

R. 4291

+  
375

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE QUIMICA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

COMPLEJOS DE Mo Y W EN ESTADOS  
DE OXIDACION BAJOS. COMPUESTOS  
DE CO<sub>2</sub> Y OTROS CONTENIENDO  
LIGANDOS DERIVADOS DEL CS<sub>2</sub>.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
SECRETARIA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral  
al folio 137 número 46 del libro  
correspondiente.  
Sevilla, 18 NOV. 1988

El Jefe del Negociado de Tesis,

*Florencia de la Torre*



TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR

Miguel Angel Muñoz Jorva

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Depositada en D<sup>to</sup> Química Inorgánica  
de la Facultad de Química  
de esta Universidad desde el día 25-XI-1988  
hasta el día 15-XII-1988

Sevilla, Noviembre de 1988.

20 de Diciembre de 1988  
EL DIRECTOR DEL Departamento

*[Signature]*

COMPLEJOS DE MO Y W EN ESTADOS DE OXIDACION BAJOS. COMPUESTOS  
DE CO<sub>2</sub> Y OTROS CONTENIENDO LIGANDOS DERIVADOS DEL CS<sub>2</sub>.

por

Miguel Angel Muñoz Jorva

Trabajo presentado para aspirar al  
Título de Doctor en Química.

SEVILA, Noviembre de 1988.



Fdo.: Miguel Angel Muñoz Jorva.

Los Directores:



Fdo.: Ernesto Carmona Guzmán  
Catedrático de Q. Inorgánica



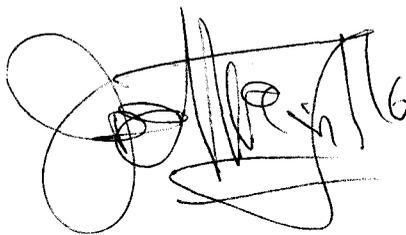
Fdo.: Manuel López Poveda  
Investigador Científico del C.S.I.C.

D. JOSE MARIA TRILLO DE LEYVA, CATEDRATICO DE QUIMICA INORGANICA Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA,

CERTIFICA:

Que la Tesis Doctoral titulada "*Complejos de Mo y W en estados de oxidación bajos. Compuestos de CO<sub>2</sub> y otros conteniendo ligandos derivados del CS<sub>2</sub>*", presentada por D. Miguel Angel Muñoz Jorva para la obtención del grado de Doctor en Ciencias Químicas, se ha realizado en los Laboratorios de este Departamento, bajo la dirección del Profesor D. Ernesto Carmona Guzmán y del Doctor D. Manuel López Poveda, reuniendo los requisitos exigidos para su presentación.

En Sevilla, a 16 de Noviembre de 1988.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. M. Trillo de Leyva', with a date '16' written at the end. The signature is somewhat stylized and overlaps itself.

Fdo.: José María Trillo de Leyva

## AGRADEZCO

Al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla las facilidades prestadas que han hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral.

A los Directores de este trabajo, Dres. Ernesto Carmona Guzmán y Manuel López Poveda, su eficaz dirección y el constante estímulo durante el desarrollo del mismo.

A los Dres. Luis Sánchez, Margarita Paneque, Agustín Galindo y Pilar Palma, Ldos. Leopoldo Contreras, Juan Cámpora y Pedro J. Pérez, y demás compañeros de laboratorio, la ayuda prestada en todo momento.

*A MI ESPOSA, ALICIA*

**INDICE**

<b>I. INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
I.1. Consideraciones Generales .....	2
I.2. Activación del dióxido de carbono por coordinación a un centro metálico .....	5
I.2.1.-Complejos de CO <sub>2</sub> caracterizados estruc- turalmente .....	6
I.2.2.-Enlace y fluxionalidad en los complejos de dióxido de carbono .....	8
I.3. Química organometálica del disulfuro de carbono .....	14
I.3.1.-Reactividad de los complejos de sulfuro de carbono .....	15
I.3.2.-Reacciones de inserción de disulfuro de carbono	17
I.3.3.-Dimerización reductora de CS <sub>2</sub> inducida por un centro metálico .....	18
I.4. Complejos de fosfonioditiocarboxilato.....	23
I.4.1.-Modos de coordinación de los ligandos S <sub>2</sub> CPR <sub>3</sub> ..	24
I.4.2.-Métodos de preparación de complejos con ligandos S <sub>2</sub> CPR <sub>3</sub> .....	25
I.4.3.-Reactividad química .....	26
<b>II. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>30</b>
II.1. Complejos de dióxido de carbono de molibdeno (0) ...	32
II.2. Compuestos de Mo y W con ligandos derivados del disulfuro de carbono .....	34
II.2.1.-Reacción de los complejos <i>trans</i> -M(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> con CS <sub>2</sub> y SCO. Aislamiento de los dímeros de cabeza a cola M(C <sub>2</sub> S <sub>4</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , (M= Mo, W).	34

