- ¹⁵³ E. J. Baerends, J. Autschbach, A. Bércecs, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, A. W. Götz, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Grüning, F. E. Harris, P. van den Hoek, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, G. van Kessel, F. Kootstra, M. V. Krykunov, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, J. Neugebauer, V. P. Nicu, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, J. I. Rodríguez, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, J. G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T. A. Wesolowski, E. M. van Wezenbeek, G. Wiesenecker, S. K. Wolff, T. K. Woo, A. L. Yakovlev, T. Ziegler, ADF2008.01e, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- ¹⁵⁴ F. M. Bickelhaupt and E. J. Baerends in *Reviews in Computational Chemistry*, eds. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, Vol. 15, Wiley-VCH, New York, 2000, pp 1–86.
- ¹⁵⁵ (a) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 1236; (b) K. Kitaura and K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.*, 1976, **10**, 325.
- ¹⁵⁶ T. Ziegler and A. Rauk, *Theor. Chem. Acc.*, 1977, **46**, 1.
- ¹⁵⁷ (a) T. H. Dunning Jr., P. J. Hay in *Methods of Electronic Structure Theory*, ed. H. F. Schaefer III, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1977; (b) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 270; (c) W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 284; (d) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299.
- ¹⁵⁸ (a) M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347; (b) M. S. Gordon and M. W. Schmidt in *Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years*, eds. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria, Elsevier, Amsterdam, 2005, pp. 1167–1189.
- ¹⁵⁹ C. E. Check, T. O. Faust, J. M. Bailey, B. J. Wright, T. M. Gilbert and L. S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 8111.
- ¹⁶⁰ (a) D. Feller, *J. Comp. Chem.*, 1996, **17**, 1571; (b) K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li and T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, **47**, 1045.
- ¹⁶¹ CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.27p5 beta (release 01-04-2005 CrysAlis171.NET).
- ¹⁶² CrysAlis Red, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.27p5 beta (release 01-04-2005 CrysAlis171.NET).
- ¹⁶³ A. Altomare, G. Casciarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.*, 1993, **26**, 343.
- ¹⁶⁴ G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany), 1997.
- ¹⁶⁵ L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837.
- ¹⁶⁶ A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht, 1999.