

120684241

ACILOS, ALQUILOS, COMPUESTOS HEPTACOORDINADOS Y OXODERIVADOS
DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO EN ESTADOS DE OXIDACION II Y IV

+11192

MEMORIA presentada para aspirar
al Grado de Doctor en Ciencias
Químicas, por

LUIS JAVIER SANCHEZ FERNANDEZ

UNIVERSIDAD DE SEVILLA FACULTAD DE QUIMICA SECRETARIA
26-8-83
ENTRADA N.º 472

Sevilla, Septiembre de 1983

ACILOS, ALQUILLOS, COMPUESTOS HEPTACOORDINADOS Y OXODERIVADOS
DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO EN ESTADOS DE OXIDACION II Y IV.

por

LUIS JAVIER SANCHEZ FERNANDEZ

Visado en Sevilla, a
25 de Agosto de 1983

El Catedrático Padrino



Fdo. Francisco González
García.

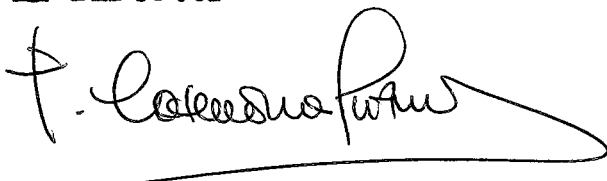
Memoria presentada para aspirar
al Grado de Doctor en Ciencias
Químicas.

Sevilla, Agosto de 1983



Fdo. Luis Javier Sánchez Fernández
Licenciado en Ciencias Químicas.

El Director

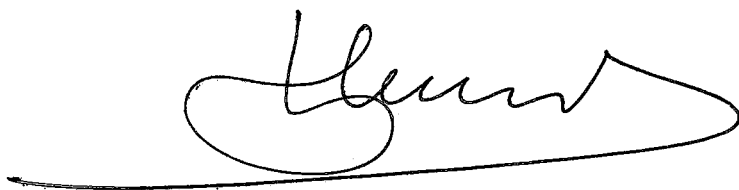


Fdo. Ernesto Carmona
Guzmán

D. Francisco González Garcia, Catedrático Director del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla

CERTIFICA: que los trabajos correspondientes a la Tesis Doctoral presentada por D. Luis Javier Sánchez Fernández han sido realizados en su totalidad en este Departamento

Sevilla, 25 de Agosto de 1983

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Francisco', with a long horizontal flourish extending to the left.

Fdo. : Prof. Dr. Francisco González Garcia

Agradezco al Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Químicas de la Universidad de Sevilla las facilidades de toda clase que se me han otorgado durante la realización de esta Tesis Doctoral.

Al Prof. Dr. Francisco González García su inestimable ayuda.

Al Prof. Dr. Ernesto Carmona Guzmán, Director de este trabajo su constante estímulo y colaboración.

Al Prof. D. R. Sánchez Delgado del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas la realización de los espectros de ^1H y ^{31}P a diversas temperaturas para algunos de los compuestos descritos en esta Memoria y a los Profs. J.L. Atwood y R.D. Rogers de la Universidad de Alabama la determinación de las estructuras cristalinas.

Al Instituto Nacional de Asistencia y Promoción del Estudiante la concesión de una Beca durante el tiempo de realización de esta Tesis.

Al Dr. M.L. Poveda su valiosísima colaboración y al Dr. J.M. Marín y a todos los compañeros del laboratorio la ayuda que en todo momento me prestaron.

INDICE

I.3.4.-	Dihaptoacilos de los metales de transición.....	44
II. .-	MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.....	51
II.1.-	Compuestos de molibdeno y wolframio en estado de oxidación +4.....	54
II.2.-	Compuestos heptacoordinados de wolframio(II) de composición $[WX_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ y compuestos heptacoordinados de molibdeno (II) y wolframio (II) de composición $[M(S_2CNR_2)_2(CO)(PMe_3)_2]$ y $[M(S_2CNMe_2)_2(CO)_2(PMe_3)]$	59
II.3.-	Dihaptoacil derivados de Mo(II) de composición $[Mo(\eta^2-COCH_2R)X(CO)(PMe_3)_3]$ y $[Mo(\eta^2-COCH_2R)X(CO)_2(PMe_3)_2]$. Derivados análogos conteniendo ligandos ditiocarbamato.....	63
II.4.-	Alquil y acil derivados de wolframio (II).....	69
III. .-	RESULTADOS Y DISCUSION.....	76
III.1. .-	Compuestos de Mo y W en estado de oxidación +4.....	77
III.1.1.-	Tetracloro bis y tris-(trimetilfosfina)wolframio(IV) $[WCl_4(PMe_3)_2]$ y $[WCl_4(PMe_3)_3]$	81
III.1.2.-	Oxodicloro tris(trimetilfosfina)molibdeno(IV) y wolframio(IV), $[MOCl_2(PMe_3)_3]$ y otros α compuestos semejantes.	84
III.1.3.-	Reacción de $[WOCl_2(PMe_3)_3]$ con NaS_2CNR_2	89
III.1.4.-	Compuestos Organometálicos de W(IV). Preparación y propiedades de clorotris(trimetilsililmetil)(trimetilfosfina)wolframio(IV) $W(CH_2SiMe_3)_3Cl(PMe_3)$	94
III.2. .-	Compuestos heptacoordinados de Mo(II) y W(II)	96
III.2.1.-	Compuestos de composición $[MX_2(CO)_2(PMe_3)_3]$	98
III.2.2.-	Ditiocarbamato complejos de composición $[M(S_2CNR_2)_2(CO)_n(PMe_3)_{3-n}]$ ($n = 1, 2$; $M = Mo, W$; $R = Me, Et, Pr^i$)	115

III.3.	- Dihaptoacil derivados de Mo(II) y W(II) y otros compuestos semejantes.....	123
III.3.1.	- Dihaptoacilos complejos de Mo(II).....	125
III.3.1.1.	- Compuestos de composición $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ y $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$	125
III.3.1.2.	- Compuestos de composición $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})$ $(\text{PMe}_3)_2]$. Preparación y estudio de su reacción con CO. Características estructurales del compuesto $[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$	139
III.3.2.	- Dihaptoacilos de W(II) y otros compuestos semejantes.	152
III.3.2.1.	- Compuestos de composición $[\text{W}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ y $[\text{W}(\text{CH}_3)\text{X}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$. Síntesis y propiedades.....	152
III.3.2.2.	- Dihaptoacilos de composición $[\text{W}(\eta^2\text{-COR})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ $(\text{CO})_n(\text{PMe}_3)_{3-n}]$ (n = 1, 2). Propiedades y preparación de $[\text{W}(\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$	159
III.3.2.3.	- El dihaptoacilo dímero $[\text{W}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]_2$	163
IV.	- CONCLUSIONES.....	165
V.	- BIBLIOGRAFIA.....	171

I.- INTRODUCCION

Antecedentes

En un trabajo realizado con anterioridad en nuestro Departamento¹ se llevó a cabo la síntesis, caracterización espectroscópica y estudio de las propiedades químicas de diversos compuestos de coordinación y organometálicos de molibdeno en estados de oxidación bajos (0 y II). Estas especies incluían compuestos que contienen a la molécula de N₂ coordinada, complejos de etileno, derivados heptacoordinados de composición $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$, acilos complejos $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ en los que el grupo acilo se une al átomo de molibdeno en la forma dihapto, η^2 , es decir, a través de los átomos de C y O, etc. La preparación de estas sustancias y su posterior caracterización química y espectroscópica, (y en algunas ocasiones estructural), permitió profundizar en el estudio de determinados aspectos de la química de coordinación y organometálica del molibdeno, de gran

3

interés en la actualidad, tales como las características estructurales de especies heptacoordinadas, las reacciones de inserción de monóxido de carbono en los enlaces Mo-C, y otros. La complejidad del trabajo mencionado¹ y su extensión experimental obligaron a demorar el estudio de otros aspectos de igual interés y en particular la ampliación de estas investigaciones al elemento wolframio.

La presente Tesis Doctoral se concibió inicialmente como una extensión y ampliación de parte del trabajo inicial de Marín Elena¹, aunque los resultados obtenidos, que se describen en secciones sucesivas de esta Memoria, han superado con creces todas las previsiones, hasta el punto de que en algunos casos la complejidad de las materias investigadas no sólo ha impedido finalizar los estudios previos sino que hará necesario la realización de otros posteriores. Se describen en este trabajo la preparación y el estudio de las propiedades químicas y espectroscópicas de diversos compuestos de coordinación y organometálicos de Mo y W en estados de oxidación II y IV. La complejidad de las especies investigadas aconseja su descripción en las distintas secciones de esta Tesis, agrupándolas en series de compuestos análogos o directamente relacionados entre sí. Por ello, en lo que sigue, se considerarán tres grandes grupos de compuestos:

1.- Derivados de Mo y W en estado de oxidación IV. Se incluye en este grupo el estudio de haluros y oxohaluros, $[MX_4(PMe_3)_n]$ ($n=2,3$) y $[MOX_2(PMe_3)_3]$, derivados de ditio-

carbamatos $[\text{MO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{PMe}_3)]$ y otros semejantes. Asimismo se incluye en esta sección el alquilo de wolframio de composición $[\text{W}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$.

2.- Compuestos heptacoordinados de Mo y W en estado de oxidación II. Se describen en este grupo diversos halocarbonilos de W, de composición $[\text{WX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$, análogos a los anteriormente descritos¹ de Mo. Asimismo este grupo incluye a diversos compuestos conteniendo ligandos quelatantes de tipo dialquil-ditiocarbamato, de composición $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{CO})_n(\text{PR}_3)_{3-n}]$ (M=Mo, W; n=1, 2).

3.- Alquil y acil derivados de Mo y W en estado de oxidación II. Está constituido fundamentalmente por dihaptoacilos complejos $[\text{M}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})_n(\text{PMe}_3)_{4-n}]$ (n=1, 2). (R=CH₃, CH₂SiMe₃, CH₂CMe₃, CH₂CMe₂Ph) y otros compuestos semejantes. Se incluyen asimismo algunos metil derivados de wolframio de composición $[\text{WCH}_3(\text{X})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (X=Cl, NCS) y un acetilo de molibdeno, $[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, de estructura singular, que no tiene precedentes en la bibliografía, en el que un enlace alifático C-H del grupo acetilo se comporta como un ligando no clásico, donador de 2e⁻, formando un enlace de 3c-2e⁻ Mo-C-H.

En las secciones siguientes, I.1 á I.3, se describirán los antecedentes bibliográficos de mayor relevancia en relación con los compuestos investigados en esta Tesis. Una parte importante de los trabajos que la constituyen se ha enviado para su publicación a diversas revistas internacionales extranjeras o se encuentra en fase de redacción.

I.1.- Compuestos de Molibdeno y Wolframio en estado de oxidación IV.

Los compuestos de molibdeno y wolframio en estado de oxidación +4 han sido relativamente poco comunes hasta prácticamente el comienzo de la década de los años 1970. En estos últimos años, se han llevado a cabo numerosos estudios sintéticos, estructurales, de las propiedades redox, etc, con compuestos de este tipo, debido probablemente a la participación del molibdeno, en este estado de oxidación, en diversos sistemas enzimáticos.

Los complejos de estos elementos en estado de oxidación +4, incluyen tanto especies oxo como no oxigenadas, y a diferencia de lo que sucede en los estados de oxidación superiores, +5 y +6, en los que dominan los compuestos conteniendo uno o varios grupos $M=O$, los derivados no oxigenados juegan un papel de gran importancia.

Los oxocomplejos de $Mo(IV)$ y $W(IV)$ contienen a la agrupación MO_2^+ ; y presentan por lo general estructuras de

rivadas del octaedro, con un enlace muy fuerte M=O y un enlace débil en una posición de coordinación vacante, en trans respecto al grupo oxo⁸. Sobre la base del sistema de ejes coordenados que se muestra en la figura 1a, la escisión de

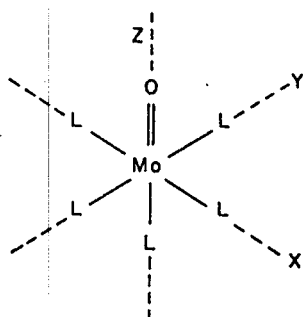


Figura 1a.-

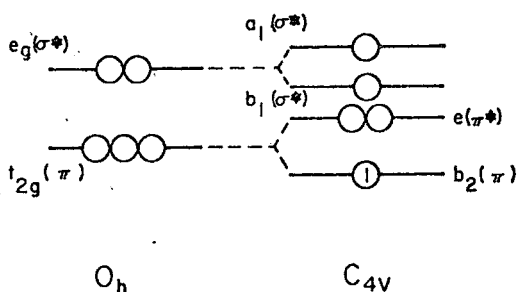


Figura 1b.-

los orbitales d, por acción de un campo de simetría C_{4v} originará el diagrama de niveles de energía que se muestra en 1b. De los niveles que resultan, el a_1 tiene carácter sigma y es fuertemente antienlazante debido a la interacción con un orbital $p\sigma$ del oxígeno y a la más débil que tiene lugar con el orbital $p\sigma$ del grupo trans respecto al oxo. El nivel b_1 está constituido fundamentalmente por el dx^2-y^2 y tiene también carácter de antienlace, pero su energía es inferior a la del a_1 , puesto que los cuatro grupos L del plano XY están unidos al átomo central más débilmente que el grupo oxo. Los orbitales dxz y dyz participan en la interacción π con los orbitales atómicos p_x y p_y del oxígeno, lo que determina

que el nivel e tenga energía apreciablemente superior a la del b_2 . Si se supone que no existe interacción Π con los ligandos del plano XY, el nivel b_2 , constituido fundamentalmente por el o.a. d_{xy} , tiene esencialmente carácter de no enlace.

Para los monooxocomplejos de número de coordinación 5 ó 6 y simetría C_{4v} , la configuración en el estado fundamental es $(d_{xy})^2$, es decir b_2^2 , con lo cual el término fundamental sería 1A_1 . La mayor parte de los compuestos de este tipo que se han descrito en la bibliografía son diamagnéticos, aunque en ocasiones se han observado momentos magnéticos residuales del orden de 0.6-0.9 M.B., que se han adscrito a la contribución del término $N\alpha$ al valor de la susceptibilidad magnética, es decir, al denominado paramagnetismo independiente de la temperatura. Es importante mencionar que los espectros de I.R. de los compuestos de este tipo, presentan una absorción intensa en las proximidades de 950 cm^{-1} que puede atribuirse a la vibración de tensión de la agrupación $M=O$.

I.1.1.- Oxohalocomplejos y compuestos semejantes, $[MOX_2L_3]$.

Los oxocomplejos de molibdeno y wolframio en estado de oxidación +4, conteniendo iones haluro u otros similares, se pueden sintetizar mediante procedimientos muy diversos, entre los que cabe mencionar:

A) Eliminación de uno de los grupos oxo de un dioxocomple-

jo de Mo(VI) o W(VI) por acción de un ligando fosfina. Esta reacción ha sido utilizada entre otros por Spence y colaboradores⁹ para la preparación del compuesto $[\text{MoO}(\text{mpe})]$, (siendo $\text{mpe} = \text{N}-\text{N}'$ -bis(2-mercapto-2-metilpropil)etilendiamina), a partir del dioxocomplejo análogo de Mo(VI):

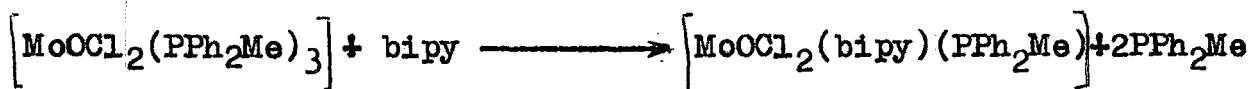


Como agente aceptor del ión óxido actúa una fosfina terciaria que se separa formando el óxido correspondiente.

B) Reacción de un haluro de molibdeno o wolframio en estado de oxidación alto con alcohol, en presencia de un ligando apropiado. La reacción del WCl_6 con diversas fosfinas en EtOH, ha permitido a Chatt¹⁰ la síntesis de numerosos oxocomplejos de W(IV) de composición $[\text{WOCl}_2(\text{PR}_3)_3]$.

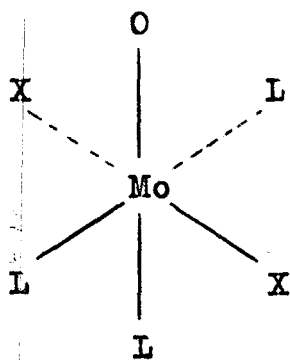


C) Reacciones de desplazamiento de ligandos en oxocomplejos ya formados¹¹, por ejemplo:

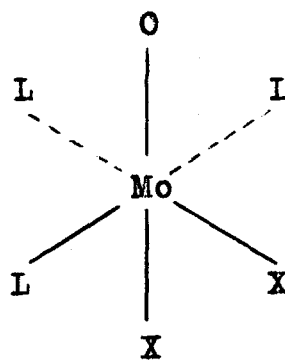


Chatt y colaboradores han llevado a cabo^{10, 12} la síntesis de numerosos oxocompuestos de Mo(IV) y W(IV) de composición $[\text{MOX}_2\text{L}_3]$ (para $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCO}, \text{NCS}$ y $\text{L} =$ fosfina terciaria). Los complejos de Mo se preparan mediante la reacción del derivado $[\text{MoCl}_4(\text{NCEt})_2]$ con la fosfina apropiada, en etanol como fuente de oxígeno para la formación de la agrupación oxo, $\text{Mo}=\text{O}$. Algunos de estos compuestos se aíslan en dos formas isoméricas de color verde y azul respectivamente, observándose por lo general que los compuestos de color verde pre-

presentan $\nu(\text{Mo-O}) < 946 \text{ cm}^{-1}$, mientras que para los derivados de color azul dicha absorción aparece a frecuencias superiores. Los espectros de R.M.N. de ^1H de algunos derivados de PMe_2Ph , $[\text{MoOX}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, presentan en la región correspondiente a los grupos metilo de los ligandos fosfina, dos tripletes y un doblete con intensidades relativas totales 2:1 (tripletes:doblete) lo que está de acuerdo con una distribución meridional de los ligandos fosfina. Tanto en I como en II hay dos ligandos fosfinas en posiciones mutuamente trans, que



(I)



(II)

se intercambian por reflexión en un plano de simetría y que son en consecuencia equivalentes, y un tercer ligando fosfina, que ocupa una posición cis respecto a los mismos. Los dos grupos metilo de este último ligando son equivalentes entre sí y originan en consecuencia un doblete por acoplamiento con el núcleo de fósforo. En cambio, los grupos metilo de cada uno de los ligandos fosfina en trans son diastereotópicos en la estructura II (pero no en la I) y deben dar

lugar a dos tripletes virtualmente acoplados. Los datos de R.M.N. permiten pues diferenciar entre las dos posibilidades I y II. Por otra parte el derivado de CNO^- , $[\text{MoO}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, cuyo espectro de R.M.N. presenta las características anteriormente reseñadas, tiene un espectro de I.R. constituido por dos absorciones muy intensas en la región que corresponde a la vibración de tensión $\nu(\text{C-N})$ del grupo cianato, lo que demuestra la disposición cis de los mismos y confirma que los complejos poseen estructura de tipo II, con los ligandos haluro o pseudohaluro en cis y las fosfinas ocupando una distribución meridional. Esta geometría que es la que se observa de una manera prácticamente general para los compuestos de este tipo, fue la propuesta inicialmente para los isómeros de color azul, mientras que a los de color verde, se les atribuyó estructura del tipo I, con halógenos en trans. Los estudios estructurales realizados con posterioridad con compuestos de este tipo han puesto sin embargo claramente de manifiesto, que los colores azul y verde tienen orígenes muy distintos a los mencionados. Así, los compuestos $[\text{MoOCl}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3]$ (isómero verde, $\nu(\text{Mo-O})$ 940cm^{-1}) y $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (isómero azul, $\nu(\text{Mo-O})$ 954cm^{-1}) presentan idéntica distribución de ligandos, es decir cis-Cl y mer- PR_3 , (estructura II), con diferencias estructurales muy pequeñas. El complejo de color azul se caracteriza por una distancia de enlace $\text{Mo-O} = 1.676(7)\text{\AA}$ y $\text{Mo-Cl} = 2.551(3)\text{\AA}$ (trans respecto al O) mientras que para el de color verde, $\text{Mo-O} = 1.803(11)\text{\AA}$ y $\text{Mo-Cl} = 2.476(6)\text{\AA}$. Estos cambios en las longitudes de enlace están asociados con la adopción de poliedros de coordinación diferentes en ambos tipos de compues

tos, aunque en los dos casos las estructuras se pueden considerar octaédricas distorsionadas. Chatt ha sugerido el término "isómeros distorsionales" para describir a estos compuestos. Sus estructuras moleculares se muestran en la Figura 2.

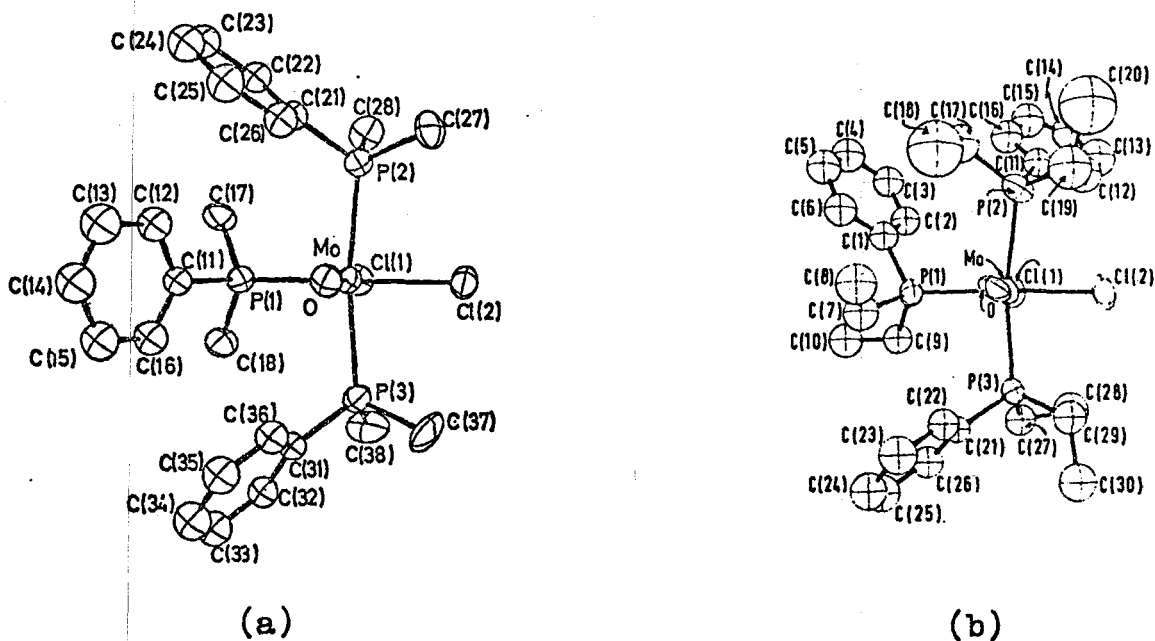


Figura 2.- Estructuras de a) : $\text{cis-mer-}[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ y b) : $\text{cis-mer-}[\text{MoOCl}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3]$.

Otro aspecto de importancia que debe mencionarse al considerar las propiedades estructurales y espectroscópicas de estos compuestos, es la observación, en numerosas ocasiones, de espectros de R.M.N. aparentemente anómalos¹³. Como se ha discutido con anterioridad el espectro de ^1H de algunos oxocomplejos que contienen al ligando, PMe_2Ph , se puede explicar con facilidad, sobre la base de estructura octaédrica distorsionada con distribución meridional de los ligandos fosfina, y diastereotopicidad de los grupos metilo

de las fosfinas en posiciones mutuamente trans. En otros complejos similares, la situación no parece ser tan simple y los tripletes y dobletes anteriormente comentados, presentan distorsiones importantes. En la Fig. 3 se muestran

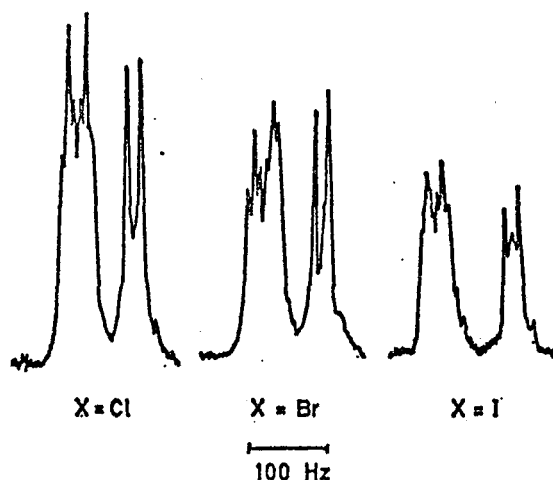


Figura. 3.—

los espectros de R.M.N. de ^1H de los complejos cis,mer- $[\text{MoOX}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Para los derivados de Cl y Br, los espectros pueden considerarse normales, aunque existe una apreciable intensidad de absorción (en adelante intensidad central) entre las líneas que componen el doblete. En el compuesto de yodo, los dos tripletes están muy distorsionados, y la situación es aún más complicada en el doblete el cual presenta una absorción central adicional. Los estudios de ^{31}P realizados con los mismos compuestos demuestran que los espectros normales de ^1H corresponden a espectros de ^{31}P bien resueltos, es decir, espectros en los que hay diferencias apreciables de desplazamiento químico δ_{pp} entre los núcleos de ^{31}P no equivalentes, mientras que la aparición de la absorción central entre las líneas del doblete se corresponde con diferencias muy pequeñas en los des-

plazamientos químicos de los núcleos de fósforo, es decir, con valores de $\delta_{PP'}$ próximos a cero. Estas suposiciones se han comprobado calculando teóricamente la forma que corresponde a la parte X en sistemas de spin $[AM_3S_3]_2BX_6$, para distintos valores de la relación J_{AB}/J_{BX} (es decir $J_{PP'}/J_{PH}$; A núcleos de P en trans, B núcleo en cis; M y S protones diastereotópicos de trans- PMe_2Ph y X protones de la fosfina en cis). Estos cálculos, que no se pueden describir aquí con detalle¹³, demuestran que si las diferencias $\delta_{PP'}$ llegan a ser comparables a las constantes de acoplamiento $J_{PP'}$, el espectro de R.M.N. de 1H no estará constituido por un doblete y dos tripletes, y que la forma de la estructura o líneas adicionales dependerá del valor de la relación $^2J_{PH}/^2J_{PP'}$. Para el derivado de yodo de la Fig.3, la observación del máximo central indica que $\delta_{PP'} \leq 2.5 |^2J_{PP'}|$; lo que a su vez conduce a $\delta_{PP'} \leq 0.5\text{ppm}$, mientras que para el derivado de Br $\delta_{PP'} \approx 1\text{ppm}$ y para el de Cl $\delta_{PP'} \geq 2\text{ppm}$.

I.1.2.- Oxocompuestos con ligandos ditiocarbamato.

Un grupo particularmente importante de oxocompuestos de Mo(IV) y W(IV) es el constituido por aquellas especies que contienen ligandos de tipo dialquilditiocarbamato y otros similares. Algunos de estos compuestos se pueden preparar mediante procedimientos similares a los descritos con anterioridad para los oxo-haluros y -seudohaluros, y así, el derivado $[MoO(S_2CNEt_2)_2]$ se ha obtenido¹⁴ a partir del correspondiente dioxocompuesto de Mo(VI) y una fosfina ter-

ciaría como aceptor del ión óxido:



La importancia de este tipo de compuestos radica en la información que su estudio puede proporcionar en relación con el papel desarrollado por el molibdeno en diversos sistemas enzimáticos. El Mo(IV) forma parte al parecer de los ciclos redox de varias molibdoenzimas tales como la xantina y sulfito-oxidasa, y algunos de sus complejos se han utilizado como modelos para el estudio de estas enzimas y de la nitrogenasa. En particular resulta del mayor interés la coordinación a los complejos $\left[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2 \right]$, que contienen una posición de coordinación vacante, de los hidrocarburos acetilénicos y sobre todo del acetileno, C_2H_2 , que como se sabe es un sustrato de la nitrogenasa.

Diversos hidrocarburos acetilénicos activados (es decir con sustituyentes fuertemente aceptores de electrones), acetilenos-fenil sustituidos e incluso el propio acetileno reaccionan con ditiocarbamato-complejos $\left[\text{MO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2 \right]$ (M=Mo,W) con formación de los correspondientes aductos $\left[\text{MO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2\text{L} \right]$. En los compuestos de molibdeno, todas las reacciones corresponden a equilibrios, y los hidrocarburos no activados se unen tan débilmente al metal que, en algunos casos, los aductos no pueden aislarse. Así, aún cuando se han obtenido en estado puro los derivados de PhC_2H y PhC_2Ph , los complejos de acetileno $\left[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{HC}\equiv\text{CH}) \right]$ tienen únicamente existencia en disolución. Los mayores valores de las constantes de equilibrio que corresponden a los hidro

$$\left[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2 \right] + \text{R-C}\equiv\text{C-R}' \rightleftharpoons \left[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{RC}\equiv\text{CR}') \right]$$

carburos activados se deben probablemente a la mayor retro-donación de densidad de carga electrónica, desde orbitales $d_n(M)$ llenos a orbitales π^* vacíos del hidrocarburo, consecuencia del fuerte carácter aceptor de electrones de los sustituyentes del hidrocarburo.

Los espectros de I.R. de estos compuestos muestran una disminución de la banda correspondiente a $\nu(C\equiv C)$ del acetileno coordinado, próxima a 350 cm^{-1} , en relación con el hidrocarburo libre, lo que indica una importante disminución del orden de enlace C-C por coordinación. Por otra parte, la vibración de tensión del enlace Mo=O disminuye aproximadamente 30 cm^{-1} respecto al valor que corresponde al compuesto de partida $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$. Sobre la base de estos argumentos, Newton y col.¹⁵ describen a estos compuestos de manera simplificada como derivados de Mo(VI), formados en un proceso de adición oxidativa del hidrocarburo acetilénico al complejo metálico. La estructura cristalina del complejo $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{DTA})]$ (DTA= $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), determinada mediante difracción de rayos X, está de acuerdo con esta descripción. Así, la distancia Mo-C= 2.12 \AA es apreciablemente más corta del valor usual (próximo a 2.38 \AA) en compuestos semejantes. Por otra parte el enlace Mo-O ($1.686(2)\text{ \AA}$) es más largo que en el complejo $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNP}^1_{\text{R}_2})_2$ (1.66 \AA), lo que sugiere que el orden de enlace Mo=O es inferior a 3, valor aceptado generalmente en la especie pentacoordinada $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$.

Desde un punto de vista cualitativo, el enlace en

estos compuestos se puede explicar sobre la base de los argumentos siguientes¹⁵. Suponiendo geometría C_{2v} para el complejo, y los ejes coordenados orientados como se muestra en la Fig.4,

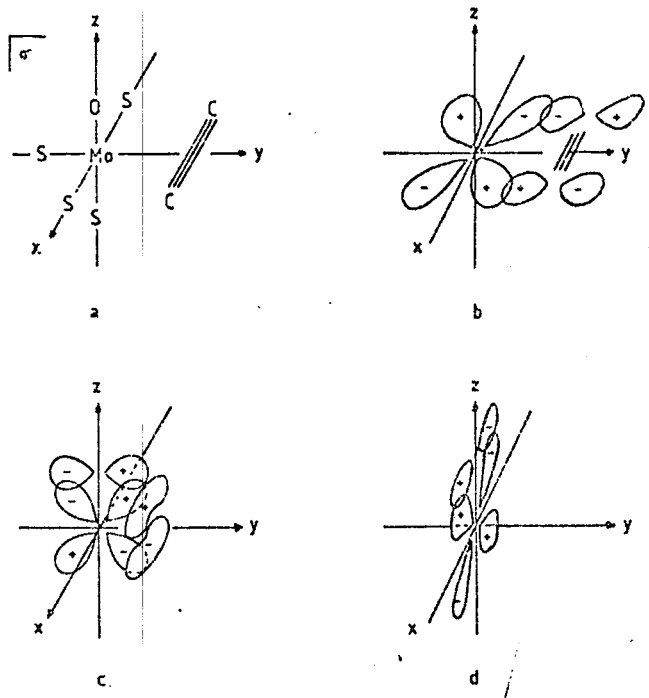


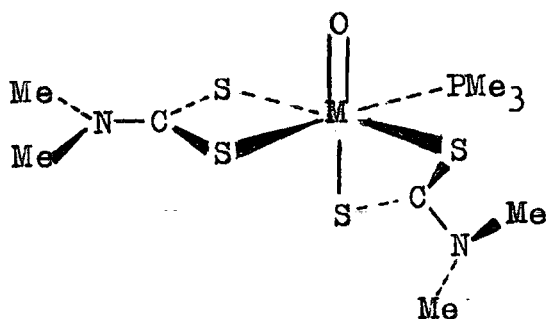
Fig.4.- El enlace en los compuestos $[MoO(S_2CNR_2)_2(RC_2R)]$
 (a) Sistema de ejes. (b) Solapamiento $d_{xy}-\pi^*(RC_2R)$. (c) Interacción $d_{yz}(Mo)$ con los orbitales $\pi_{xz}(RC_2R)$ y $2p_y(O)$.
 (d) Interacción $dx_z(Mo) \leftarrow 2p_x(O)$.

los orbitales $s, p_y, p_z, dz^2, dx^2-y^2$ y d_{yz} del metal tendrán simetría a_1' . El enlace π del hidrocarburo acetilénico se ha dispuesto perpendicularmente al plano molecular, de forma que los dos o.m. π de enlace tienen simetría a_1' y los de antienlace a_1'' . Finalmente los o.a. p_π del oxígeno tienen simetrías a_1+a_1'' . Así pues, la interacción del átomo de O con el o.a. dx_z vacío del metal conduce a la formación de un enlace π , mientras que el o.a. d_{xy} , lleno, puede utilizarse para la retrodonación a los o.m. π^* del hidrocarburo. El segundo o.a. p_π del oxígeno, y los π del acetileno tienen la misma simetría que el $d_{yz}(Mo)$ y en consecuencia ambos ligandos podrán ceder parte de su carga a este orbital del metal. Como en el compuesto de partida,

1

$[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$, el segundo o.a. $p\pi$ del grupo oxo no tiene competidor en su interacción con el orbital dyz (Mo), la interacción anterior implicará una disminución apreciable del orden del enlace Mo-O ($d(\text{M-O})=1.66\text{\AA}$ en $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$, y 1.69\AA en el aducto con DTA). La anterior competencia debilita por tanto el enlace Mo-O y refuerza el Mo-hidrocarburo acetilénico. El orden del primer enlace es algo menor que 3 (~ 2.5) y el del segundo superior a 1.

Finalmente, es importante hacer mención a la naturaleza fluxional de los compuestos del tipo $[\text{MO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2\text{L}]$ (M=Mo,W; L=ligando donador). Si los mencionados complejos conservaran en disolución la estructura rígida III que presentan en el estado sólido, cabría esperar que los



(III)

grupos R originaran absorciones diferenciadas en el espectro de R.M.N. de ^1H , puesto que todos ellos son químicamente no equivalentes. Sin embargo, en la mayoría de los casos, dichos

grupos originan únicamente dos señales de resonancia debido a la existencia en disolución de procesos rápidos en comparación con la escala de tiempos de la técnica de R.M.N., los cuales hacen equivalentes a los dos grupos R de cada ligando ditiocarbamato. Estos procesos se considerarán con detalle en una sección posterior de esta Tesis.

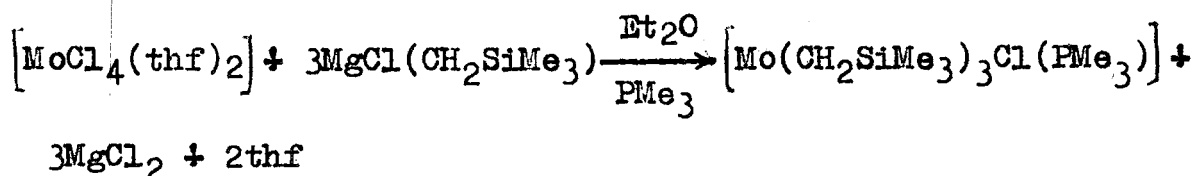
I.1.3.- Alquil derivados de Mo(IV) y W(IV).

Los compuestos organometálicos de Mo(IV) y W(IV) conteniendo enlaces M-C son muy poco frecuentes si se exceptúan aquellos derivados que contienen además al grupo ciclo-pentadienilo. En el caso del molibdeno los únicos ejemplos que se conocen son el tetrabencilmolibdeno¹⁶, $[\text{Mo}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$, y un metil derivado, parcialmente caracterizado¹⁷, de composición $[\text{MoMeCl}_3(\text{OEt}_2)_2]$. Recientemente se ha referido la preparación y caracterización¹⁸ del trialquilo $[\text{Mo}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$ obtenido por reacción del aducto $[\text{MoCl}_4(\text{thf})_2]$ (thf=tetrahidrofurano) con $\text{MgCl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ en presencia de PMe_3 . La reacción similar de $[\text{WCl}_4(\text{thf})_2]$ con $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, en ausencia de fosfina conduce al tetrabencilderivado de wolframio $[\text{W}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ¹⁹.

Puesto que el trialquilo de wolframio $[\text{W}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$ análogo al anteriormente mencionado de Mo, no se ha descrito hasta el momento en la bibliografía, en la presente Tesis se ha procedido a su síntesis y a su caracterización química y estructural, según se discutirá mas adelante. Por la obvia relación que existe entre ambos compuestos,

se describirán brevemente a continuación las características más importantes del complejo de molibdeno¹⁸.

Cuando una suspensión de $[\text{MoCl}_4(\text{thf})_2]$ en éter etílico se hace reaccionar con $[\text{MgCl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$, en presencia de un ligero exceso de PMe_3 , se obtiene una disolución de color azul-violeta intenso de la que pueden aislarse, en condiciones determinadas, el trialquilo $[\text{Mo}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$ en forma de cristales de color violeta.



La estructura molecular de este compuesto se muestra en la Fig.5 . Probablemente los aspectos más significati

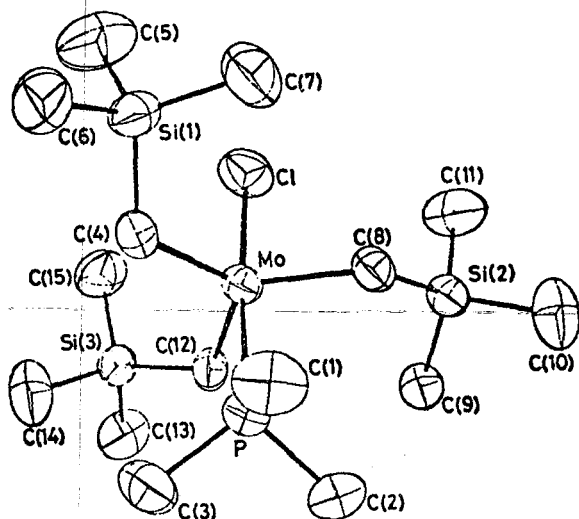


Figura 5.- Estructura molecular del compuesto $[\text{Mo}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$.

vos de la misma son los valores de las distancias Mo-C, comprendidos entre 2.091(5) y 2.126(6) Å con un valor medio de 2.110Å. Este último valor es semejante al de 2.13Å que corresponde al compuesto $[\text{Mo}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6]$. Como se observa en la figura, el ligando PMe_3 ocupa la posición trans respecto al átomo de Cl, en una distribución muy próxima a la de bpirá-

mide trigonal con una distancia Mo-P igual a $2.504(2)\text{\AA}$, en el rango habitual que corresponde a los enlaces Mo-P ($2.2-2.7\text{\AA}$) en este tipo de compuestos.

I.2.- Compuestos heptacoordinados de Mo(II) y W(II).

Los elementos Mo y W, en el estado de oxidación dipositivo, forman compuestos de características muy diversas entre los que se incluyen tanto especies dinucleares que contienen a la agrupación M_2^{4+} y en la que los átomos metálicos se unen mediante enlaces múltiples $M\equiv M$, como complejos mononucleares que suelen contener ligandos carbonilo, fosfinas terciarias, óxido nítrico y otros similares, unidos al átomo central formando diferentes poliedros de coordinación. Entre los derivados mononucleares, que serán los únicos que se considerarán en esta discusión, existen compuestos exa y heptacoordinados (en adelante de NC 6 y NC 7 respectivamente). Los complejos de NC 6 son por lo general coordinativamente insaturados y deficientes en electrones, y en comparación con los de NC 7 pueden considerarse pocos frecuentes y relativamente inestables. Con excep

ción de algunos compuestos que contienen ligandos donadores π como los hidrocarburos acetilénicos, que pueden actuar formalmente como donadores de 4 electrones, estos complejos tienen un acentuado carácter electrofílico y exhiben un comportamiento químico típico de las especies insaturadas. Consecuencia inmediata de lo anterior es la existencia de un número extraordinariamente elevado de complejos de Mo(II) y W(II) de NC 7, hasta el punto que se considera que la química del NC 7 alcanza su máximo desarrollo en los compuestos de estos elementos en el estado de oxidación dipositivo²⁰.

Por su menor ocurrencia los complejos de NC 7, al igual que los de NC 5, poseen una importancia estructural inferior a la que corresponde a los derivados más comunes de NC 4, 6, y 8 ; la razón de la menor estabilidad de estos compuestos estriba al parecer en el empaquetamiento menos efectivo que corresponde a las especies penta y heptacoordinadas en comparación con los otros mencionados. Los compuestos de NC 7 son incluso menos comunes que los de NC 5 y ello se puede atribuir a las fuertes repulsiones estéricas y a los efectos electrónicos característicos de los compuestos de número de coordinación elevado. Las especies heptacoordinadas son sin embargo de gran importancia en Química Inorgánica, como se deduce por ejemplo al considerar su participación como especies intermedias o su formulación como estados de transición en las reacciones asociativas de los complejos de NC 6, en reacciones de adición oxidativa de compuestos de NC 5, y so-

bre todo, en procesos disociativos de complejos octacoordinados. El conocimiento de las características estructurales y electrónicas de estos complejos es en consecuencia de la mayor importancia.

Se han realizado numerosos intentos para predecir la geometría de los compuestos de NC 7. Los estudios estructurales y los cálculos teóricos ponen claramente de manifiesto la inexistencia, en la superficie de energía potencial, de un mínimo acentuado para un determinado isómero politópico, y este hecho, que es por otra parte análogo al ya bien establecido para los complejos de NC 5, refleja en parte la imposibilidad geométrica de construir un poliedro regular de siete vértices.

Aunque el número de poliedros de siete vértices no isomórficos es muy elevado (34), las geometrías de la gran mayoría de las especies heptacoordinadas se pueden describir²¹ sobre la base de tres poliedros fundamentales: la bpirámide pentagonal (BP, D_{5h}), el octaedro con un vértice adicional en una posición que se proyecta sobre el centro de una de las caras (OC, C_{3v}) y el prisma trigonal con un vértice adicional (PTC, C_{2v}). En un sentido formal, estas estructuras se pueden considerar derivadas del octaedro, por adición de un vértice sobre una arista (BP), o sobre una cara (OC y PTC), como se muestra en la Fig. 6. Alternativamente, los poliedros anteriores se podrían suponer derivados de un antiprisma cuadrado o de un dodecaedro (que son los poliedros más comunes para el NC 8) por eli-

minación de un vértice. Este proceso es mas difícil de vi
sualizar y de representar que el anterior, pero de mayor
interés, puesto que las especies intermedias heptacoordi-
nadas son mucho más comunes en las reacciones de sustitución de los complejos octacoordinados que en los procesos de naturaleza asociativa que experimentan los exacoordinados.