### Abreviaturas utilizadas.

dmpe = 1,2-bis(dimetilfosfina)etano,  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ .

dmpm = 1,2-bis(dimetilfosfina)metano,  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ .

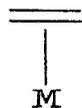
dppe = 1,2-bis(difenilfosfina)etano,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ .

THF = tetrahidrofurano.

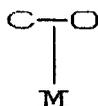
triphos = 1,1,1-tris((difenilfosfino)metil)etano.

### Símbolos de representación.

Con el propósito de simplificar, en la medida de lo posible, la representación de moléculas o de las distintas geometrías que éstas pueden adoptar, los símbolos que se muestran a continuación tienen el significado que se indica:



representa una molécula de etileno coordinada al metal de forma dihapto



representa una molécula de  $\text{CO}_2$  coordinada al metal de forma dihapto

Asimismo, los distintos rotámeros que son posibles para las moléculas de los compuestos de  $\text{CO}_2$  estudiados en esta Tesis se representan mediante cifras árabes precedidas por la letra E, es decir, E1, E2, etc. Las restantes geometrías incluidas en la presente Memoria se designan mediante cifras romanas, mientras que los nuevos compuestos descritos se representan mediante los símbolos C1 a C11.

**I. INTRODUCCION**

### I.1.- CONSIDERACIONES GENERALES.

El dióxido de carbono, en forma libre o combinada, representa una importante fuente natural del elemento carbono. Su presencia total en la atmósfera, hidrosfera y litosfera, en forma de dióxido de carbono, carbonato o bicarbonato, se estima en aproximadamente  $10^{16}$  toneladas. La fijación del  $\text{CO}_2$  por las plantas verdes, haciendo uso de la energía solar, conduce a la formación de productos orgánicos y constituye el proceso químico de mayor importancia en nuestro planeta. La respiración de los seres vivos y la descomposición de la materia orgánica devuelven el  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, cerrando el ciclo natural de este gas.

El equilibrio imperante durante millones de años en dicho ciclo se ha visto afectado en las últimas décadas por la actividad humana, que para satisfacer sus crecientes necesidades energéticas ha procedido a la combustión de cantidades ingentes de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural), a la vez que las reservas forestales del planeta sufren una alarmante disminución. El subsiguiente aumento de la cantidad de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera preocupa en la actualidad a la comunidad científica y amenaza con originar alteraciones en el clima [1].

A pesar de su abundancia natural, el número de procesos industriales que hacen uso de esta fuente de carbono es muy reducido. Ello se debe en parte a que, por su gran estabilidad termodinámica, el dióxido de carbono es un producto final de reacción en muchos procesos químicos, por lo que su conversión en sustancias hidrocarbonadas de utilidad requiere un aporte energético adicional.

El acoplamiento del  $\text{CO}_2$  con diversos sustratos orgánicos insaturados para dar especies tales como los ácidos carboxílicos y sus ésteres, las lactonas, etc., que contienen grupos funcionales oxigenados, constituye una fuente alternativa de aprovechamiento del dióxido de carbono. En éstos y en otros procesos la utilización de catalizadores de los metales de transición que disminuyan la energía de activación de las reacciones del  $\text{CO}_2$  y reduzcan de forma apreciable el aporte energético necesario, puede contribuir de manera significativa al desarrollo de nuevos procesos de síntesis que utilicen tan asequible sustancia como materia prima para la obtención de productos orgánicos de interés técnico.

Las anteriores razones justifican el enorme esfuerzo investigador desarrollado en este campo durante la última década [2-3], que se ha traducido en el descubrimiento de numerosos sistemas estequiométricos y catalíticos en los que el  $\text{CO}_2$  se combina con diversos fragmentos orgánicos, con formación de nuevos enlaces carbono-carbono y alargamiento del esqueleto carbonado. Estos resultados permiten albergar fundadas esperanzas sobre la futura viabilidad técnica de muchos de estos procesos.