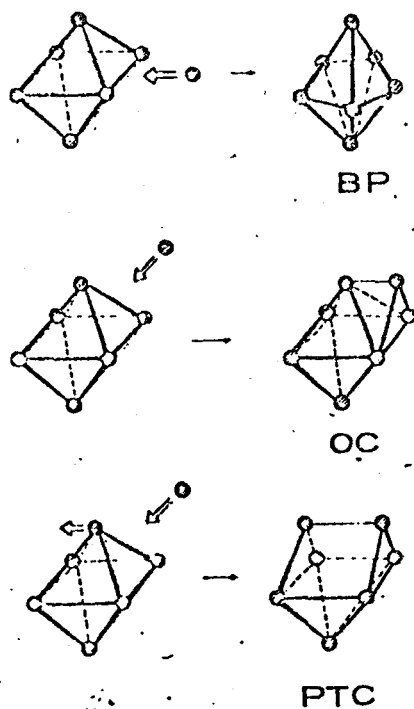


Fig.7.- Formación de las estructuras de BP,OC y PTC por adición de un vértice al octaedro regular

Además de las formas geométricas anteriores puede considerarse un número muy elevado de estructuras distorsionadas de las cuales las más importantes son las engendradas por los desplazamientos fuera del plano de los cinco ligandos ecuatoriales de la geometría BP (IV y V):



(IV)



(V)

Dichas formas fueron identificadas por Bartell y Thompson²², al realizar cálculos teóricos basados en el modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia, VSEPR. Los mencionados investigadores consideraron siete cargas puntuales del mismo tipo que se desplazan sobre la superficie de una esfera, sometidas a una fuerza de repulsión igual a $\sum_{i \neq j} r_{ij}^{-n}$, siendo r_{ij} la distancia entre dos de los puntos y n una constante que varía de una geometría a otra. Para valores de n menores que 2.5, la geometría más favorable es la BP(D_{5h}), mientras que si n está comprendido entre 2.5 y 5 las formas de menor energía son IV(C_5) y V(C_2), las cuales se transformarían en la PTC(C_{2v}) para $n=5$. Para valores de n mayores que 5.6 la conformación preferida es la OC(C_{3v}).

Existe una estrecha relación entre las tres formas ideales de alta simetría correspondientes al NC 7, y este hecho queda claramente puesto de manifiesto por la facilidad con que tienen lugar los procesos de interconversión $D_{5h} \rightleftharpoons C_{2v}$, $C_{2v} \rightleftharpoons C_{3v}$ y $D_{5h} \rightleftharpoons C_{3v}$.

Para cada una de estas transformaciones existe una forma convencional de interconversión "cara de diamante" \rightleftharpoons "cara cuadrada", además de otras muchas posibili-

lidades. Debido a la naturaleza relativamente amorfa de la superficie de potencial para el NC 7, pueden en principio existir, para cada una de estas interconversiones, diversos caminos geométricos con parámetros de activación muy semejantes. Como por otra parte, los movimientos de tensión o de flexión de enlaces requeridos para producirlas son muy pequeños, el fenómeno de la fluxionalidad es muy común entre las especies heptacoordinadas.

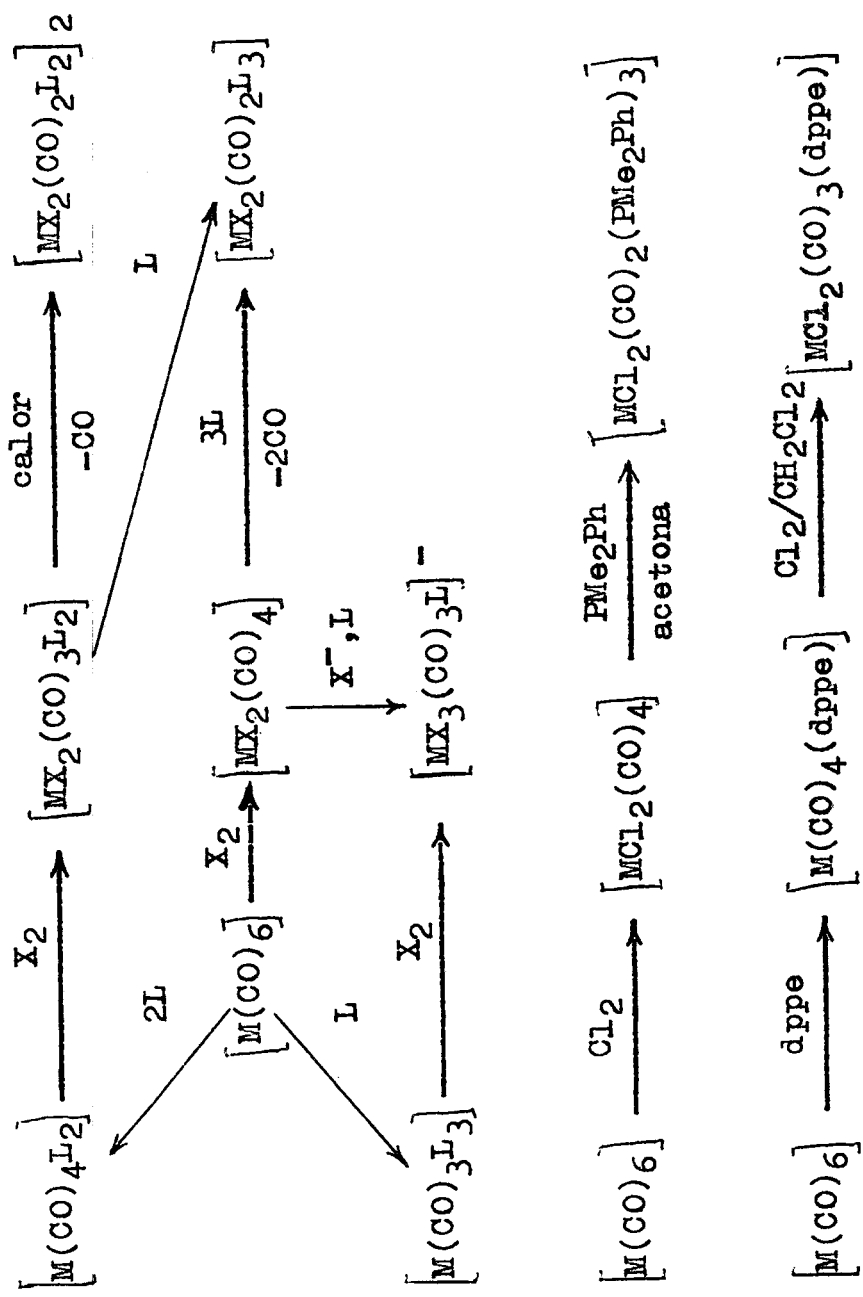
Se conoce una gran variedad de derivados de Mo (II) y W(II) de NC 7, conteniendo ligandos muy diversos, que incluyen haluros o pseudohaluros, carbonilos, fosfinas y arsinas terciarias, mono o polidentadas, etc. Por su relación con el contenido del presente trabajo, se describirán a continuación las características más importantes de los halogenocarbonilos de composición $[MX_2(CO)_2(PR_3)_3]$ y de los derivados análogos en los que los iones haluro y algunos ligandos neutros de las especies anteriores se han sustituido por ligandos aniónicos bidentados, dialquilditiocarbamato, $[M(S_2CNR_2)_2(CO)_n(PR_3)_{3-n}]$ ($n=1, 2$).

I.2.1. Halogenocarbonil complejos $[MX_2(CO)_2(PR_3)_3]$ ($M=Mo, W$).

Aunque los halogenocarbonil derivados de Mo(II) y W(II) conteniendo otros ligandos adicionales constituyen uno de los grupos más importantes y numerosos de especies heptacoordinadas, los compuestos de composición $[MX_2(CO)_2(PR_3)_3]$ son relativamente poco frecuentes y para

L= fofina terciaria monodentada, se conocen únicamente los derivados de la dimetilfenilfosfina, PMe_2Ph . Los ligandos fosfina más voluminosos como la PEt_3 , PPh_3 , etc, forman también compuestos de NC 7, aunque suelen ser del tipo $[\text{MX}_2(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]$. El procedimiento más común para la preparación de estos compuestos consiste en la oxidación de carbonilos sustituidos $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]$, $[\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3]$, etc, por el halógeno correspondiente. En el esquema I se han recogido algunas reacciones características que conducen a compuestos de este tipo.

Mientras que los derivados de NC 7 que contienen siete ligandos idénticos, (ML_7) , presentan en todos los casos que se conocen hasta el presente, geometrías BP o PTC pero no la OC, existen numerosos compuestos con ligandos mixtos que poseen estructura OC, es decir derivada del octaedro con un vértice adicional sobre el centro de una de las caras. Así por ejemplo $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ presenta estructura²¹ de tipo OC con distribución de átomos C:CPP:PClCl, es decir, los grupos carbonilo ocupan el vértice adicional y uno de los vértices de la cara adyacente a éste, los ligandos fosfina las dos posiciones restantes de esta cara y una de la cara opuesta y los átomos de cloro las dos de última cara que aún quedan vacantes. De un modo similar, el compuesto $[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{diars})_2]$ tiene también²¹ estructura OC con distribución de átomos donadores C:CCAs:AsBrBr. Por la especial importancia que posee la estructura OC en relación con los compuestos investigados en esta Tesis, es conveniente considerar sus característi



Esquema I.- Reacciones de formación de halocarbonilos de Mo(II) y W(II).

cas con cierto detalle. El punto de partida para este estudio, debe ser una especie binaria, ML_7 , con las siete distancias M-L idénticas. La distribución 1:3:3 de los ligandos en esta molécula conduce a simetría C_{3v} y a la existencia de dos grados de libertad que pueden representarse por

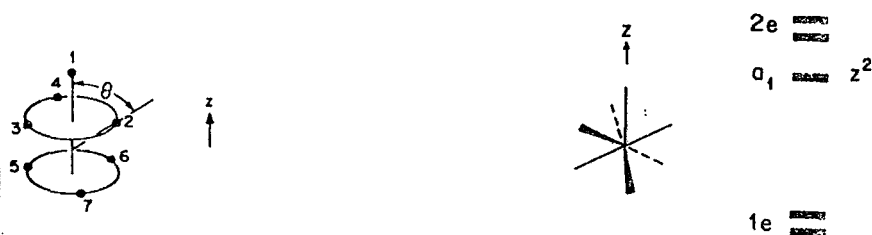
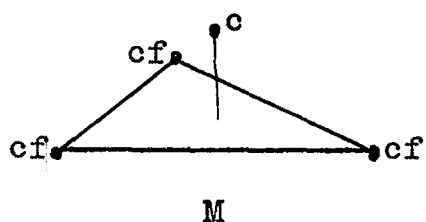


Fig. 8 . Características geométricas y diagrama de niveles de energía para la estructura OC.

los ángulos esféricos $\theta_2 (= \theta_3 = \theta_4)$ y $\theta_5 (= \theta_6 = \theta_7)$ que caracterizan los dos triángulos de la figura 8. Para la geometría regular OC, $\theta_2 = 54.7^\circ$ y $\theta_5 = 125.3^\circ$ lo que indica que esta estructura está apreciablemente congestionada desde un punto de vista estérico. Los cálculos de Thompson y Bartell, antes mencionados, conducen a un rango muy estrecho de geometrías óptimas que oscila entre $\theta_2 = 73.3$, $\theta_5 = 128.8$ para $n=1$ y $\theta_2 = 75.8$, $\theta_5 = 131.4$ para $n=2$ (n es el exponente en la expresión para el potencial de repulsión, $\sum_{i \neq j} \frac{-n}{r_{ij}}$). Estos valores son muy próximos a los calculados por Hoffmann por aplicación de la T.O.M. ($\theta_2 = 75^\circ$, $\theta_5 = 130^\circ$) para siete ligandos sobre una esfera sin átomo central. Al incluir éste se obtiene para la configuración d^4 de nuestros complejos de Mo(II) y W(II) $\theta_2 = 70^\circ$, $\theta_5 = 130^\circ$. En la figura 8 se

muestra también el diagrama de niveles de energía para esta geometría. El o.m. a_1 está constituido casi exclusivamente por el o.a. dz^2 , mientras que los e son combinaciones lineales de (xy, x^2-y^2) y (xz, yz) con mezcla de p_x y p_y . Si se considera la aproximación del séptimo ligando a una de las caras del octaedro, los niveles octaédricos tendrán las siguientes propiedades de simetría en el grupo puntual C_{3v} : $t_{2g} \longrightarrow a_1 + e$; $e_g \longrightarrow e$. Por tanto, si el ligando adicional posee solamente un orbital de tipo σ , interaccionará únicamente con $a_1(t_{2g})$ desestabilizándolo.

Sobre la base de los cálculos con o.m. anteriormente mencionados Hoffmann ha establecido un orden de preferencia para las distintas posiciones de coordinación de la geometría OC. Dicha secuencia establece que los ligandos



Ligandos aceptores \parallel $cf > c > uf$

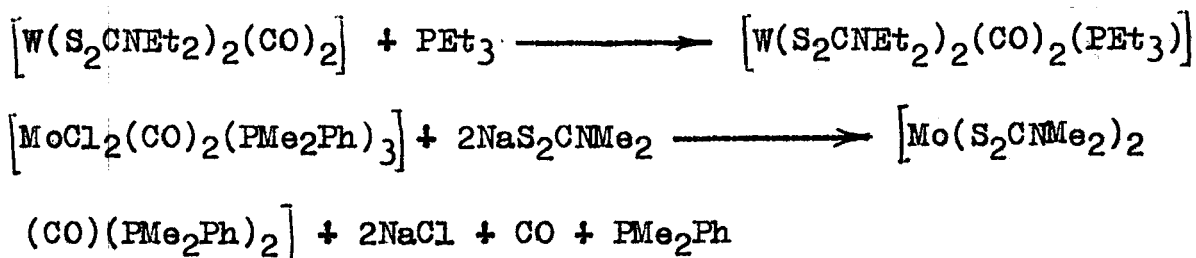


Ligandos donadores \parallel $uf > c > cf$

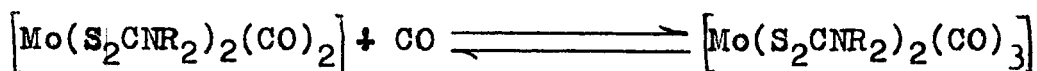
aceptores tienden a ocupar preferentemente los vértices adyacentes al adicional (cf , de "capped face") mientras que los donadores \parallel prefieren las posiciones de coordinación de la cara opuesta (uf , "uncapped face"). Estas previsiones teóricas están en buena concordancia con los resultados encontrados para diversos compuesto de este tipo, caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X.

I.2.2.- Compuestos heptacoordinados conteniendo ligandos dialquilditio-carbamato.

Otro grupo de gran importancia de compuestos de NC 7 de Mo(II) y W(II) es el constituido por los complejos en los que varias posiciones de coordinación están ocupadas por ligandos que poseen átomos donadores de azufre. Entre estos compuestos destaca por su interés los que contienen ligandos dialquilditio-carbamato, $R_2NCS_2^-$. Dichos complejos se preparan generalmente por reacción de un halocarbonil derivado con la sal de sodio del ditio-carbamato correspondiente o por adición del ligando apropiado a un ditio-carbamato complejo exacoordinado. Las siguientes reacciones pueden servir como ejemplos ilustrativos:



Recientemente se ha demostrado que los complejos del tipo $[Mo(S_2CNR_2)_2(CO)_2]$, que están implicados en procesos de transporte de CO como se recoge en la siguiente reac-



ción, reaccionan también con hidrocarburos acetilénicos, pero no con etileno, con formación de los aductos heptacoordinados correspondientes:



Sorprendentemente los protones acetilénicos originan una señal de resonancia de R.M.N. a 12.3 ppm a campo bajo respecto al TMS, mientras que en el espectro de I.R. no se observa ninguna banda atribuible a la vibración de tensión del enlace múltiple C-C. Los autores²³ postulan una forma peculiar de enlace del hidrocarburo acetilénico con los dos orbitales moleculares π ocupados del acetileno actuando como donadores, de forma que el hidrocarburo se comporta como ligando donador de cuatro electrones. Es significativo que mientras que el CO es un potente inhibidor de la acción de la nitrogenasa, y el HC≡CH es un sustrato de la misma, el etileno no se une a esta enzima.

Templeton ha llevado a cabo recientemente²⁴ la síntesis de una serie de compuestos de composición $[\text{W}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{CO})_2\text{L}]$ (R= Me, Et; L= PEt₃, P(OMe)₃ y otros similares) por reacción de los correspondientes tricarbonilos con el ligando apropiado:



Puesto que los intentos de llevar a cabo la sustitución de un segundo grupo carbonilo por otra molécula del ligando fosfina resultaron infructuosos, el mencionado autor sugirió que la configuración electrónica del metal juega un papel de gran importancia en este proceso y que la existencia de dos grupos carbonilo en su esfera de coordinación corresponde a la situación óptima para iones de configuración d^4 .

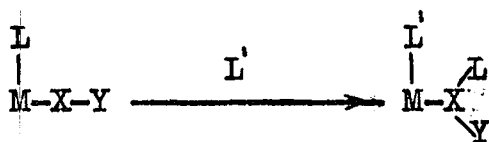
Casi de una manera simultánea, Pickett y Chatt²⁵ llevaron a cabo la preparación de los monocarbonilos $[\text{Mo}(\text{dtc})_2(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2$) por reacción del diclorocarbonil complejo, $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_3]$, con NaS_2CNR_2 . Sorprendentemente, y a pesar del voluminoso tamaño de algunos de los ligandos fosfina utilizados (por ejemplo PMePh_2), no se observó en ningún caso la formación de los dicarbonilos $[\text{Mo}(\text{dtc})_2(\text{CO})_2\text{L}]$. Resulta por tanto evidente que, aunque los efectos electrónicos pueden jugar un papel de gran importancia en la determinación de la naturaleza de los productos que se obtienen en ésta y en otras reacciones semejantes, no puede ignorarse la influencia de los factores estéricos de los ligandos fosfina, que en algunos casos puede ser decisiva.

El aislamiento y caracterización en nuestro laboratorio de los complejos de composición $[\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}$ y W) durante la realización de esta Tesis Doctoral y en trabajos realizados con anterioridad¹, ofreció la posibilidad de profundizar en el conocimiento de los factores que rigen la formación de los mono- y di-carbonil derivados $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{CO})_n(\text{PR}_3)_{3-n}]$ ($n = 1, 2$). Sobre la base de los resultados de Templeton²⁴ y de Pickett y Chatt²⁵ descritos con anterioridad, y de la consideración de los valores de los parámetros electrónicos (ν) y estérico (θ) de Tolman²⁶ para los ligandos PMe_3 y PMe_2Ph , cabe en principio esperar que los complejos $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{CO})_n(\text{PMe}_3)_{3-n}]$ ($n = 1, 2$) sean especies estables cuyo aislamiento no implique dificultades especiales. Efectivamente, y como se discutirá en una sección

posterior de esta Memoria, las reacciones de los halurocomplejos $[MX_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ con las sales de sodio de diversos dialquilditio-carbamato, ha permitido el aislamiento de ambos tipos de complejos con rendimientos elevados.

I.3.- Acilderivados de los metales de transición.

La reacción general de desplazamiento 1,2 de un ligando L, coordinado a un centro metálico, sobre un ligando insaturado XY, también coordinado al átomo o ión metálico, es un proceso de gran importancia en síntesis organometálica, y por esta razón ha sido objeto de numerosas inves-

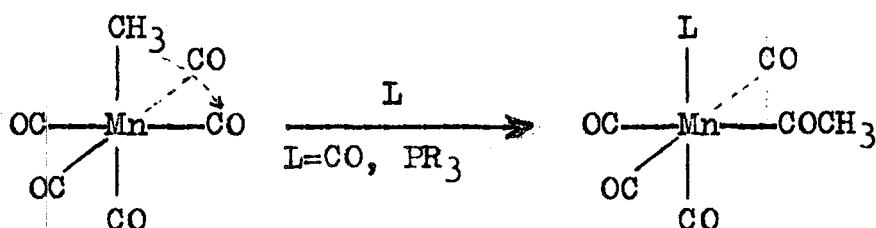


tigaciones sintéticas y mecanísticas. El caso probablemente más común y más importante de los conocidos, corresponde a $XY = CO$, y se denomina $\quad\quad\quad$ reacción de inserción de monóxido de carbono, término que no posee connotaciones mecanísticas sino que refleja simplemente el cambio estructural observado en el transcurso de la reacción, que corresponde a la interposición de la molécula insaturada XY en el enlace M-L. Esta reacción de inserción migratoria de monóxido de carbono, es una etapa clave en numerosas transforma-

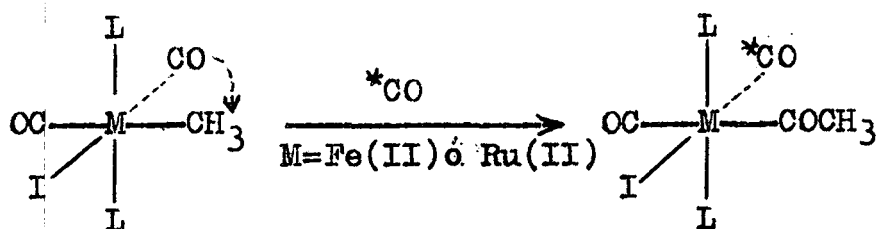
ciones catalíticas que tienen lugar en fase homogénea (y probablemente también en reacciones heterogéneas) de importancia técnica.

Uno de los aspectos de mayor interés de la reacción de inserción de CO es la determinación del curso de dicha reacción. Pueden considerarse tres posibles mecanismos:²⁷

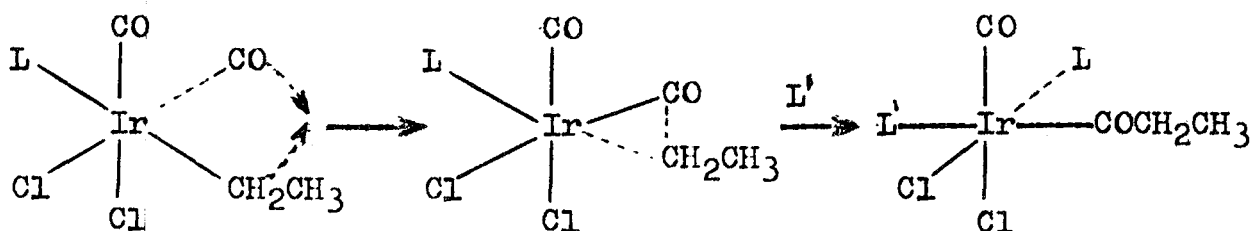
A) Migración del grupo alquilo.



B) Inserción de monóxido de carbono.



C) Movimiento concertado del grupo alquilo y del CO con apertura simultánea de un ángulo de enlace ($\widehat{L\text{Ir}Cl}$ en la siguiente reacción):

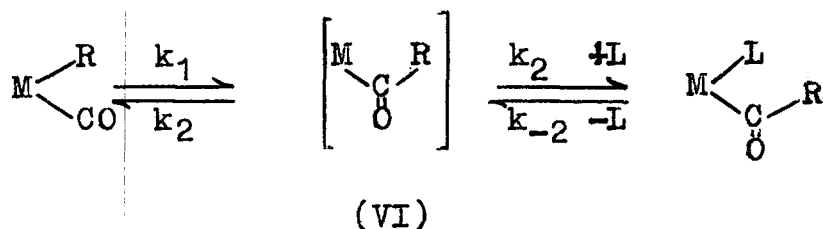


La emigración del grupo alquilo (mecanismo A) se ha establecido experimentalmente de manera inequívoca en complejos de Mn(I), mientras que los otros dos mecanismos se han postulado sobre la base de la geometría observada en los productos de las reacciones correspondientes, pero no se han confirmado mediante estudios cinéticos. El mayor soporte experimental que posee el mecanismo A, para el que se han realizado estudios cinéticos que incluyen la consideración de numerosos factores que influyen en el curso y en la velocidad de la reacción, es probablemente la causa de que sea el mecanismo que se acepta de manera general para la mayoría de las reacciones de inserción de CO. Esta suposición es sin embargo una simple extrapolación de los resultados de los pocos estudios detallados que se han realizado hasta el presente a procesos que no se han investigado con el mismo detenimiento.

Otros muchos factores de importancia en el estudio de la reacción de inserción migratoria de CO en los enlaces M-C, permanecen asimismo oscuros o al menos insuficientemente aclarados. Puesto que no resulta posible realizar aquí el estudio detallado de todos ellos, en la discusión que sigue se hará únicamente referencia a aquéllos que estén relacionados de manera muy directa con las investigaciones que sobre esta importante reacción se describen en esta Memoria. Dichos factores incluyen: Naturaleza del acil-derivado intermedio, Reactividad comparativa de los compuestos de los elementos de las tres series de transición e importancia de las características electrónicas y estéricas del grupo alquilo implicado en el proceso migratorio.

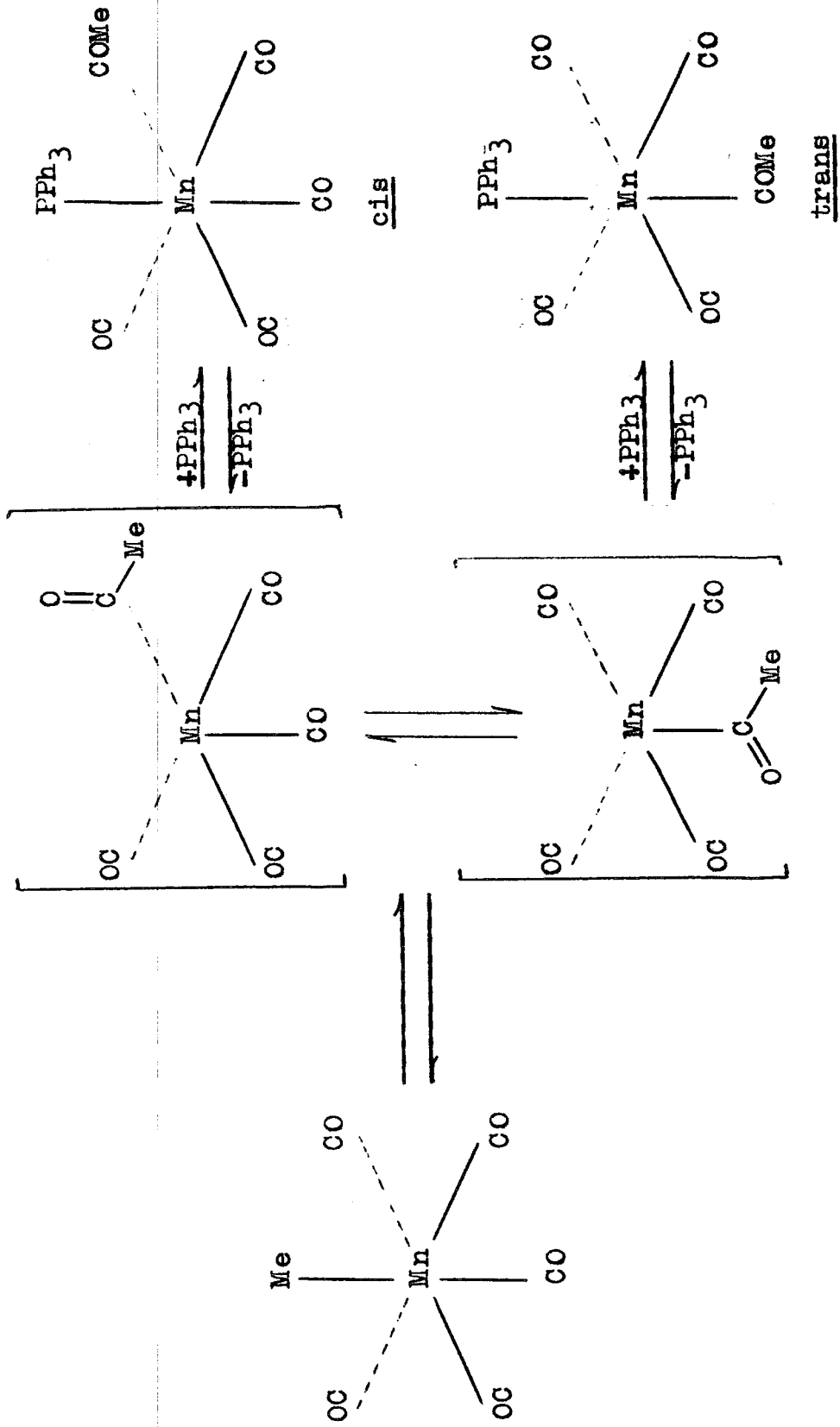
I.3.1.- Naturaleza del acilo insaturado intermedio.

El mecanismo en dos etapas que se acepta generalmente para la reacción de inserción migratoria de monóxido de carbono, postula la formación de una especie intermedia,



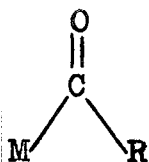
(VI), cuya naturaleza no es todavía bien conocida. En el caso de complejos de iones de configuración d^6 , dicha especie intermedia, coordinativamente insaturada, podría ser un acilo pentacoordinado, probablemente con geometría de pirámide cuadrada, lo que está de acuerdo con numerosas observaciones experimentales²⁸. Por ejemplo la reacción del complejo $[\text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_5]$ con PPh_3 conduce a una mezcla de isómeros cis y trans de composición $[\text{Mn}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]$, cuya formación puede explicarse considerando que la inserción de CO conduce a un acilo intermedio pentacoordinado de naturaleza fluxional, como se muestra en el esquema II.

En todos los acilcomplejos hasta ahora considerados, el ligando acilo se une al átomo metálico a través del átomo de carbono, formando los denominados acilos monohaptos o σ -acilos (VII), que durante muchos años se han considerado como los productos normales de las reacciones de inserción

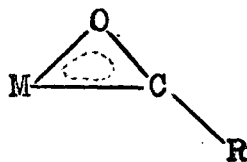


Esquema II.- Formación de cis- y trans- $[\text{Mn}(\text{COCH}_3)(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})_4]$.

de CO en los enlaces M-C. En la última década se ha llevado a cabo el aislamiento y la caracterización química y estructural de numerosos acilderivados en los que el grupo acilo

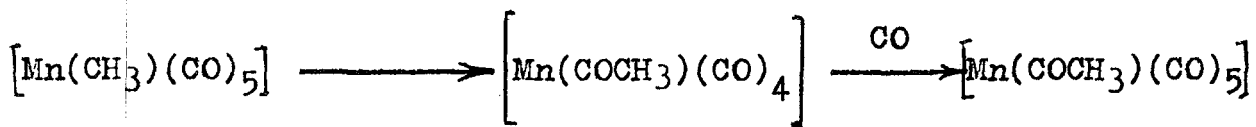


VII : acilo η^1



VIII : acilo η^2

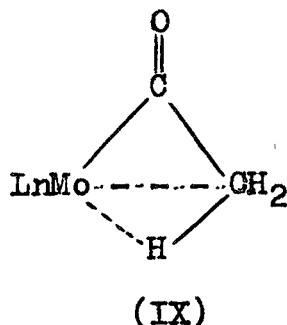
se une átomo metálico en la forma dihapto (VIII), es decir, a través de los átomos de carbono y de oxígeno del grupo carbonilo. Esta modalidad de enlace, considerada hasta hace poco menos frecuente, implica según se acaba de indicar al átomo de oxígeno, como consecuencia de la interacción de tipo π , entre orbitales d_{π} del metal y los π y π^* del doble enlace C=O, de manera que el grupo acilo se comporta en estos casos como un ligando dihapto, donador de 3 e^- . El aislamiento de un número cada vez mayor de compuestos de este tipo, y el hecho de que en la actualidad sean mucho más abundantes que los σ -acilos coordinativamente insaturados parece estar de acuerdo con la proposición de que la especie intermedia en numerosas reacciones de inserción de CO y en las opuestas de des-carbonilación, es en realidad un dihaptoacilo. Sin embargo, y aunque para el bien conocido sistema:



los estudios teóricos²¹ no parecen estar a favor ni en contra de una formulación de tipo dihapto para la especie intermedia, $[\text{Mn}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_4]$, estudios recientes de I.R. de intermediatos

aislados en matrices²⁹ de CH₄ a 12 °K parece indicar que el ligando acetilo en dicha especie intermedia es en realidad un acilo de tipo σ .

Como se discutirá con detalle en la sección III.3 de esta Tesis, durante la realización del presente trabajo se ha aislado un acetilo de composición $[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2]$, para el que los estudios de R.M.N. de ¹H y ¹³C sugieren la existencia de una fuerte interacción entre el átomo metálico y un enlace C-H del grupo acetilo (IX).

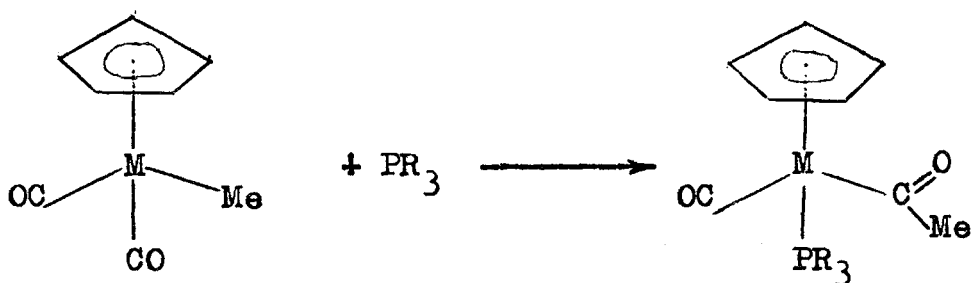


Esta suposición se ha confirmado de manera inequívoca mediante un estudio de difracción de rayos X de cristal único, cuyos resultados se discutirán también en la sección III.3. El aislamiento de este compuesto, para el que no existen precedentes en la bibliografía, permite postular una nueva hipótesis de gran interés, que consiste en suponer la existencia de una interacción entre el metal y un enlace C-H del grupo alquilo en la especie intermedia de la reacción de carbonilación (o de la inversa). Las estructuras del tipo IX podrían por tanto considerarse como modelos para los intermedios (o estados de transición) en este tipo de procesos.

I.3.2.- Variación en la reactividad respecto a la inserción de CO en compuestos de elementos de un mismo grupo.

La reactividad de los alquilos de los metales de transición respecto a la inserción de monóxido de carbono disminuye generalmente al descender en cada grupo^{21,28}, es decir, los alquilderivados de los elementos de la 1ª serie de transición son más reactivos que los de la segunda, los cuales, a su vez, son más reactivos que los de la tercera. Aun cuando no existen muchos datos que permitan realizar comparaciones cuantitativas, esta generalización se ha observado en todos los casos en que se ha comparado cualitativamente las reactividades de compuestos isoestructurales de elementos de un mismo grupo. A continuación se considerarán algunos ejemplos ilustrativos.

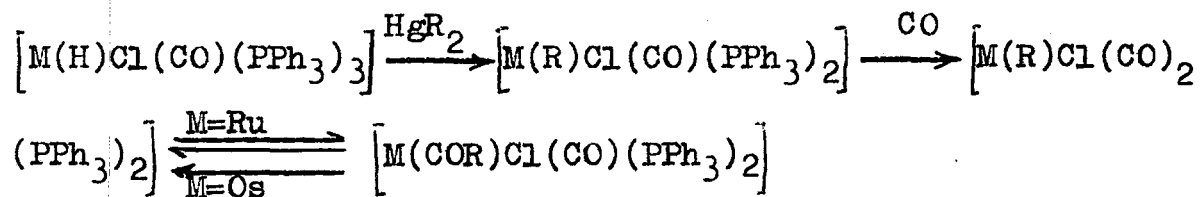
En la ecuación siguiente se representa la reacción de los compuestos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) con una fosfina terciaria para dar el producto de inserción co-



rrespondiente. Dicha reacción transcurre en condiciones suaves para el complejo de hierro, requiere calentamiento a temperaturas relativamente altas para el compuesto de Ru y no

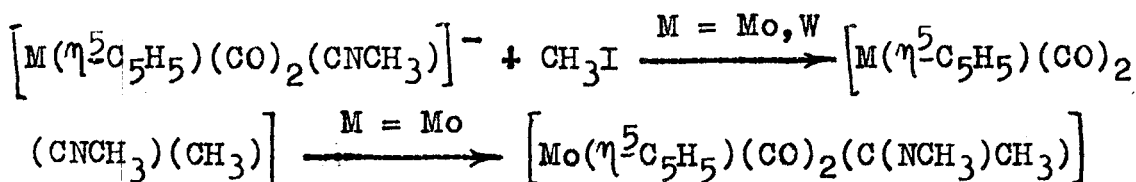
tiene lugar para el derivado de osmio²⁸.

De una manera similar la reacción de los compuestos de composición $[M(H)Cl(CO)(PPh_3)_3]$ ($M = Ru, Os$) con dialquilos de mercurio, HgR_2 , produce los alquilos pentacoordinados $[M(R)Cl(CO)(PPh_3)_2]$, los cuales en presencia de monóxido



de carbono³⁰ forman los dicarbonilos, $[M(R)Cl(CO)_2(PPh_3)_2]$. Mientras que el derivado de osmio existe como alquildicarbonylo tanto en disolución como estado sólido, el de rutenio se encuentra en disolución en equilibrio con concentraciones aproximadamente equimoleculares del dihaptoacilo correspondiente²⁹.

Un ejemplo de interés por su relación con los trabajos que se describen en esta Tesis, lo constituye la reacción de los derivados aniónicos $[M(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(CNCH_3)]^-$ ($M = Mo, W$) con CH_3I . Mientras que para $M = Mo$ el proceso conduce al producto de inserción del isonitrilo (ligando semejante al CO) en el enlace $Mo-CH_3$, cuando $M = W$ se obtiene el producto de alquilación³¹, es decir el metil complejo



Otros sistemas semejantes presentan asimismo variaciones análogas de reactividad. Así para la reacción :



en la que $M = \text{Cr, Mo, W}$, el orden de reactividad encontrado es $\text{Cr} \sim \text{Mo} > \text{W}$. Al parecer, estas diferencias tienen su origen en la mayor fuerza de los enlaces $M\text{-C}$ para los elementos de la tercera serie de transición en comparación con los de la segunda y primera series.

I.3.3.- Efectos electrónicos y estéricos del grupo alquilo implicado en el proceso migratorio.

Los estudios cinéticos realizados para diversas reacciones de inserción en compuestos semejantes, que se diferencian únicamente en la naturaleza del grupo alquilo que participa en el proceso de inserción, ponen claramente de manifiesto que la existencia de sustituyentes electronegativos en el grupo alquilo produce una considerable disminución de la velocidad de la reacción de inserción.

Berke y Hoffmann, en su análisis teórico de este proceso²¹ realizado con el sistema $\text{Mn-CH}_3\text{-CO}$, encuentran una clara dependencia de la facilidad con que tiene lugar la reacción de inserción tanto de las características electrónicas del grupo alquilo como de la longitud de la cadena del mismo.

El efecto electrónico se puede entender sobre la base de ar-

gumentos relativamente simples. Cuanto más electronegativo sea el grupo alquilo, menor será la energía del orbital de tipo σ que emplea en el enlace y por tanto el carácter donador σ . En los mencionados cálculos de Berke y Hoffmann una disminución de 2 eV en la energía del orbital σ del grupo alquilo produce un aumento en la energía de activación del proceso de 33 kcal.mol⁻¹. Análogamente, al pasar del grupo metilo al ligando cloro mucho más electronegativo, resulta un aumento en la energía de activación de 66 kcal.mol⁻¹. Así pues los grupos que poseen una escasa capacidad donadora σ aumentan la energía de activación del proceso de inserción migratoria, mientras que los buenos donadores σ disminuyen dicha energía²¹.

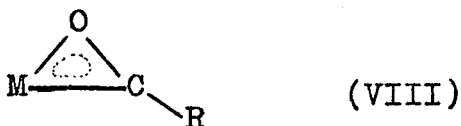
El estudio comparativo de las aptitudes migratorias de los grupos metilo, etilo y n-propilo ponen de manifiesto que la facilidad para migrar del grupo alquilo aumenta con el tamaño de la cadena, es decir, en el sentido Me < Et < n-Pr. Esta ordenación se debe en parte a un efecto de electronegatividad, puesto que la secuencia anterior corresponde a la de orden creciente de efecto inductivo +I, y en parte a la disminución de la fuerza del enlace en el mismo sentido en el alquilo inicial. Los grupos alquilo muy ramificados experimentan el proceso de emigración con más facilidad que los análogos de cadena normal, debido a la mayor deslocalización del par de electrones no compartido del grupo alquilo²¹.

En las secciones anteriores (I.3.2 y I.3.3) se ha considerado la influencia de la naturaleza del metal y del

grupo alquilo en la facilidad con que ocurre la reacción de inserción migratoria de CO en enlaces M-C. En la sección III.3. de esta Tesis se discuten diversas reacciones de inserción en las que participan compuestos de molibdeno y wolframio y grupos alquilo como el metilo, CH_3 , trimetilsililmetilo, Me_3SiCH_2 , neopentilo, Me_3CCH_2 y neofilo, $\text{Me}_2\text{PhCCH}_2$. A la vista de las consideraciones anteriores cabe esperar una menor tendencia a la formación de acilos para los compuestos de wolframio en comparación con los de molibdeno y asimismo para los derivados de metilo en relación con los de los restantes grupos alquilo. No resulta por ello sorprendente que de todos los procesos investigados, únicamente para el sistema W-CH_3 ha sido posible el aislamiento del alquil derivado correspondiente $[\text{W}(\text{CH}_3)\text{X}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$, mientras que en los restantes casos los sólidos obtenidos son acilos complejos formados en procesos de inserción de CO en los enlaces M-C. Puesto que la mayoría de los acilos sintetizados contienen al grupo $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ unido al metal en la forma dihapto, es conveniente finalizar esta sección describiendo brevemente las características estructurales y espectroscópicas de este tipo de acilos.

I.3.4.- Dihaptoacilos de los metales de transición.

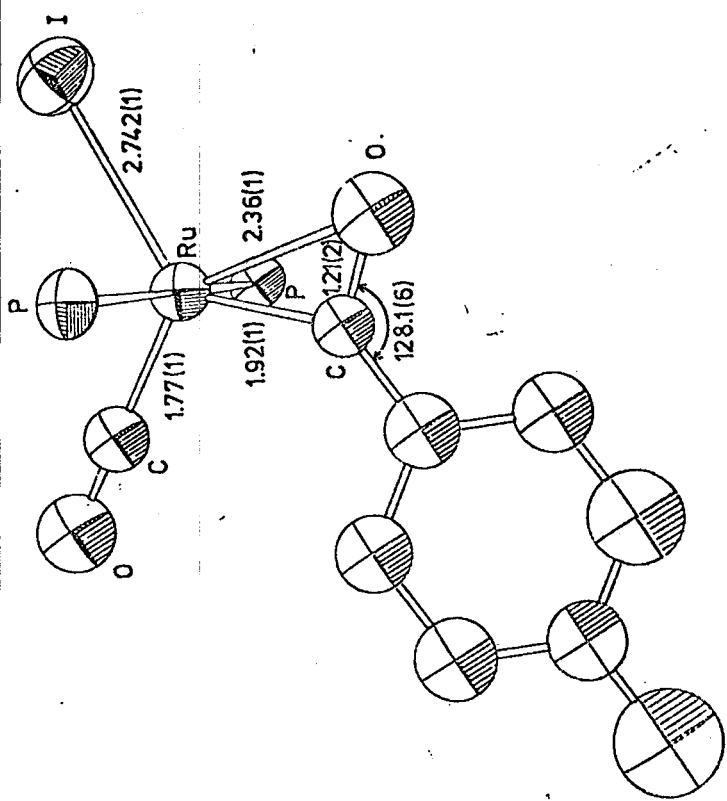
Como se ha indicado con anterioridad, en la forma de coordinación dihapto(VIII), el grupo acilo se une al metal



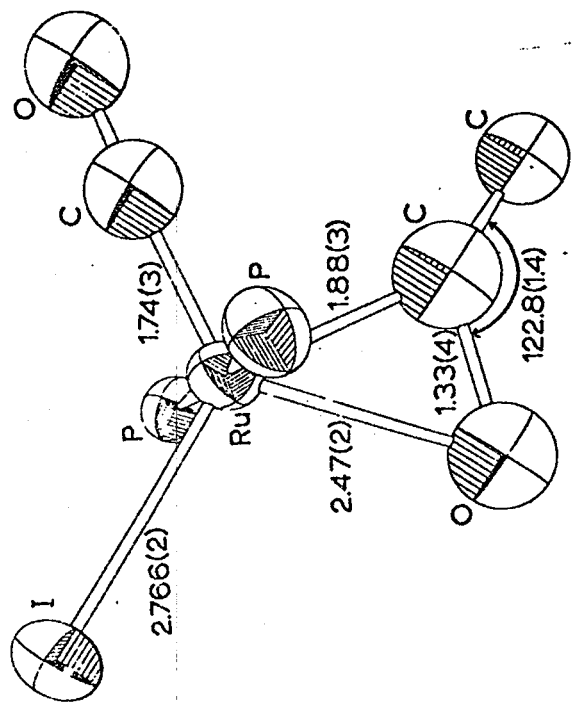
a través de los átomos de oxígeno y de carbono del grupo carbonilo. Como resultado de esta interacción tiene lugar una apreciable disminución del orden de enlace C-O, que se refleja en una variación importante de la frecuencia de la vibración de tensión correspondiente, de forma que la banda $\nu(\text{C-O})$ se desplaza hacia frecuencias más bajas. Así, mientras que para los acilos σ o monohapto, $\eta^1\text{-COR}$, $\nu(\text{C-O})$ aparece generalmente²⁹, en el rango $1700\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$, para los dihaptoacilos dicha banda se encuentra en la región $1610\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$. Muy recientemente³² se ha demostrado mediante difracción de rayos X, que el complejo $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{COC}_2\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_2]$, que presenta $\nu(\text{C-O})$ a 1520 cm^{-1} (es decir en el rango característico de los dihaptoacilos) contiene un ligando acilo monohapto. Este hecho parece poner en duda la posibilidad de distinguir entre ambos modos de coordinación sobre la única base de la energía de $\nu(\text{C-O})$ y sugiere que el rango para la frecuencia de dicha banda en los acilos monohapto debe extenderse hasta longitudes de onda muy inferiores a las en principio previstas.

Desde un punto de vista estructural, la característica más importante de los dihaptoacilos es sin duda la naturaleza de la agrupación $\overline{\text{M}-\text{C}-\text{O}}$. En la Fig. 9 se representan los parámetros estructurales que corresponden a dicha agrupación en diversos dihaptoacilos caracterizados mediante difracción de rayos X.

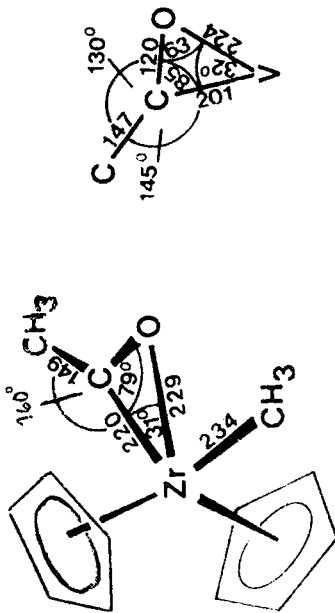
La diferencia entre las distancias de los enlaces M-O y M-C del grupo dihaptoacilo se han utilizado como una me



(a)



(b)



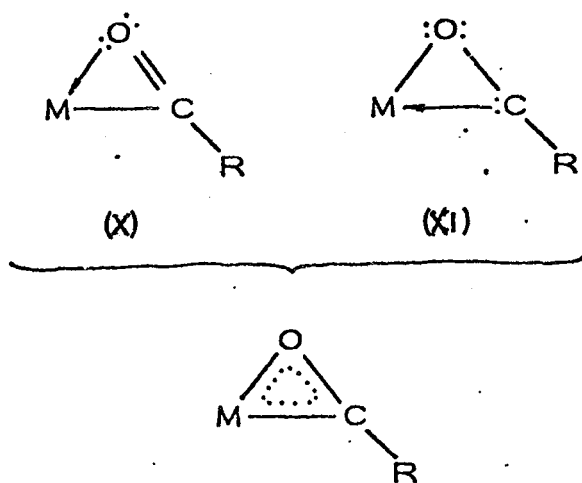
(c)

Figura 9.- Características estructurales de la agrupación metal-dihaptoacilo.

(a) $[\text{Ru}(\eta^2\text{-COp-tolyl})\text{I}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (b) $[\text{Ru}(\eta^2\text{-COCH}_3)\text{I}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (c) $[\text{ZrCp}_2(\text{COCH}_3)(\text{CH}_3)]$

$[\text{V}(\eta^2\text{-COC}_3\text{Ph}_3\text{H}_2)(\text{CO})_3(\text{arphos})]$.

didada cualitativa de la magnitud de la interacción entre el metal y el ligando acilo, así como de las contribuciones de las estructuras resonantes X y XI. Los valores correspondien



tes a los complejos $[\text{W}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$, y $[\text{W}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]_2$, caracterizados en este trabajo y a otros ya descritos en la bibliografía, se recogen en la Tabla I. La máxima diferencia en las distancias M-O y M-C corresponde al derivado de rutenio³³ para el que la interacción de tipo dihapto debe ser relativamente débil. En cambio, en el compuesto de torio, $[\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}]$ el enlace Th-O es 0.07 Å más corto que el Th-C lo que indica una mayor contribución de la estructura resonante XI y por tanto un mayor carácter de oxycarbene, en excelente concordancia con las propiedades químicas de este compuesto³⁴. Los compuestos de wolframio $[\text{W}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ y $[\text{W}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]_2$ presentan un comportamiento que puede considerarse intermedio entre las dos situaciones límite antes descritas.

TABLA I

Datos estructurales para dihaptoacil complejos

Compuesto	$d(M-O)-d(M-C)/\text{\AA}$	$\nu(C-O_{\text{ac}})/\text{cm}^{-1}$
$TiCl_2(\eta^2-COCH_3)Cl$	0.12	1620
$ZrCl_2(\eta^2-COCH_3)(CH_3)$	0.09	1545
$V(\eta^2-COC_3Ph_3H_2)(CO)_3(\text{arphos})$	0.23	---
$RuI(\eta^2-COCH_3)(CO)(PPh_3)_2$	0.59	1599
$Th(Me_5C_5)(\eta^2-COCH_2CMe_3)Cl$	-0.07	1469
$Mo(\mu-Cl)(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$	0.27	1585
$W(\mu-Cl)(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$	0.26	1530
$MoCl(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(CO)(PMe_3)_3$	0.30	1505
$WCl(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(CO)(PMe_3)_3$	0.23	1470

De la revisión bibliográfica realizada, cuyos aspectos de mayor significación en relación con el trabajo objeto de la presente Tesis Doctoral se han expuesto en las secciones anteriores, resulta obvio el interés que presenta en la actualidad la química de la coordinación y organometálica de los elementos molibdeno y wolframio. En las secciones siguientes se describen con todo detalle los procedimientos experimentales utilizados en la preparación y caracterización química y espectroscópica de los derivados estudiados y se discuten los resultados obtenidos, comparándolos con los de otros estudios semejantes descritos en la bibliografía.

Relación ordenada de los compuestos estudiados en esta Tesis

- | | | |
|-----------------------------------|--|---|
| 1) $WCl_4(PMe_3)_2$ | (21) $W(S_2CNPr^i)_2(CO)(PMe_3)_2$ | (41) $Mo(\eta^2-COCH_2CMe_2Ph)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$ |
| 2) $WCl_4(PMe_3)_3$ | (22) $Mo(S_2CNMe_2)_2(CO)_2(PMe_3)$ | (42) $Mo(\beta-C-HCOCH_3)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$ |
| 3) $WOCl_2(PMe_3)_3$ | (23) $Mo(S_2CNEt)_2(CO)_2(PMe_3)$ | (43) $Mo(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)$ |
| 4) $MoOCl_2(PMe_3)_3$ i. verde | (24) $Mo(S_2CNPr^i)_2(CO)_2(PMe_3)$ | (44) $Mo(\eta^2-COCH_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)$ |
| 5) $MoOCl_2(PMe_3)_3$ i. azul | (25) $W(S_2CNMe_2)_2(CO)_2(PMe_3)$ | (45) $Mo(\eta^2-COCH_2CMe_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)$ |
| 6) $WO(NCO)_2(PMe_3)_3$ | (26) $W(S_2CNEt)_2(CO)_2(PMe_3)$ | (46) $Mo(\eta^2-COCH_2CMe_2Ph)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)$ |
| 7) $WO(NCS)_2(PMe_3)_3$ | (27) $W(S_2CNPr^i)_2(CO)_2(PMe_3)$ | (47) $WCl(CH_3)(CO)_2(PMe_3)_3$ |
| 8) $MoO(NCO)_2(PMe_3)_3$ | (28) $Mo(acac)Cl(CO)(PMe_3)_3$ | (48) $WCl(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(CO)(PMe_3)_3$ |
| 9) $MoO(NCS)_2(PMe_3)_3$ | (29) $Mo(\eta^2-COCH_2CMe_3)Cl(CO)(PMe_3)_3$ | (49) $WCl(\eta^2-COCH_2CMe_3)(CO)(PMe_3)_3$ |
| 10) $WO(S_2CNMe_2)_2(PMe_3)$ | (30) $Mo(\eta^2-COCH_3)I(CO)(PMe_3)_3$ | (50) $WCl(\eta^2-COCH_2CMe_2Ph)(CO)(PMe_3)_3$ |
| 1) $WCl(CH_2SiMe_3)_3(PMe_3)$ | (31) $Mo(\eta^2-COCH_3)Cl(CO)(PMe_3)_3$ | (51) $W(NCO)(\eta^2-COCH_2CMe_3)(CO)(PMe_3)_3$ |
| 2) $WCl_2(CO)_2(PMe_3)_3$ | (32) $Mo(NCO)(\eta^2-COCH_2CMe_3)(CO)(PMe_3)_3$ | (52) $W(NCO)(\eta^2-COCH_2CMe_2Ph)(CO)(PMe_3)_3$ |
| 3) $WI_2(CO)_2(PMe_3)_3$ | (33) $Mo(NCO)(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(CO)(PMe_3)_3$ | (53) $W(CH_3)(NCS)(CO)_2(PMe_3)_3$ |
| 4) $W(NCO)_2(CO)_2(PMe_3)_3$ | (34) $Mo(NCO)(\eta^2-COCH_2CMe_2Ph)(CO)(PMe_3)_3$ | (54) $W(\eta^2-COCH_3)Cl(CO)_2(PMe_3)_2$ |
| 5) $W(NCS)_2(CO)_2(PMe_3)_3$ | (35) $MoCl(\eta^2-COCH_2CMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$ | (55) $W(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$ |
| 6) $Mo(S_2CNMe_2)_2(CO)(PMe_3)_2$ | (36) $MoCl(\eta^2-COCH_2CMe_2Ph)(CO)_2(PMe_3)_2$ | (56) $W(\eta^2-COCH_2CMe_2Ph)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$ |
| 7) $Mo(S_2CNEt)_2(CO)(PMe_3)_2$ | (37) $Mo(\eta^2-COCH_3)I(CO)_2(PMe_3)_2$ | (57) $W(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)$ |
| 8) $Mo(S_2CNPr^i)_2(CO)(PMe_3)_2$ | (38) $Mo(\eta^2-COCH_3)Cl(CO)_2(PMe_3)_2$ | (58) $W(CH_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)_2$ |
| 9) $W(S_2CNMe_2)_2(CO)(PMe_3)_2$ | (39) $Mo(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$ | (59) $W(\eta^2-COCH_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)$ |
| 10) $W(S_2CNEt)_2(CO)(PMe_3)_2$ | (40) $Mo(\eta^2-COCH_2CMe_3)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$ | (60) $WCl(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$ |

**II.- MATERIALES Y METODOS
EXPERIMENTALES**

Los análisis elementales de los nuevos complejos preparados en este trabajo se realizaron en los centros Butterworth Laboratories Limited, Middlesex, Inglaterra y Pascher, Mikroanalytisches Laboratorium, Bonn, Alemania. Los pesos moleculares se determinaron mediante crioscopia en benceno y los espectros de I.R. se registraron en suspensión en nujol o en disolución en un disolvente apropiado con espectroscopios Perkin-Elmer, modelo 577 y Beckman, modelo Acculab 2. Para los espectros de R.M.N. de protón se utilizó un espectroscopio Perkin-Elmer modelo R12B mientras que los de ^{13}C y ^{31}P se obtuvieron con ayuda de un sistema Beckman WP-80, en el Instituto de Investigaciones Científicas de Caracas.

Como la casi totalidad de los reactivos utilizados y la mayoría de los compuestos preparados reaccionan rápidamente con el oxígeno y el vapor de agua atmosféricos, las preparaciones y las manipulaciones necesarias para sintetizar los compuestos investigados se efectuaron en condiciones estrictamente secas y anaerobias bajo atmósfera de N_2 o de He, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk.

Los disolventes empleados se utilizaron absolutamente anhidros, procediéndose a la eliminación del oxígeno disuelto inmediatamente antes de usarlos. Los ligandos trimetilfosfina, dimetilfenilfosfina y difenilmetilfosfina así como el compuesto $[\text{WCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ se han preparado mediante los procedimientos descritos previamente en la bibliografía.

II.1. Compuestos de molibdeno y wolframio en estado de oxidación + 4 .

Tetracloro bis(trimetilfosfina)wolframio(IV). $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_2]$ (1)

En un tubo de Carius de paredes gruesas, provisto de una barra magnética de agitación, se introducen 19.8g. (50mmol) de WCl_6 y 100 cm^3 de tolueno; a continuación se enfría la mezcla a la temperatura del N_2 líquido, se añaden 14.0 cm^3 de PMe_3 (aprox. 140 mmol) y se sella el tubo en vacío . La suspensión obtenida se calienta a 100 — 120 °C con ayuda de un baño de parafina durante 12 — 18 h. , resultando al término de este período, una disolución roja y un precipitado amarillo. El tubo se abre, enfriando previamente a -40 - -50°C para evitar accidentes imprevistos, precipitando durante el enfriamiento la mayor parte del compuesto 1 , el cual se extrae posteriormente con 4x75 cm^3 de tolueno calentado a 80—90 °C. El volumen de la disolución que resulta se reduce parcialmente mediante evaporación a vacío y se enfría a -30°C durante una noche, obteniéndose 14.0 g. de un sólido rojo cristalino impurificado con pequeñas cantidades del producto amarillo $[\text{ClPMe}_3]\text{Cl}$. De las aguas madres se ob-

tienen otros 4 g. del compuesto, lo que supone un rendimiento total del 65%. El $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_2]$ obtenido es lo suficientemente puro para su utilización como material de partida en la síntesis de otros derivados preparados en este trabajo. Si se requiere un producto de pureza analítica, se puede recristalizar desde tolueno o tetrahidrofurano absolutamente anhidros.

Tetracloro tris(trimetilfosfina)wolframio(IV). $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_3]$ (2)

Sobre una disolución del complejo 1 (0.95 g., 2 mmol) en 30 cm³ de THF se añade, con agitación, un exceso de PMe_3 (0.3 cm³, 3 mmol), observándose inmediatamente la aparición de un precipitado microcristalino de color púrpura. La mezcla se enfría a -30°C. durante la noche y el sólido que resulta se filtra, se lava con Et_2O y se seca en vacío. Se obtienen 0.91 g. (1.7 mmol) de $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_3]$ (Rdto. 85%). Este compuesto se puede recristalizar de tolueno caliente en un tubo cerrado o desde mezclas de $\text{THF}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ a -30°C.

Oxidiclorotris(trimetilfosfina)wolframio(IV). $[\text{WOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ (3)

Sobre una suspensión del complejo 1 (0.95 g., 2 mmol) en THF o acetona (40 cm³), se añaden 0.7 cm³ de PMe_3 (7 mmol), observándose la aparición inmediata de un precipitado microcristalino de color púrpura de $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_3]$. A continuación se adicionan 2-3 gotas de agua exenta de oxígeno y se agita la mezcla a 45°C hasta que desaparece el $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_3]$ que se había insolubilizado (aprox. 2 h.). Si la transformación de este compuesto en $[\text{WOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ y $[\text{HPMe}_3]\text{Cl}$ no fuera completa al término de este período, se añaden una o dos gotas de agua, cuidando que no exista un exceso de esta

sustancia que produciría la descomposición parcial del producto final. Al término de la reacción se evapora el disolvente mediante vacío y el residuo se extrae con 40 cm³ de éter etílico. El producto se obtiene en forma de cristales de color azul oscuro al enfriar a - 30 °C durante 6-8h. (Rdto. 80 %)

El compuesto análogo de molibdeno, $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ se prepara de manera similar, a partir del derivado de tetrahidrofurano $\text{MoCl}_4(\text{THF})_2$. El compuesto $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ se puede obtener en forma de cristales de color verde 4 ó azul 5, sin que resulte posible establecer de una manera precisa las condiciones de formación de cada uno de los isómeros ni las de su interconversión. Ambos isómeros tienen características espectrales (I.R. y R.M.N. de ¹H) idénticas, y las diferencias de color se deben al parecer a pequeñas variaciones estructurales de difícil racionalización.

Este mismo procedimiento se puede utilizar para la síntesis de otros oxoderivados ya descritos en la bibliografía preparados por otros métodos distintos al empleado en este trabajo con rendimientos muy bajos. A partir de $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y $[\text{MCl}_4(\text{PMePh}_2)_2]$ (M = Mo y W) se han sintetizado los correspondientes oxocomplejos $[\text{MOCl}_2(\text{PR}_3)_3]$ con rendimientos del 70-80 %.

Oxobis(cianato)tris(trimetilfosfina)wolframio(IV),
 $[\text{WO}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (6). Otros compuestos de composición
 $[\text{MOX}_2(\text{PMe}_3)_3]$, (M= Mo, W ; X= NCO, NCS).

Una disolución que contiene 0.5 g. (1 mmol) del complejo 3 en 40 cm³ de THF se agita con un exceso (0.2g.) de KNCO (secado previamente durante dos días a 100 °C) a la temperatura ambiente durante 4-6 h. La mezcla que resulta se evapora a sequedad y el residuo se extrae con 50 cm³ de Et₂O. La suspensión que resulta se centrifuga y se enfría a -30°C, obteniéndose cristales pequeños de color azul oscuro del compuesto 6 (Rdto. 70 %)

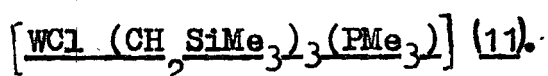
Las reacciones de metátesis del complejo 3 con KNCS y las del derivado análogo de molibdeno $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ con KNCO y KNCS tiene lugar de manera similar y conducen en condiciones análogas a las descritas para el complejo 6 a los derivados: $[\text{WO}(\text{NCS})_2(\text{PMe}_3)_3]$, 7, cristales azules desde Et₂O-THF (4:1), Rdto. 75% ; $[\text{MoO}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_3)_3]$, 8, cristales azules desde etanol (Rdto. 70%) ; $[\text{MoO}(\text{NCS})_2(\text{PMe}_3)_3]$, 9, cristales azules desde etanol (Rdto. 60%).

Oxobis(N,N dimetilditiocarbamato)(trimetilfosfina)wolframio
(IV). $[\text{WO}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{PMe}_3)_3]$ (10).

Una mezcla del complejo 3 (0.5g., 1 mmol) y NaS₂CNMe₂ anhidro (0.5g.) suspendida en 30cm³ de THF, se agita a la temperatura ambiente durante varias horas (3-5h.). A los pocos

minutos de iniciada la reacción se observa un cambio de color desde el azul oscuro inicial al rojo. Al término de este período se evapora el disolvente mediante vacío y se extrae el residuo con 30 cm³ de una mezcla Et₂O-CH₂Cl₂ (1:1). La suspensión se centrifuga, se evapora parcialmente el disolvente y se enfría a -30 °C, separándose el compuesto 10 en forma de cristales de color rojo con un rendimiento del 70%.

Clorotris(trimetilsililmetil)(trimetilfosfina)wolframio(IV).



Sobre una suspensión de 0.48g. (1mmol) de $\left[\text{WCl}_4 \left(\text{PMe}_3 \right)_2 \right]$ en 40 cm³ de Et₂O enfriada a -30 °C se añaden 2.5 equivalentes de MgCl(CH₂SiMe₃) (2.5 cm³, 1M en Et₂O). La temperatura del baño se eleva hasta -10 °C y la mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura hasta que la mayor parte del producto inicial $\left[\text{WCl}_4 \left(\text{PMe}_3 \right)_2 \right]$ ha reaccionado (aprox. 15 min.). Se evapora a continuación el disolvente, se añaden 40 cm³ de éter de petróleo y se centrifuga la mezcla con objeto de eliminar las impurezas insolubles. El producto, de color azul violeta, cristaliza al enfriar la disolución obtenida a -20 °C. El rendimiento es del 15-20%.

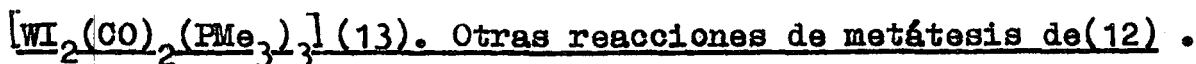
II.2. Compuestos heptacoordinados de wolframio(II) de composición $[WCl_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ y compuestos heptacoordinados de molibdeno(II) y wolframio(II) de composición $[M(S_2CNR_2)_2(CO)_2(PMe_3)_2]$ y $[M(S_2CNR_2)_2(CO)_2(PMe_3)]$.

Diclorodicarboniltris(trimetilfosfina)wolframio(II)



A través de una disolución de 3.3 g. (6 mmol) de $[WCl_2(PMe_3)_4]$ en 70 cm³ de THF calentada a reflujo con agitación, se burbujea una corriente de monóxido de carbono durante 6-8 h. La disolución que se obtiene se centrifuga y se evapora el disolvente en vacío hasta que el volumen final sea aproximadamente 8-10 cm³. La adición de Et₂O (40 cm³) produce la precipitación de un sólido amarillo que se lava varias veces con Et₂O y cristaliza desde 35 cm³ de una mezcla de éter de petróleo-diclorometano (3:1). Por enfriamiento de la disolución resultante a -30 °C se obtienen 2.3 g. (4.3 mmol.) de cristales de color amarillo del compuesto esperado (R_{cto.} 70 %) .

Diyododicarboniltris(trimetilfosfina)wolframio(II).



Una disolución que contiene 0.5 g. (1 mmol) del compuesto 12 en 30cm³ de acetona se agita con un exceso de

KI (0.8g. 5 mmol. secado en estufa a 110 °C durante 2 días) por un período de 8-10 h. a la temperatura ambiente. La mezcla que resulta se centrifuga y se evapora a sequedad mediante vacío. El residuo se disuelve en 15 cm³ de éter de petróleo-diclorometano (3:1) , se centrifuga y se enfría a -30 °C. Se obtienen cristales de color amarillo anaranjado del complejo 13 (Rdto. 50 %).

Los complejos $[WX_2(CO)_2(PMe_3)]$ (X= NCO, 14 ; NCS,15) se preparan de un modo similar por metátesis del clorocomplejo 12 con la sal de potasio adecuada KX (X= NCO, NCS). El compuesto 14 se obtiene en forma de cristales de color amarillo desde Et₂O-CH₂Cl₂ a -30 °C (Rdto. 50 %) y el 15 como sólido de color amarillo verdoso desde Et₂O-CH₂Cl₂ a 0 °C (Rdto. 40 %) .

Bis(dimetilditio-carbamato)carbonilbis(trimetilfosfina)molibdeno(II), $[Mo(S_2CNMe_2)_2(CO)(PMe_3)_2]$ (16) y otros derivados similares de composición $[M(S_2CNR_2)_2(CO)(PMe_3)_2]$ (M = Mo, R = Et(17); Prⁱ(18)) y (M = W , R = Me(19); Et(20); Prⁱ(21))

Sobre una disolución de $[MoCl_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ (0.45g. 1 mmol) en 40 cm³ de THF ó acetona, se añade un exceso de NaS₂CNMe₂ anhidro (0.5 g. 4 mmol.). La suspensión que resulta se

agita durante 4 h. observándose un cambio de color de amarillo a rojo. Se añaden a continuación 0.3 cm³ (3mmol) de PMe₃ y se continúa la agitación durante 12-18 h. a 40-50 °C. Por evaporación del disolvente y cristalización del residuo desde mezclas Et₂O-acetona (1:1) se obtiene el compuesto 16 en forma de cristales de color rojo. (Rdto. 60 %) .

Los compuestos $[Mo(S_2CNR_2)(CO)(PMe_3)_2]$ (R = Et, 17 ; Prⁱ, 18) se preparan siguiendo un procedimiento análogo al anterior. Estos complejos se obtienen en forma de cristales de color rojo desde éter etílico (Rdtos. 60 %) .

Las reacciones del clorocarbonilo de wolframio 12 con las sales de sodio de los ditiocarbamatos NaS₂CNR₂ (R = Me, Et, Prⁱ) conducen a los siguientes compuestos : $[W(S_2CNMe_2)_2(CO)(PMe_3)_2]$ 19 , cristales de color rojo desde acetona-diclorometano (Rdto. 75 %) ; $[W(S_2CNEt_2)_2(CO)(PMe_3)_2]$ 20 , cristales de color rojo desde Et₂O (Rdto. 70 %) ; $[W(S_2CNPr^i)_2(CO)(PMe_3)_2]$ 21, cristales asimismo de color rojo desde Et₂O-acetona. (Rdto. 75 %) .

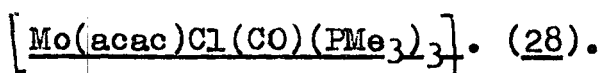
Bis(dimetilditiocarbamato)dicarbonil(trimetilfosfina)molibdeno(II) $[Mo(S_2CNMe_2)_2(CO)_2(PMe_3)]$ (22), y otros compuestos semejantes de composición $[M(S_2CNR_2)_2(CO)_2(PMe_3)]$ (M = Mo, R = Et, (23); Prⁱ, (24)) (M = W, R = Me, (25); Et, (26); Prⁱ, (27).

Una mezcla de 0.45 g. (1 mmol) del clorocomplejo

$[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ y 0.6g (4 mmol.) de $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2$ en 40 cm^3 de THF ó acetona, se agita a la temperatura ambiente durante 4 h. y después a 50-60 $^\circ\text{C}$, haciendo pasar durante el período de calentamiento una corriente de monóxido de carbono a su través. El curso de la reacción se sigue por espectroscopia de I.R. y se da por finalizada cuando desaparece completamente la banda de absorción a 1760 cm^{-1} característica del monocarbonil derivado 16. La suspensión se evapora a sequedad mediante vacío y el residuo se cristaliza desde Et_2O a -30 $^\circ\text{C}$. Se obtienen 0.22 g. del complejo 22 en forma de cristales de color rojo con un rendimiento del 50 % .

Los siguientes complejos se preparan de manera similar. $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ y $[\text{W}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ 24 y 25, cristales de color rojo desde Et_2O -acetona; y $[\text{W}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ 27, cristales de color naranja desde Et_2O . Los compuestos $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (M = Mo, 23; W, 26) se pueden preparar de manera análoga aunque por lo general se obtienen directamente por reacción de los cloro-complejos $[\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (M = Mo, W) con un exceso de $\text{NaS}_2\text{CNET}_2$. Ambos originan cristales de color rojo desde Et_2O con rendimientos próximos al 50 % .

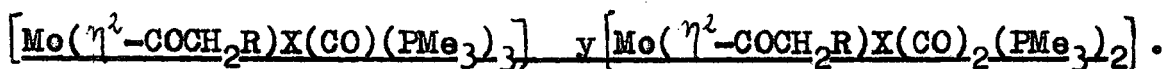
Acetilacetatonatoclorocarboniltris(trimetilfosfina)molibdeno(II).



0.45 g. (1 mmol) del compuesto $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ disueltos en 40 cm^3 de tetrahidrofurano o acetona se hacen reaccionar con un ligero exceso (0.6 g.

2 mmol) de acetilacetato de talio sólido. La mezcla se agita a 50-55 °C durante una noche, observándose que el color de la disolución cambia desde el amarillo inicial al rojo. Se evapora el disolvente mediante vacío y el residuo se cristaliza desde éter de petróleo, obteniéndose cristales del complejo (28) de color rojo. (Rdto. 40-50 %) .

II.3. Dihaptoacilderivados de Mo (II) de composición

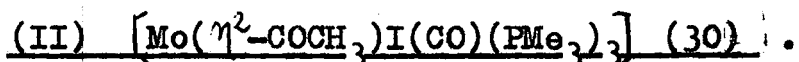


Derivados análogos conteniendo el ligando ditiocarbamato.

Clorodihapto(neopentilcarbonil)carboniltris(trimetilfosfina) molibdeno(II). $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ (29) .

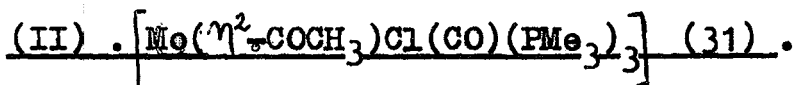
Sobre una suspensión del complejo $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (0.9 g. 2 mmol.) en 50 cm³ de Et₂O enfriada a 0 °C se añaden con agitación dos equivalentes de MgCl(CH₂CMe₃) (aproximadamente 4.5 cm³ de una disolución 0.9 M en Et₂O). La mezcla de reacción se deja calentar hasta la temperatura ambiente y se agita durante 4-6 h. , al término de las cuales se evapora el disolvente mediante vacío, se extrae el residuo con 35 cm³ de una mezcla éter de petróleo-Et₂O (1:1), se centrifuga y se concentra hasta que el producto comienza a cristalizar. Se redisuelven los cristales que aparecen en la mínima cantidad de Et₂O y se enfría la disolución obtenida a 0 °C durante una noche. Se obtienen 0.5 g. de cristales de color rojo-anaranjado del compuesto 29 (Rdto. 50 %) .

(Dihaptoacetil)yodo(carbonil)tris(trimetilfosfina)molibdeno



Una suspensión de 0.9 g. (2 mmol.) del clorocarbonilo $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ en 50 cm³ de una mezcla Et₂O-THF (1:1) enfriada a -60 °C , se hace reaccionar con 3 mmol. de MgI(CH₃) (disolución 1M en Et₂O) , dejando que la temperatura de la mezcla alcance lentamente los 0 °C, y manteniendo esta temperatura con agitación magnética intensa 12 h. La mezcla que resulta se evapora a sequedad y el residuo se suspende en 50 cm³ de Et₂O y se agita vigorosamente durante 1 h. Se centrifuga la suspensión y se obtiene una disolución que produce 0.5 g. de cristales de color rojo de 30 por evaporación parcial del disolvente y enfriamiento a -30 °C (Rdto. 50 %) .

(Dihaptoacetil)cloro(carbonil)tris(trimetilfosfina)molibdeno



Sobre una suspensión de 1.25 g. (2.5 mmol.) de $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ en 70 cm³ de éter etílico enfriada a -10 °C, se añaden 1.5 cm³ de una disolución de LiCH₃ 1.8M en Et₂O (2.7 mmol.). Al cabo de unos minutos se retira el baño frío y se deja que la reacción transcurra a la temperatura ambiente durante 6 h. , observándose la formación de una sustancia de aspecto siruposo que evoluciona lentamente hasta producir una disolución de color rojo, y un precipitado blan-

co finamente dividido. La suspensión resultante se evapora a sequedad y se extrae el residuo con una mezcla de éter de petróleo-Et₂O. El disolvente se evapora de nuevo a sequedad y se cristaliza el compuesto deseado desde éter de petróleo-Et₂O (1:1) en forma de cristales de color rojo con un rendimiento del 30 %.

Cianato(dihaptoeopentilcarbonil)carboniltris(trimetilfosfina)molibdeno(II). $\left[\text{Mo}(\text{NCO})(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3 \right]$ (32).

Se añaden 0.5 g. (6 mmol.) de KNCO anhidro sobre una disolución del complejo 29, (0.9 g. 2 mmol.) en 25 cm³ de THF y se agita la mezcla durante 12 h. a la temperatura ambiente. El disolvente se evapora en vacío y se extrae el residuo con 45 cm³ de una mezcla de éter de petróleo-Et₂O. Después de centrifugar se concentra la disolución hasta que el volumen sea aproximadamente de 25 cm³ y se enfría a 0 °C durante una noche. El compuesto 32 se separa en forma de cristales bien formados de color rojo anaranjado. (Rdto. 85 %).

Por metátesis con KNCO de los derivados de cloro correspondientes se obtienen los siguientes cianato-complejos : $\left[\text{Mo}(\text{NCO})(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3 \right]$ 33, cristales de color rojo desde éter de petróleo-Et₂O (1:1)(Rdto. 55 %). $\left[\text{Mo}(\text{NCO})(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3 \right]$ 34, cristales de color rojo anaranjado desde éter de petróleo-Et₂O (1:1)(Rdto. 75 %).

Cloro(dihaptoeopentilcarbonil)(dicarbonil)bis(trimetilfosfina)molibdeno(II) $[MoCl(\eta^2-COCH_2CMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2]$. (35)

Se hace pasar una corriente de CO a través de una disolución de 0.5 g. (1mmol.) del complejo 29 en 40 cm³ de Et₂O a 5 °C hasta que el color de la disolución cambia del rojo inicial al amarillo claro (aproximadamente 1h.). Se evapora a continuación el disolvente, se extrae el residuo con 30 cm³ de una mezcla éter de petróleo-Et₂O (1:1), se centrifuga la mezcla y se reduce el volumen de la disolución hasta aproximadamente la mitad. Por enfriamiento a 0 °C se obtienen cristales fibrosos de color amarillo brillante, (0.3 g. Rdto.70 %) .

Mediante procedimientos similares se obtienen los complejos $[MoCl(\eta^2-COCH_2CMe_2Ph)(CO)_2(PMe_3)_2]$ 36 y $[Mo(\eta^2-COCH_3)I(CO)_2(PMe_3)_2]$ 37 a partir de los correspondientes monocarbonilderivados. Ambos compuestos tienen color amarillo y cristalizan de mezclas (1:1) de éter de petróleo-Et₂O (Rdtos. 60 %) .

La reacción del complejo $[MoCl(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(CO)_2(PMe_3)_3]$ con monóxido de carbono no condujo al compuesto esperado $[MoCl(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2]$ sino al acetyl derivado $[Mo(\eta^2-COCH_3)Cl(CO)_2(PMe_3)_2]$ 38 formado probablemente por reacción del compuesto de trimetilsililmetilo con trazas de agua introducidas durante el proceso o presentes en el disolvente utilizado.

N,N -Dimetilditiocarbamato(dihaptotrimetilsililmetilcarbonil) carbonilbis(trimetilfosfina)molibdeno(II),
 $\left[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2 \right] (39)$.

Se añaden 50 cm³ de éter etílico sobre una mezcla de 0.5 g. (1 mmol.) de $\left[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3 \right]$ y 0.3 g. (2 mmol.) de NaS₂CNMe₂ anhidro. La suspensión que resulta se agita a la temperatura ambiente durante 6-8 h. , se evapora el disolvente en vacío y el residuo se cristaliza desde éter de petróleo-Et₂O (1:1) a 0 °C . Se obtienen cristales de color rojo anaranjado. (0.34 g. Rdto.70 %). En ocasiones se obtiene al cristalizar, un producto cristalino de color rojo oscuro cuyo espectro de R.M.N. es idéntico al de la forma de color rojo anaranjado, aunque existen diferencias importantes y significativas en el espectro de I.R. La recristalización del compuesto de color rojo conduce invariablemente al rojo anaranjado. (Ver Sección III).

De manera análoga se obtienen los complejos
 $\left[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2 \right] 40$ y
 $\left[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2 \right] 41$. Ambos tienen color rojo y se recristalizan desde disoluciones concentradas de éter de petróleo-Et₂O a 0 °C (Rdto. 70 %) .

Acetil(N,N-dimetilditiocarbamato)(carbonil)bis(trimetilfosfina)molibdeno(II). $\left[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2 \right] (42)$.

A) Una disolución del complejo $\left[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2 \right]$ (0.5 g. 1 mmol.) en 20 cm³ de acetona que

contiene pequeñas cantidades de agua, se agita durante una hora a la temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo se extrae con 15 cm³ de éter de petróleo-Et₂O (1:1). Al enfriar esta disolución a 0 °C durante 48 h. se separa el producto 42, en forma de cristales de color rojo anaranjado con rendimientos prácticamente cuantitativos.

B) Sobre una disolución de $\left[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_3)\text{I}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3 \right]$ (0.5 g. 1 mmol.) en 30 cm³ de Et₂O se añaden 0.3 g. (2 mmol.) de NaS₂CNMe₂ anhidro. La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 4-5 h. , se evapora el disolvente mediante vacío y se cristaliza el residuo desde éter de petróleo-Et₂O (1:1). Se obtienen 0.34 g. del complejo 42 .(Rdto. 75 %) .

N,N-dimetilditiocarbamato(dihaptotrimetilsililmetilcarbonil) dicarbonil(trimetilfosfina)molibdeno(II) .

$\left[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3) \right]$ (43).

A través de una disolución que contiene 0.5 g. (1 mmol.) del complejo 39 en 40 cm³ de Et₂O a 0 °C, se hace pasar una corriente de CO hasta que el color de la disolución cambia desde el rojo inicial al amarillo claro (25 min. Se evapora el disolvente hasta que el volumen sea aproximadamente 5 cm³ y se adicionan 5 cm³ de éter de petróleo. La disolución que resulta se centrifuga y se enfría a 0 °C, separándose cristales del compuesto 43 de color amarillo. (Rdto. 70 %) .

Los dicarbonilos $\left[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2 \right]$ (R = CH₃, 44; CH₂CMe₃, 45; CH₂CMe₂Ph, 46) se prepararon de una manera análoga con rendimientos próximos al 70 %. Estos complejos se pueden obtener también por reacción de los correspondientes derivados $\left[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COR})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2 \right]$ con NaS₂CNMe₂ anhidro en éter etílico. (Rdto. 70 %). El complejo 44 se forma, aunque con rendimientos bajos (30%), por agitación de una disolución del compuesto 43 en acetona húmeda durante 24 h.

II.4. Alquil y acil-derivados de wolframio(II) .

Cloro(metil)dicarboniltris(trimetilfosfina)wolframio(II).
 $\left[\text{WCl}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3 \right]$ (47) .

Sobre una suspensión de 0.5 g. (1 mmol.) de $\left[\text{WCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3 \right]$ en 50 cm³ de Et₂O se añaden a -10 °C 0.7 cm³ de una disolución 1.8 M. en Et₂O de LiCH₃ (1.2 mmol.). Inmediatamente se disuelve el precipitado amarillo tomando la disolución una coloración más oscura. La mezcla se deja reaccionar a la temperatura ambiente durante 4 h. apareciendo un precipitado blanco finamente dividido. Se filtra o centrifuga, se evapora el disolvente y se extrae el residuo con 30 cm³ de Et₂O. Reduciendo el volumen de la disolución que resulta a 10 cm³ y enfriando a 0 °C se obtienen cristales de color amarillo bien formados. (Rdto. 50 %) .

Cloro(dihapto(trimetil)sililmetilcarbonil)(carbonil)tris(trimetilfosfina)wolframio(II). $[\text{WCl}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ (48)

A una suspensión de 1.0 g. de $[\text{WCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (1.9 mmol.) en 50 cm³ de Et₂O se adicionan a 0 °C y con agitación 2 cm³ de una disolución 1M de MgCl(CH₂SiMe₃) en Et₂O. La mezcla se agita durante unos minutos a esta temperatura y a continuación durante 1 h. a 10-15 °C. El control del tiempo de reacción es muy importante , pues el compuesto es poco estable en disolución y se transforma en mezclas de productos no identificados cuando se agita varias horas a 10-15 °C. Se centrifuga rápidamente, se evapora el disolvente a presión reducida y se extrae el residuo con 50 cm³ de Et₂O a 10-15 °C agitando hasta que se solubilice todo el producto rojo. Se centrifuga de nuevo para eliminar las impurezas amarillas consecuencia de la descomposición parcial del complejo , se reduce el volumen hasta aproximadamente la mitad y se añaden 15 cm³ de éter de petróleo. Al enfriar la disolución que resulta a 0 °C se obtienen cristales de color rojo de gran tamaño con un rendimiento del 60 % .

Los compuestos $[\text{WCl}(\eta^2\text{-COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ (R = CH₂-CMe₃, 49 ; CH₂CMe₂Ph, 50) se preparan de forma análoga y con rendimientos semejantes, aunque el tiempo de reacción es ligeramente superior (4-6 h.). Ambos son sólidos cristalinos de color rojo y cristalizables desde éter de petróleo-Et₂O a 0 °C .

Cianato(dihaptoneopentilcarbonil)carboniltris(trimetilfosfina)wolframio(II). $\left[W(NCO)(\eta^2-COCH_2CMe_3)(CO)(PMe_3)_3 \right]$ (51).

Sobre una mezcla de 0.6 g. (1 mmol.) del compuesto 49 y 0.2 g. (2 mmol.) de KNCO anhidro se adicionan 35 cm³ de THF. La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura ambiente con agitación durante una noche, se evapora el disolvente y se cristaliza el residuo por extracción con 25 cm³ de una mezcla de éter de petróleo-Et₂O y enfriamiento a 0 °C . Se obtienen 0.43 g. (Rdto. 75 %) del compuesto 51 en forma de cristales de color rojo anaranjado.

El compuesto $\left[W(NCO)(\eta^2-COCH_2CMe_2Ph)(CO)(PMe_3)_3 \right]$ 52 , se obtiene de forma análoga aunque con rendimiento algo inferior a partir del clorocomplejo correspondiente. (Rdto. 40%)

El derivado $\left[W(NCO)(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(CO)(PMe_3)_3 \right]$ no se ha podido sintetizar debido probablemente a su gran inestabilidad en disolución.

Metil(tiocianato)dicarboniltris(trimetilfosfina)wolframio(II). $\left[W(CH_3)(NCS)(CO)_2(PMe_3)_3 \right]$ (53).

El complejo $\left[WCl(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(CO)(PMe_3)_3 \right]$ 48 , (0.6 g. 1 mmol.) disuelto en THF (40 cm³) reacciona con un exceso de KNCS (0.4 g.) durante 8-10 h. a la temperatura ambiente dando una disolución de color amarillo claro de la que se aísla el derivado 53 por evaporación del disolvente y

cristalización del residuo desde Et₂O-THF (3:1)(Rdto. 60 %).
El producto se recrystaliza a 0 °C desde 50 cm³ de Et₂O.

Cloro(dihaptoacetil)dicarbonilbis(trimetilfosfina)wolframio
(II). [WCl(η²-COCH₃)(CO)₂(PMe₃)₂]. (54).

Se hace pasar una corriente de monóxido de carbono a través de una disolución del complejo [WCl(η²-COCH₂SiMe₃)(CO)(PMe₃)₃] (0.6 g. 1 mmol.) en 40 cm³ de Et₂O hasta que la disolución adquiere un color amarillo claro (1 h.). Se evapora el disolvente a presión reducida y se extrae el residuo con 25 cm³ de una mezcla de éter de petróleo-Et₂O (1:1), centrifugando durante 5 min. Al enfriar la disolución que resulta a -30 °C se separa un sólido amarillo microcristalino que se recrystaliza desde el mismo disolvente para dar el compuesto 54 con un rendimiento del 40 % .

El complejo [WCl(η²-COCH₂SiMe₃)(CO)₂(PMe₃)₂] precursor del acetil derivado 54 se forma probablemente en el transcurso de la reacción aunque su presencia no se ha podido detectar. Es posible que su interacción con pequeñas cantidades de agua adventicia origine el acetilo 54 .

N,N-dimetilditiocarbamato(dihaptotrimetilsililmetilcarbonil) carbonilbis(trimetilfosfina)wolframio(II).



Una mezcla de 0.6 g. (1 mmol.) del compuesto 48 y 0.3 g. (2 mmol.) de NaS₂CNMe₂ anhidro en 40 cm³ de Et₂O se agita a la temperatura ambiente durante una noche. Al término de la reacción se evapora el disolvente en vacío, se añaden 30 cm³ de éter de petróleo y se centrifuga la mezcla. Al enfriar la disolución que resulta a 0 °C durante 48 h. se obtienen 0.4 g. del compuesto esperado en forma de cristales de color rojo. (Rdto. 70 %). Ocasionalmente la cristalización de las disoluciones concentradas del complejo 55, produce además de los cristales rojos, otros de color amarillo, correspondientes al alquilo $\left[W(CH_2SiMe_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)_2 \right]$.

El derivado de neofilo $\left[W(\eta^2-COCH_2CMe_2Ph)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2 \right]$ 56, se obtiene de manera análoga en forma de cristales de color rojo oscuro desde disoluciones muy concentradas de éter de petróleo a 0 °C. (Rdto. 70 %) .

N,N-dimetilditiocarbamato(dihaptotrimetilsililmetilcarbonil) dicarbonil(trimetilfosfina)wolframio(II).



Este compuesto se prepara siguiendo un procedi-

miento análogo al descrito para el derivado de molibdeno 43. El complejo cristaliza desde éter de petróleo a 0 °C en forma de cristales de color amarillo y aspecto fibroso (Rdto. 65 %). La purificación de este compuesto resulta muy difícil debido a la facilidad con que descompone en disolución.

Metil(N,N-dimetilditiocarbamato)dicarbonilbis(trimetilfosfina)wolframio(II). $[W(CH_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)_2]$. (58).

Una disolución de 0.6 g. (1 mmol.) del complejo 55 en 30 cm³ de acetona húmeda se agita durante 1 h. a la temperatura ambiente. El curso de la reacción se puede seguir mediante espectroscopía de R.M.N., observándose la evolución del equilibrio inicial entre el alquilo $[W(CH_2SiMe_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)_2]$ y el acilo 55 hasta la formación completa del compuesto requerido $[W(CH_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)_2]$ 58 en un tiempo aproximado de 1 h. El complejo 58, origina cristales bien formados de color amarillo oscuro desde disoluciones de éter de petróleo-Et₂O a -30 °C durante 2-3 días.

Dihaptoacetil(N,N-dimetilditiocarbamato)dicarbonil(trimetilfosfina)wolframio(II). $[W(\eta^2-COCH_3)_2(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)_2]$. (59).