La escasa tendencia del dióxido de carbono a formar complejos con los metales de transición y su resistencia a participar, en condiciones experimentales suaves, en reacciones de acoplamiento con otras moléculas insaturadas, dificulta, no obstante, el desarrollo de los caminos de síntesis que involucren a esta especie. Ello hace que el estudio de las reacciones de los compuestos de los metales de transición con otros heterocumulenos semejantes al  $\text{CO}_2$  ( $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$ ;  $\text{X}, \text{Y}=\text{O}, \text{S}, \text{NR}$ , etc.) presente un gran interés como modelo de la reactividad del dióxido de carbono, y en este sentido cobra una especial importancia la química organometálica del disulfuro de carbono, que ha experimentado asimismo un enorme auge en los últimos años, debido por una parte a su posible, aunque razonablemente cuestionada, utilidad como modelo de la activación del dióxido de carbono, y de otra al indudable interés sintético y estructural de sus compuestos.

En trabajos realizados con anterioridad en nuestro Departamento se ha descrito [4] la síntesis y la caracterización de diversos complejos que contienen dos moléculas de  $\text{CO}_2$  coordinadas en posiciones mutuamente *trans*:  $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  y  $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_3(\text{CNR})$ , ( $\text{R} = \text{Me}, {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Cy}$ ). El extraordinario interés que despierta en la actualidad la química organometálica

del  $\text{CO}_2$  y el escaso número de complejos que contienen a esta pequeña molécula como ligando, sugirieron la conveniencia de ampliar esta serie de compuestos, con la doble finalidad de obtener información adicional sobre la estabilidad y la naturaleza de la unión metal-dióxido de carbono y la de establecer el mecanismo responsable del comportamiento fluxional de los citados compuestos.

Con estos objetivos se ha procedido, en la presente Tesis Doctoral, a la síntesis y caracterización de las especies  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2\text{L}(\text{PMe}_3)_2$ , ( $\text{L} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ ,  $\text{dmpm}$ ;  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ ,  $\text{dmpe}$ ;  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ,  $\text{dppe}$ ), y  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})_2$ . El análisis espectroscópico detallado de estas sustancias mediante técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (R.M.N.) ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ ) a distintas temperaturas ha aportado evidencia experimental, sin precedentes hasta el presente para ligandos de este tipo, sobre la forma en que ambas moléculas de  $\text{CO}_2$  giran alrededor del enlace  $\text{M-CO}_2$ .

Por otra parte, el aislamiento en nuestro Departamento de las especies  $[\text{M}(\text{H})(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$ , ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) [5], que contienen un ligando acrilato formado por acoplamiento del dióxido de carbono con una molécula de etileno de los complejos  $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ , ha despertado un notable interés [2] a la luz del papel que las especies de este tipo pueden desempeñar en la consecución de sistemas catalíticos que transformen el dióxido de carbono en sustancias hidrocarbonadas de interés técnico. A este respecto se ha procedido en el presente trabajo a extender dicho estudio a las reacciones análogas con disulfuro de carbono, con el propósito de comparar el comportamiento de este sistema con el del dióxido de carbono. La reacción de los complejos  $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ , ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), con  $\text{CS}_2$  transcurre sin embargo de forma distinta ya que da lugar a los dímeros de cabeza a cola  $\text{M}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ , los cuales contienen un ligando  $\text{C}_2\text{S}_4$  formado en un proceso de dimerización reductora del  $\text{CS}_2$  en la esfera de coordinación del metal.

El estudio detallado de la reactividad del derivado de molibdeno ha puesto de manifiesto la estabilidad de la agrupación  $\text{C}_2\text{S}_4$ , y ha permitido el aislamiento de las especies  $\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{CNCMe}_3)(\text{PMe}_3)_3$  y  $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]^+\text{X}^-$ , ( $\text{X} = \text{I}, \text{O}_3\text{SCF}_3, \text{BF}_4, \text{PF}_6$ ). De especial relevancia resulta la reacción del dímero de cabeza a cola con monóxido de carbono, que origina la ruptura simétrica del ligando  $\text{C}_2\text{S}_4$ , con formación del compuesto  $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$  y disulfuro de carbono libre.

Estos resultados evidencian una reactividad hasta ahora desconocida para los dímeros de cabeza a cola, y ponen por otra parte en duda su posible participación como especies intermedias en los procesos de desproporción reductora de los heterocumulenos inducidos por los complejos de los metales de transición.