Se burbujea una corriente de monóxido de carbono a través de 0.5 g. (1 mmol.) de $[W(CH_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)_2]$

en 30 cm³ de Et₂O a la temperatura ambiente durante 20 min. Transcurrido este período se evapora la mezcla de reacción a sequedad y el residuo que resulta se extrae con 20 cm³ de una mezcla de éter de petróleo-Et₂O (1:1) desde la que se cristaliza al enfriar a 0 °C el compuesto 59 en forma de cristales fibrosos de color amarillo. (Rdto. 60 %).

Este derivado se obtiene asimismo por reacción del complejo $\left[\text{WCl}(\eta^2\text{-COCH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2 \right]$ con NaS₂CNMe₂ en Et₂O a la temperatura ambiente. (Rdto. 40 %). Sin embargo no se ha podido preparar por reacción de $\left[\text{W}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3) \right]$ con acetona húmeda.

Di-μ-clorobis(dihaptotrimetilsililmetilcarbonyl)dicarbonyl (trimetilfosfina)wolframio(II). $\left[\text{WCl}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3) \right]_2$ (60).

A través de una disolución del alquilo $\left[\text{WCl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{PMe}_3) \right]$ 11, 0.08 g. (0.15 mmol.) en 10 cm³ de éter de petróleo se hace pasar una corriente de CO a la temperatura ambiente durante 2 h. Se obtiene un precipitado amarillo muy inestable que se cristaliza desde éter de petróleo en presencia de pequeñas cantidades de PMe₃ a -20 °C (0.035 g. Rdto. 40 %). Este compuesto se descompone en disolución, incluso cuando se conserva bajo atmósfera de N₂.

III.- RESULTADOS Y DISCUSION

III.1.- Compuestos de Molibdeno y Wolframio en estado de oxidación +4.

Esta sección está dedicada fundamentalmente al estudio de oxocomplejos de Mo y W de composición $[\text{MOX}_2(\text{PMe}_3)_3]$ (X=Cl, NCO, NCS), los cuales se han preparado por reacción de precursores adecuados, que contienen al metal en estado de oxidación +4, con agua como fuente del grupo oxo, en presencia de trimetilfosfina. Mientras que los compuestos de molibdeno se pueden obtener utilizando como productos de partida el compuesto $[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2]$ o el análogo $[\text{MoCl}_4(\text{NOMe})_2]$, que son especies bien conocidas cuya preparación y propiedades se han

referido con anterioridad en la bibliografía ^{35,36}, en el caso del wolframio la síntesis de los oxocompuestos ha requerido la preparación previa de los aductos $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_2]$ y $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_3]$ que no se encontraban descritos al iniciarse la realización del presente trabajo. Durante el transcurso del mismo los mencionados compuestos se han caracterizado por Schrock y colaboradores, aunque el procedimiento utilizado para su síntesis ³⁷ es diferente al desarrollado en este trabajo.

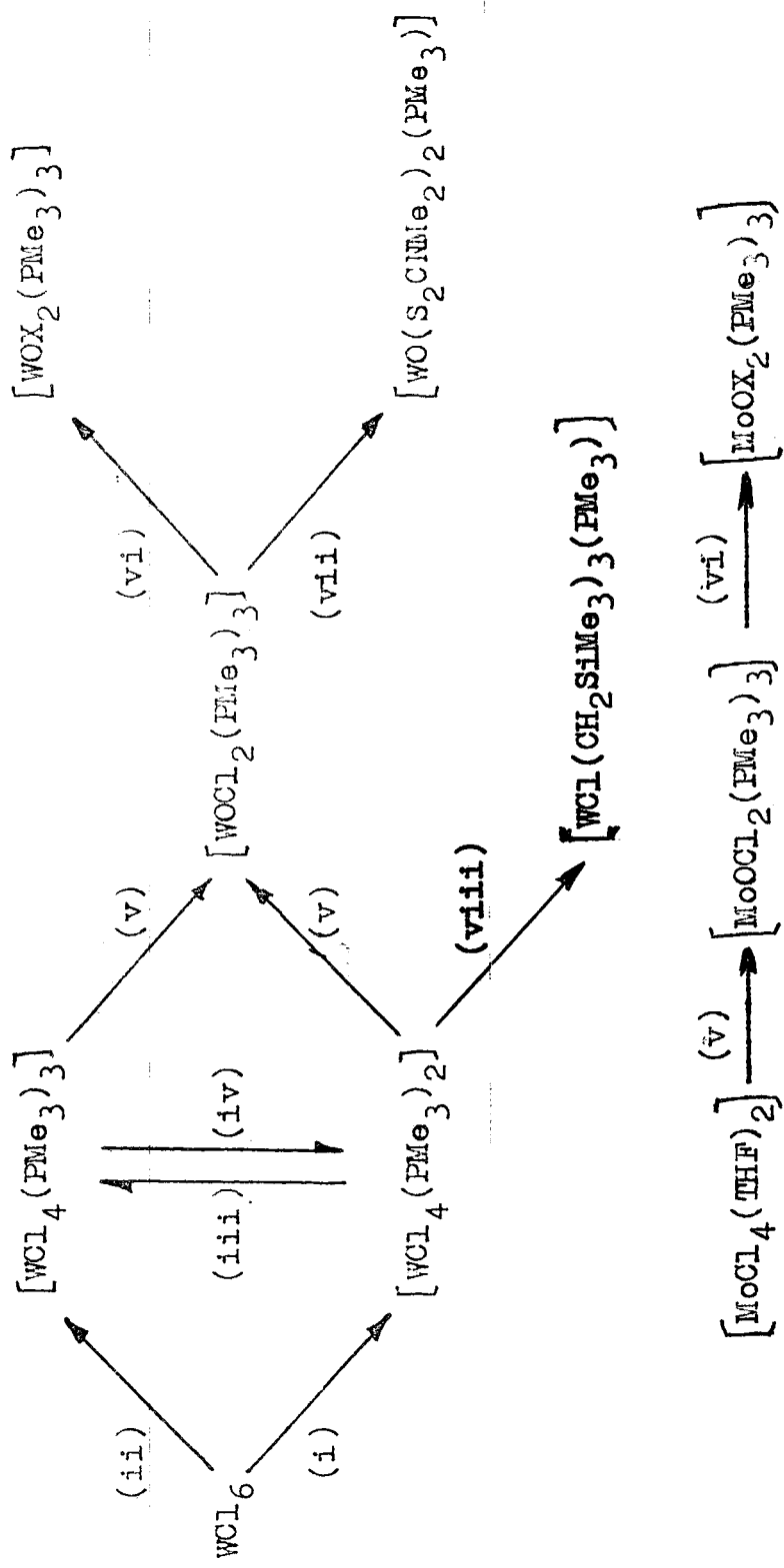
En relación con la química de los oxocompuestos, se ha llevado también a cabo la reacción del derivado $[\text{WOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ con $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2$ para dar el correspondiente ditiocarbamato $[\text{WO}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{PMe}_3)]$. Finalmente, y puesto que la reacción del complejo $[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2]$ con $\text{MgCl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$, en presencia de PMe_3 , conduce al trialquilo $[\text{Mo}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$, que presenta estructura derivada de la bipirámide trigonal, muy poco común en compuestos de Mo(IV), se considera de interés investigar la reacción del cloro complejo $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_2]$ con el mismo reactivo de Grignard, con el fin de obtener el derivado análogo de wolframio. La síntesis y la caracterización de este compuesto, $[\text{W}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$, se describe asimismo en esta sección. En la Tabla II se recogen los datos analíticos y espectroscópicos correspondientes a estos derivados, y en el Esquema III se muestran las reacciones de preparación e interconversión de los mismos.

TABLA II

Datos analíticos y espectroscópicos para los complejos de Mo(IV) y W(IV)

Compuesto	Color	Análisis (%) ^a			Cl	$\nu(\text{C-N}) \text{ cm}^{-1}$	I.R. ^b	R.M.N. (¹ H) ^c	Me-P
		C	H						
(1) $\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_2$	rojo	15.4 (15.1)	3.9 (3.8)	29.4 (29.7)			paramag. ($\mu=1.87\text{M.B.}$)		
(2) $\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_3$	rojo-púrpura	19.5 (19.5)	5.0 (4.9)	25.6 (25.6)			"	d	
(3) $\text{WOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$	azul-violeta	21.5 (21.5)	5.5 (5.4)				1.57t, 1.60d		
(4) $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ isom.	verde	26.0 (26.3)	6.6 (6.6)				1.57t, 1.47d		
(5) $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ "	azul	26.2 (26.3)	6.7 (6.6)				1.57t, 1.47d		
(6) $\text{WO}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_3)_3$	azul	25.7 (25.8)	5.3 (5.3)		2230, 2190		1.60t, 1.70d		
(7) $\text{WO}(\text{NCS})_2(\text{PMe}_3)_3$	azul	24.4 (24.3)	5.0 (5.0)		2060, 2040		1.80t, 1.88d		
(8) $\text{MeO}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_3)_3$	azul	30.3 (31.1)	6.4 (6.4)		2210, 2180		1.31t, 1.27d		
(9) $\text{MeO}(\text{NCS})_2(\text{PMe}_3)_3$	azul	28.5 (28.9)	5.8 (5.9)	(N)	2060, 2030		1.35t, 1.32d		
(10) $\text{WO}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{PMe}_3)_3$	rojo	22.2 (20.9)	4.4 (4.1)	5.7 (5.4)	1545, 1520		1.44d;		
(11) $\text{WCl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{PMe}_3)_3$	azul-violeta	32.0 (32.3)	7.5 (7.5)				paramag. ($\mu=2.37\text{M.B.}$)		

^a Los valores calculados entre paréntesis. ^b Suspensión en mujol. ^c Desplazamientos químicos en unidades de δ (ppm). Compuestos: (1), (2) presentan señal ancha en benceno a 35 $^{\circ}\text{C}$ a $\delta = -25.2$ y -8.2 respectivamente; (3), (4), (5), (8) y (9) en benceno a 35 $^{\circ}\text{C}$ y (6) y (7) en CH_2Cl_2 a 35 $^{\circ}\text{C}$, t(18) J(P-H)_{ap}=4Hz, d(9) J(P-H)=8Hz (10) en CD_2Cl_2 a -80 $^{\circ}\text{C}$, d(9) J(P-H)=9.2Hz, Me-P señales a 3.81s(3), 3.66s(3), 3.37s(3), 3.30s(3). s = simplete, d = doblete, t = triplete. ^d Compuesto insoluble. ³¹P{¹H}(3) en tolueno D₈ a 35 $^{\circ}\text{C}$ 25.08 J(P-H)=169.6Hz y 31.17; (6) tolueno D₈ a 35 $^{\circ}\text{C}$, 22.40 J(P-H)=171.7Hz y 28.62. (10) en CD_2Cl_2 -80 $^{\circ}\text{C}$ 19.8 J(W-P)=210.9Hz. Pesos moleculares mediante crioscopia en benceno: (1) 462 (478); (3) 490 (499).



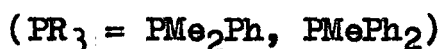
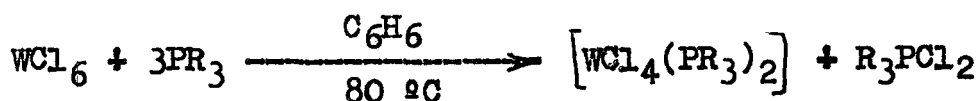
(i) PMe_3 (menos de 3 equiv.), tolueno, 120 $^{\circ}\text{C}$, 12-18 h. ; (ii) como en (i) pero exceso de PMe_3
(ii) PMe_3 , THF o tolueno; (iv) tolueno a reflujo; (v) H_2O , PMe_3 , THF o acetona, 40-50 $^{\circ}\text{C}$, 3 h.
(vi) KNCO ó KNO_3 , THF , 3-4 h. ; (vii) $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2$ anhidro, THF, 3 h. ; (viii) $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$, Et_2O , 15 min.

ESQUEMA 3 Reacciones de preparación de los complejos de Mo(IV) y W(IV) estudiados en esta Tesis

III.1.1.- Tetracloro bis- y tris-(trimetilfosfina)wolframio(IV)

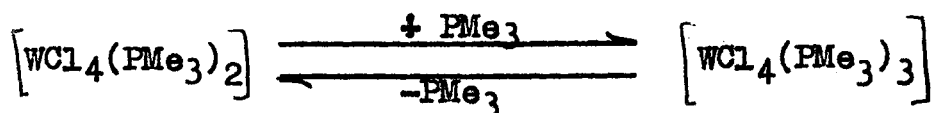


Los intentos iniciales de llevar a cabo la preparación de los complejos $\left[\text{WCl}_4(\text{PR}_3)_2 \right]$ por reacción del WCl_6 con el ligando fosfina correspondiente, en éter o tetrahidrofurano no condujeron en todos los casos estudiados¹⁰ a productos de naturaleza aceitosa de los que no pudieron extraerse los compuestos deseados. Con posterioridad se puso de manifiesto que si la reacción se lleva a cabo en benceno a la temperatura de ebullición, dichos complejos se obtienen con rendimientos elevados³⁸:



En esta Tesis se ha sintetizado el derivado análogo de PMe_3 , $\left[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_2 \right]$ mediante un procedimiento similar, aunque debido a la naturaleza volátil de la trimetilfosfina (p.e. 36°C) la reacción debe llevarse a cabo en un sistema cerrado (tubo de Carius o recipiente Fisher-Poster). Cuando se hacen reaccionar WCl_6 y PMe_3 en proporción 1:2.5 en tolueno a 120°C , durante 12-18 h. se obtienen cristales de color rojo del complejo $\left[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_2 \right]$ con rendimientos elevados. Si se utiliza una proporción de 1:3 o superior de WCl_6 a PMe_3 se forma una mezcla de $\left[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_2 \right]$ y $\left[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_3 \right]$. Estos compuestos son moderadamente estables frente a la humedad y el oxígeno atmosférico en estado sólido pero se descomponen rápidamente en disolución en contacto con el aire. La mayor

solubilidad del derivado $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_2]$ en los disolventes orgánicos habituales y la facilidad con que ambos compuestos se interconvierten, por adición o pérdida de PMe_3 , permiten la fácil separación e identificación de los mismos.



El complejo $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_2]$ es monomérico en disolución, como se pone de manifiesto de la medida de su peso molecular realizada por crioscopia en benceno en atmósfera de N_2 . El valor encontrado para el momento magnético, determinado experimentalmente mediante la técnica de R.M.N. descrita por Evans³⁹, ($\mu_{\text{ef}} = 1.87 \text{ M.B.}$) se encuentra en el rango esperado para este tipo de compuestos.⁴⁰ A pesar de su carácter paramagnético el espectro de R.M.N. de ^1H presenta una señal relativamente aguda centrada a $\delta -25.2 \text{ ppm.}$

El tris(fosfina) derivado $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_3]$ es también paramagnético y su espectro de R.M.N. de ^1H presenta asimismo una señal aguda ($\delta -8.2 \text{ ppm.}$). Su baja solubilidad en los disolventes comunes no ha permitido realizar la determinación de su peso molecular ni la de su momento magnético.

La estructura cristalina de este compuesto se ha determinado mediante difracción de rayos X, de manera independiente a este trabajo por los Profesores Atwood y Rogers de la Universidad de Alabama, con los resultados que se muestran en la Figura 10. Los cuatro átomos de cloro se encuentran a una distancia media de 2.438 \AA , por lo que los enlaces W-Cl

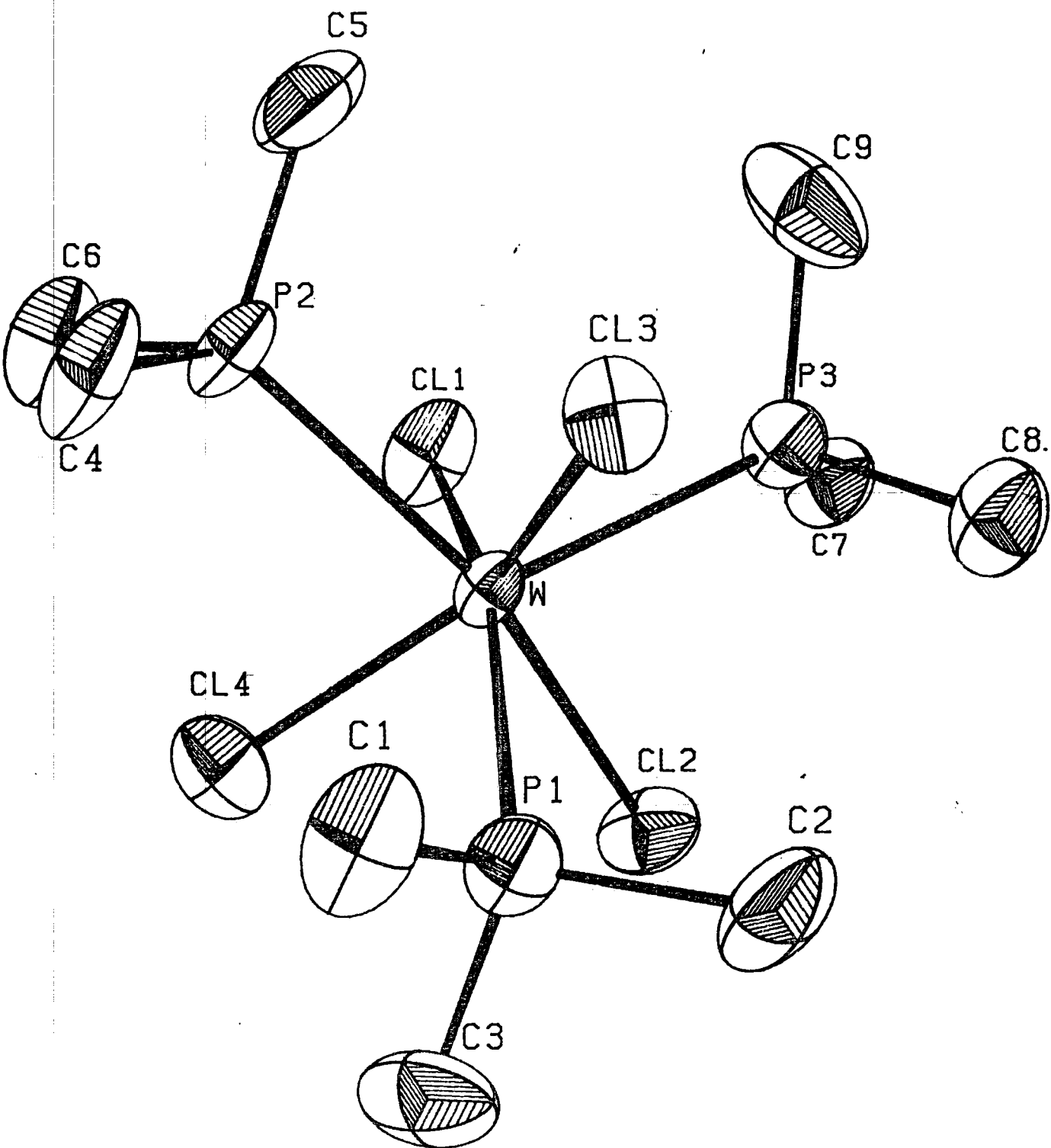


Figura 10.- Estructura cristalina del compuesto $WCl_4(PMe_3)_3$.

pueden considerarse normales. Asimismo el valor promedio de las distancias W-P (2.551 Å) es próximo al encontrado habitualmente en este tipo de compuestos (por ejemplo 2.504 Å para la distancia Mo-P en el derivado de Mo(IV) $\left[\text{Mo}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3 \text{Cl}(\text{PMe}_3) \right]$).

III.1.2.- Oxodichlorotris(trimetilfosfina)molibdeno(IV) y wolframio(IV), $\left[\text{MOCl}_2(\text{PMe}_3)_3 \right]$ y otros oxocompuestos semejantes.

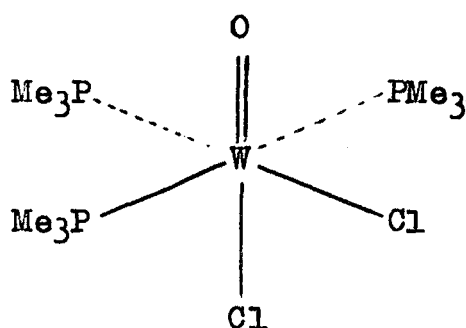
Se han descrito en la bibliografía¹⁰ diversos oxoderivados de wolframio de composición $\left[\text{WCl}_2(\text{PR}_3)_3 \right]$ para $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PMePh_2 , PEt_2Ph , los cuales se prepararon con bajos rendimientos (30-40 %) mediante la reacción del WCl_6 con la fosfina correspondiente en etanol, en presencia de Zn en el caso de las fosfinas menos reductoras: PMe_2Ph y PEt_2Ph . El compuesto análogo de trimetilfosfina, $\left[\text{WCl}_2(\text{PMe}_3)_3 \right]$ que no se había preparado con anterioridad, se ha obtenido en este trabajo con rendimientos del 80 % por reacción de los cloro-complejos $\left[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_n \right]$ ($n = 2, 3$) con cantidades estequiométricas de agua en presencia de un exceso de PMe_3 . De forma prácticamente simultánea aunque independiente, Wilkinson y colaboradores han llevado también a cabo la síntesis y caracterización de este compuesto⁴¹.



Cuando una disolución de $\left[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_2 \right]$ o una suspensión de $\left[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_3 \right]$ se agitan en acetona húmeda o en THF, a

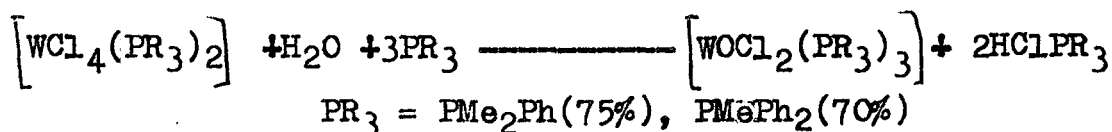
40-50 °C, en presencia de PMe_3 , se observa un cambio de color desde el rojo anaranjado inicial al azul oscuro y la precipitación de un sólido blanco microcristalino, identificado como $[\text{HPMe}_3]\text{Cl}$. Al término de la reacción pueden aislarse cristales de color azul oscuro, moderadamente estables al aire, de un compuesto de composición $[\text{WOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$. El espectro de I.R. de este complejo muestra las absorciones características del ligando PMe_3 pero la banda debida a la vibración de tensión del enlace W-O, que aparece en las proximidades de 950 cm^{-1} en otros compuestos semejantes, no puede observarse, debido probablemente a su solapamiento con una absorción muy intensa centrada a 940 cm^{-1} , característica de los ligandos PMe_3 ⁴².

El complejo $[\text{WOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ es monomérico en disolución bencénica y diamagnético. Su espectro de R.M.N. de ^1H esta constituido en CH_2Cl_2 , por un triplete a δ 1.57 y un doblete a δ 1.60 ppm. con relación de intensidades 2:1, y en consecuencia puede interpretarse considerando una disposición meridional de los ligandos fosfina. Como por otra parte los espectros de I.R. de los complejos $[\text{WOX}_2(\text{PMe}_3)_3]$ (X=NCO, NCS) presentan dos bandas debidas a las vibraciones de tensión de los enlaces C-N de los ligandos NCO o NCS, los complejos deben presentar la estructura XII, que como se indicó con anterioridad, es la observada de manera general en compuestos de este tipo.



(XII)

El procedimiento descrito para la preparación del cloroderivado de trimetilfosfina $[\text{WOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ se puede aplicar, de manera prácticamente general, para la síntesis de otros oxocompuestos de wolframio con rendimientos elevados. Así, el complejo $[\text{WOCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ preparado inicialmente con un rendimiento del 25 % por reacción del WCl_6 con PMe_2Ph en etanol¹⁰, se puede obtener con rendimientos del 75 %, por interacción de $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con cantidades equimoleculares de H_2O en presencia de PMe_2Ph . Por el mismo procedimiento se obtiene el aducto de metildifenilfosfina $[\text{WOCl}_2(\text{PMePh}_2)_3]$ con un rendimiento del 70 %:



El oxocomplejo de molibdeno $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$, se ha sintetizado mediante un procedimiento análogo al descrito con anterioridad para el compuesto de wolframio, que consiste en la reacción del aducto $[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2]$ con cantidades equimoleculares de agua, en presencia de PMe_3 :



La interacción de $[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2]$ con PMe_3 en acetona o THF ligeramente húmedos, a 50-60 °C, durante 5-6 h., produce una disolución de color verde de la que pueden aislarse en condiciones determinadas cristales de un compuesto diamagnético de composición $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$. En algunos casos, y aparentemente con condiciones de reacción idénticas a las anteriores, se obtienen disoluciones de color azul de las que resultan cristales, también de este color, de un sólido de la misma composición que el anterior. Los dos isómeros, verde y azul, tienen espectros de I.R. y de R.M.N. idénticos. Como se indicó en una sección anterior este hecho se ha observado con anterioridad en otros compuestos semejantes, y las diferencias en el color no se deben a variaciones en la distribución de los ligandos en la esfera de coordinación del metal, sino a pequeñas diferencias en las longitudes y en los ángulos de enlace, y en el empaquetamiento de las moléculas en las redes cristalinas respectivas^{8,43}.

Mientras que para otros complejos $[\text{MoOX}_2\text{L}_3]$ (L = PMe_2Ph , PMePh_2) los isómeros de color verde se convierten de manera irreversible en los de color azul al calentar en diversos disolventes orgánicos, la situación parece ser opuesta para los derivados de trimetilfosfina, de forma que el isómero de color verde es aparentemente el más estable. El espectro de I.R. de los dos compuestos presenta una banda muy intensa a 940 cm^{-1} , con un hombro casi imperceptible a 960 cm^{-1} que se debe probablemente a la vibración de tensión del enlace $\text{Mo}=\text{O}$ (Figura 11). El espectro de R.M.N. de ^1H está constituido por un multiplete de cinco líneas, entre las que pueden

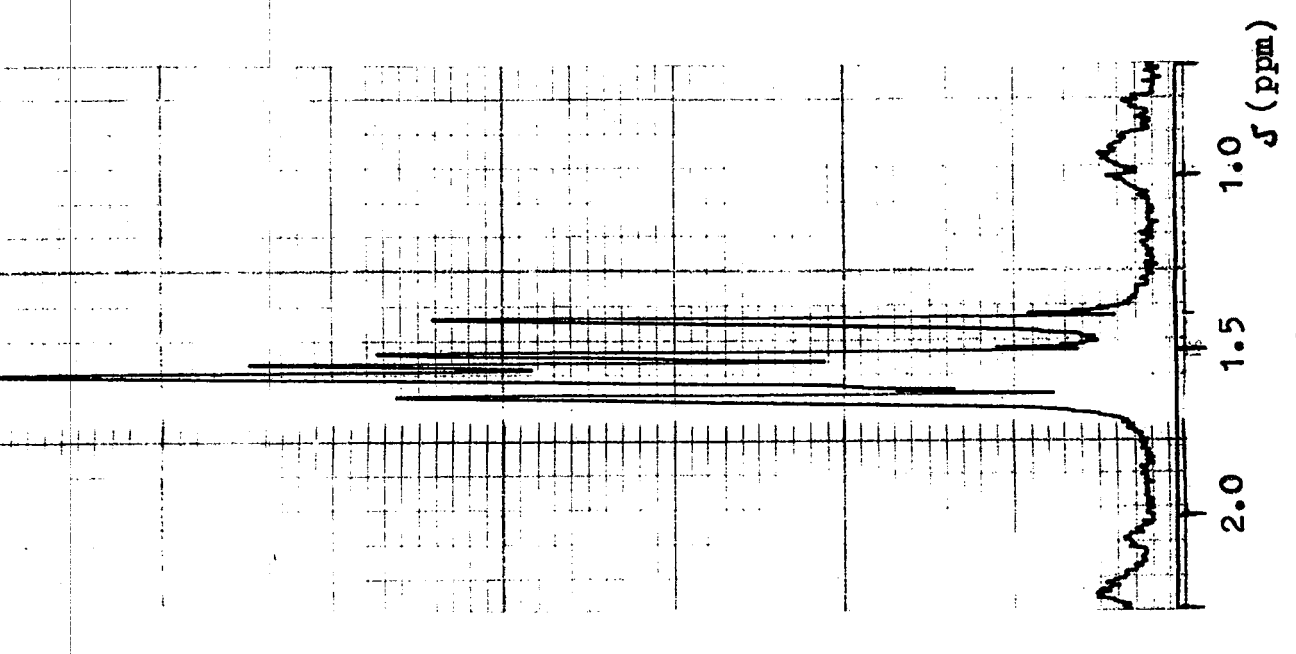
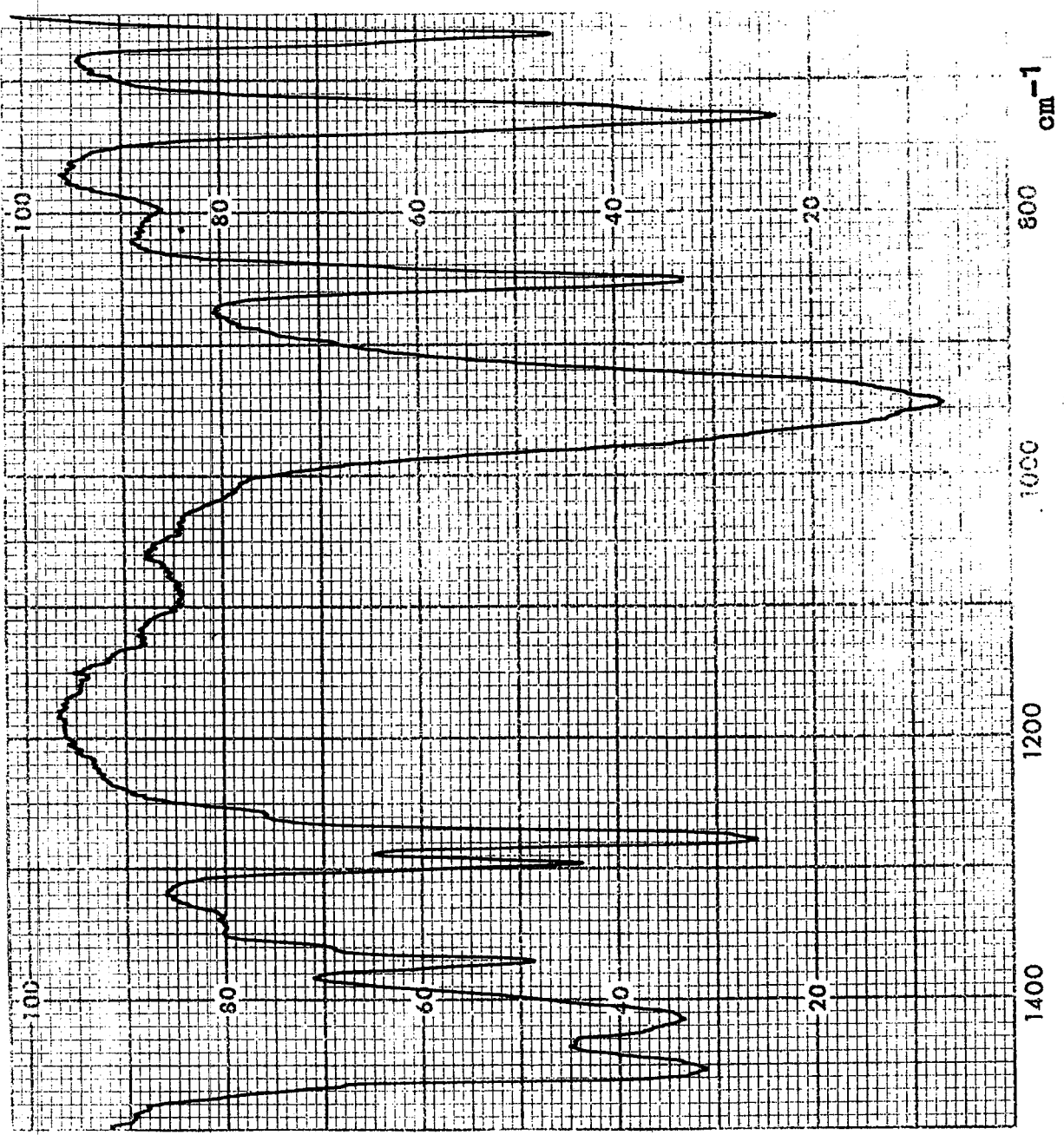


Fig 11.- Espectros de I.R. (en nujol) y R.M.N. (en benceno a 35 °C) del isómero azul de $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$.

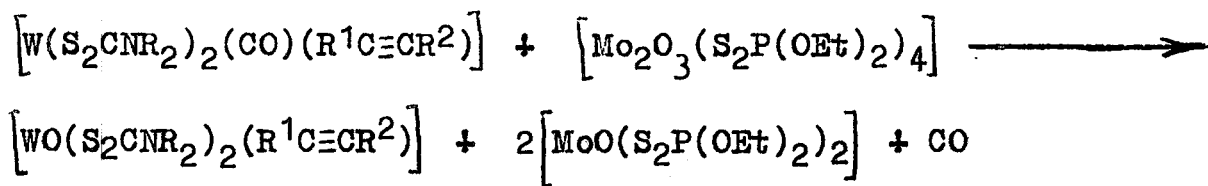
diferenciarse sin dificultad los componentes de un triplete de acoplamiento virtual, centrado a δ 1.55 y de un doblete a 1.45 ppm. La forma del espectro indica una distribución meridional de los ligandos PMe_3 y por tanto estructura como la indicada en XII.

Las reacciones de metátesis de los clorocomplejos $[\text{MOC}_2(\text{PMe}_3)_3]$ con las sales de potasio apropiadas KX ($\text{X} = \text{NCO}, \text{NCS}$) conduce a la formación de compuestos cristalinos de color azul oscuro de composición $[\text{MOX}_2(\text{PMe}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{NCO}, \text{NCS}$). Los espectros de I.R. de estos complejos muestran dos bandas intensas en la región $2230\text{--}2180 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{X} = \text{NCO}$) y $2060\text{--}2030 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{X} = \text{NCS}$) como se muestra en la Tabla II, que pueden atribuirse a la vibración de tensión $\nu(\text{C-N})$ de los ligandos NCO y NCS respectivamente. La presencia de las citadas absorciones y la aparición en los espectros de R.M.N. de ^1H de un triplete y un doblete con relación de intensidades 2:1 indica también para estos compuestos estructura del tipo que se mostró en XII.

III.1.3.- Reacción de $[\text{WOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ con NaS_2CNR_2 .

La facilidad de sustitución de los átomos de cloro del complejo $[\text{WOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ se pone igualmente de manifiesto en la reacción con NaS_2CNR_2 que conduce a los oxoditiocarbato complejos correspondientes $[\text{WO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{PMe}_3)]$. Los com

puestos de este tipo eran desconocidos hasta la realización del presente trabajo, aunque se habían caracterizado con anterioridad diversos complejos de composición $[\text{MO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)]$ 44,45. Mientras que los derivados de molibdeno se preparan generalmente por reacción del compuesto $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ con el ligando apropiado⁴⁴, en el caso del wolframio, al no haberse descrito hasta el momento los complejos $[\text{WO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$, los procedimientos utilizados no son tan directos. Así los compuestos $[\text{WO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)]$ se han preparado recientemente mediante la reacción de transferencia de un grupo oxo⁴⁵, que se muestra a continuación:



El complejo oxodiclorotris(trimetilfosfina)wolframio(IV), $[\text{WOC}_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$, reacciona con la sal de sodio del ditiocarbamato de metilo, $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2$, en THF a la temperatura ambiente con formación del derivado $[\text{WO}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{PMe}_3)]$. El espectro de I.R. de este compuesto (Figura 12), presenta una banda intensa a 930 cm^{-1} asignable a $\nu(\text{W-O})$ y absorciones a 1540 y 1515 cm^{-1} correspondientes a $\nu(\text{C-N})$ de los ligandos ditiocarbamato coordinados. Mientras que el espectro de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta un singulete a $\delta 19.8\text{ ppm}$ entre 25 y $80\text{ }^\circ\text{C}$ con los correspondientes satélites debido al acoplamiento con el wolframio ($J_{\text{W-P}} 210.9\text{ Hz}$), el de ^1H muestra una marcada dependencia con la temperatura (Figura 13). A $35\text{ }^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2) el espectro consta de tres señales para los metilos de los grupos ditiocarbamato a $\delta 3.81$, 3.66 y 3.34 ppm (razón de intensidades 1:1:2) y un doblete a 1.44 ppm debido

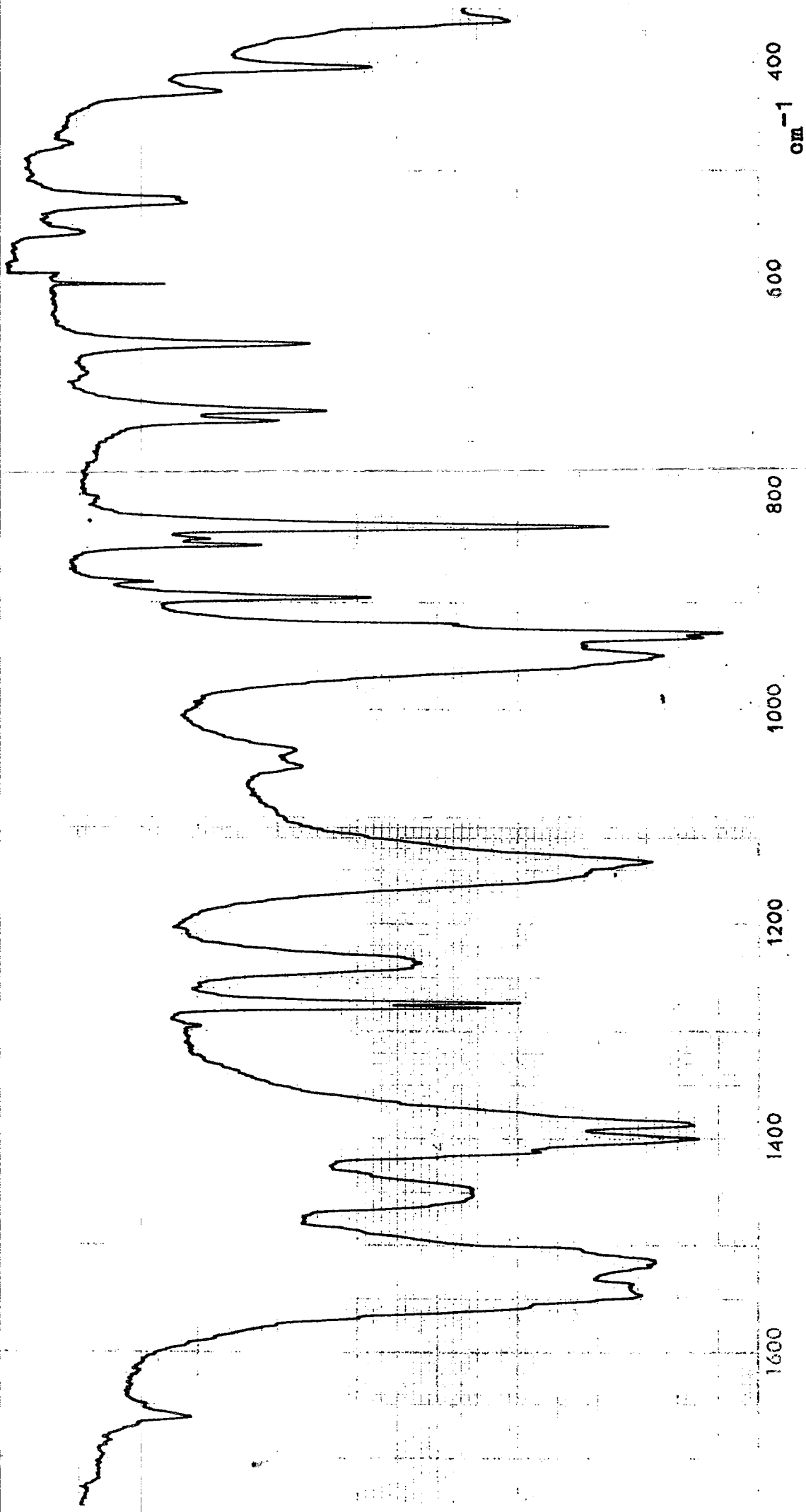


Fig 12.- Espectro de I.R. (en nujol) del compuesto $[WO(S_2CNMe_2)(PMe_3)]$.

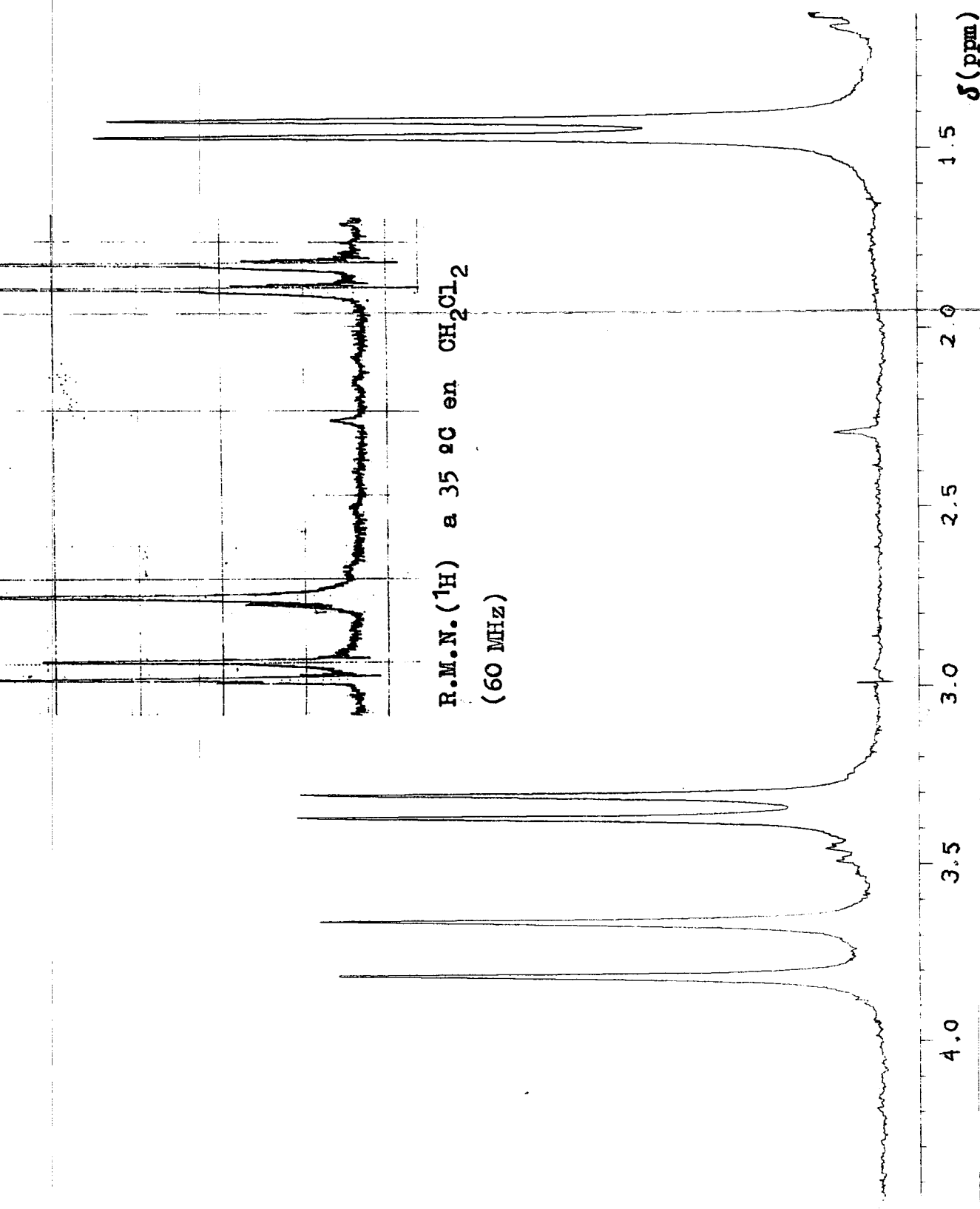
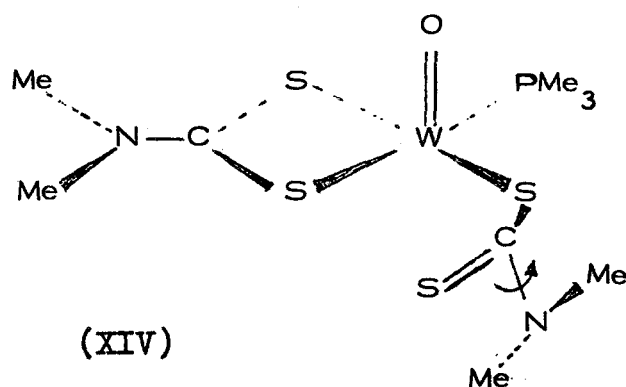
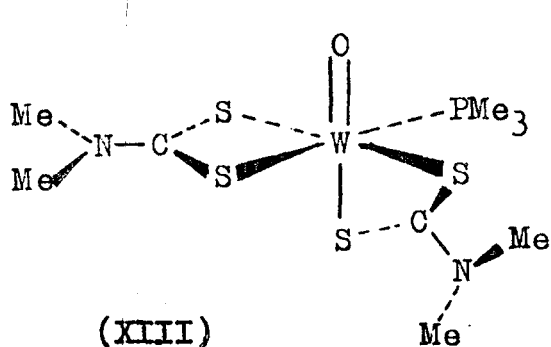


Fig.13.- Espectro de R.M.N. ^1H (200 MHz) en CD_2Cl_2 a -80 °C de $[\text{WO}(\text{S}_2\text{CINMe}_2)_2(\text{PMe}_3)]_2$.

al ligando PMe_3 ($J_{\text{P-H}}$ 9.2 Hz). Al disminuir la temperatura, el singulete de 3.34 ppm se ensancha, y a 20 °C origina un doblete parcialmente resuelto. Al disminuir aún más la temperatura esta señal se transforma en un doblete agudo según se observa en la Figura 13 y a -80 °C aparecen cuatro resonancias distintas para los átomos de hidrogeno de los grupos metilo de los ligandos $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$ a 3.81, 3.66, 3.37 y 3.30 ppm. Este espectro está de acuerdo con una estructura del tipo que se indica en XIII.



Aunque el análisis de la naturaleza del proceso fluxional responsable de los cambios observados en el espectro de R.M.N. de ^1H al variar la temperatura requiere un estudio más detallado que el realizado aquí, puede suponerse que la transformación de las dos señales a 3.37 y 3.30 ppm del espectro a baja temperatura en el singulete que aparece a 3.34 ppm en el espectro registrado a 35 °C, se debe a un proceso rápido de intercambio de los dos grupos metilo de un ligando ditiocarbamato monodentado, en una especie intermedia pentacoordinada de existencia transitoria, (XIV), formada por ruptura del enlace W-S trans respecto al grupo oxo. Esta suposición está de acuerdo con la alta influencia trans del ligando oxo, sobre la que existen numerosas evidencias en complejos de este tipo^{44,45}.

III.1.4.- Compuestos Organometálicos de W(IV). Preparación y propiedades de Clorotris(trimetilsililmetil)(trimetilfosfina)wolframio(IV), $[W(CH_2SiMe_3)_3Cl(PMe_3)]$.

Cuando el compuesto $[WCl_4(PMe_3)_2]$, suspendido en éter etílico, se hace reaccionar con $MgCl(CH_2SiMe_3)$ (2.5 equivalentes) a la temperatura ambiente, se observa un cambio de color desde el rojo inicial al azul violeta, pudiendo aislarse de la disolución resultante el complejo $[W(CH_2SiMe_3)_3Cl(PMe_3)]$, en forma de sólido cristalino de color azul oscuro. Este compuesto es soluble en disolventes orgánicos poco polares y térmicamente estable una vez aislado, pero se descompone inmediatamente en contacto con el oxígeno o con el vapor de agua atmosféricos tanto en disolución como en estado sólido. El espectro de I.R. (dispersión en mujol) del trialquilo muestra además de las absorciones atribuibles al ligando PMe_3 , un doblete situado a 1250 cm^{-1} de intensidad media característica de los grupos CH_2SiMe_3 coordinados.

A diferencia de otros derivados semejantes ⁴⁶ que contienen uno o varios grupos alquilo coordinados a un ión W(IV), el compuesto $[W(CH_2SiMe_3)_3Cl(PMe_3)]$ es paramagnético, con un paramagnetismo, determinado mediante la técnica de Evans de R.M.N., que corresponde a la existencia de dos electrones desapareados por átomo de wolframio. El valor de 2.37 M.B. obtenido para el momento magnético efectivo, es similar al de 1.9 M.B., encontrado para el clorocomplejo de partida $[WCl_4(PMe_3)_2]$, y asimismo semejante al que corresponde a otros halogenocomplejos de Mo y W, conteniendo fosfinas ter-

ciarias como coligandos⁴⁰. Estudios preliminares de difracción de rayos X han demostrado que el complejo $[\text{W}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$ es isoestructural con el derivado análogo de molibdeno¹⁸.

III.2.- Compuestos Heptacoordinados de Mo(II) y W(II).

Los trabajos realizados recientemente en nuestro laboratorio¹, y por otros grupos de investigación³⁷ en relación con haluros complejos de molibdeno y wolframio en estado de oxidación +2, han permitido la preparación a gran escala de especies de composición $[MX_2(PMe_3)_4]$ (X= halógeno o pseudohalógeno). Puesto que de una parte estos compuestos son especies de 16 electrones y por tanto electrónicamente insaturadas, y por otra cabe esperar en principio que los compuestos de composición $[MX_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ sean estables en las condiciones ordinarias, se consideró de interés llevar a cabo su síntesis por reacción de los correspondientes compuestos exacoordinados, $[MX_2(PMe_3)_4]$, con CO. En esta sección se describirán las características de estos complejos, con especial referencia al estudio de los mismos mediante espectroscopía de 1H y ^{31}P a distintas temperaturas. Aunque

los derivados de molibdeno, $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$, se prepararon y caracterizaron en un trabajo anterior¹ no fue entonces posible llevar a cabo un estudio detallado de R.M.N. de ^1H y ^{31}P , el cual se ha efectuado en la presente Tesis al mismo tiempo que el de los complejos análogos de wolframio.

La facilidad con que tiene lugar la formación de los compuestos heptacoordinados $[\text{MX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ ha permitido el estudio de sus propiedades químicas, en particular, de las reacciones de sustitución de los ligandos haluro o pseudo haluro, X^- , por los ligandos quelatantes dialquilditiocarbamato, R_2NCS_2^- . El interés intrínseco de este estudio se veía notablemente incrementado por la aparición de dos publicaciones recientes^{24,27} sobre compuestos semejantes, con resultados difíciles de racionalizar. En el primero de ellos, se procedió a la preparación de compuestos de composición $[\text{W}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{CO})_2\text{L}]$ (L= ligandos fosfina o fosfita, PR_3 o $\text{P}(\text{OR})_3$) por adición del ligando L sobre disoluciones del tricarbonilo $[\text{W}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{CO})_3]$. En ningún caso se observó la sustitución de un segundo grupo carbonilo por otra molécula del ligando L, lo que se debe, según Templeton,²⁴ a efectos electrónicos, sugiriéndose que la existencia de dos grupos carbonilo en la esfera de coordinación del metal corresponde a la situación óptima para iones de configuración d^4 en compuestos de este tipo. Por su parte⁴⁷, Chatt y colaboradores, al hacer reaccionar los diclorocarbonilos $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_3]$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PMePh_2) con $\text{NaS}_2\text{CNet}_2$, obtuvieron los correspondientes monocarbonilos $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_2(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$, sin que se observara en ningún caso la formación de los dicarbonilos $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)]$.

Con el fin de determinar los factores que rigen la formación de los mono- y di-carbonil derivados $[M(S_2CNR_2)_2(CO)_n(PR_3)_{3-n}]$ ($n = 1, 2$), y la importancia de los efectos electrónicos y estéricos en el curso de las reacciones que conducen a su formación, se han estudiado las reacciones de los clorocomplejos $[MCl_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ ($M=Mo, W$) con las sales de sodio de diversos ditiocarbamatos, NaS_2CNR_2 ($R=Me, Et, Pr$). En esta sección, se describen también las mencionadas reacciones que han permitido el aislamiento de diversos mono- y di-carbonil derivados, $[M(S_2CNR_2)_2(CO)(PMe_3)_2]$ y $[M(S_2CNR_2)_2(CO)_2(PMe_3)]$. Como se indicará más adelante los monocarbonilos son especies ricas en electrones, y la existencia de una elevada densidad de carga sobre el átomo de molibdeno se puede inferir del bajo valor ($1760-1735\text{ cm}^{-1}$) que corresponde a la frecuencia de la vibración de tensión de los enlaces C-O en estos compuestos. En las Tablas III y IV se recogen los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para estos compuestos, y en el Esquema 4 se muestran las reacciones que conducen a la formación de los mismos.

III.2.1.- Compuestos de composición $[MX_2(CO)_2(PMe_3)_3]$.

Puesto que los compuestos exacoordinados de iones de configuración d^4 son especies deficientes en electrones, cabe esperar que su comportamiento químico esté orientado en gran parte hacia la formación de compuestos en los que el átomo central posea un total de 18 electrones en la capa de valencia. Este carácter electrofílico se pone de manifiesto

TABLE III. - Datos analíticos y espectroscópicos para los compuestos $[MX_2(CO)_2(PMe_3)_3]$

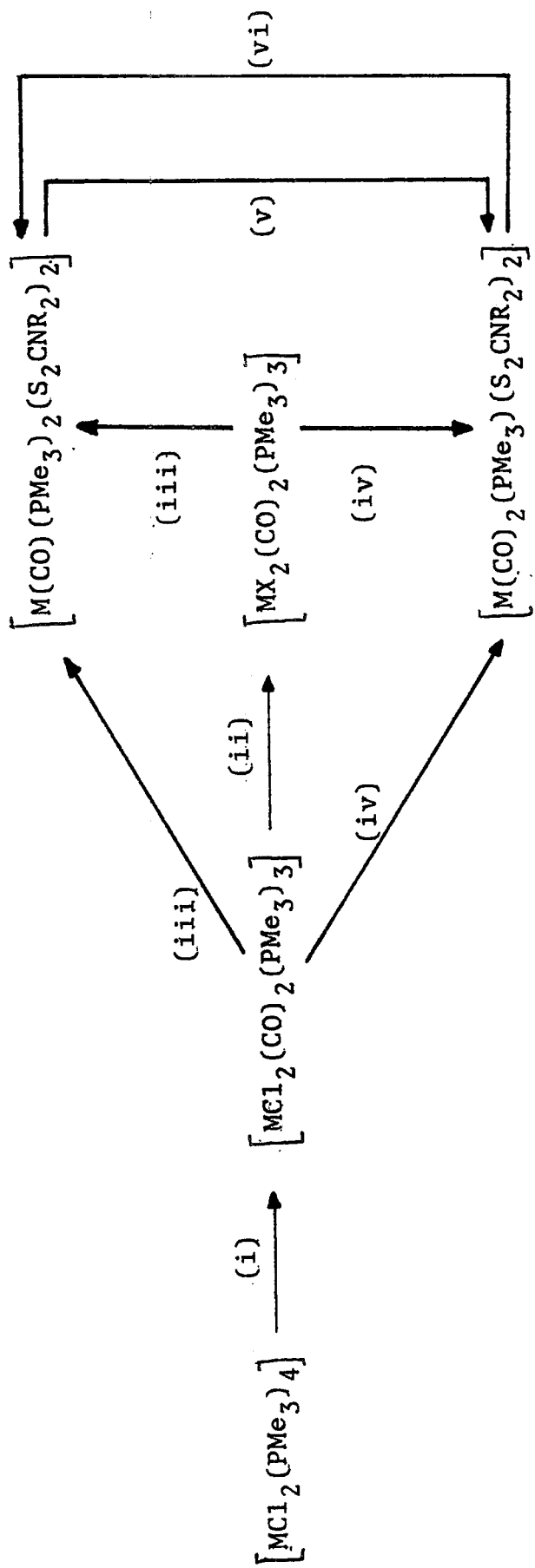
Compuesto	Análisis (%) ^a			M ^b	Datos de I. R.		
	C	H	Otros		$\nu(CO)$ cm ⁻¹	K_{CO} ^c	K_i ^c
MoCl ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₃	29.4 (29.3)	5.9 (6.0)	Cl 15.1 (15.7)	476 (451)	δ 1920, 1820	14.13	0.76
MoBr ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₃	24.5 (24.4)	5.1 (5.0)		537 (540)	ϵ 1930, 1825	14.25	0.79
MoI ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₃	21.1 (20.8)	4.3 (4.3)			ϵ 1940, 1840	14.43	0.76
Mo(NCO) ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₃	32.9 (33.6)	5.7 (5.8)	N 5.8 (6.0)	433 (464)	δ 1920, 1825 ^f	14.17	0.72
Mo(NCS) ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₃	30.6 (31.4)	5.3 (5.4)	N 5.6 (5.6)		ϵ 1950, 1860 ^g	14.66	0.69
WCl ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₃	24.1 (24.5)	5.0 (5.0)	Cl 13.0 (13.2)	483 (539)	δ 1910, 1805	13.94	0.79
WI ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₃	18.4 (18.3)	3.7 (3.7)	P 14.6 (13.9)		ϵ 1930, 1830	14.28	0.76
W(NCO) ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₃	28.3 (28.3)	5.0 (4.9)	N 5.1 (5.1)	539 (552)	δ 1905, 1810 ^f	13.94	0.71
W(NCS) ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₃	26.7 (26.7)	4.7 (4.6)	N 4.7 (4.8)		ϵ 1935, 1845 ^g	14.43	0.69

^aValores calculados entre parentesis. ^bMediante crioscopia en benceno. ^cEn mdyn. A⁻¹. ^dDisolución en benceno. ^eEmulsión en nujol. ^f(NCO), 2220, 2200 cm⁻¹. ^g(NCS), 2060 cm⁻¹.

TABLE IV. Datos analíticos y espectroscópicos para los complejos $[M(S_2CNET_2)_2(CO)_n(PMe_3)_{3-n}] \cdot (n=1,2)$.

Compound	Análisis ^a				I.R. ^b		R.M.N. ¹ H		R.M.N. ³¹ P ^c	
	C	H	N	$\nu(CO)$	$\nu(CO)$	Me-p ^d	Me-(dtc)	CH ₂ (dtc)	(ppm) ^e	J(PW) Hz
Mo(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (S ₂ CNMe ₂) ₂	27.6 (28.2)	4.4 (4.5)	5.8 (6.0)	1920 1830	1515	1.62d	2.87s			
Mo(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (S ₂ CNET ₂) ₂	35.2 (34.4)	5.0 (5.5)	6.0 (5.3)	1925 1835	1500	1.47d	1.02t	3.51q		
Mo(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (S ₂ CNPr ⁱ) ₂	f			1915 1830	1475	1.62d	1.43d	4.67m		
Mo(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (S ₂ CNMe ₂) ₂	30.3 (30.2)	5.7 (5.8)	5.5 (5.4)	1760	1505	1.46d ^g	3.25s		22.7	
Mo(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (S ₂ CNET ₂) ₂	35.6 (35.7)	6.7 (6.6)	4.7 (4.9)	1755	1490	1.67d ^g	1.02t	3.63q		
Mo(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (S ₂ CNPr ⁱ) ₂	39.9 (40.1)	7.1 (7.3)	4.4 (4.5)	1755	1480	1.59d ^g	1.17d	4.50m	22.0	
W(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (S ₂ CNMe ₂) ₂	23.9 (23.7)	3.8 (3.8)	5.1 (5.0)	1900 1805	1520	1.61d	3.25s		-10.9	210
W(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (S ₂ CNET ₂) ₂	29.6 (29.4)	4.8 (4.7)	4.5 (4.6)	1910 1820	1490	1.56d	0.97t	3.37q		
W(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (S ₂ CNPr ⁱ) ₂	34.0 (34.1)	5.6 (5.5)	4.3 (4.2)	1915 1825	1505	1.40d	1.10d	4.40m	-11.8	208
W(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (S ₂ CNMe ₂) ₂	25.7 (25.8)	4.8 (5.0)	4.5 (4.6)	1735	1500	1.68d ^g	2.60s		-4.3	202
W(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (S ₂ CNET ₂) ₂	29.4 (30.9)	5.8 (5.8)	4.1 (4.2)	1740	1495	1.85d ^g	1.37t	3.47q		
W(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (S ₂ CNPr ⁱ) ₂	35.2 (35.2)	6.5 (6.4)	3.9 (3.9)	1740	1485	1.70d ^g	1.16d	4.50m	-4.5	200
Mo(acac)Cl(CO)(PMe ₃) ₃	37.2 (37.0)	6.9 (7.0)	h	1755	1	1.60d ^g 1.20d		2.1s(CH ₃) 5.7s(CH)		

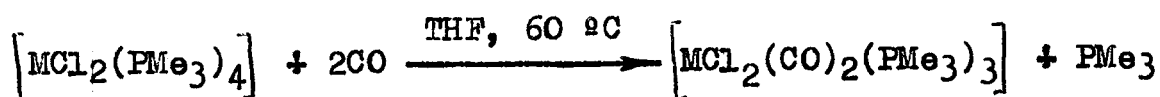
^aValores calculados entre parentesis. ^bEn CD_3COCD_3 . ^c $\delta_J(P-H)=8.0-9.5$ Hz. ^e H_3PO_4 como referencia externa. ^fNo se han obtenido datos analíticos satisfactorios. ^gDoblete con alguna intensidad central. ^hCl 7.0(7.2). ⁱ $\nu(C=O(acac))$: 1570, 1515 cm^{-1} .



ESQUEMA 4.-

(i) CO, thf, 60°C; (ii) KX, thf; (iii) NaS₂CNR₂, PMe₃
 (iv) NaS₂CNR₂, CO; (v) CO, 40-50°C, 3 h; (vi) PMe₃ (exceso),
 50-60°C, 1-2 dias

en la reacción de los complejos $[\text{MCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ con monóxido de carbono, que conduce a la formación de los correspondientes derivados heptacoordinados $[\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$, de acuerdo con la reacción:



Las reacciones de metátesis de los clorocomplejos con un exceso de las sales de potasio apropiadas, KX , ($\text{X}=\text{I}, \text{NCO}, \text{NCS}$) conduce a los restantes compuestos de composición $[\text{MX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ estudiados en este trabajo. Todos los complejos son sólidos cristalinos, de color amarillo o anaranjado, moderadamente estables al aire en estado sólido, aunque en disolución se descomponen con facilidad en contacto con trazas de oxígeno o de agua. Los valores de los pesos moleculares, determinados para algunos de estos compuestos mediante crioscopia en benceno están de acuerdo con la formulación monomérica que se propone para los mismos.

Los espectros de I.R. (Tabla III) presentan dos absorciones muy intensas entre 1950 y 1800 cm^{-1} , que pueden atribuirse a las vibraciones de tensión de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ de los grupos carbonilos terminales. En algunos casos dichos espectros se han obtenido en disolución en benceno, en nujol y en discos de KBr , observándose para algunos de los compuestos investigados la aparición de bandas adicionales en los espectros de las muestras sólidas. Así el complejo $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ presenta en KBr bandas a $1935, 1925, 1830,$ y 1815 cm^{-1} mientras que en disolución bencénica sólo se observan dos absorciones algo anchas a 1920 y 1820 cm^{-1} . La complejidad que

muestran los espectros de I.R. de los sólidos se puede deber a la escisión de las vibraciones fundamentales por efectos de empaquetamiento en el cristal u otros similares, aunque no puede descartarse la existencia de más de un isómero. A partir de las intensidades relativas de las bandas observadas en disolución se puede calcular un valor aproximado de 82° para el ángulo OC-Mo-CO en este compuesto. Este valor resulta comparable con el de 71.4° encontrado para el derivado $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ mediante difracción de rayos X^{48} .

La comparación de los valores de las frecuencias de las vibraciones de tensión de los enlaces C-O de los grupos carbonilo o más adecuadamente de los que corresponden a las constantes de fuerza de dichos enlaces calculadas mediante el método de Cotton y Kraibanzel,⁴⁹ suponiendo simetría C_{2v} para la agrupación $M(\text{CO})_2$, proporciona información cualitativa sobre las diferencias en la magnitud de la retrodonación de densidad de carga negativa desde los orbitales $d\pi$ llenos del metal a los orbitales π^* antienlazantes vacíos de las moléculas de CO coordinadas. A partir de los datos recogidos en las Tablas III y V para los compuestos preparados en este trabajo y para otros similares descritos en la bibliografía se puede concluir que:

a) los valores de las frecuencias y de las constantes de fuerza de los enlaces C-O en los complejos de wolframio son inferiores a los que corresponden a los derivados análogos de molibdeno. Este hecho parece indicar una mayor retrodonación de carga en los complejos de wolframio en relación con los

TABLA V. - Datos de I. R. para los complejos $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2\text{L}_3]$

Compuesto	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$	K_{CO}	K_i
^a $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$	1934, 1842	14.40	0.70
^a $\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$	1934, 1834	14.34	0.76
^a $\text{MoI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$	1955, 1878	14.83	0.59
^b $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{P(OMe)}_3)_3$	1973, 1892	15.08	0.63
^b $\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{P(OMe)}_3)_3$	1978, 1885	15.07	0.72

^aRef. (47). ^bWestland, A.D.; Muriithi, N. Inorg. Chem. 1973
12, 2356.

de molibdeno consecuencia probablemente del aumento de la basicidad que se observa al pasar del Mo al W⁵⁰, y en general de los elementos de la 1ª serie de Transición a los de la 2ª, y de éstos a los de la 3ª.

b) La magnitud de la retrodonación metal-carbonilo en estos complejos depende de la basicidad de los ligandos fosfina. Aunque la disminución en el valor de K_{CO} observada al pasar de los derivados de PMe_3 a los de PMe_2Ph tiene escasa significación debido a su pequeño orden de magnitud y al error de la determinación, las diferencias que existen entre los derivados de PMe_3 y los de $P(OMe_3)$ son lo suficientemente importantes como para permitir diferenciar cualitativamente las propiedades donadoras de ambos ligandos.

Los espectros de R.M.N. de 1H y ^{31}P de los complejos $[MX_2(CO)_2(PMe_3)_3]$, registrados a la temperatura ambiente, son muy complejos y no proporcionan información de interés en relación con sus estructuras. Como estos espectros experimentan variaciones importantes con la temperatura, se ha realizado un estudio de temperatura variable (de -60 a +60 °C) para alguno de estos compuestos. Los casos estudiados corresponden a : $M=Mo$, $X=Cl, Br, I, CNO$; $M=W$, $X=Cl, I, CNO$. Con algunas excepciones que se discutirán más adelante los espectros de R.M.N. de 1H a temperaturas bajas son muy complejos y de escaso valor informativo (Figura 14). La complejidad de los espectros se debe a la semejanza en los desplazamientos químicos de los protones de los grupos metilo de los ligandos fosfina, a efectos de acoplamiento virtual entre dichos grupos, y probablemente a la existencia de varios isómeros en disolu

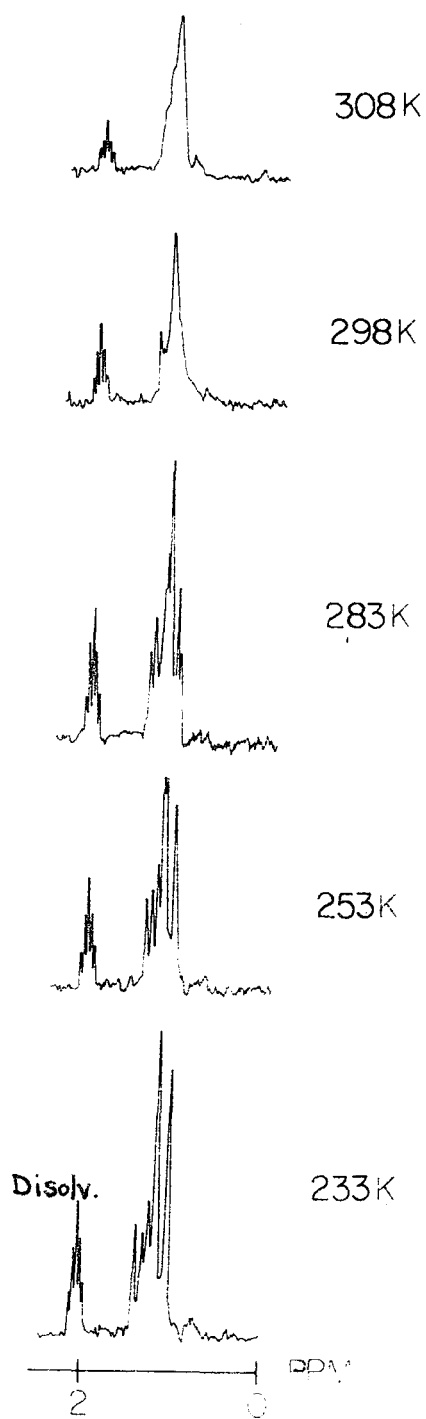


Figura 14.- Espectro de R.M.N. de ^1H a temperatura variable del complejo $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$.

ción. Los espectros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ son en cambio considerablemente más simples y para la mayoría de los compuestos el espectro está dominado a todas las temperaturas, por un conjunto de líneas característico de un sistema de spin AX_2 . En algunos casos se pueden observar además otras líneas de menor intensidad, situadas generalmente entre el doblete y el triplete del sistema AX_2 , cuya presencia se puede asociar con la existencia en disolución de procesos de isomerización que originan concentraciones comparativamente inferiores de otras especies. Entre todos los casos estudiados solamente se han encontrado dos excepciones a este comportamiento. La primera corresponde al complejo $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (Fig. 15) cuyo espectro contiene dos series de líneas identificables como correspondientes a sistemas de spin AX_2 con relación de intensidades 1:2, lo que sugiere la existencia de dos isómeros. El segundo caso anómalo es el del compuesto $[\text{WCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$, cuyo espectro está dominado entre $+50$ y -60 $^\circ\text{C}$ (Figura 16) por un singulete situado a -36.3 ppm ($^1J_{\text{W-P}}=107$ Hz), acompañado por el doblete y triplete característicos de un sistema de spin AX_2 aunque con muy poca intensidad total. Estos hechos indican que la especie principal es fluxional en el rango de temperaturas estudiado.

Los derivados de cianato $[\text{M}(\text{NCO})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) deben considerarse con detalle, puesto que los estudios de I.R. y R.M.N. de ^1H y ^{31}P realizados para estos compuestos permiten determinar su estructura de manera aproximada. Como se indicó con anterioridad (sección I.2) pueden considerarse tres geometrías ideales de baja energía para las especies

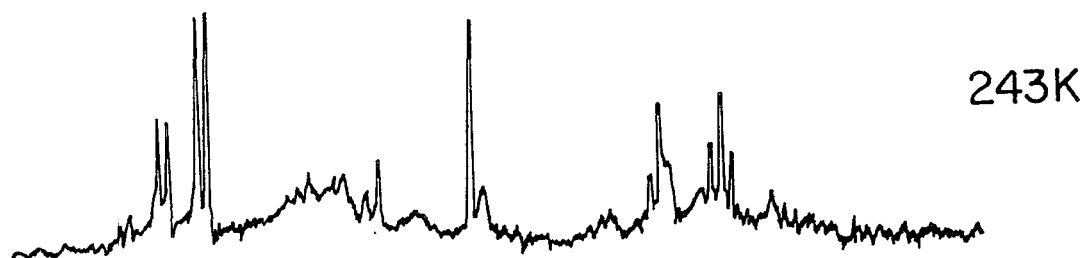
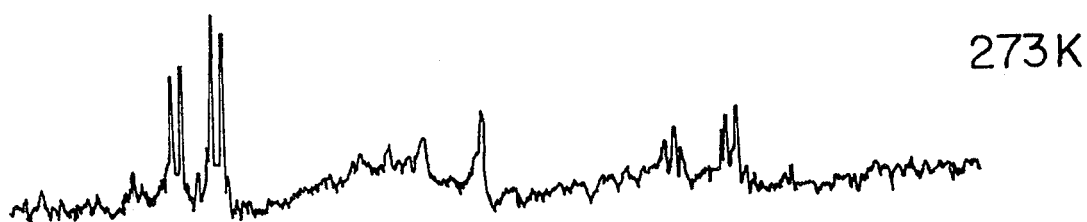
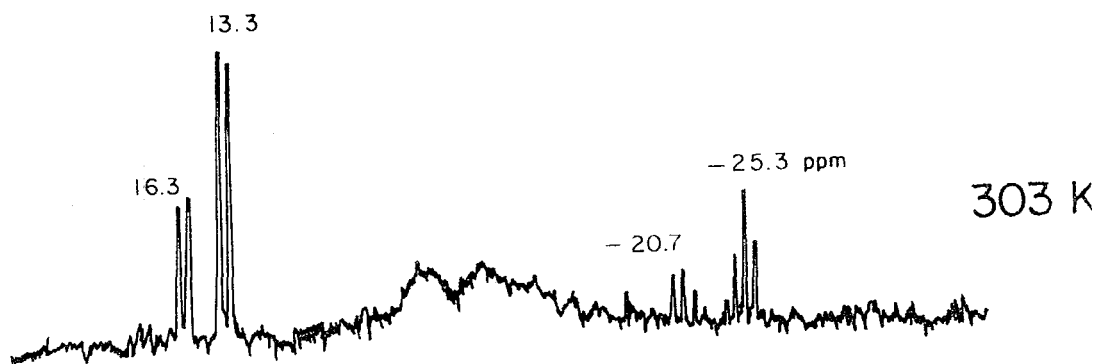


Figura 15.- Espectro de R.M.N. de ^{31}P ^1H a temperatura variable del complejo $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$

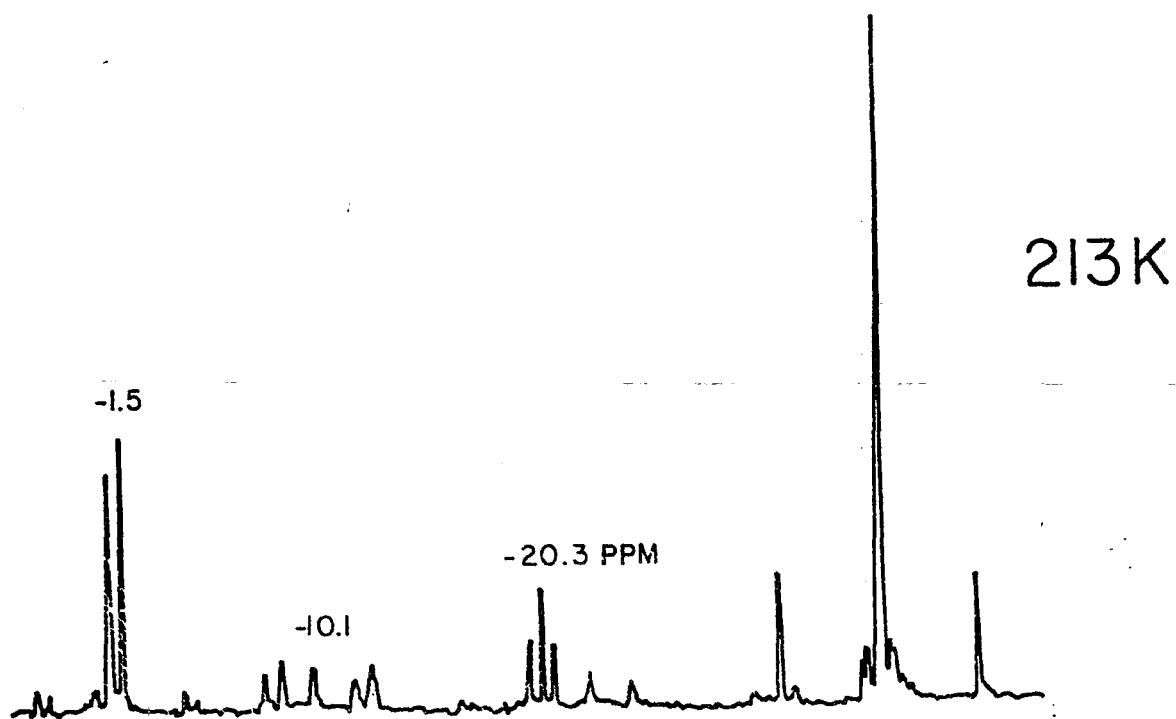
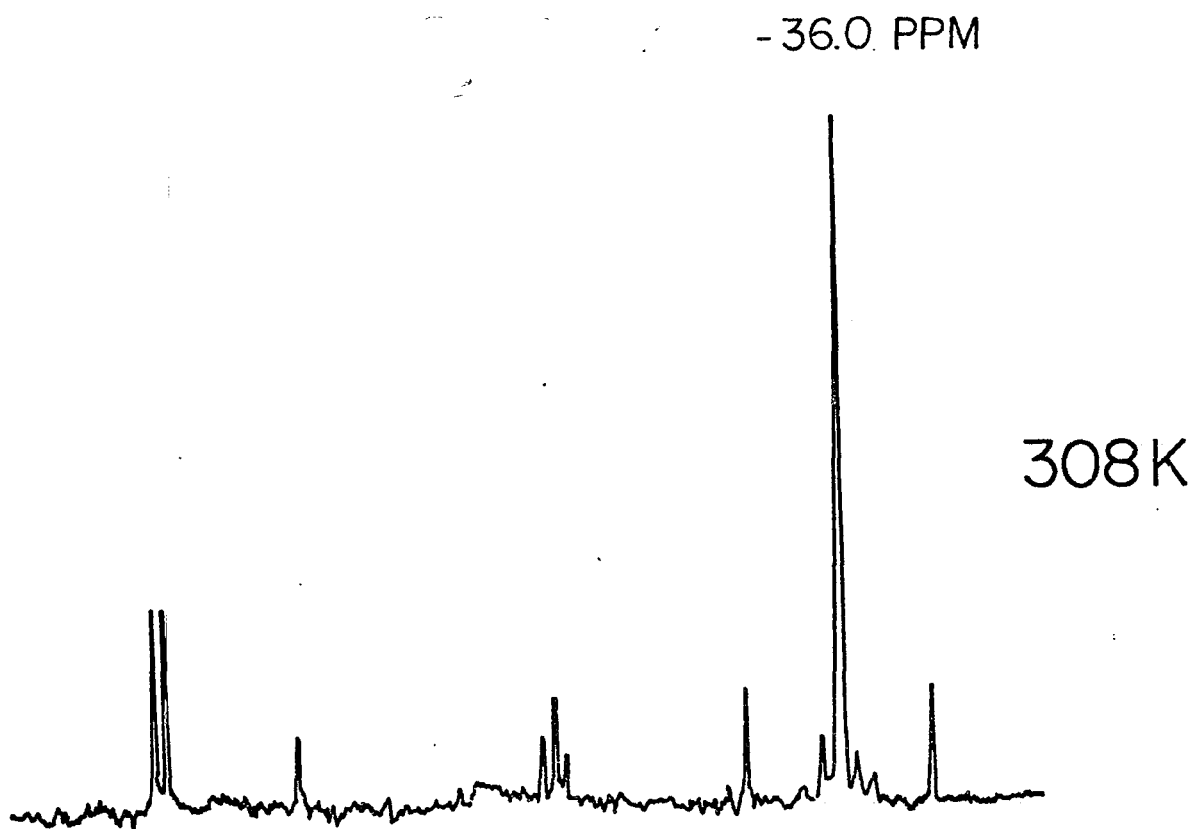
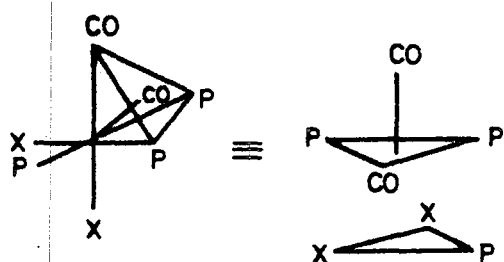


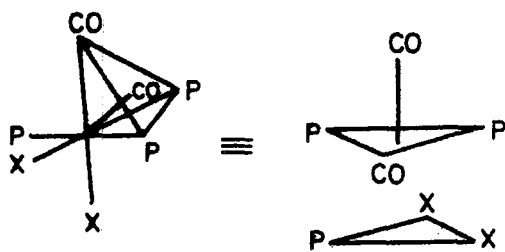
Figura 16.- Espectro de R.M.N. de ^{31}P ^1H a temperatura variable del complejo $[\text{WCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$.

heptacoordinadas, a saber, la bipirámide pentagonal (BP, D_{5h} , 1:5:1), el prisma triangular con un vértice adicional sobre el centro de una de las caras (PTC, C_{2v} , 1:4:2) y el octaedro con un vértice adicional (OC, C_{3v} , 1:3:3). Numerosos compuestos de Mo y W de N.C.7, conteniendo ligandos haluro, carbonilo y fosfina, que se han caracterizado mediante difracción de rayos X, presentan en estado sólido estructuras que se pueden relacionar con el octaedro con un vértice adicional OC. Por otra parte, y como se indicó también en la sección I.2, la distribución de los ligandos en los tres tipos de posiciones de coordinación de la geometría OC se puede predecir sobre la base de ciertas reglas que pueden justificarse de manera teórica por aplicación de la Teoría de Orbitales Moleculares²¹. De acuerdo con estos argumentos y con las mencionadas reglas se puede proponer geometría OC para los compuestos investigados en este trabajo de forma que:

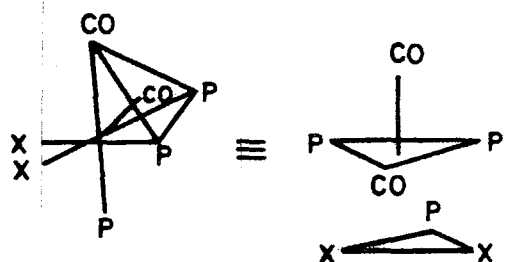
a) el vértice adicional está ocupado por uno de los grupos carbonilo; b) la cara adyacente a este vértice contiene al otro grupo carbonilo y a dos moléculas de PMe_3 (o menos probablemente a los tres ligandos PMe_3); c) las tres posiciones de la cara opuesta al vértice adicional están ocupadas por los dos ligandos halógeno o pseudohalógeno y por un ligando PMe_3 (o el otro grupo carbonilo). En la figura 17 se muestran las geometrías posibles para la distribución de los ligandos en los complejos $[MX_2(CO)_2(PMe_3)_3]$. De las cuatro configuraciones que pueden considerarse, el par enantiomérico XIVa-XIVb corresponde a un sistema de spin AMX para los núcleos de fósforo y puede por ello descartarse sobre la base de los datos existentes de R.M.N. de ^{31}P . Las geometrías XV y XVI co-



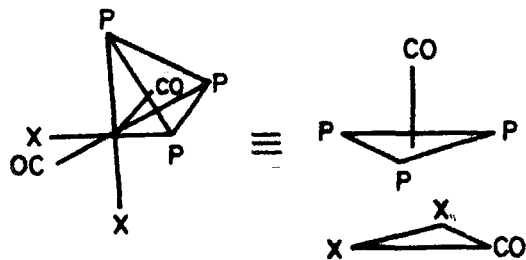
(XIVa)



(XIVb)



(XV)



(XVI)

Figura 17.- Geometrías posibles para la distribución de los ligandos en los complejos $[MX_2(CO)_2(PMe_3)_3]$.

rresponden sin embargo a sistemas AX_2 y son compatibles con los datos de R.M.N. de 1H y ^{31}P . Así por ejemplo, el espectro de R.M.N. del complejo $[W(NCO)_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ consiste de un doblete con intensidad central a δ 1.65 ppm que corresponde a dos ligandos PMe_3 equivalentes, con un acoplamiento de magnitud intermedia entre los núcleos de fósforo y de un doblete a δ 1.29 ppm para el tercer ligando fosfina (Figura 18). Estos datos sugieren distribución cis(facial) de los ligandos fosfina, lo que está asimismo de acuerdo con el bajo valor encontrado para la constante de acoplamiento J_{pp} (Tabla VI). La distinción entre las posibilidades estructurales XV y XVI no puede hacerse sin embargo sobre la base de los datos de R.M.N., sino que requiere estudios de espectroscopía de I.R. de la región correspondiente a $\nu(C-O)$ de los grupos carbonilo terminales presentes en estos complejos. Para cualquiera de las dos posibilidades XV y XVI, de geometría C_s , cabe esperar la aparición de dos bandas correspondientes a la tensión de los enlaces $C-N(A' + A'')$ y otras dos para la de las uniones $C-O(2A')$, y efectivamente, los espectros de I.R. de los complejos $[M(NCO)_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ (Tabla III) están de acuerdo con estas previsiones. En la geometría XV los dos grupos carbonilo adoptan una configuración cisoide, mientras que en XVI la disposición es transoide. Resulta por tanto evidente que la distinción entre XV y XVI se puede hacer sobre la base de los valores de los ángulos $OC-M-CO$ calculados a partir de las intensidades relativas de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces $C-O$. Las disoluciones de los complejos $[M(NCO)_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ en benceno presentan dos bandas a 1920 y 1825 cm^{-1} ($M=Mo$) y

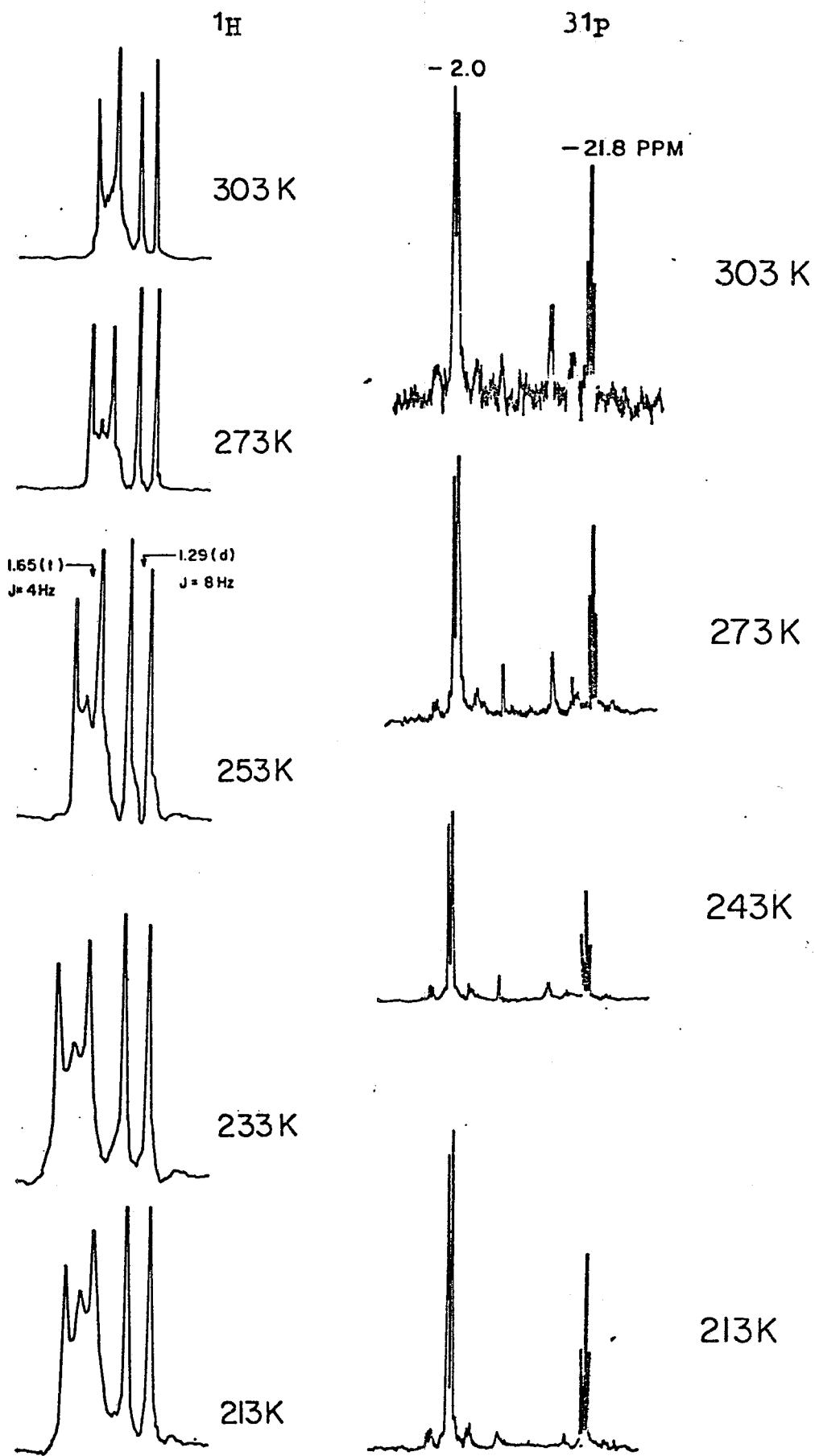


Figura 18.- Espectros de R.M.N. de ^1H y ^{31}P de $[\text{W}(\text{NCO})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$.

Compuesto	T(K)	$\delta P_X(\underline{d})^a$	$\delta P_A(\underline{t})$	J(PP) (Hz)	disolvente
$\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$	308	22.5	-14.8	17	CD_2Cl_2
$\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$	303	16.3 13.3	-20.7 -25.3	18	CD_3COCD_3
$\text{MoI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$	308	8.0	-37.2	19	CD_2Cl_2
$\text{Mo}(\text{NCO})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$	273	27.6	-5.0	15	CD_3COCD_3
$\text{WCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3^b$	308	-4.3	-23.2	13	CD_3COCD_3
$\text{WI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3^c$	308	-21.7	-55.4	16	CD_3COCD_3
$\text{W}(\text{NCO})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3^d$	308	-2.0	-21.8	11	CD_3COCD_3

^a 85% H_3PO_4 como referencia externa. ^b Espectro dominado por un singulete
^a -36.3 ppm, $\underline{J}(\text{WP}) = 108$ Hz (Ver texto). ^c $\underline{J}(\text{WP}) = 78$ Hz. ^d $\underline{J}(\text{WP}) = 66$ Hz.

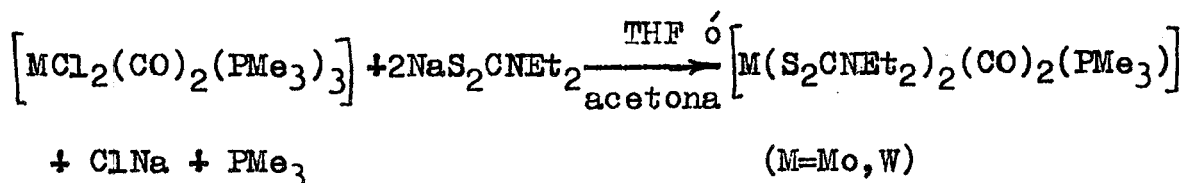
Tabla VI. - Datos de R. M. N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los complejos $[\text{MX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$

1905 y 1810 cm^{-1} ($M=W$) con intensidades relativas tales que conducen a ángulos de enlace OC-M-CO iguales a 80° ($M=Mo$) y 85° ($M=W$), lo que está de acuerdo con la geometría XV que es por otra parte la más favorable sobre la base de consideraciones electrónicas debido a la distribución cis de los grupos carbonilo. Debe tenerse sin embargo en cuenta que los resultados anteriores son sólo aproximados y que los errores de cálculo pueden ser importantes puesto que los dos grupos carbonilo no son equivalentes y puede existir además acoplamiento entre los modos de tensión de los enlaces C-N y C-O, de la misma simetría.

III.2.2.- Ditiocarbamato complejos de composición $[M(S_2CNR_2)_2(CO)_n(PMe_3)_{3-n}]$. ($n=1,2$; $M=Mo, W$; $R=Me, Et, Pr^i$).

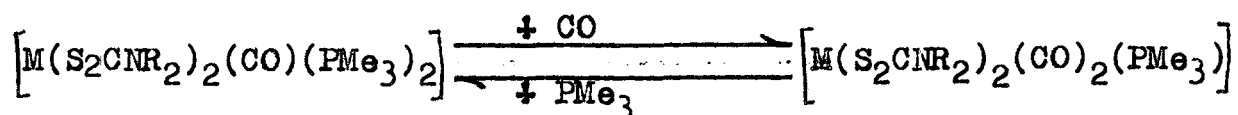
Los trabajos realizados recientemente por Templeton²⁴ han permitido el aislamiento y la caracterización de diversos derivados de wolframio de fórmula $[W(S_2CNR_2)_2(CO)_2L]$ ($R=Me, Et$; $L=PR_3$ o $P(OR)_3$) mediante la reacción de los tricarbonylos $[W(S_2CNR_2)_2(CO)_3]$ con los ligandos apropiados. La imposibilidad de conseguir la sustitución de un segundo grupo carbonilo por otra molécula de ligando fosfina o fosfita se atribuyó a efectos electrónicos, sugiriendo el mencionado autor que la existencia de dos grupos carbonilo en la esfera de coordinación del metal constituye la situación ideal para iones de configuración d^4 en complejos de este tipo. De manera prácticamente simultánea, Chatt y Pickett²⁵ llevaron a ca

bo la síntesis de los monocarbonilos $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_2(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$, PMePh_2) por reacción de los correspondientes cloro-complejos $[\text{MCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_3]$ con $\text{NaS}_2\text{CNet}_2$, sin observar en ningún caso la formación de los dicarbonilos $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_2(\text{CO})_2\text{L}]$. Parece por tanto evidente que aunque los efectos electrónicos pueden jugar un papel importante en la determinación de la naturaleza de los productos obtenidos en éstas y en otras reacciones similares, debe de tenerse también en cuenta la influencia de los requerimientos estéricos de los ligandos fosfina. Sobre la base de los argumentos anteriores, y teniendo en cuenta los valores de los parámetros estérico (ángulo cónico, θ) y electrónico (ν) de Tolman²⁶ para la trimetilfosfina en comparación con los de la PMe_2Ph , puede suponerse en principio que los complejos $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{CO})_n(\text{PMe}_3)_{3-n}]$ ($n=1,2$) serán especies estables, fácilmente aislables. Efectivamente, la interacción de los clorocarbonilos $[\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ con las sales NaS_2CNR_2 ha permitido el aislamiento de ambos tipos de compuestos con rendimientos elevados.



La interacción de las disoluciones de los clorocarbonilos en THF o acetona, con $\text{NaS}_2\text{CNet}_2$ produce generalmente los complejos dicarbonilo, acompañados de pequeñas cantidades de los monocarbonilos correspondientes. Los otros ditiocarbamatos utilizados, $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$ y $\text{Pr}_2\text{NCS}_2^-$, conducen a mezclas de ambos tipos de compuestos en proporciones variables, los cuales pueden interconvertirse en condiciones apropiadas.

Aunque los complejos que contienen dos ligandos fosfina $[M(S_2CNR_2)_2(CO)(PMe_3)_2]$ se convierten en los dicarbonilos análogos por reacción con CO a 50-60 °C durante 4-6 h., las reacciones inversas tienen lugar con menos facilidad y requieren un período de calentamiento de 1-2 días a 60 °C en presencia de un exceso (3-4 equiv.) de PMe_3 .



La importancia de los efectos electrónicos se pone así claramente de manifiesto, y es probable que como sugiere Templeton la existencia de dos grupos carbonilo corresponde a la situación electrónica óptima en estos compuestos. Sin embargo en condiciones enérgicas puede producirse la sustitución de un segundo grupo carbonilo por otra molécula de PMe_3 , cuyo tamaño es relativamente pequeño, ilustrándose de esta manera la importancia de los efectos estéricos. Los complejos que contienen dos ligandos fosfina son especies ricas en electrones, propiedad que se pone de manifiesto en la facilidad con que se sustituye uno de los ligandos fosfina por una molécula de un aceptor π fuerte como el CO, y en el bajo valor que corresponde a la frecuencia de la vibración de tensión del enlace C-O en estos compuestos (1760-1735 cm^{-1}).

Los espectros de I.R. de los dicarbonilos $[M(S_2CNR_2)_2(CO)_2(PMe_3)]$ (Tabla IV) presentan dos bandas en la región 1925-1800 cm^{-1} , correspondientes a $\nu(C-O)$. Al igual que sucede en los dicarbonilos de partida, $[MX_2(CO)_2(PMe_3)_3]$, los derivados de wolframio presentan de manera sistemática, valores de $\nu(C-O)$ y de K_{CO} inferiores a los que corresponde a los

compuestos análogos de molibdeno. Sobre la base de las semejanzas observadas en la región característica de los grupos carbonilo en el espectro de I.R., se puede suponer que los complejos de composición $[M(S_2CNR_2)_2(CO)_2(PMe_3)]$ presentan estructuras análogas a la encontrada mediante difracción de rayos X para el compuesto $[W(S_2CNET_2)_2(CO)_2(PPh_3)]$ que se ha descrito²⁴ como geometría de "base tetragonal-base trigonal" (4:3 "piano-stool" o banqueta de piano) con distribución CPSS:CSS de los átomos donadores. Es importante mencionar a este respecto que el valor de 85° calculado para el ángulo de enlace OC-M-CO en los complejos $[M(S_2CNR_2)_2(CO)_2(PMe_3)]$ es relativamente próximo al de 72° que corresponde²⁴ al derivado de PPh₃.

Los monocarbonilos

$[M(S_2CNR_2)_2(CO)(PMe_3)_2]$, presentan una única banda de tensión de enlace C-O a una frecuencia anormalmente baja (1760-1735 cm⁻¹), que corresponde a la región característica de los grupos carbonilo puente. Este hecho evidencia la existencia de una fuerte retrodonación desde los orbitales dπ llenos del metal a los o.m. π* vacíos de la molécula de CO. La comparación con la banda de menor energía en los dicarbonilos análogos pone de manifiesto la existencia de un desplazamiento del orden de 75-80 cm⁻¹ hacia regiones de menor energía, al pasar de los dicarbonilos $[M(S_2CNR_2)_2(CO)_2(PMe_3)]$ a los monocarbonilos análogos. Aunque el desplazamiento es en el sentido esperado, el orden de magnitud es anormalmente alto y puede ser indicativo de un cambio de estereoquímica, con el grupo carbonilo ocupando una posición trans respecto

a uno de los ligandos PMe_3 . Todos los complejos presentan valores normales para las vibraciones de tensión de los enlaces C-N de los ligandos ditiocarbamato. Las bandas correspondientes son algo anchas, no escindidas, y los valores de sus energías sugieren un importante carácter doble para el enlace C-N, que disminuye en el sentido $\text{Me}_2\text{NCS}_2^- > \text{Et}_2\text{NCS}_2^- > \text{Pr}_2\text{NCS}_2^-$. La sustitución de un grupo CO en los dicarbonilos $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ por un ligando PMe_3 produce una disminución en $\nu(\text{C-N})$ del orden de $10-15 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a una disminución en el carácter múltiple del enlace C-N.

A la temperatura ambiente, los espectros de R.M.N. de ^1H de los complejos de ditiocarbamato presentan una sola señal para cada tipo de átomos de hidrógeno de los grupos alquilo de los ligandos R_2NCS_2^- , y así por ejemplo los derivados de $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$ originan un singulete mientras que los de $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ dan lugar a un triplete y un cuartete. (Figuras 19 y 20). Los grupos metil-fosfina originan un doblete en los dicarbonilos y un doblete con intensidad central en los monocarbonilos $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, lo que sugiere una distribución cis de los ligandos fosfina en estos últimos. Los espectros de ^{31}P presentan una única señal en el rango -60 a $+60 \text{ } \mu\text{C}$ lo que indica que existe únicamente un isómero en disolución. Las constantes de acoplamiento $^1\text{J}_{\text{P-W}}$ observadas para los complejos de wolframio (^{183}W , $I=\frac{1}{2}$, 14.42%) tienen valores normales (entre 200 y 210 Hz) y como el acoplamiento se conserva en el rango de temperatura estudiado, puede concluirse que el proceso fluxional responsable de la equivalencia de los grupos alquilo de los ligandos ditiocar-

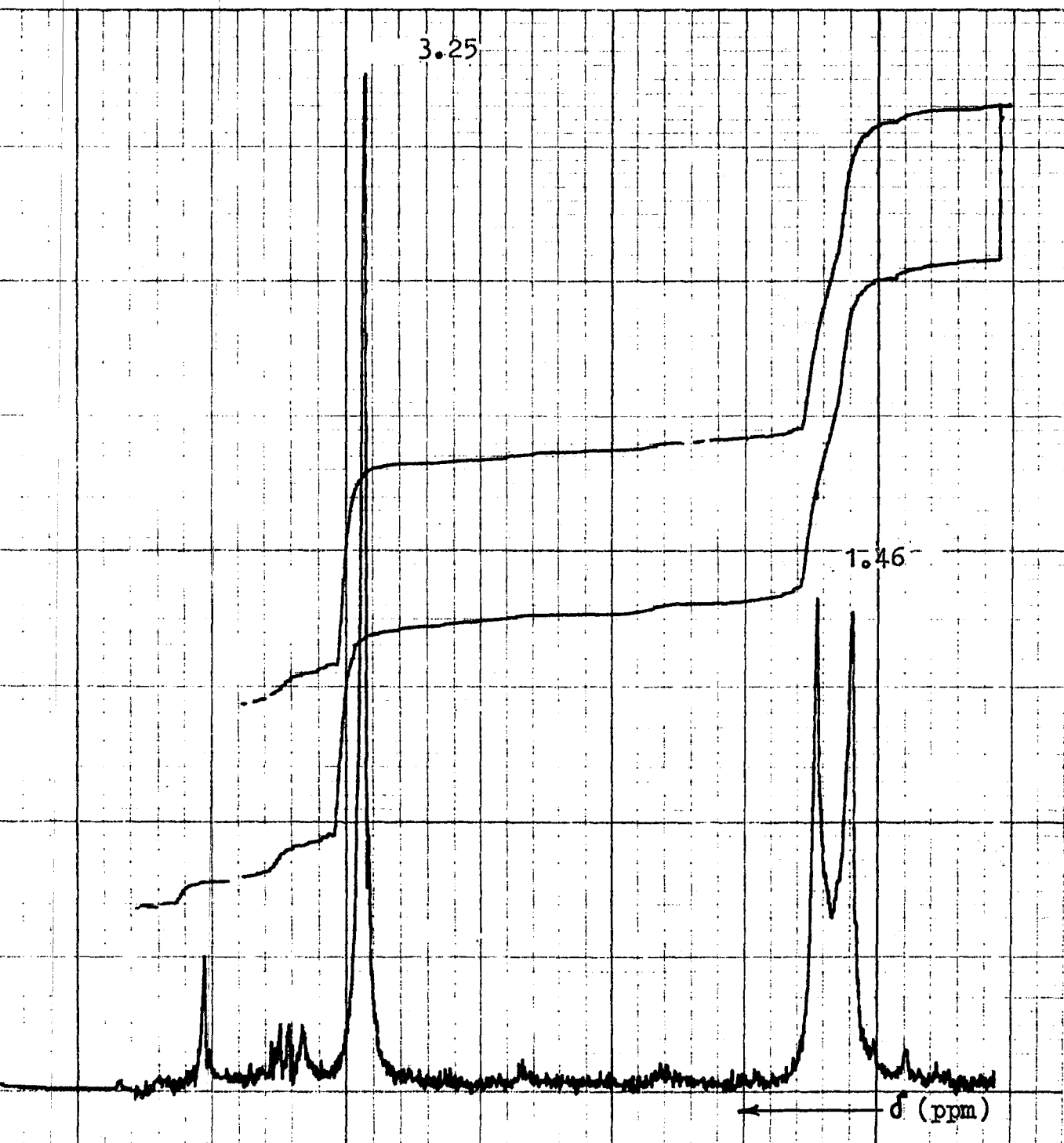


Figura 19.- Espectro de R.M.N. de ^1H (CH_2Cl_2) del compuesto $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$.

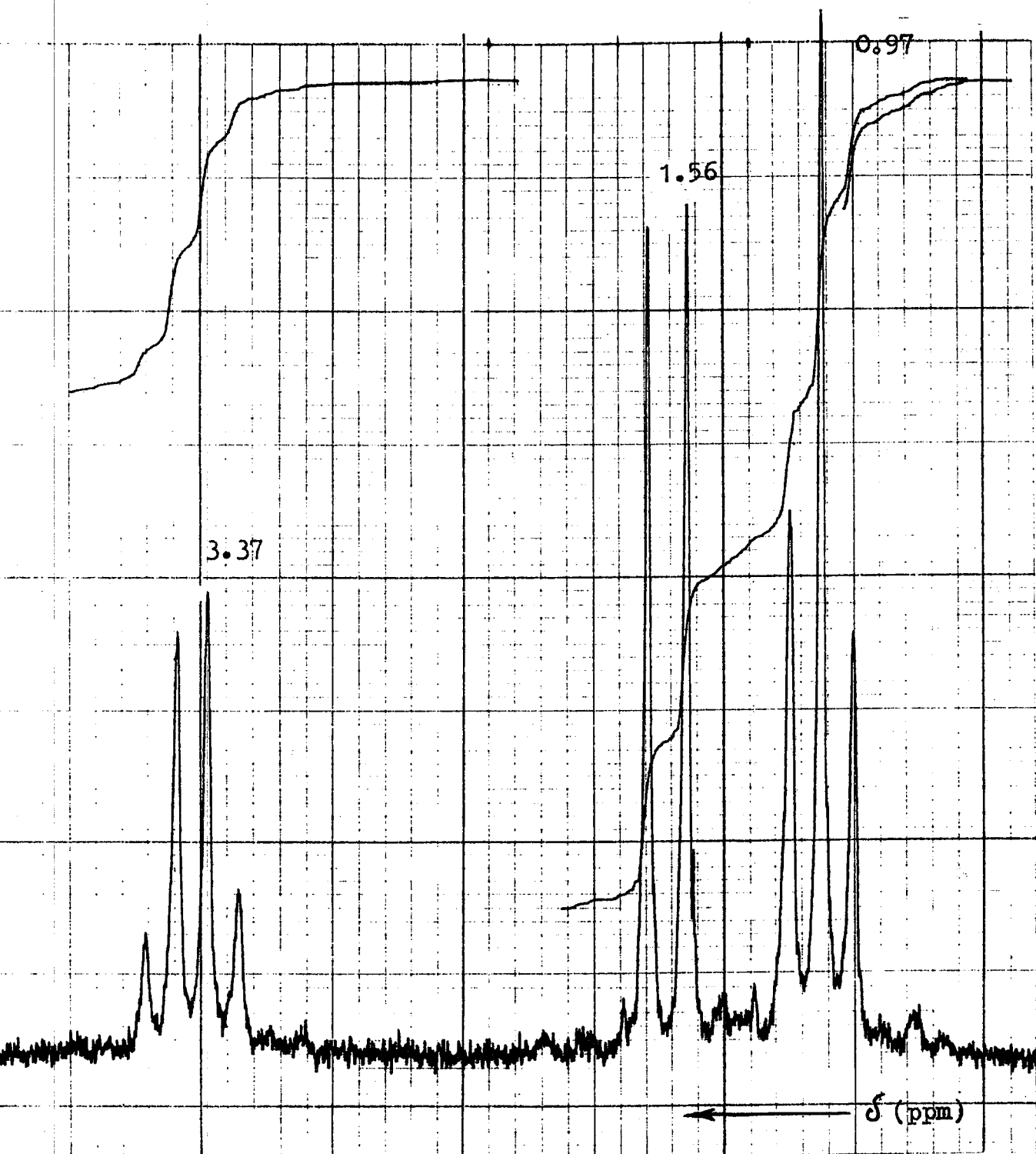


Figura 20.- Espectro de R.M.N. de ^1H (C_6H_6) del compuesto $[\text{W}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$.

bamatos, no implica disociación de fosfina. Estos resultados están de acuerdo con los estudios detallados de ^{13}C y ^{31}P realizados por Templeton²⁴ con otros compuestos semejantes, $[\text{W}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{CO})_2\text{L}]$ (L = PPh_3 , PEt_3 , $\text{P}(\text{OEt})_3$).

III.3.- Dihaptoacil derivados de Mo(II) y W(II) y otros compuestos semejantes.

En un trabajo anterior¹⁸ se llevó a cabo la síntesis del trialquilo de molibdeno $[\text{Mo}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$, y el estudio de su reacción con CO que condujo a un dihaptoacilo dímero de composición $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2\text{PMe}_3]_2$, caracterizado mediante datos analíticos y espectroscópicos y de difracción de rayos X. La síntesis durante la realización de la presente Tesis Doctoral del trialquil derivado análogo de wolframio, $[\text{WR}_3\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$ ha permitido el aislamiento y caracterización del compuesto $[\text{W}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2\text{PMe}_3]$ que es isoestructural con el compuesto de molibdeno de la misma composición, y que se describe al término de esta sección.

Por otra parte, y con el fin de completar un tra

bajo previo realizado en nuestro Departamento¹, en el que se caracterizaron diversos dihaptoacilos de molibdeno de fórmula $\left[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3 \right]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) se ha procedido a la síntesis de nuevos complejos de la misma composición, $\left[\text{M}(\text{COR})\text{X}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3 \right]$, para diversas combinaciones de $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I, NCO, NCS}$ y $\text{M} = \text{Mo, W}$. Los estudios de I.R. y de R.M.N. realizados, indican la existencia de un grupo dihaptoacilo en estos compuestos, con excepción de los derivados de wolframio $\left[\text{W}(\text{CH}_3)\text{X}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3 \right]$ ($\text{X} = \text{Cl, NCS}$) en los que el alquildicarbonilo $\left[\text{L}_n\text{W}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2 \right]$ parece ser más estable que el producto de inserción, el dihaptoacilmonocarbonilo, $\left[\text{L}_n\text{W}(\eta^2\text{-COCH}_3)(\text{CO}) \right]$. La presencia de ligandos dihaptoacilo en los complejos anteriores se ha verificado mediante difracción de rayos X para los derivados $\left[\text{M}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3 \right]$ ($\text{M} = \text{Mo}^1, \text{W}$). Con el fin de inducir una variación en el modo de coordinación del ligando acilo se investigó la reacción de estos compuestos con CO, encontrándose sin embargo que el proceso transcurre con sustitución de uno de los ligandos PMe_3 por una segunda molécula de CO y formación de los complejos $\left[\text{M}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2 \right]$, sin que se modifiquen las características estructurales de la agrupación $\text{M}-\text{C}(\text{O})\text{R}$. Con la misma finalidad, se estudiaron las reacciones de los mono y dicarbonil derivados antes mencionados con $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2$, y de nuevo las reacciones transcurrieron sin variación en el modo de coordinación del grupo acilo, obteniéndose los compuestos $\left[\text{M}(\eta^2\text{-COR})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2 \right]$. De manera inesperada el derivado $\left[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2 \right]$ experimenta una ruptura heterolítica del enlace C-Si, en

condiciones suaves, con formación del compuesto

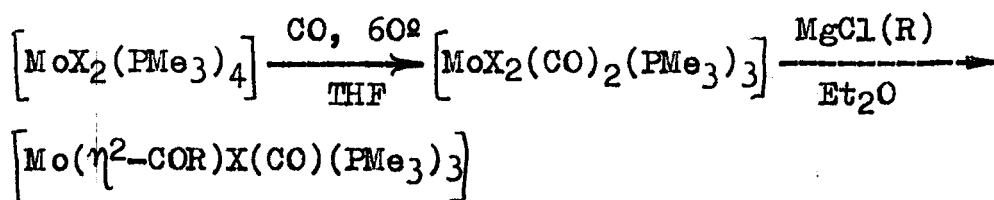
$\left[\text{Mo}(\overline{\text{COCH}_3})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2 \right]$, en el que el átomo de molibdeno adquiere configuración de capa cerrada mediante una fuerte interacción Mo---C-H con un enlace β -C-H del grupo acetilo, según se deduce de los estudios de R.M.N. y de difracción de rayos X realizados.

A continuación se describirán las características más importantes de estos compuestos, incluyéndose en la discusión con fines comparativos las de los derivados de molibdeno $\left[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3 \right]$ (R= CH_2SiMe_3 , $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$; X= Cl, Br) descritos con anterioridad¹. Por las diferencias de comportamiento observadas entre los derivados de molibdeno y los de wolframio, la discusión de sus propiedades se realizará por separado.

III.3.1.- Dihaptoacilos complejos de Mo(II).

III.3.1.1.- Compuestos de composición $\left[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3 \right]$ y $\left[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2 \right]$.

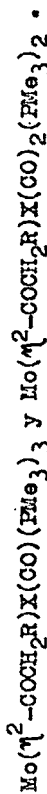
Los acilos complejos de composición $\left[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3 \right]$ se pueden sintetizar con buenos rendimientos (50-70 %) mediante la secuencia de reacciones que se muestra a continuación:



Todos los compuestos de este tipo que se han investigado en este trabajo son sólidos cristalinos, solubles en disolventes orgánicos comunes como benceno, tetrahidrofurano, acetona y otros, y muy inestables al aire en disolución, aun que en estado sólido y cristalino se pueden mantener durante cortos períodos de tiempo (varios minutos) en contacto con el oxígeno y la humedad atmosféricos sin que se observe descomposición. En la Tabla VII se recogen los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para los mismos.

Los espectros de I.R. presentan una banda de absorción intensa en la región $1850\text{--}1795\text{ cm}^{-1}$ y otra de intensidad media a $1525\text{--}1485\text{ cm}^{-1}$, que corresponden respectivamente a las vibraciones de tensión de los enlaces C-O del grupo carbonilo terminal y del ligando acilo. La energía de esta última banda indica que el grupo acilo se une al metal en la forma dihapto, es decir, a través de los átomos de C y O, comportándose formalmente como un ligando donador de tres electrones. Los estudios de R.M.N. de ^1H (Figura 21) ponen claramente de manifiesto la presencia de dos ligandos fosfina equivalentes, en posiciones mutuamente trans (δ 1.17 ppm triplete de acoplamiento virtual, $J_{\text{PH}} + J_{\text{PH}} = 3\text{ Hz}$) y de una tercera molécula de PMe_3 que ocupa una posición cis respecto a las anteriores (δ 1.37 ppm, doblete, $J_{\text{PH}} = 8\text{ Hz}$). Suponiendo que el ligando dihaptoacilo ocupa formalmente una sola posición de coordinación, los datos anteriores sugieren geome-

TABLA VII Datos analíticos y espectroscópicos correspondientes a compuestos de tipo



Compuesto	Análisis (%) ^a			I.R. (cm ⁻¹) ^b		R.M.N. ¹ H ^c		
	C	H	P	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{COR})/\nu(\text{NCO})$	Me-P	Me(R)	CH ₂
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	32.05 (33.44)	6.76 (6.96)		1820	1505	1.37d 1.17t	2.82s	
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_3)\text{I}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	27.37 (27.58)	5.89 (5.74)		1820	1505	1.47d 1.31t	2.76s	
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ ^e	35.97 (35.82)	7.65 (7.56)	18.08 (18.51)	1810	1505	1.35d 1.22t	0.34 ^f	3.12 ^g
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Br}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	32.98 (32.90)	6.96 (6.94)	17.06 (17.00)	1820	1490	1.10d 0.98t	-0.01s	2.92s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NCO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	37.45 (37.72)	7.52 (7.46)		1820	1485	2220	1.28d	0.33s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	38.42 (39.46)	7.57 (7.81)		1810	1525	1.36d 1.23t	1.25s	3.39s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_3)(\text{NCO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	40.27 (41.37)	7.55 (7.70)		1840	1510	1.11d 0.81t	1.09s	3.29s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	46.98 (46.11)	7.78 (7.68)	17.49 (17.87)	1795	1520	1.39d 1.01t	1.57s	3.84s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})\text{Br}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ ^f	42.56 (42.49)	6.86 (6.74)	15.33 (15.68)	1795	1520	1.45d 1.22t	1.72s	3.92s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{NCO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	47.32 (47.56)	7.22 (7.20)		1850	1525	2205	1.25d 0.95t	1.60s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	31.26 (31.37)	5.62 (5.49)		1930 1825	1580	1.49d 1.22d	2.86s	
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_3)\text{I}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	25.06 (25.31)	4.47 (4.43)		1930 1825	1590	1.30d 1.11d	2.64s	
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	37.23 (38.31)	6.69 (6.61)		1930 1825	1575	1.42d 1.14d	1.19s	3.48s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	43.62 (45.65)	6.06 (6.19)		1935 1835	1585	1.37d 0.95d	1.65s 1.40s	3.67s

^aValores calculados entre paréntesis. ^bEn μmol . ^cValores de δ , en benceno, a 35°C; g singulete, d doublete, t triplete. Monocarbonilos: t, J(P-H)=8Hz. d, J(P-H)=3Hz. Dicarbonilos: d, J(P-H)=9Hz. d, s(P-H)=7Hz. Peso molecular mediante oroscopia en benceno: e = 461 (502), f = 565 (593). Los datos de R.M.N. de ³¹P realizados para algunos de estos compuestos no se incluyen en la Tabla.

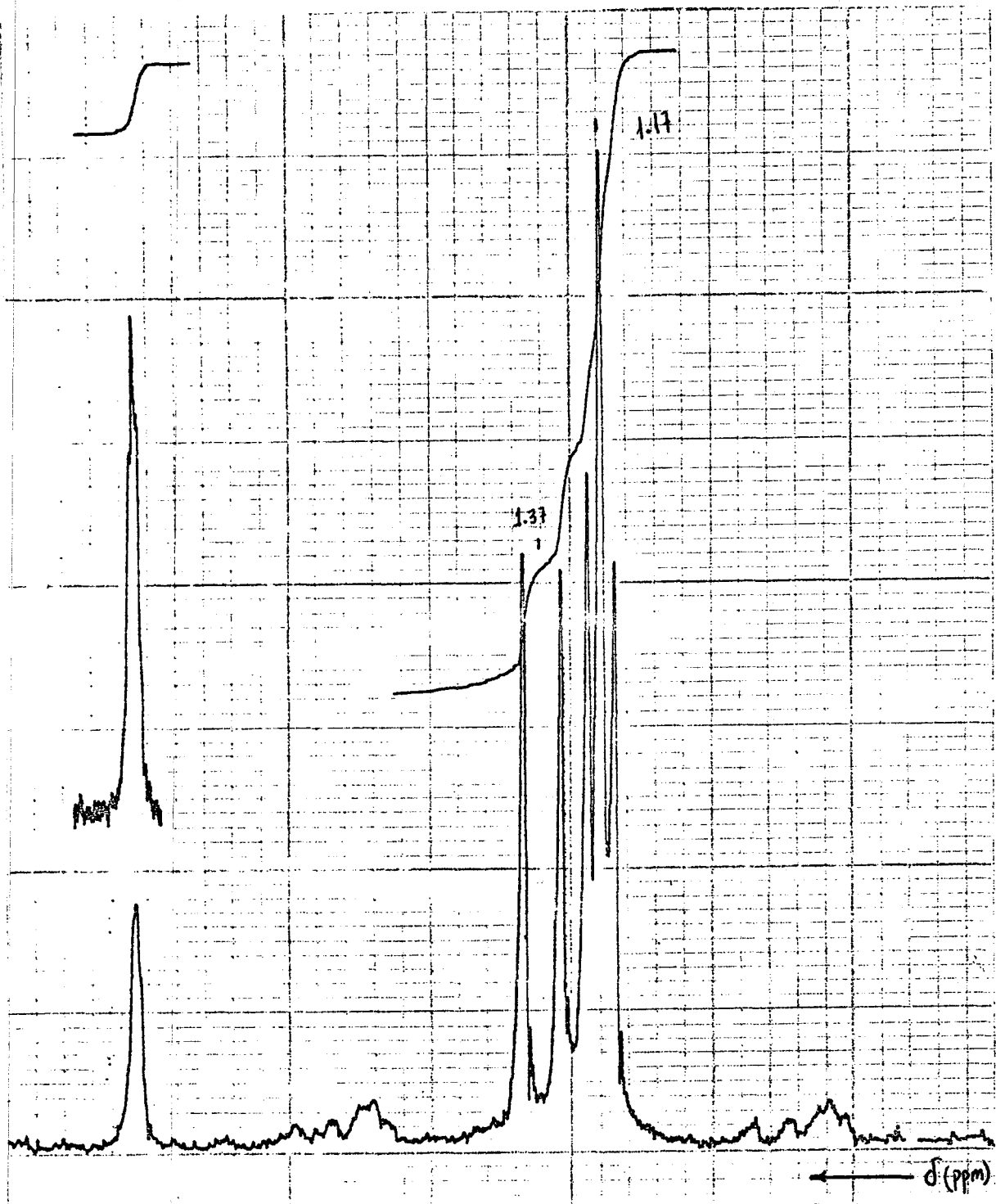
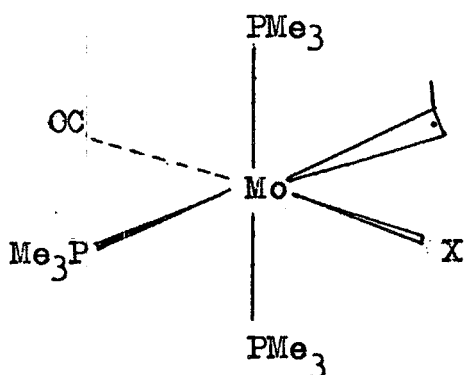
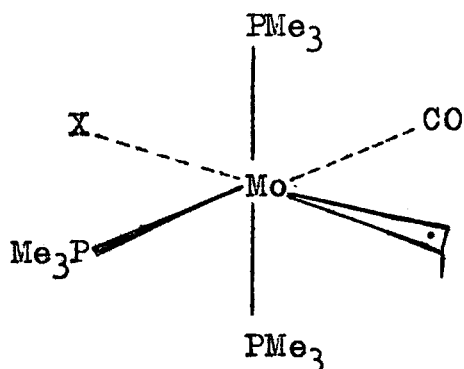


Figura 21.- Espectro de R.M.N. de ^1H del complejo
 $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$

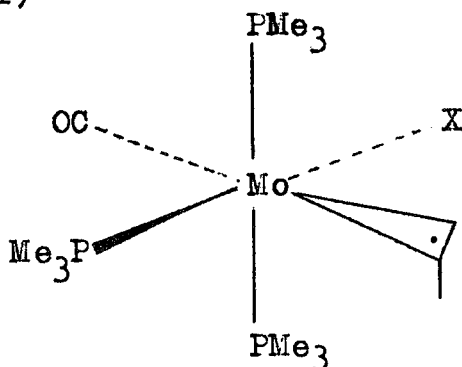
tría octaédrica distorsionada con distribución meridional de los ligandos fosfina. Estos resultados están de acuerdo con los estudios de R.M.N. de ^{31}P realizados para algunos de estos compuestos, que se representan en la Figura 22 para el derivado $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{NCO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$. El espectro consiste de un triplete a δ 12.3 y un doblete a -0.55 ppm, ($J_{\text{PP}} = 19.5$ Hz), con intensidades relativas 1:2, que corresponden respectivamente a la fosfina singular y a las dos equivalentes que ocupan posiciones mutuamente trans. Los datos anteriores no permiten sin embargo distinguir entre las tres geometrías posibles XVII, XVIII y XIX



(XVII)



(XVIII)



(XIX)

que contienen la mencionada distribución meridional de los ligandos fosfina. Los estudios de rayos X realizados con el compuesto $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ indican que la

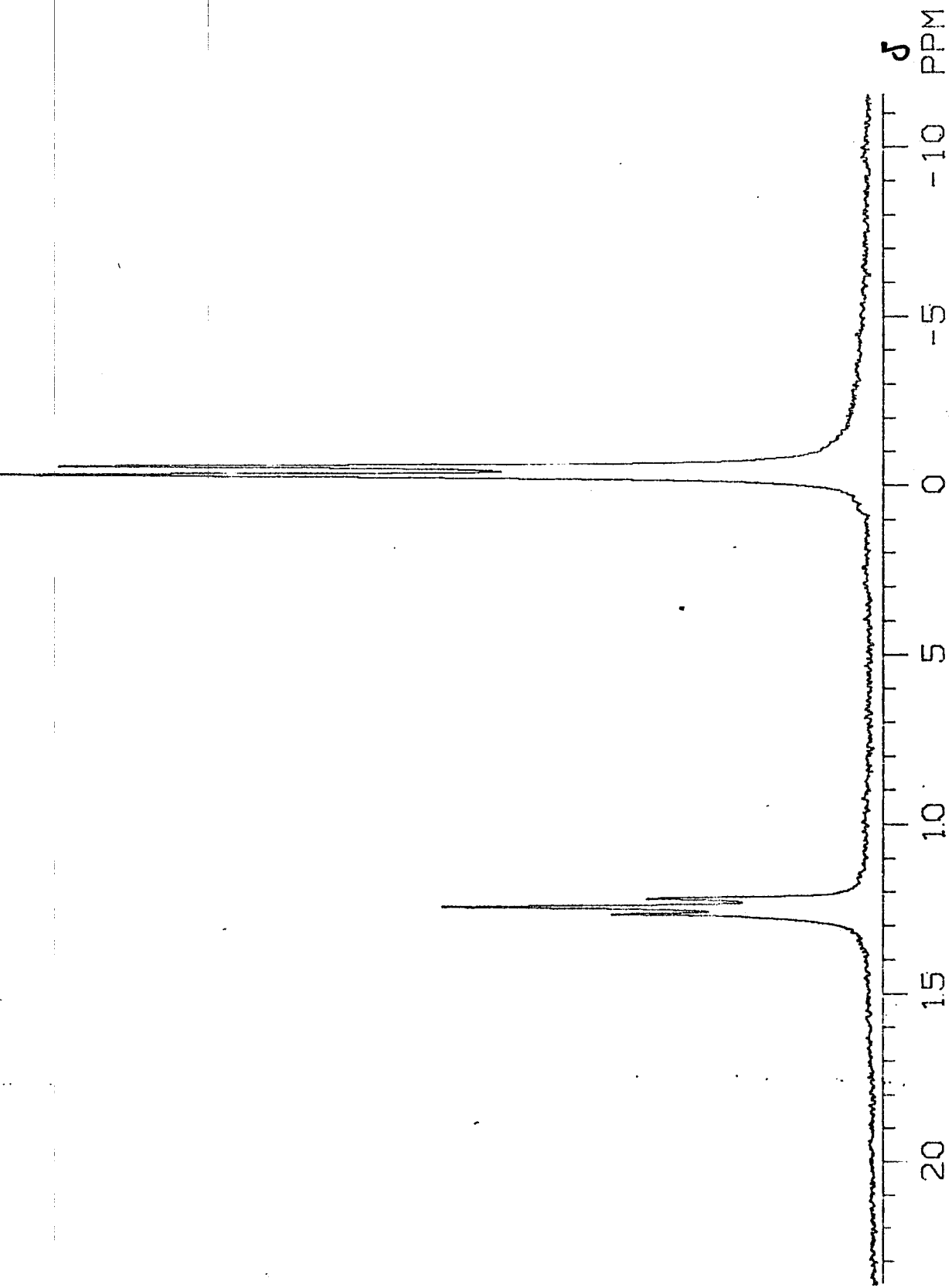
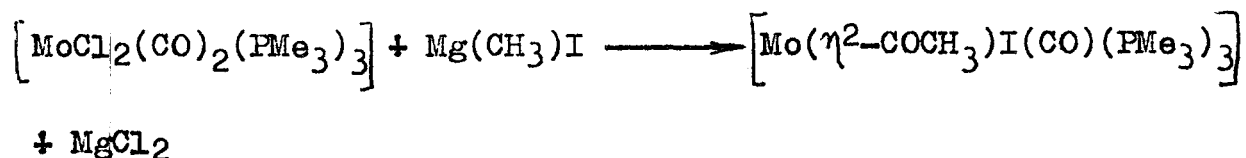


Figura 22.- Espectro de R.M.N. de ^{31}P del complejo $[\text{Mo}(\text{NCO})(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$

geometría en el estado sólido¹ es la representada en XVII. La aparición en los espectros de R.M.N. de ³¹P de tripletes y dobletes adicionales a los anteriormente comentados, con intensidades relativas muy pequeñas, podría ser indicativo de la presencia en disolución de concentraciones muy inferiores de los isómeros XVIII ó XIX.

Es interesante mencionar que, cuando se intenta preparar el cloroacetil derivado, $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ por reacción de $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ con $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$, se obtiene en su lugar el yodoacetil, $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_3)\text{I}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$.



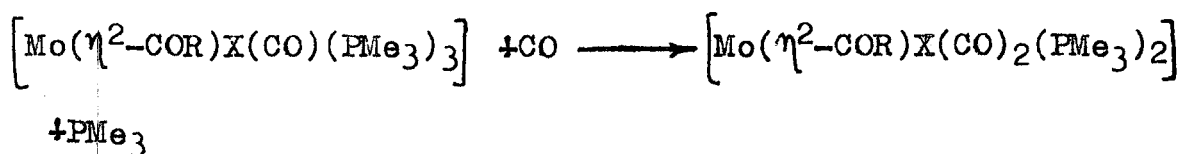
Otros investigadores han observado con anterioridad intercambios similares⁵¹, $\text{M-X} \longrightarrow \text{M-X}'$ siendo X' un halógeno mas pesado que X , y así la alquilación de $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) con $\text{MgBr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ produce exclusivamente el bromoalquilo $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$. La fuerza conductora de estos intercambios se ha atribuido a la naturaleza "dura" del ión Mg^{2+} . El cloroacetilo se puede obtener con rendimientos elevados por reacción de $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ con MeLi .

Resulta conveniente realizar en este momento algunas consideraciones relacionadas con el proceso de formación de los dihaptoacilos $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$, por reacción de $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ con los reactivos de Grignard correspondientes. Cabe en particular preguntarse si la formación

de los mencionados compuestos tiene lugar mediante ataque del grupo alquilo al metal con producción de un alquilo inestable, de existencia transitoria, que experimenta una reacción de inserción migratoria muy rápida para dar el dihaptoacilo observado, o si la alquilación ocurre directamente sobre el átomo de carbono de un grupo carbonilo originando un acilo- η , que finalmente evolucionaría hasta formar el dihaptoacilo. Aunque el primero de los dos caminos de reacción mencionados se considera el más común y general en la formación de acilos complejos en reacciones de este tipo, el segundo proceso se ha propuesto en algunas ocasiones y así la formación del compuesto $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COC}_6\text{H}_{11})(\text{CO})_2 \{ \text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)_3 \}]$ tiene lugar al parecer⁵² mediante un acoplamiento de tipo radicalario entre los radicales $[\text{Mo}(\text{CO})_3 \{ \text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)_3 \}]^\bullet$ y ciclohexilo, sobre el átomo de carbono de uno de los grupos carbonilo. Puesto que la facilidad con que tiene lugar la migración de un grupo alquilo coordinado sobre una molécula de CO también coordinada para dar el producto de inserción depende entre otros factores de la naturaleza de dicho grupo, se han realizado estudios con diversos grupos, CH_3 , CH_2SiMe_3 , CH_2CMe_3 y $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$. En todos los casos se obtuvieron sin embargo productos finales de idéntica naturaleza, $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$, en los que el grupo acilo se une al metal en la forma dihapto. Como por otra parte la facilidad con que tiene lugar el proceso de inserción depende también de manera muy marcada de la naturaleza del metal, disminuyendo en general apreciablemente en series de compuestos análogos al pasar de la 1ª a la 2ª serie de transición y de ésta a la tercera, se trató de di-

lucidar esta cuestión investigando los complejos de wolframio de la misma composición. Los resultados de este estudio son mucho más satisfactorios puesto que aunque los derivados de CH_2SiMe_3 , CH_2CMe_3 y $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ tienen asimismo estructura de dihaptoacilo, la reacción de $[\text{WCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ con MeLi conduce como se discutirá más adelante al metildicarbonilo $[\text{W}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$. Parece por tanto razonable que las reacciones produzcan inicialmente, en todos los casos estudiados, los alquildicarbonilos $[\text{M}(\text{R})\text{X}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$, los cuales, y con la única excepción del derivado de wolframio $[\text{W}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (y el derivado análogo de NCS) experimentan una reacción de inserción migratoria muy rápida que conduce a los dihaptoacilos observados. Para comprobar esta suposición se está llevando a cabo en la actualidad un estudio detallado de las reacciones de inserción de diversos grupos alquilo de escasa capacidad migratoria tales como el C_6F_5 , C_6H_5 y $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, cuyos resultados se describirán en un trabajo posterior.

Con objeto de producir la expansión de la esfera de coordinación del metal por coordinación de un ligando adicional, induciendo al mismo tiempo un cambio en el modo de unión del grupo acilo, se investigó la reactividad de los complejos $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ con monóxido de carbono. En ningún caso se observó la formación de los σ -acilos esperados $[\text{Mo}(\eta^1\text{-COR})\text{X}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$, sino la sustitución de una molécula de PMe_3 por un grupo carbonilo con producción de los correspondientes dicarbonilos:



Los nuevos complejos son sólidos cristalinos, menos solubles que los monocarbonilos de partida y de parecida reactividad frente al oxígeno y la humedad atmosféricos. Es importante mencionar que el cloroderivado de trimetilsililmetilo, $[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ no produce el correspondiente acildicarbonilo, sino el acetilo $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$, formado sin duda por ruptura del enlace C-Si por efecto de pequeñas cantidades de agua introducidas de manera adventicia durante el proceso de carbonilación.

En la Figura 23 se muestra el espectro de I.R. de $[\text{MoCl}(\eta^2\text{COCH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$. Los dicarbonilos presentan dos bandas intensas entre 1935 y 1825 cm^{-1} debidas a $\nu(\text{C-O})$ de los grupos carbonilo terminales, lo que indica una distribución cis de los mismos. Puede observarse además la presencia de una banda de intensidad media en las proximidades de 1585 cm^{-1} atribuible a $\nu(\text{C-O})$ del ligando acilo. Aunque, como se ha indicado con anterioridad, la energía de esta banda no se puede considerar como evidencia absoluta sobre el modo de coordinación del grupo $-\text{C}(\text{O})\text{R}$, la marcada tendencia del molibdeno a adoptar configuración de capa cerrada (es decir, 18 electrones en la capa de valencia) en carbonilos complejos de este tipo, está de acuerdo con la formulación dihapto que se propone para estos complejos.

Todos los dicarbonilos muestran espectros de R.M.N. de proton similares, uno de los cuales, el del compuesto $[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COCH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$ se muestra como ejemplo representativo en la Figura 24. La semejanza de los despla-

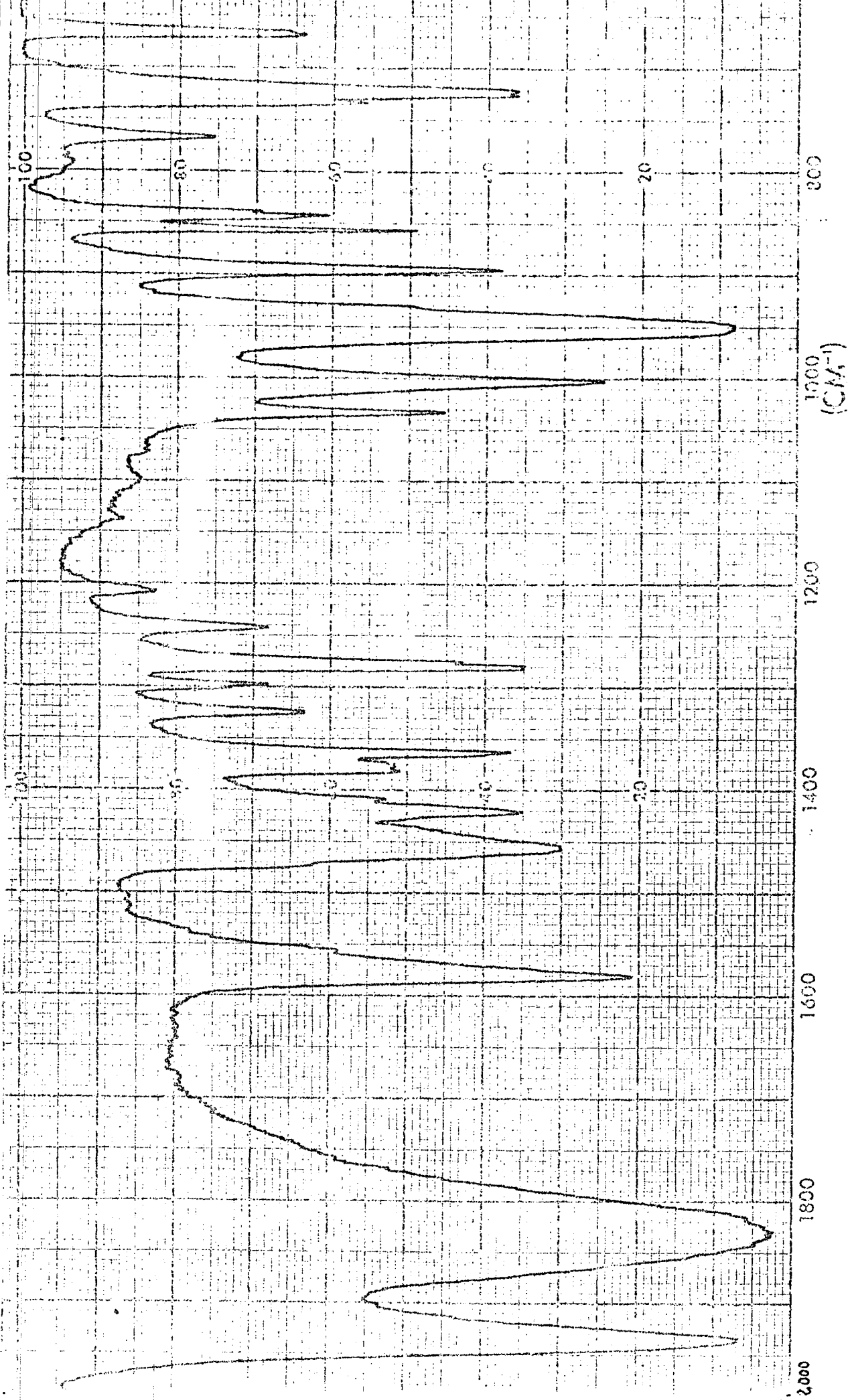


Figura 23.- Espectro de I.R. del complejo $[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$.

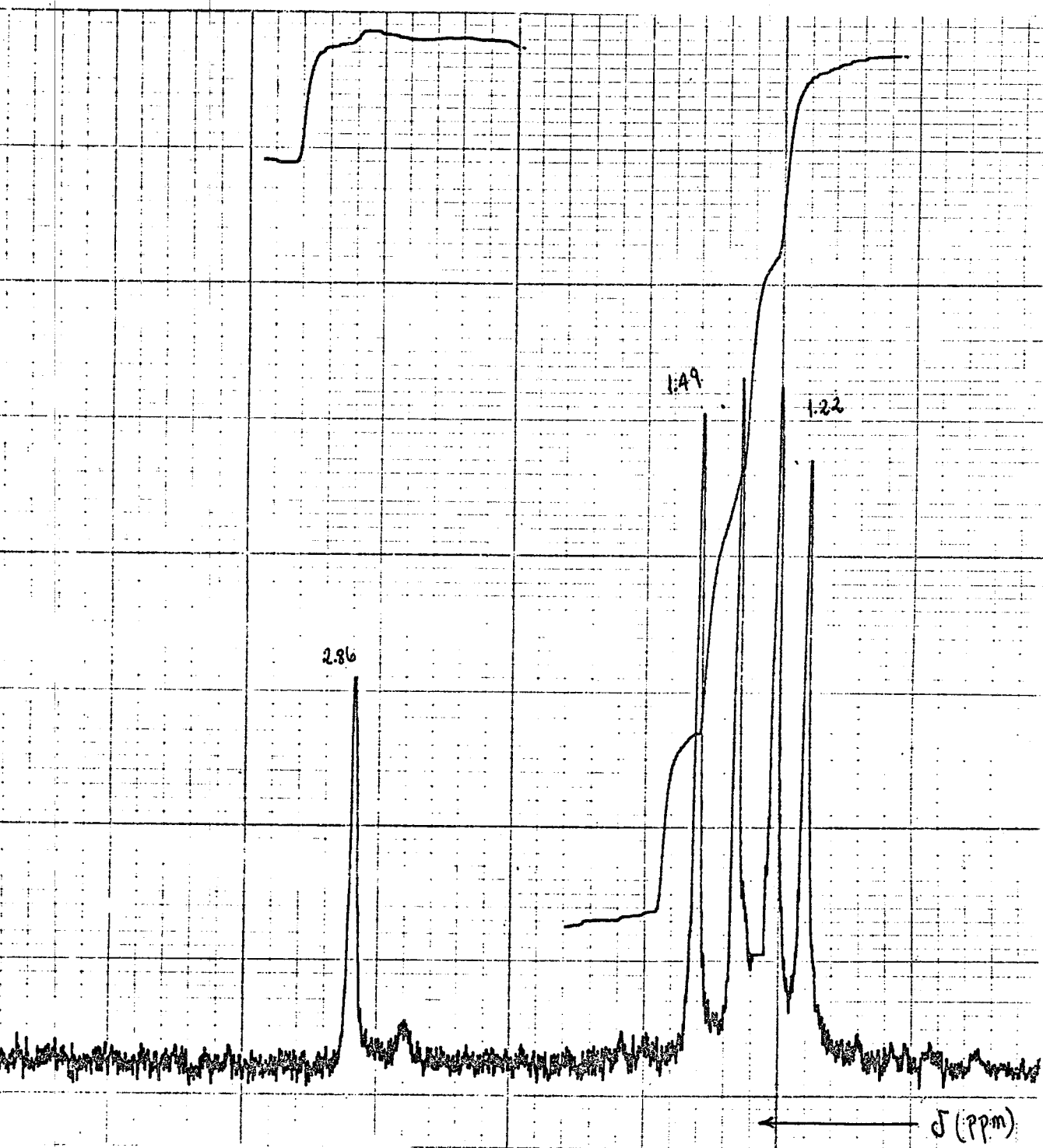
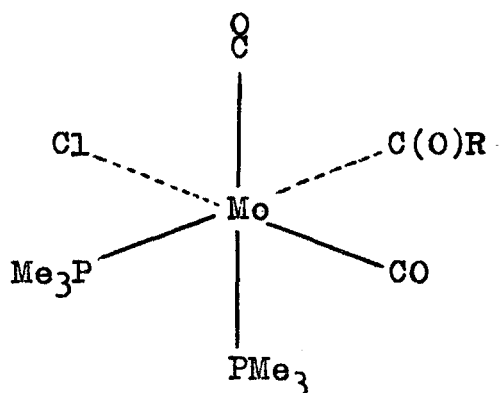


Figura 24.- Espectro de R.M.N. de ^1H del complejo $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$

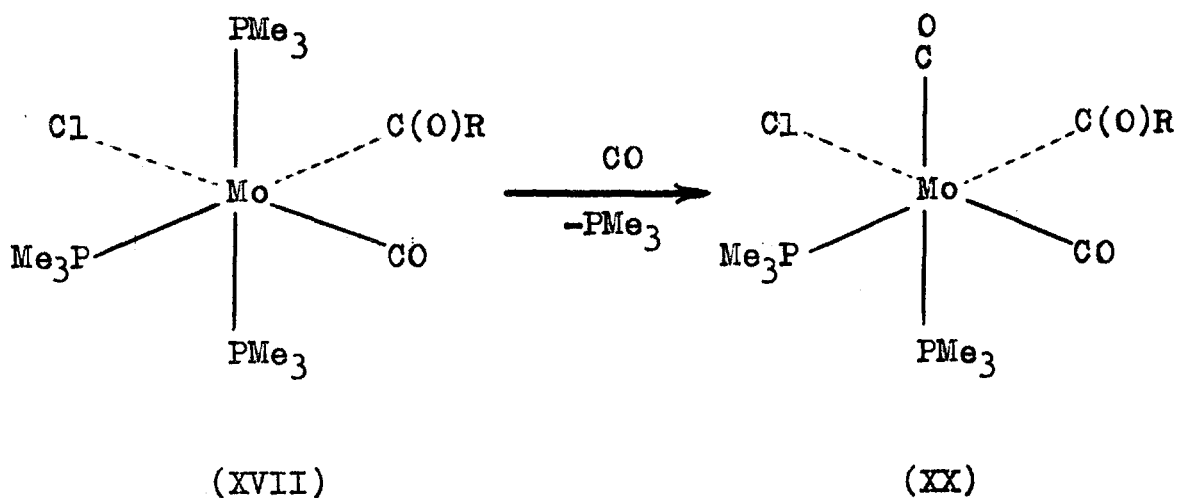
zamientos químicos de los protones del átomo de carbono en α respecto al grupo carbonilo del ligando acilo con los que corresponden a los mismos átomos en los monocarbonilos de partida sugiere modo de coordinación semejante en ambos tipos de compuestos y está por tanto de acuerdo con la formulación de tipo dihapto propuesta para dicho grupo sobre la base de los datos de I.R. Los dos ligandos fosfina de las moléculas de los dicarbonilos no son equivalentes, puesto que originan dos dobletes en los espectros de R.M.N. de ^1H . De las geometrías posibles que contienen a los grupos fosfina y carbonilo en posiciones mutuamente cis, la representada en XX parece la más probable por analogía a la distribución de los ligandos encontrada en los dihaptoacilos aná-



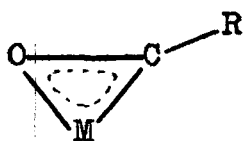
(XX)

logos $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]^1$ y $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]_2$, caracterizados mediante difracción de rayos X. Es importante hacer notar que el proceso global de formación de los dicarbonilos a partir de los monocarbonilos correspondientes implica tan solo la sustitución de una de las dos moléculas de PMe_3 que ocupan posiciones mutua-

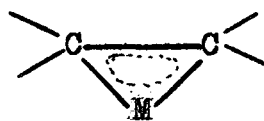
te trans por un grupo carbonilo, proceso que debe ocurrir con facilidad si se tiene en cuenta la elevada influencia (y efecto) trans del ligando PMe_3 , que se pone de manifiesto



en el mayor valor de la distancia $\text{Mo-P}_{\text{trans}}$ comparada con la Mo-P_{cis} (2.494 Å vs. 2.467 Å). Esta transformación no lleva consigo un cambio en el modo de coordinación del grupo acilo, pero la variación en la densidad electrónica sobre el átomo de molibdeno, originada por la sustitución de la fosfina fuertemente básica PMe_3 por el CO, aceptor π fuerte, modifica la fuerza del enlace metal-acilo, como se deduce del marcado desplazamiento (80-90 cm^{-1}) hacia frecuencias superiores experimentado por $\nu(\text{C-O})_{\text{acilo}}$ al pasar de los mono- a los dicarbonilos análogos. Si el enlace metal-acilo se puede considerar como una interacción late-



(XXI)



(XXII)

ral (XXI), semejante a la que existe en los complejos con olefina (XXII) u otros similares, el desplazamiento observado en el valor de $\nu(\text{C-O})$ está de acuerdo con una disminución en la magnitud de la retrodonación desde los orbitales d_{π} llenos del metal a los π^* del grupo carbonilo del acilo.

III.3.1.2.- Compuestos de composición $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$. Preparación y estudio de su reacción con CO. Características estructurales del compuesto $[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$.

En la investigación de las propiedades químicas de los complejos de composición $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ se consideró de interés el estudio de su reacción con ligandos aniónicos quelatantes como los dialquilditio-carbamato, R_2NCS_2^- , formalmente donadores de $3e^-$, los cuales al sustituir a los iones X^- donadores de $1e^-$, podrían inducir al mismo tiempo un cambio en la forma de unión del grupo acilo.

Cuando el compuesto $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ se hace reaccionar con $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en condiciones apropiadas se obtiene un sólido cristalino, de color amarillo-anaranjado cuyo espectro de I.R. presenta dos bandas intensas que pueden atribuirse a las vibraciones $\nu(\text{C-O})$ de los grupos carbonilo terminal y del acilo respectivamente. Sorprendentemente no se observa el doblete de bandas a 1245 cm^{-1} característico del grupo CH_2SiMe_3 , cuya ausencia se po

ne también de manifiesto mediante espectroscopía de R.M.N. de ^1H . El espectro de R.M.N. (Figura 25) presenta señales a δ 2.68(s, 6H, S_2CNMe_2) y 1.38(d, 18H, PMe_3 , $J_{\text{PH}} = 9.9$ Hz) debidas respectivamente al ligando ditiocarbamato y a dos ligandos fosfina, equivalentes en posiciones mutuamente cis, pero no se observa ninguna otra banda con excepción de un triplete a 1.87 ppm, con intensidad relativa que corresponde a tres átomos de hidrógeno. Resulta en consecuencia evidente que la reacción va acompañada de la ruptura hidrolítica del enlace C-Si del grupo CH_2SiMe_3 y conduce a un acetil-derivado $[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$.

Los datos analíticos y espectroscópicos (Tabla VIII) obtenidos para este compuesto, están en principio de acuerdo con la formulación anterior pero existen sin embargo determinados aspectos importantes relacionados con el modo de coordinación del grupo acetilo que deben considerarse antes de efectuar una proposición estructural definitiva para el mismo. En primer lugar, si como parecen indicar los datos de I.R. el grupo acetilo coordina en la forma monohapto, habría únicamente 16 electrones en la capa de valencia del metal, lo que, como se indicó anteriormente es muy improbable en compuestos de este tipo. El segundo hecho a considerar surge de la comparación de los desplazamientos químicos de los átomos de hidrógeno unidos al carbono β del grupo acilo en complejos de composición $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{R})\text{X}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ y $[\text{Mo}(\text{COCH}_2\text{R})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$. Para los derivados de neopentilo ($\text{R}' = \text{CMe}_3$) los protones metilénicos originan resonancias a δ 3.39 y 3.30 ppm, con una diferencia inferior

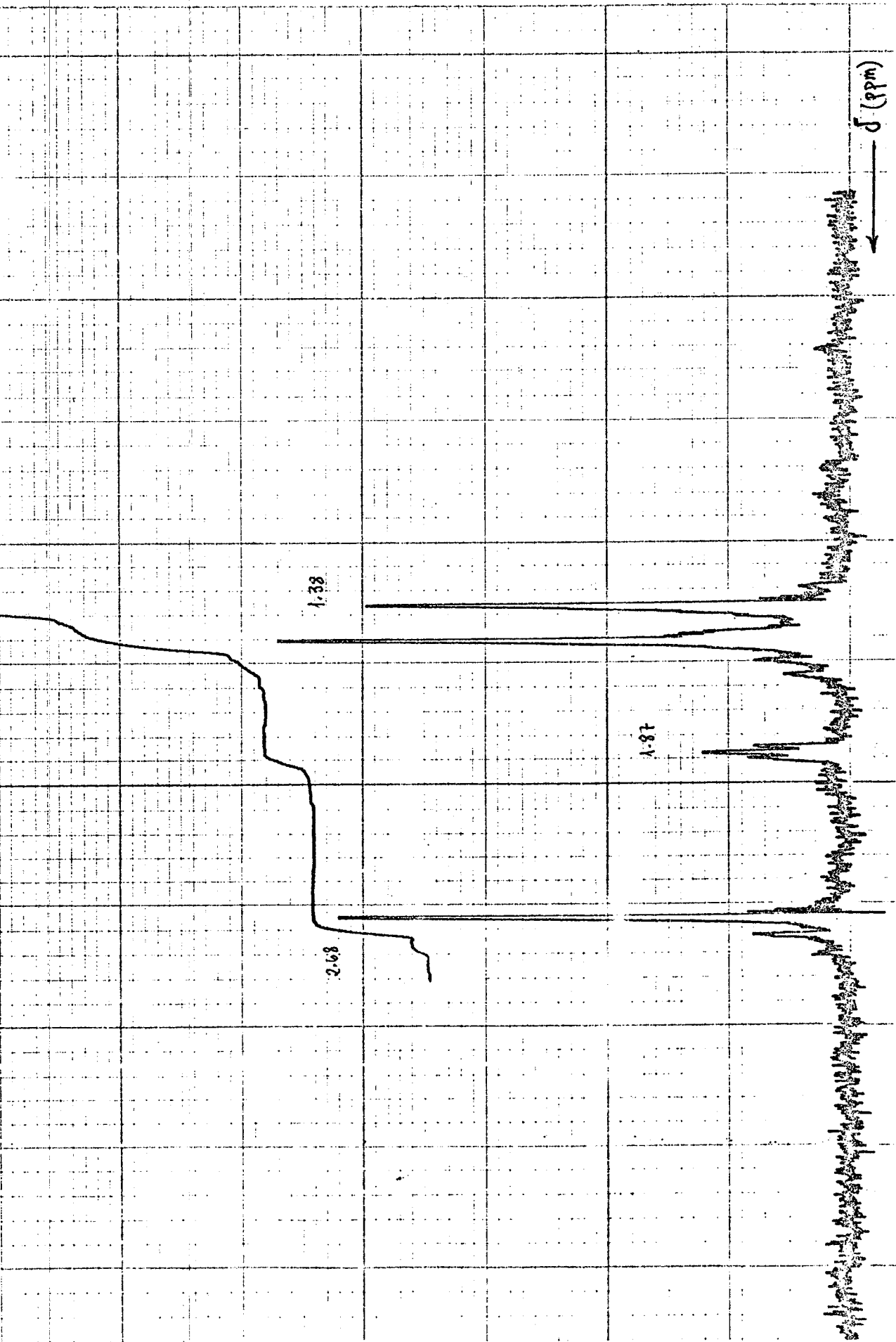


Figura 25.- Espectro de R.M.N. de ^1H del complejo $[\text{Mo}(\beta\text{-C-COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$

TABLA VIII Datos analíticos y espectroscópicos correspondientes a compuestos de tipo

$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{R})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ y $\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{R})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$.

	Análisis (%) ^a			I.R. (cm ⁻¹) ^b			R.M.N. ¹ H ^c			
	C	H	N	(CO)	(COR)	(CN)	Me-P	Me(R)	CH ₂	Me(dtc)
				(CO)	(COR)	(CN)				
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	32.00 (31.60)	6.10 (5.93)		1790	1610	1520	^e 1.38d	1.87t		2.68s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	34.70 (35.22)	6.78 (6.85)		1760	1615	1520	^f 1.75t	0.37s	3.25s	3.00s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	39.30 (38.78)	7.22 (7.07)	2.94 (2.82)	1750	1515	1495	1.66t	1.20s	3.30s	2.95s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	45.30 (45.34)	6.64 (6.64)	2.51 (2.51)	1740	1510	1490	1.69t	1.71s	3.80s	3.01s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$			3.20 (3.58)	1920 1820	1580	1530	1.43d	2.88s		2.70s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$	33.21 (33.69)	5.92 (5.61)	2.60 (3.02)	1930 1840	1560	1535	1.57d	0.29s	3.35s	2.78s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$	37.80 (37.58)	5.93 (5.81)	3.32 (3.13)	1920 1850	1580	1525	1.47d	1.17s	3.57s	2.77s
$\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$	44.59 (44.79)	5.58 (5.50)	2.89 (2.75)	1905 1820	1585	1520	1.50d	1.65s	4.04s	2.77s

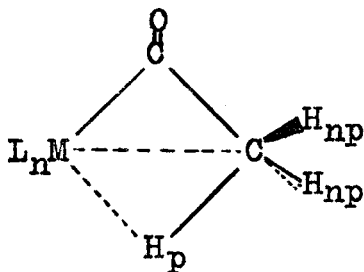
^aValores calculados entre paréntesis. ^bEn mujer. ^cValores de δ , en benceno, a 35°C; s singulete, d doblete;

t triplete. Monocarbonilos: t, J(P-H)=4Hz. ^ed, J(P-H)=10Hz; t, J(P-H)=1.3Hz. Dicarbonilos: d, J(P-H)=9Hz.

^fVease el texto, pequeñas señales adicionales a 1.57s, 0.51s, 2.70s. Los datos de R.M.N. de ³¹P y ¹³C reelizados para algunos de estos compuestos no se incluyen en la tabla.

a 0.1 ppm, y para los de neofilo ($R' = CMe_2Ph$) dichas señales aparecen a 3.84 y 3.80, de nuevo con diferencia inferior a 0.1 ppm. En cambio, cuando $R=H$, los valores correspondientes son 2.82 y 1.87, con una diferencia de casi 1 ppm. Existe pues un desplazamiento de un orden de magnitud inesperado hacia campo alto en el complejo $[Mo(COCH_3)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2]$ y además la señal debida al grupo acetilo aparece en forma de triplete debido al acoplamiento con dos núcleos de fósforo ($J_{PH} = 1.3$ Hz). Parece por tanto claro que el grupo metilo del ligando acetilo interacciona con el átomo de molibdeno utilizando un enlace alifático C-H como ligando no clásico donador de $2e^-$, haciendo de esta forma que el centro metálico llegue a tener un total de 18 electrones en su capa de valencia. Esta suposición se corroboró mediante estudios de R.M.N. de ^{13}C y con posterioridad mediante difracción de rayos X. El espectro de $^{13}C\{^1H\}$ presenta bandas a δ 38.6(s) y 7.9 ppm (t ancho, $J_{PC} 3.4$ Hz), que se convierten en cuartetos en el espectro parcialmente desacoplado ("gated decoupled"). La primera señal, a la que corresponde una constante de acoplamiento $^2J_{CH}$ igual a 137 Hz se debe a los grupos metilo del ligando ditiocarbamato, mientras que la segunda se puede asignar al grupo metilo del ligando acetilo. El valor deducido para $^2J_{CH}$ (130 Hz) es algo inferior al encontrado para los grupos S_2CNMe_2 , pero se encuentra en el rango característico de los enlaces C-H alifáticos (sp^3) y no puede por tanto considerarse indicativo de la existencia de una interacción $\overline{Mo-C(O)CH_3}$. Sin embargo y como sucede en otros casos semejantes⁵³ este hecho se puede deber a un aumento de la constante de acoplamiento $^2J_{CH}$ para los dos átomos de hidrógeno no implicados en la interacción Mo-C-H

($2J_{C-H_{np}}$ en XXIII) por formación del puente Mo-H-C, lo que se ha atribuido⁵³ a un aumento del carácter s para los enlaces C-H que no actúan como puente.



El marcado desplazamiento hacia campo alto que experimenta la resonancia del grupo $-\text{COCH}_3$, en comparación con los valores que corresponden a otros acetilos complejos, y la observación de acoplamiento con los núcleos de fósforo se pueden no obstante considerar como evidencia inequívoca sobre la existencia de una fuerte interacción Mo-C-H en este compuesto.*

En la Figura 26 se representa la estructura molecular del compuesto $[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, cuyo aspecto más interesante es el tipo peculiar de interacción Mo-acetilo que presenta, que determina un desplazamiento de

* La señal de resonancia del grupo $-\text{COCH}_3$ en el compuesto $[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ (7.9 ppm) está desplazada alrededor de 40 ppm hacia campo alto en relación con las de los que podríamos denominar acetilos normales como $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{COCH}_3)\text{L}(\text{diars})]^+$ (aprox. 50 ppm, $\text{L}=\text{PR}_3$, $\text{P}(\text{OR})_3$, refer. 54), $[\text{RuX}(\text{CO})_2(\text{COCH}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$; 43-48 ppm, refer. 55), $[\text{Zr}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{COCH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (48.3 ppm, refer. 56), etc. (Datos de ^{13}C)

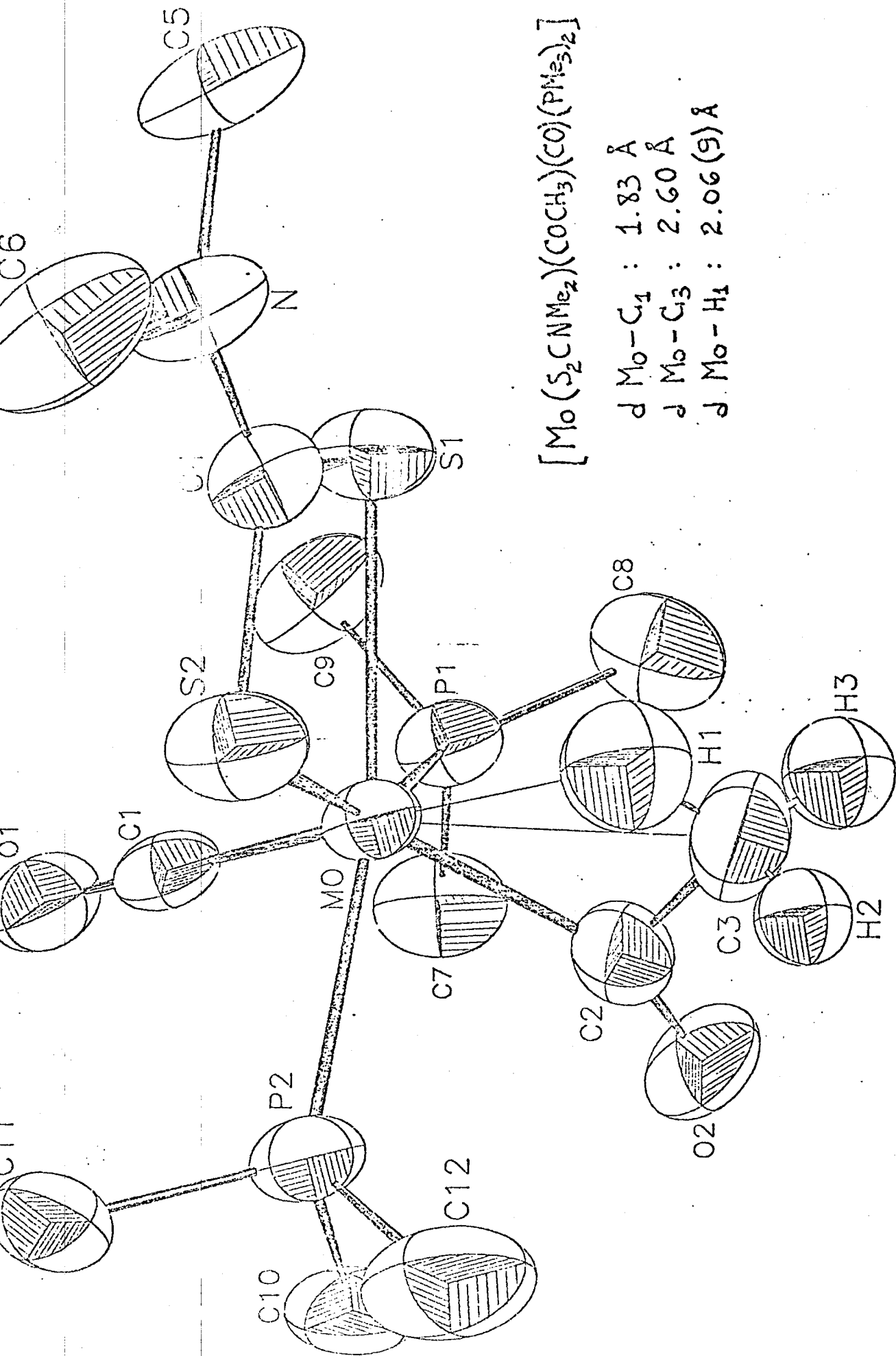


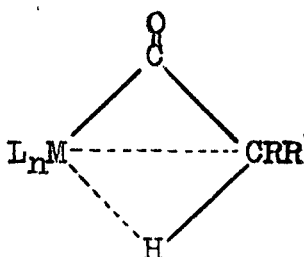
Figura 26.- Estructura molecular del complejo $[Mo(\beta\text{-C-COCH}_3)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2]$.

los átomos C(3) y H(1) hacia el metal, fácilmente deducible de los valores de los ángulos Mo-C(2)-O(2) y Mo-C(2)-C(3) de 149.2(8) y 90.9(8)² respectivamente, a comparar con los de 120.9 y 121.2 encontrados en el complejo $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{COCH}_3)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ ⁵⁷ que contiene un grupo acilo normal o monohapto. La distancia Mo-C(3), igual a 2.60(1) Å, es tan sólo 0.3 Å mayor que el valor medio de las distancias Mo-CH₃ en los arenos $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R})(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (R=H, Me)⁵⁸, y la de 2.06(9) Å que corresponde al enlace Mo-H(1) es sólo 0.24 Å más larga que la que corresponde al hidruro $[\text{Mo}_2\text{H}_4(\text{PMe}_3)_6]$ ⁵⁹. Estos valores de distancias y ángulos de enlace indican claramente la existencia de una fuerte interacción $\overline{\text{Mo-C(3)-H(1)}}$ y por tanto que el enlace C(3)-H(1) actúa como un ligando no clásico, formalmente donador de 2e⁻. Es importante mencionar que la interacción $\overline{\text{Mo-C-H}}$ observada parece ser estructural y termodinámicamente competitiva con la coordinación dihapto del grupo acilo.

El aislamiento de este compuesto permite plantear dos cuestiones de interés. En una revisión reciente, Brookhart y Green⁵³ han demostrado que la formación de enlaces de 3c-2e entre centros metálicos deficientes en electrones y enlaces C-H es mucho más común de lo que se había supuesto en principio. Los mencionados autores han propuesto el término "agóstico" para esta interacción y comprobado que la misma existe en una gran variedad de compuestos que incluyen a alquilos, alquilidenos, polienilos, etc. El complejo $[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ constituye el primer ejemplo que se describe en la bibliografía de un

" acilo agóstico ", es decir, de un acilderivado en el que existe una fuerte interacción entre el átomo metálico y un enlace β -C-H. Asimismo dicho compuesto proporciona evidencia adicional sobre el denominado " efecto β ", bien conocido en Química Organometálica.

El segundo aspecto al que debe hacerse mención es tá relacionado con la reacción de inserción migratoria de CO en los enlaces M-C. Como se ha dicho en una sección anterior, la naturaleza de la especie intermedia que se propone para esta reacción es todavía incierta, habiéndose formulado en ocasiones como un acilo monohapto coordinativamente insaturado y en otros casos como dihaptoacilo. El aislamiento del complejo $[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ sugiere una tercera hipótesis de gran interés, a saber, que la migración del grupo alquilo esté "asistida" o ayudada por una interacción de tipo agóstico, como la que se muestra en XXIV.

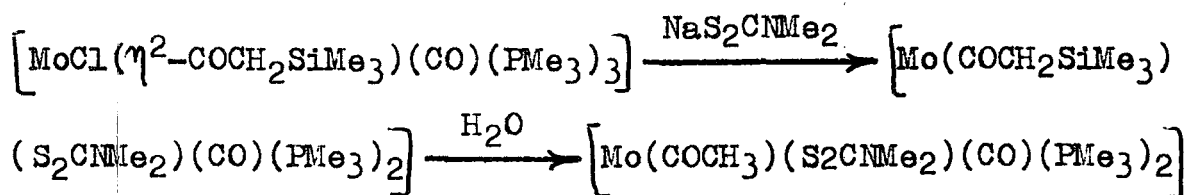


(XXIV)

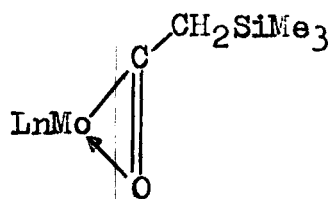
La geometría encontrada para el mencionado compuesto se puede considerar como un modelo para el estado de transición (o intermedio) de la reacción de inserción de CO en enlaces metal-carbono.

El hecho de que la reacción del complejo

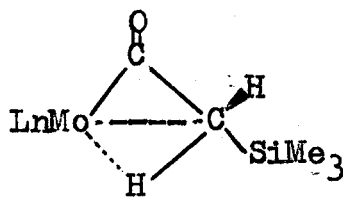
$[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ con $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ conduce al acetilo intermedio descrito, mientras que la interacción con agua origina únicamente productos de descomposición sugiere que la ruptura del enlace C-Si tiene lugar una vez formado el compuesto $[\text{Mo}(\text{COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$. En buena concordancia con lo anterior, la reacción con $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2$ anhidro en condiciones estrictamente secas, produce el derivado anterior de CH_2SiMe_3 , el cual se convierte en el acetilo por adición de varias gotas de agua.



La cristalización del compuesto $[\text{Mo}(\text{COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ desde mezclas Et_2O -exano conduce generalmente a cristales en forma de prismas, de color amarillo-anaranjado, B, pero en algunos casos se han obtenido además cristales de color rojo-oscuro de otro isómero, A, que puede separarse manualmente de los anteriores. Cuando se intenta recristalizar el isómero A se obtiene invariablemente el B. El isómero de color rojo A presenta bandas en el espectro de I.R. a 1750 y 1490 cm^{-1} , lo que sugiere su formulación como dihaptoacilo $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, mientras que el amarillo-anaranjado, B, presenta bandas a 1760 y 1615 cm^{-1} . Por comparación con los datos obtenidos para el acetilo $[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, este isómero podría formularse con un acilo con interacción $\overline{\text{Mo}-\text{C}-\text{H}}$, es decir como un acilo agóstico (XXV).



A

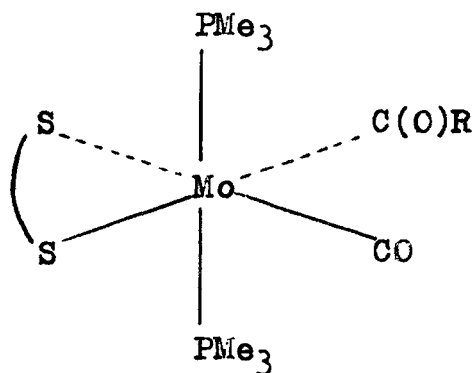


B

(XXV)

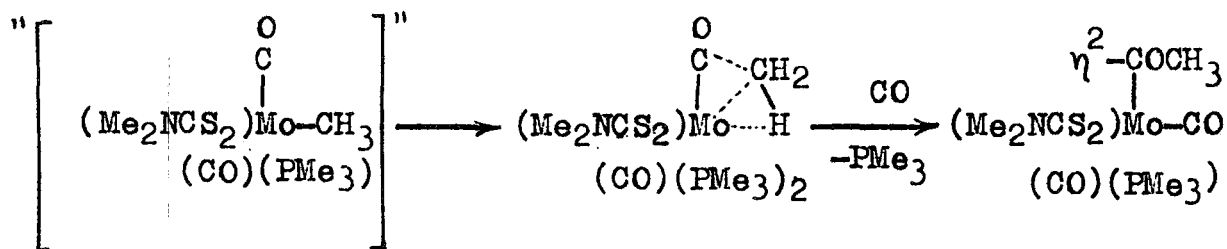
Las dos formas presentan espectros de R.M.N. de ^1H idénticos, que indican la existencia en disolución de una mezcla de isómeros, cuyo componente principal (85 %) exhibe un seudotriplete a δ 1.75 para los ligandos PMe_3 y un singulete a 3.25 para los protones metilénicos del grupo acilo. Esta última señal se encuentra en la región característica de los grupos dihaptoacilo (3.1 ppm en $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$), y parece por tanto probable que el isómero preferido en disolución es el dihaptoacilo, A.

Las reacciones de otros dihaptoacilos $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ con $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2$ conducen a los derivados correspondientes $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COR})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$) con buenos rendimientos. El espectro de I.R. de estos compuestos (Tabla VIII) presenta una banda en las proximidades de 1500 cm^{-1} debida a $\nu(\text{C-O})$ del grupo acilo, mientras que los de R.M.N. de ^1H consisten de un seudotriplete para los ligandos fosfina. Estos compuestos, al igual que el derivado de trimetilsililmetilo anteriormente descrito, tienen probablemente la estructura indicada en XXVI.



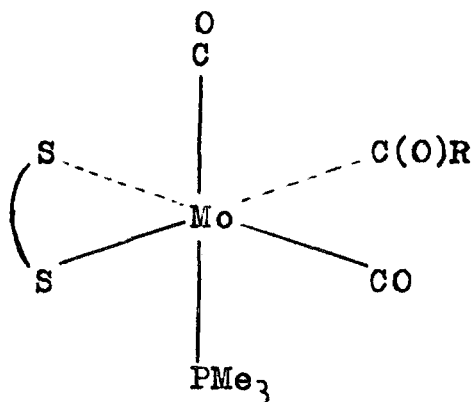
(XXVI)

Un aspecto de especial interés en relación con las propiedades químicas de estos compuestos es el estudio de su reactividad frente al monóxido de carbono, reacción que adquiere una particular importancia para el complejo $[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$. Como cabe esperar que el enlace C-H que actúa como ligando, se desplace fácilmente por acción de diversas moléculas donadoras, el aislamiento de este compuesto ofrece la oportunidad de llevar a cabo una reacción de inserción migratoria en el alquilo, hasta el presente desconocido, " $[\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$ ", para dar un acilo- η^2 , $[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$ o un dihaptoacilo conteniendo un sólo ligando CO o PMe_3 , a través de una especie intermedia en la que el desplazamiento del grupo alquilo está asistido por una interacción $\overline{\text{Mo}-\text{C}-\text{H}}$, como se muestra en el esquema 5.



Esquema 5

Como era de esperar, la reacción tiene lugar en condiciones muy suaves, (15-20 °C con un tiempo de reacción de 1-2 min.) produciendo un sólido cristalino de color amarillo, de composición $[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$, para el que sobre la base de los datos espectroscópicos (I.R. y R.M.N., ver Tabla VIII) se propone coordinación dihapto del grupo acetilo. La presencia de dos absorciones intensas en la región que corresponde a $\nu(\text{C}-\text{O})$ de los grupos carbonilo terminales indica distribución cis de los mismos. Por analogía con otros compuestos semejantes, descritos con anterioridad puede postularse la estructura representada en XXVII, aunque existen otras geometrías compatibles con los



(XXVII)

datos espectroscópicos obtenidos. Los restantes compuestos de esta composición $[\text{Mo}(\text{COR})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$) presentan propiedades similares (Tabla VIII) y probablemente tienen también la estructura representada en XXVII.

III.3.2.- Dihaptoacilos de W(II) y otros compuestos semejantes.

Como extensión del trabajo realizado con los compuestos de molibdeno que se han descrito en secciones anteriores, y con la finalidad de conseguir un conocimiento mas profundo de determinados aspectos relacionados con el proceso de formación de los acilos investigados en este trabajo, tales como la naturaleza del producto inicial (cinético) del proceso de alquilación de los dicarbonilos $[MX_2(CO)_2(PMe_3)_3]$, las estabilidades relativas de las especies alquildicarbonil \rightleftharpoons acilcarbonil, $M(R)(CO)_2 \rightleftharpoons M(COR)CO$, y otros, se ha procedido a la investigación de los derivados de wolframio semejantes a los de molibdeno anteriormente considerados. En la Tabla IX se recogen los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para estas especies, las cuales se discutirán a continuación por grupos de compuestos análogos.

III.3.2.1.- Compuestos de composición $[W(\eta^2-COR)X(CO)(PMe_3)_3]$ y $[W(CH_3)X(CO)_2(PMe_3)_3]$. Síntesis y propiedades.

Los dihaptoacilos de composición $[W(\eta^2-COR)X(CO)(PMe_3)_3]$ se han obtenido de un modo semejante al utilizado para los derivados análogos de molibdeno:

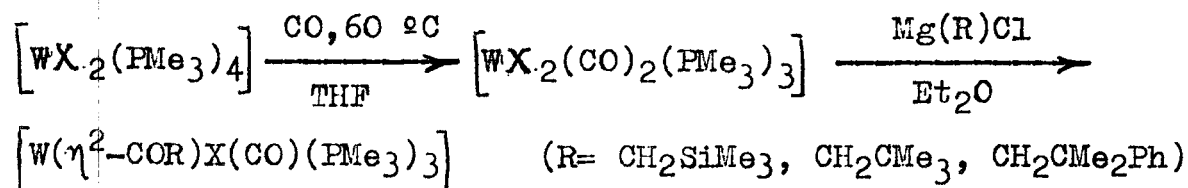


TABLE XIX Datos analíticos y espectroscópicos de los alquil y acil-derivados de W(II).

	Análisis (%) ^a			I.R. (cm ⁻¹) ^b		R.M.N. ¹ H ^c			
	C	H	N	(CO)	(COR)	(CN)	Me-P	Me(R)	CH ₂ Me(dto)
WCl(CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃	27.30 (27.77)	5.67 (5.78)		1875 1775			1.44 _{sa}	0.79 _{sa}	
W(CH ₃)(NCS)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃	28.86 (28.83)	5.58 (5.54)		1885 1805		2090	1.35 _{sa}	0.38 _{sa}	
W(CH ₃)(S ₂ CNMe ₂)(CO) ₂ (PMe ₃) ₂	27.27 (27.32)	5.11 (5.12)	2.72 (2.65)	1885 1795		1500	f 1.43 _t	0.71 _t	2.77 _{sa}
WCl(η ² -COCH ₂ SIME ₃)(CO)(PMe ₃) ₃	30.54 (30.48)	6.47 (6.44)		1795	p		g 1.46 _d 1.29 _t	0.24 _s	3.07 _{sa}
WCl(η ² -COCH ₂ CMe ₃)(CO)(PMe ₃) ₃	32.84 (33.42)	6.58 (6.61)		1805	1480		g 1.54 _d 1.35 _t	1.33 _s	3.31 _{sa}
W(NCO)(η ² -COCH ₂ CMe ₃)(CO)(PMe ₃) ₃	34.30 (35.11)	6.58 (6.54)		1815	p	2210	g 1.69 _d 1.23 _t	1.10 _s	3.07 _{sa} h
WCl(η ² -COCH ₂ CMe ₂ Ph)(CO)(PMe ₃) ₃	38.53 (39.59)	6.25 (6.98)		1790	1480		g 1.56 _d 1.24 _t	1.74 _s	3.81 _{sa}
W(NCO)(η ² -COCH ₂ CMe ₂ Ph)(CO)(PMe ₃) ₃	41.24 (41.05)	6.27 (6.22)		1850	1485	2210	g 1.40 _d 1.06 _t	1.66 _s	3.73 _{sa}
W(η ² -COCH ₃)Cl(CO) ₂ (PMe ₃) ₂				1910 1815	1530		h 1.45 _d 1.11 _d	2.77 _{sa}	
W(η ² -COCH ₂ SIME ₃)(S ₂ CNMe ₂)(CO)(PMe ₃) ₂	29.90 (30.05)	5.89 (5.84)	2.47 (2.33)	1720	p	1495	e 1.65 _t (1.68 _d)	0.59 _{sa} (0.07 _t)	3.11 _{sa} 2.73 _{sa} (2.86 _{sa})
W(η ² -COCH ₂ CMe ₂ Ph)(S ₂ CNMe ₂)(CO)(PMe ₃) ₂	38.80 (39.06)	6.00 (5.73)	2.30 (2.17)	1745		1500	i 1.79 _t	1.72 _{sa}	3.52 _{sa} 2.39 _{sa}
W(η ² -COCH ₃)(S ₂ CNMe ₂)(CO) ₂ (PMe ₃)	25.13 (25.05)	3.86 (3.75)		1915 1815	p	1520	j 1.64 _d	3.00 _{sa}	2.61 _{sa}
W(η ² -COCH ₂ SIME ₃)(S ₂ CNMe ₂)(CO) ₂ (PMe ₃)	28.55 (28.31)	4.83 (4.71)	2.65 (2.54)	1905 1825	p	1515	j 1.39 _d	0.04 _{sa}	3.24 _{sa} 2.42 _{sa}
WCl(η ² -COCH ₂ SIME ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) ₂	27.90 (25.70)	4.50 (4.20)	6.30 (6.60)	1920 1825	1530		k 1.85 _d	0.30 _{sa}	3.25 _{sa}

^aValores calculados entre parentesis. ^bEn μ mol. ^cValores de δ en benceno, a 35°C; g singulete, d doblete, t triplete, sa señal ancha. ^eVease el texto, t, J(P-H)=9Hz; (a), J(P-H)=4Hz; (t), J(P-H)=5Hz. ^f t, J(P-H)=4Hz; ^t(CH₃); J(P-H)=8Hz, ^g t, J(P-H)=3Hz; ^d, J(P-H)=8Hz. ^h d, J(P-H)=10Hz; ^d, J(P-H)=8Hz. ⁱ t, J(P-H)=3Hz. ^j d, J(P-H)=9Hz. ^k d, J(P-H)=10Hz. ⁿ En diclorometano. ^p No observable. ^q Análisis no satisfactorio. No se incluyen en la Tabla los datos de R.M.N. de ³¹P realizados para algunos de estos compuestos.

Las reacciones correspondientes transcurren en general con más lentitud que para los compuestos de molibdeno, lo que está de acuerdo con la menor reactividad que caracteriza a los complejos de los elementos de la 3ª serie de transición en comparación con los de la 2ª y 1ª. Los derivados de wolframio son también sólidos cristalinos, solubles en los disolventes orgánicos comunes e inestables frente al aire, especialmente en disolución.

Los datos de I.R. y R.M.N. que se incluyen en la Tabla IX están de acuerdo con una geometría octaédrica distorsionada para los compuestos $[W(\eta^2-COR)X(CO)(PMe_3)_3]$ (suponiendo que el ligando dihaptoacilo ocupa formalmente una sola posición de coordinación) con distribuciones meridionales de los ligandos fosfina. Estas suposiciones se han confirmado mediante un estudio estructural de rayos X, realizado con el compuesto $[WCl(\eta^2-COCH_2SiMe_3)(CO)(PMe_3)_3]$, cuyos resultados se muestran en la Figura 27. El compuesto es isoestructural con el derivado análogo de molibdeno⁷, y al igual que éste esencialmente octaédrico con los enlaces W-C(1), W-P(3), W-Cl y W-O(2) aproximadamente dispuestos en el mismo plano, y el enlace W-C(2) situado ligeramente por encima de dicho plano. La coordinación dihapto del grupo acilo se caracteriza por un enlace muy corto W-C = 2.01(1) Å, que se aproxima a una distancia normal W-CO, y una separación W-O = 2.334(8) Å, indicativa de la existencia de un enlace simple entre ambos átomos. La diferencia (W-C)_{acilo} - (W-O)_{acilo} de 0.32 Å es semejante a la encontrada en el complejo análogo de molibdeno o en los dímeros

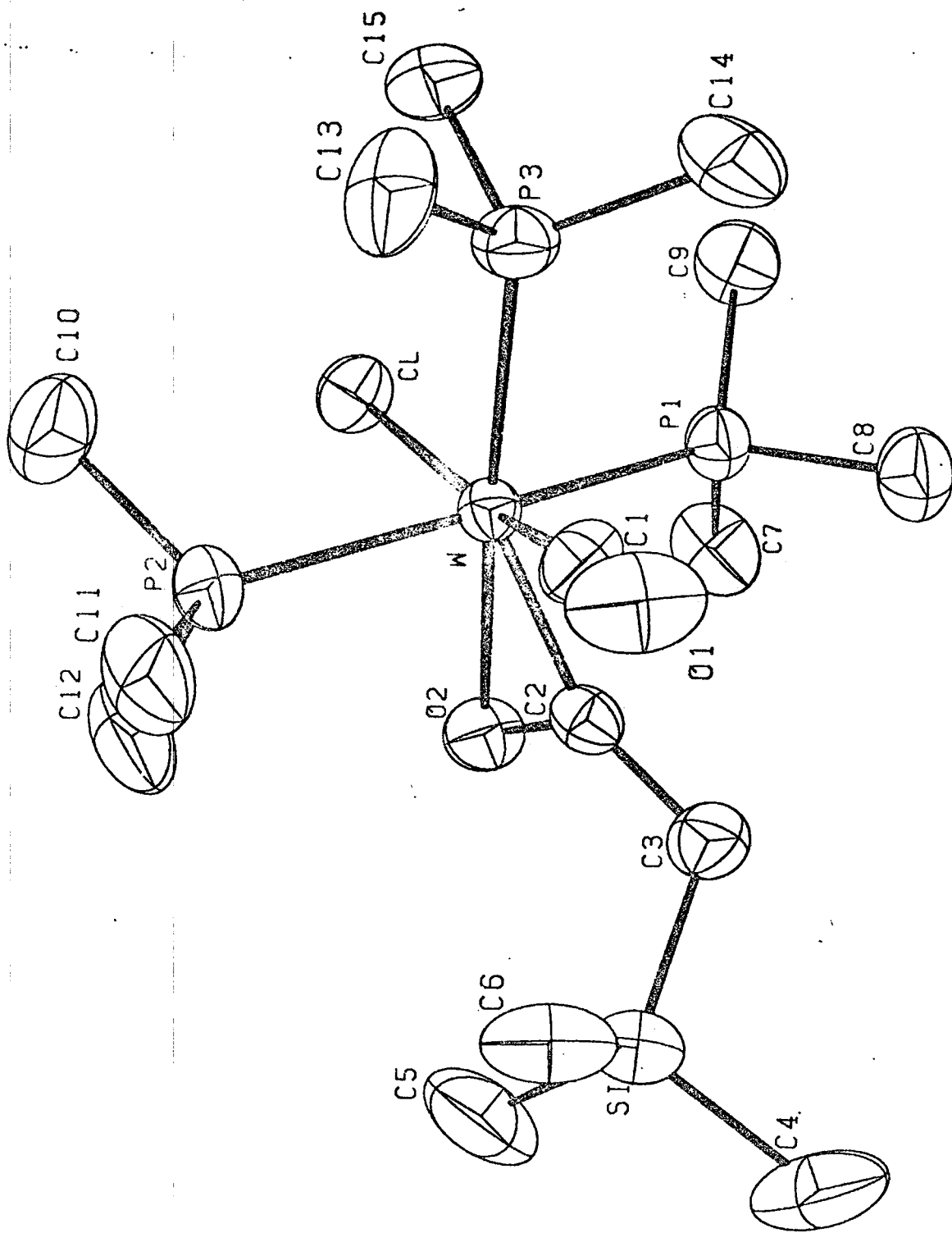
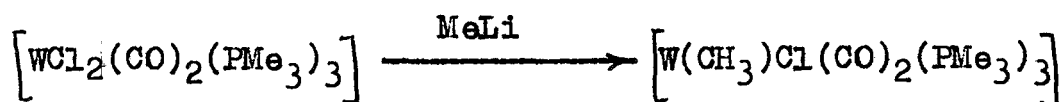


Figura 27.- Estructura molecular del complejo $[\text{WCl}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$.

$\left[M(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3) \right]_2$ ($M = \text{Mo, W}$). Los ligandos Cl^- ocupan posiciones trans respecto a los grupos carbonilo y las distancias de enlace son muy semejantes (próximas a 2.50-2.55 Å) y apreciablemente más largas que el valor de 2.420(6) Å encontrado para la distancia media Mo-Cl en el compuesto trans- $\left[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4 \right]$. Este hecho conduce a la conclusión obvia de que el CO está por encima del Cl^- en la serie de influencia trans, y si la ordenación en dicha serie es paralela a la del efecto trans, cabe esperar que el mencionado ligando Cl^- se sustituya con facilidad por otros ligandos aniónicos. En excelente concordancia con lo anterior, las reacciones de metátesis con KNCO transcurren con gran facilidad y producen nuevos dihaptoacilos complejos cuyas propiedades se incluyen también en la Tabla IX.

La reacción del compuesto $\left[\text{WCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3 \right]$ con MeLi sigue un curso distinto a las descritas con anterioridad para otros grupos alquilo y conducen a un metil-dicarb



nilo en lugar de a un dihaptoacetilo. La reacción de metátesis con KNCS produce el correspondiente derivado de tiocianato con rendimiento elevado. Los dos compuestos son sólidos cristalinos, de color amarillo, de solubilidad y reactividad frente al oxígeno y la humedad semejantes a los otros compuestos descritos en este trabajo. El espectro de I.R. de estos complejos presenta dos bandas intensas entre 1900 y 1775 cm^{-1} , indicando la presencia de dos grupos carbonilos no equivalentes, aunque no se observa ninguna absor

ción que pueda atribuirse a la presencia de un grupo acilo. Los espectros de R.M.N. de los dos compuestos son semejantes y ponen claramente de manifiesto su naturaleza fluxional. En la Figura 28 se representa el del derivado de NCS, que como puede observarse consiste de una señal muy ancha debida a los grupos PMe_3 y de otra menos intensa, en forma de cuartete, atribuible al grupo metilo unido directamente al wolframio. La determinación de las estructuras de estos compuestos requiere estudios espectroscópicos de R.M.N. de ^1H , ^{13}C y ^{31}P a distintas temperaturas que se encuentran en fase de realización, y probablemente un análisis estructural mediante difracción de rayos X que se está también llevando a cabo en la actualidad para el compuesto de tiocianato.

La formación del metil-derivado $[\text{W}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ en condiciones en las que otros grupos alquilo de cadena más larga y propiedades donadoras más acentuadas tales como el CH_2SiMe_3 , CH_2CMe_3 y $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$, originan dihaptoacilos complejos, no resulta sorprendente a la vista de la importancia de las características electrónicas y estéricas del grupo alquilo en la determinación del curso de la reacción y su influencia en la velocidad del proceso migratorio que conduce a la formación de los acilos complejos. Es probable que, como se indicó con anterioridad, el producto inicial o cinético de la reacción de alquilación de los dicarbonilos $[\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ sea siempre el alquildicarbonilo, y que con la única excepción de $\text{M}=\text{W}, \text{R}=\text{CH}_3$, las reacciones se encuentren bajo control termodinámico, y conduzcan en consecuencia en todos los casos a los dihaptoacilos, termodinámicamente más favorecidos.

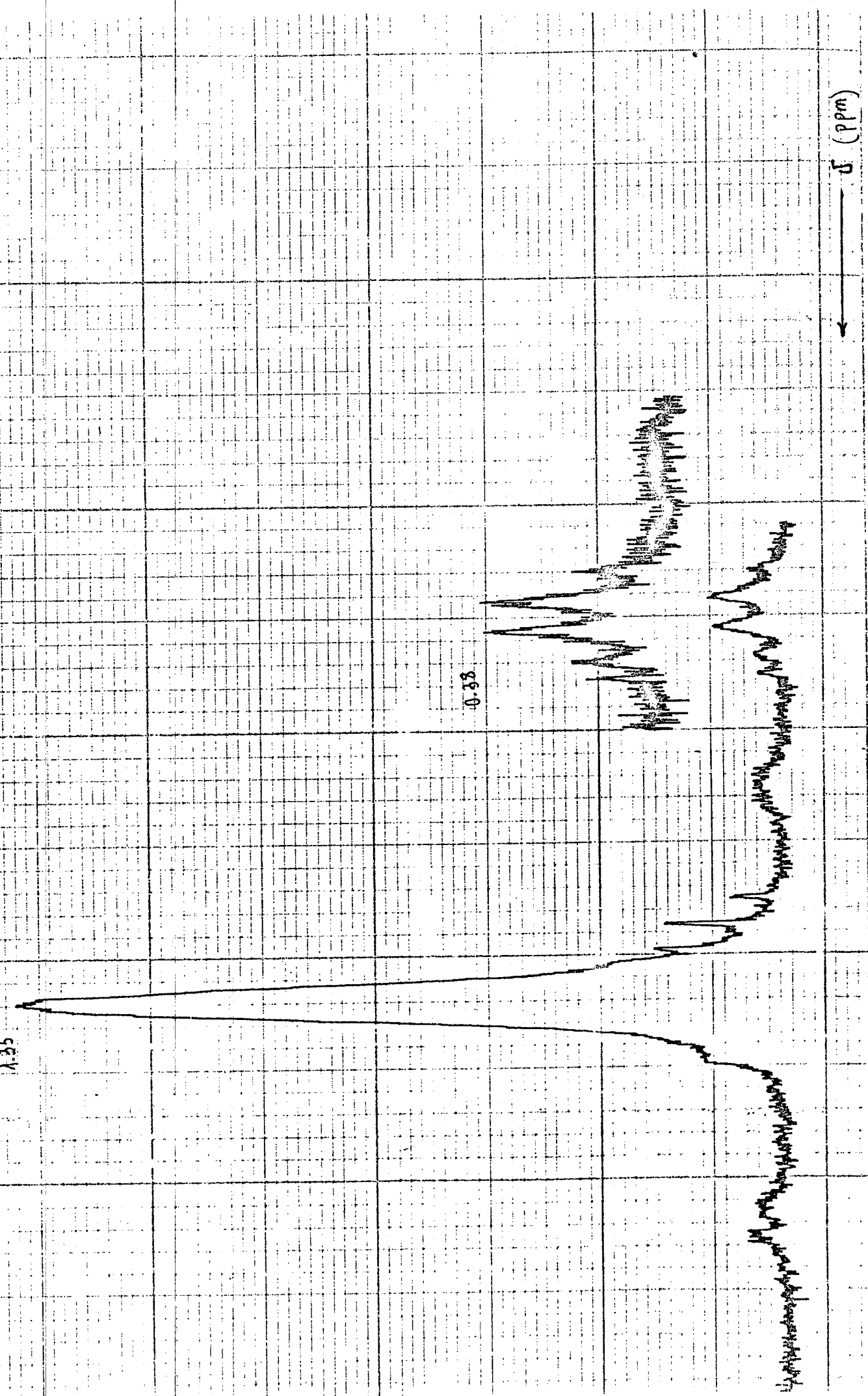


Figura 28.- Espectro de R.M.N. de ^1H del complejo $[\text{W}(\text{CH}_3)(\text{NCS})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$.

Esta suposición se está investigando en la actualidad, y los resultados se recogerán en un trabajo posterior.

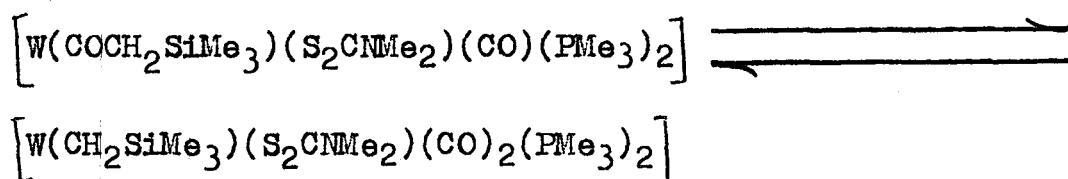
La reacción del compuesto $[W(CH_3)Cl(CO)_2(PMe_3)_3]$ con monóxido de carbono produce un sólido amarillo, que tiene probablemente composición $[W(\eta^2-COCH_3)Cl(CO)_2(PMe_3)_2]$, pero para el que, hasta el momento no se han obtenido datos analíticos satisfactorios. Sus propiedades espectroscópicas parecen estar sin embargo de acuerdo con la formulación propuesta y así, su espectro de I.R. presenta bandas a 1910, 1815 y 1530 cm^{-1} que sugieren la existencia de dos grupos carbonilo terminales y un ligando dihaptoacilo. Por otra parte, el espectro de R.M.N. de 1H está constituido por dos dobletes a 1.45 y 1.11 ppm indicando la existencia de dos ligandos PMe_3 no equivalentes, y un singulete a 2.77 ppm atribuible al grupo metilo del ligando acetilo.

III.3.2.2.- Dihaptoacilos de composición $[W(\eta^2-COR)(S_2CNMe_2)(CO)_n(PMe_3)_{3-n}]$ ($n = 1, 2$). Propiedades y preparación de $[W(CH_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)_2]$.

La reacción de los compuestos $[W(\eta^2-COR)X(CO)(PMe_3)_3]$ con NaS_2CNMe_2 tiene lugar con facilidad, con formación de los derivados correspondientes, $[W(COR)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2]$. Aunque se dispone de datos analíticos muy satisfactorios para todos los compuestos de este tipo (Tabla IX), los estudios espectroscópicos y de las propiedades químicas de los

mismos se encuentran todavía en fase de realización y en consecuencia las conclusiones obtenidas en esta sección no tienen carácter definitivo.

En la figura 29 se representa el espectro de R.M.N. de ^1H del derivado $[\text{W}(\text{COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, cuyo estudio revela la existencia en disolución de un equilibrio entre el acilocarbonilo y el alquilodicarbonilo:



Así, además de las dos señales a 2.73 y 2.86 ppm, correspondientes a los grupos S_2CNMe_2 de las dos especies en equilibrio, se observan resonancias a 3.11 y 0.07 ppm debidas a los grupos metilénico del dihaptoacilo y del alquilo respectivamente, y un triplete y un doblete en la región que corresponde a los grupos metilfosfina, lo que sugiere disposición cis de los ligandos PMe_3 en una de las especies y trans en la otra.

Aunque los datos disponibles no permiten una asignación definitiva de estas resonancias, es de destacar que tanto en la especie alquímica $[\text{W}(\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$, como en el acilderivado $[\text{W}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, los mencionados ligandos PMe_3 ocupan posiciones mutuamente trans (tripletes a 1.43 y 1.79 ppm respectivamente).

La reacción del compuesto $[\text{W}(\text{COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ con pequeñas cantidades de agua, produce un só

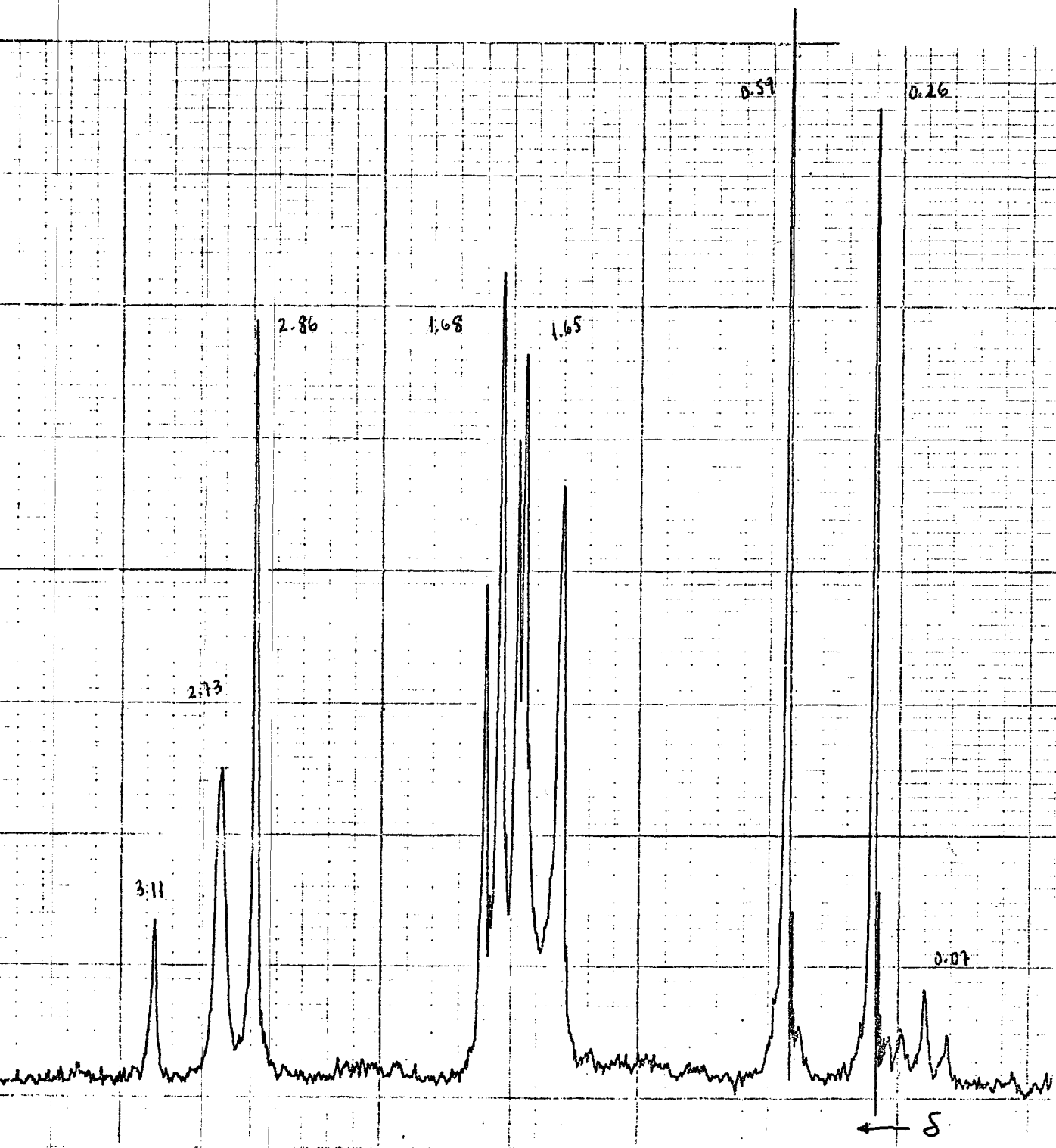
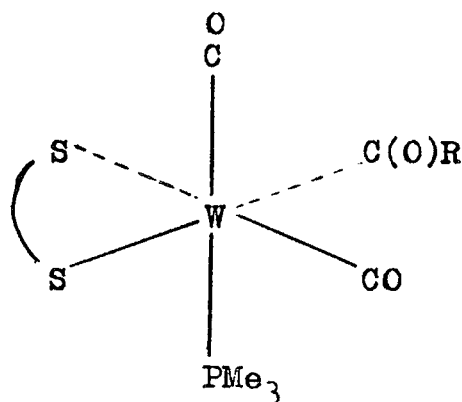


Figura 29.- Espectro de R.M.N. de ^1H del complejo
 $[\text{W}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$

lido de composición $[W(CH_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)_2]$ cuyo espectro de I.R. presenta dos bandas intensas a 1885 y 1805 cm^{-1} , que demuestran la existencia de dos grupos carbonilos no equivalentes. La vibración de tensión del enlace C-N del ligando ditiocarbamato aparece a 1500 cm^{-1} , no observándose en esta zona ninguna otra banda indicativa de la presencia de un ligando acilo. La aparición en el espectro de R.M.N. de 1H de un triplete a 1.43 para los ligandos PMe_3 y otro triplete a 0.71 para el grupo $W-CH_3$ está de acuerdo con la formulación anterior, con los ligandos fosfina, equivalentes entre sí, ocupando posiciones mutuamente trans. El mencionado compuesto, $[W(CH_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)_2]$, se puede obtener también, con altos rendimientos, por reacción de $[W(CH_3)Cl(CO)_2(PMe_3)_3]$ con NaS_2CNMe_2 .

La interacción de las disoluciones de los complejos $[W(COR)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2]$ y $[W(CH_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)_2]$ con CO , conduce a los correspondientes dihaptoacil derivados $[W(\eta^2-COR)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)]$, para los que, sobre la base de los datos espectroscópicos que se recogen en la Tabla IX se propone geometría del tipo indicado en XXVIII.



(XXVIII)

III.3.2.3.-El dihaptoacilo dímero $\left[W(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3) \right]_2$.

Como se indicó en una sección anterior, la reacción del compuesto $\left[WCl_4(\text{PMe}_3)_2 \right]$ con $MgCl(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$, produce el trialquilo $\left[W(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}(\text{PMe}_3) \right]$ con bajos rendimientos. La interacción de las disoluciones de este compuesto en éter de petróleo, con CO, a la temperatura y presión ambientales, produce un sólido de color marrón amarillento, identificado como $\left[W(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3) \right]_2$. Este compuesto es inestable en disolución incluso cuando se conserva bajo atmósfera de N_2 . Su espectro de I.R. presenta bandas a 1920 y 1825 cm^{-1} que pueden atribuirse a $\nu(\text{C-O})$ de dos grupos carbonilo terminales y una absorción de intensidad media a 1530 cm^{-1} que indica coordinación dihapto del grupo acilo. El espectro de R.M.N. (Tabla IX) está de acuerdo con la formulación propuesta.

En la Figura 30 se muestra la estructura cristalina de este compuesto determinada mediante difracción de rayos X de manera independiente a este trabajo. El complejo es una especie dímica, con ligandos Cl^- puente, isoestructural con el compuesto análogo de Mo^{18} . La agrupación $W\text{-COR}$ se caracteriza, como en otros casos similares por un enlace $W\text{-C}$ muy corto (2.029(7) Å y una $d(W\text{-O})=2.289(5)$ Å que corresponde a un enlace simple entre estos átomos. La $d(W\text{-C})_{\text{acilo}}$ es inferior a la $d(W\text{-O})_{\text{acilo}}$ en 0.26 Å. Las distancias $W\text{-P}$ (2.475(2) Å) y $W\text{-Cl}$ (2.532(2) y 2.567(2) Å) tienen valores similares a los encontrados en otros compuestos análogos.

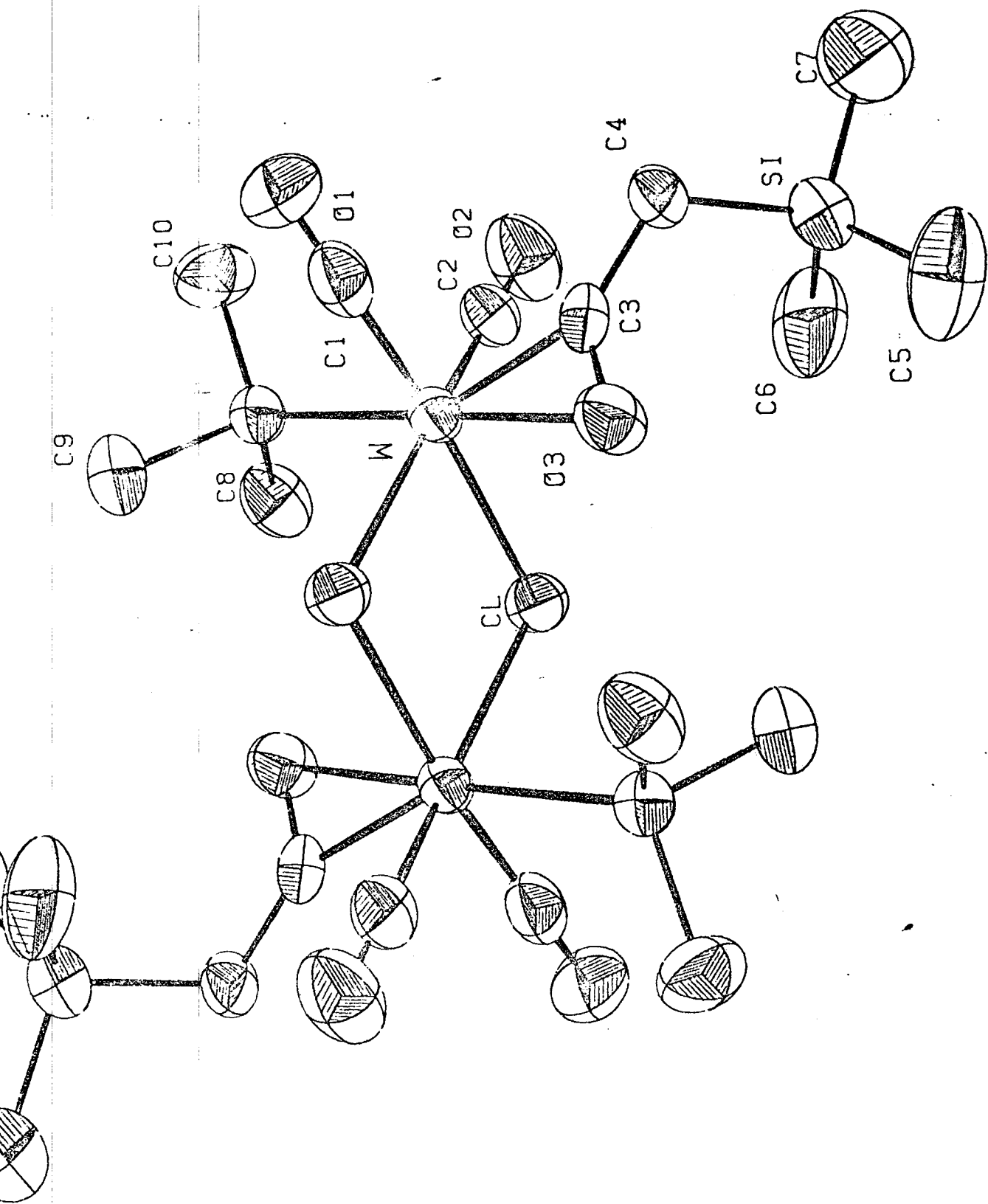


Figura 30.- Estructura molecular del complejo $[\text{WCl}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$.

IV.- CONCLUSIONES

- 1.- El compuesto $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_2]$, sintetizado con elevado rendimiento por reacción de WCl_6 con PMe_3 en tolueno a $130\text{ }^\circ\text{C}$ en un sistema cerrado, es un excelente material de partida para la síntesis de diversos oxocomplejos de $\text{W}(\text{IV})$ y de otros derivados similares como el trialquilo $[\text{W}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$.
- 2.- Los datos espectroscópicos obtenidos para los oxidicloro complejos $[\text{MOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) preparados por reacción de $[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2]$ y $[\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_2]$ respectivamente, con la cantidad estequiométrica de agua, en presencia de PMe_3 , permiten concluir que los mencionados complejos tienen geometría octaédrica distorsionada, con disposición cis de los ligandos cloruro y meridional de las moléculas de PMe_3 . Idéntica estructura corresponde

a otros derivados de composición $[\text{MOX}_2(\text{PMe}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{NCO}, \text{NCS}$) investigados en este trabajo.

- 3.- El estudio de los espectros de I.R. y R.M.N. de ^1H y ^{31}P de los oxocomplejos de fórmula $[\text{MO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{PMe}_3)]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) permite proponer para los mismos estructura octaédrica distorsionada con los grupos dialquilditiocarbamato actuando como bidentados y la molécula de PMe_3 ocupando una posición cis respecto al grupo oxo. Los estudios de R.M.N. de ^1H realizados a distintas temperaturas ponen de manifiesto la naturaleza fluxional de estos compuestos, que implica procesos de intercambio de los grupos alquilo de los ligandos R_2NCS_2^- , probablemente a través de una especie pentacoordinada intermedia formada por ruptura del enlace M-S trans respecto al M=O .
- 4.- Los compuestos heptacoordinados de composición $[\text{MX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCO}, \text{NCS}$) obtenidos por reacción de los correspondientes derivados de 16 electrones $[\text{MX}_2(\text{PMe}_3)_4]$ con monóxido de carbono en tetrahydrofurano a la temperatura de ebullición, son asimismo especies fluxionales que existen en disolución en varias formas isoméricas según se deduce de los estudios de espectroscopía de I.R. y de R.M.N. realizados.
- 5.- Los espectros de R.M.N. de ^{31}P de los derivados de cianato, $[\text{M}(\text{NCO})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ están constituidos por un conjunto de señales característico de sistemas de spin AX_2 . A partir de estos datos y del valor del ángulo de enlace

OC-M-CO, calculado de forma aproximada mediante la medida de las intensidades de las bandas que corresponden a las vibraciones de tensión de los enlaces C-O en estos compuestos, se puede concluir que presentan estructura derivada de un octaedro, con el séptimo ligando en una posición adicional que se proyecta sobre el centro de una de las caras del octaedro. La distribución de los átomos donadores en estas moléculas $[MX_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ es C:CPP:PXX.

6.- La síntesis de compuestos de fórmula $[M(S_2CNR_2)(CO)_n(PMe_3)_{3-n}]$, tanto para $n=1$, como para $n=2$ permite concluir que la formación de estas especies no queda determinada exclusivamente por los efectos electrónicos como se había sugerido con anterioridad. La sustitución de uno de los grupos carbonilo de los compuestos $[M(S_2CNMe_2)_2(CO)_2(PMe_3)]$ por un segundo ligando fosfina, no transcurre con facilidad, pero puede llevarse a cabo si dicho ligando tiene un tamaño suficientemente pequeño, como es el caso de la trimetilfosfina.

7.- Los estudios de espectroscopía de I.R. y R.M.N. de 1H y ^{31}P , realizados con los compuestos de composición $[M(S_2CNR_2)_2(CO)_2(PMe_3)]$, sugieren que dichos complejos presentan estructura de tipo 4:3 base tetragonal-base trigonal. La conservación del acoplamiento $^{183}W-^{31}P$ en los compuestos de wolframio de la anterior composición indica que el proceso fluxional responsable de la equivalencia de los grupos alquilo de los ligandos ditiocar

banatos no implica la disociación de las moléculas PMe_3 .

8.- La preparación de numerosos dihaptoacilos complejos de composición $[\text{M}(\eta^2\text{-COR})\text{X}(\text{CO})_n(\text{PMe}_3)_{4-n}]$ ($n = 1, 2$) y $[\text{M}(\eta^2\text{-COR})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_n(\text{PMe}_3)_{3-n}]$ ($n = 1, 2$) demuestra que los derivados de este tipo no son poco frecuentes, como se suponía de forma generalizada, y está de acuerdo con la sugerencia de que puedan a veces actuar como especies intermedias en la reacción de inserción de CO en los enlaces M-C. La presencia del grupo dihaptoacilo en estos complejos, deducida de los estudios de I.R. y R.M.N. realizados, se ha demostrado de forma inequívoca mediante la determinación de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$, efectuada de manera independiente a este trabajo.

9.-Al considerar series de compuestos estrechamente relacionados entre sí, se ha demostrado que el uso de datos de I.R. y de R.M.N. de ^1H proporciona un criterio adecuado sobre el modo de coordinación del ligando acilo, por referencia a una especie similar, caracterizada estructuralmente mediante difracción de rayos X. Se ha demostrado asimismo que la frecuencia de la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O del grupo acilo proporciona únicamente evidencia de tipo cualitativo sobre el tipo de coordinación de dicho grupo, y no puede utilizarse en ningún caso como medida de la fuerza del enlace M-O.

10.- Los datos espectroscópicos obtenidos para el compuesto $[\text{Mo}(\text{COCH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ indican la existencia de una fuerte interacción entre un enlace alifático C-H del grupo acetilo y el átomo de molibdeno. Este hecho, para el que no existen precedentes en la bibliografía en compuestos de este tipo, se ha demostrado mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal. El mencionado compuesto proporciona por primera vez evidencias sobre la posibilidad de que una especie de este tipo actúe como intermediato en la reacción de inserción migratoria de monóxido de carbono en los enlaces metal-carbono.

11.- El aislamiento de los derivados de wolframio $[\text{W}(\text{CH}_3)\text{X}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}$) sugiere que la reacción de los clorocarbonilos $[\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ con los reactivos de Grignard $\text{Mg}(\text{R})\text{X}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{CMe}_3$, y $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$) tiene lugar mediante ataque inicial al metal con formación de un alquildicarbonil complejo que evoluciona rápidamente para dar el dihaptoacilo observado excepto en el caso mencionado $\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{CH}_3$. Es importante hacer notar que precisamente para esta combinación $\text{W}-\text{CH}_3$, cabe en principio esperar la menor tendencia a la emigración del grupo alquilo para producir el correspondiente acilo complejo.

V.- BIBLIOGRAFIA

- 1) J.M.Marín. Tesis Doctoral. Univ. Sevilla.(1981).
- 2) E.Carmona,L.Sánchez, M.L.Poveda,J.L.Atwood, R.D.Rogers
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 408,(1983).
- 3) E.Carmona,J.M.Marín,M.L.Poveda,L.Sánchez,R.D.Rogers,J.L.Atwood
J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1003,(1983)
- 4) E.Carmona,L.Sánchez,M.L.Poveda,R.A.Jones,J.G.Hefner
Polyhedron, 2,797, (1983)
- 5) E.Carmona,A.Galindo,L.Sánchez,A.J.Nielson,G.Wilkinson
Enviado a Polyhedron
- 6) E.Carmona,K.Doppert,J.M.Marín,M.L.Poveda,L.Sánchez, R.Sánchez-
Degado. Inorg. Chem., en prensa
- 7) E.Carmona,J.M.Marín,M.L.Poveda,L.Sánchez,R.D.Rogers,J.L.Atwood
En fase de redacción.
- 8) E.I.Stiefel, Prog. in Inorg.Chem., Vol 22, pag.1, John Wiley
and Sons, London (1977).
- 9) I.W.Boyd,J.T.Spence, Inorg.Chem. 21,1602,(1982)
- 10) A.V.Butcher,J.Chatt,G.J.Leigh,P.L.Richard.
J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1064,(1972)
- 11) C.A.Rice,J.T.Spence. Inorg.Chem.19,2845,(1980)
- 12) A.V.Butcher,J.Chatt. J.Chem.Soc.(A), 2652,(1970)
- 13) R.M.Lynden-Bell,G.G.Mather,A.Pidcock. J.Chem.Soc.Dalton Trans.
715,(1973)
- 14) R.Barral,C.Bocard,I.Seree de Roch,L.Sajus. Tetrahedron Lett
1693,(1972)
- 15) W.E.Newton,J.W.McDonald,J.L.Corbin,L.Ricard,R.Weis
Inorg.Chem. 19,1997,(1980)
- 16) K.-H.Thiele, R.Opitz,E.Köhler. Z.Anorg.Chem.45,435,(1977)
- 17) K.-H.Thiele,U.Dieckmann. Z.Anorg.Chem. 293,394,(1972)
- 18) E.Carmona,G.Wilkinson,R.D.Rogers,W.E.Hunter,M.J.Zaworotko.
J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 229,(1980)

- 19) K.-H. Thiele, A. Russck, R. Opitz, B. Mohai, W. Brtiser.
Z. Anorg. Allg. Chem. 11, 412, (1975)
- 20) M. G. B. Drew. Prog. Inorg. Chem. 23, 67, (1977)
- 21) R. Hoffmann, B. F. Beier, E. L. Muetterties, A. R. Rossi.
Inorg. Chem. 16, 511, (1977)
- 22) H. B. Thompson, L. S. Bartell. Inorg. Chem. 7, 488, (1968)
- 23) J. W. McDonald, J. L. Corbin, W. E. Newton. J. Am. Chem. Soc. 97. (1970)
- 24) J. L. Templeton, B. C. Ward. J. Am. Chem. Soc. 103, 3743, (1981) y referencias incluidas.
- 25) B. A. L. Crichton, J. R. Dilworth, J. Pickett, J. Chatt.
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 892, (1981)
- 26) C. A. Tolman. Chem. Rev. 17, 313, (1977)
- 27) S. Sakaki, K. Kitaura, K. Morokuma, K. Ohkubo.
J. Am. Chem. Soc. 105, 2280, (1983)
- 28) Collman, Hegedus, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", University Science Books, Mill Valley, California, (1980).
- 29) R. B. Hitam, R. Narayanaswamy, A. J. Rest.
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 615, (1983)
- 30) W. R. Roper, L. J. Wright. J. Organometal. Chem. C1, 142, (1977)
- 31) R. D. Adams, D. F. Chodosh. J. Am. Chem. Soc. 99, 6544, (1977)
- 32) H. G. Alt. M. E. Eichner, B. M. Jansen, H. Thewald, Z. Naturforsch, B. Teil.
En prensa, referencia tomada de ref. 29) de esta Tesis.
- 33) W. R. Roper, G. E. Taylor, J. M. Waters, L. J. Wright.
J. Organometal. Chem. C46, 182, (1979)
- 34) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, V. W. Day, S. H. Vollmer, C. S. Day.
J. Am. Chem. Soc. 102, 5393, (1980)
- 35) E. A. Allen, K. Feenan, G. W. A. Fowles. J. Chem. Soc. 1636, (1965)
- 36) E. A. Allen, B. J. Brisdon, G. W. Fowles. J. Chem. Soc. 4531, (1964)
- 37) P. R. Sharp, R. R. Schrock. J. Am. Chem. Soc. 102, (1980)

- 38) A.L.Galyer, Ph.D. Thesis. Imperial College, London 1976.
- 39) D.F.Evans. J.Chem.Soc. 2003, (1959)
- 40) C.A.McAuliffe, W.Levason. In "Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transitions Elements". Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam. (1979); Z.Dori.Prog.Inorg.Chem. 28, 239, (1981)
- 41) K.W.Chiu, D.Lyons, G.Wilkinson, M.T.Pett, M.B.H. Polyhedron 2, 803, (1983)
- 42) Ver por ejemplo H.F.Klein, H.H.Karsch. Chem.Ber. 109, 2524, (1976)
- 43) L.Manojlović-Muir. J.Chem.Soc.(A) 2796, (1971)
L.Manojlović-Muir, K.W.Muir. J.Chem.Soc.Dalton Trans. 686, (1972)
- 44) W.E.Newton, J.W.McDonald, J.L.Corbin, L.Ricard, R.Weiss. Inorg.Chem. 19, 1997, (1980)
- 45) J.L.Templeton, B.C.Ward, G.J.-J.Chen, J.W.McDonald, W.E.Newton. Inorg.Chem. 20, 1248, (1980)
- 46) K.-H.Thiele, A.Russek, R.Opitz, B.Mohai, W.Brüser. Z.Anorg.Allg.Chem. 11, 412, (1975)
- 47) B.A.L.Crichton, J.R.Dilworth, J.Pickett, J.Chatt. J.Chem.Soc.Dalton Trans. 892, (1981)
- 48) A.Mawby, G.E.Pringle. J.Inorg.Nucl.Chem. 34, 517, (1972)
- 49) F.A.Cotton, C.S.Kraihanzel. J.Am.Chem.Soc. 84, (1962)
- 50) G.J.-J.Chen, R.O.Yelton, J.W.McDonald. Inorg.Chim.Acta. 22, 249, (1977)
- 51) J.Jeffery, M.F.Lappert, Luong-Thi, N.T.Webb, J.L.Atwood, W.E.Hunter J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1593, (1981).
- 52) T.Desmond, F.J.Lalor, G.Ferguson, B.Ruhl, M.J.Parvez. J.Chem.Soc.Chem.Comm. 55, (1983)
- 53) M.Brookhart, M.L.H.Green. J.Organometal.Chem. 250, 395, (1983)
- 54) T.C.Flood, J.E.Jensen, J.A.Statler. J.Am.Chem.Soc. 103, 4410, (1981)

- 55) C.F.J. Barnard, J.A. Daniels, R.J. Mawby. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1331, (1979)
- 56) B. Lougato, J.R. Norton, J.C. Huffman, J.A. Marsella, K.G. Caulton. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 209, (1981)
- 57) M.R. Churchill, J.P. Fennessey. *Inorg. Chem.* 7, 953, (1968)
- 58) J.L. Atwood, W.E. Hunter, R.D. Rogers, E. Carmona, G. Wilkinson. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1519, (1979)
- 59) R.A. Jones, K.W. Chin, G. Wilkinson, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 408, (1980)

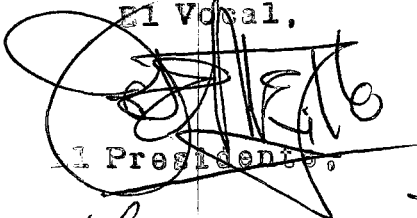
UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes,
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
Juan Javier Sánchez Fernández
titulada "Acilos, Alquilos, Compuestos Heptacoordinados
y Oxoderivados de Molibdeno y Wolframio en estados
de Oxidación II y IV."

Se acordó otorgarle la calificación de SOBRESALIENTE
CON LAUDE

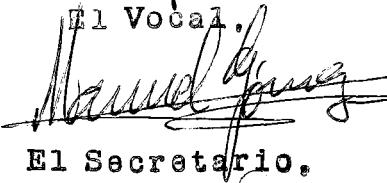
Sevilla, 24 de septiembre 1.983

El Vocal,



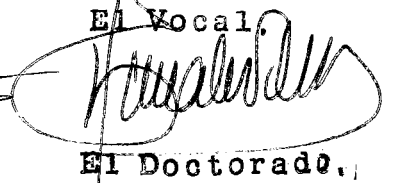
El Presidente,

El Vocal,



El Secretario,

El Vocal,



El Doctorado,