Por último y como muestra de la naturaleza nucleofílica del ligando fosfoditio-carboxilato,  $-S_2C^+PR_3$ , se ha llevado a cabo un análisis de la reactividad del compuesto  $Mo(S_2CPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$  frente a agentes electrófilos tales como MeI y  $BF_4^-$ , que ha resultado en la formación de los cationes complejos  $Mo(S_2C(X)PMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2^+$ , (X= Me, H), aislados y caracterizados en forma de sales de yoduro y tetrafluorborato, respectivamente.

A continuación, y por su especial relevancia en relación con la presente Tesis Doctoral, se procede a realizar un breve estudio sobre la coordinación del dióxido de carbono en complejos de los metales de transición, la química organometálica del disulfuro de carbono, con especial mención a los procesos de dimerización reductora de  $CS_2$ , y los complejos de fosfoditio-carboxilato.

### I.2.- ACTIVACION DEL DIOXIDO DE CARBONO POR COORDINACION A UN CENTRO METALICO.

La consecución de un sistema catalítico con bajas barreras cinéticas, que permita las transformaciones deseadas para el  $CO_2$ , puede tener lugar a través de diversos caminos (Figura 1) :

- a) Activación inicial del  $CO_2$  por formación de un complejo con el centro metálico y posterior interacción con el sustrato.
- b) Interacción de dióxido de carbono con un complejo metálico que contenga al sustrato coordinado, con inserción del  $CO_2$  en el enlace metal-sustrato o formación de los productos de acoplamiento metal-sustrato.
- c) Combinación simultánea del  $CO_2$  y del sustrato en la esfera de coordinación del metal.

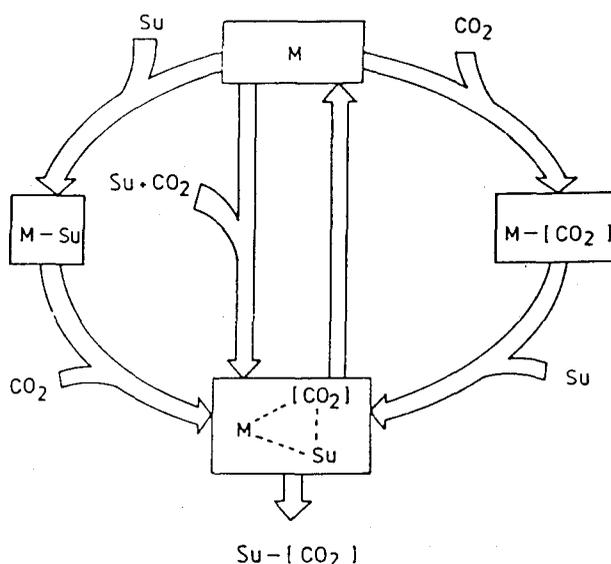


Figura 1. Diversas formas de interacción del  $\text{CO}_2$  con un sustrato en presencia de un complejo metálico [2b].

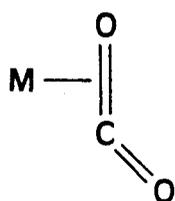
En diversas revisiones recientes [2,3] y en varios trabajos realizados en nuestro Departamento en los últimos años [4-6] se describen con detalle las reacciones de acoplamiento del dióxido de carbono con distintos fragmentos orgánicos insaturados, así como las de inserción en los enlaces M-C, M-H, M-N, etc. Por su relación con el contenido de esta Tesis, se efectúan a continuación algunas consideraciones sobre la coordinación del  $\text{CO}_2$  a un metal de transición.

### I.2.1. Complejos de $\text{CO}_2$ caracterizados estructuralmente.

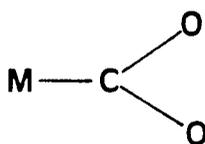
La coordinación del dióxido de carbono a los metales de transición se considera con frecuencia la etapa inicial de las transformaciones catalíticas o estequiométricas de esta molécula. Por esta razón, la búsqueda y caracterización de complejos metálicos que contengan al  $\text{CO}_2$  coordinado ha recibido una considerable atención en los últimos años.

La molécula de dióxido de carbono presenta varias posiciones potencialmente reactivas; el átomo de carbono tiene un acentuado carácter electrofílico y los átomos de oxígeno se comportan como nucleófilos. Además, en su estado fundamental, la molécula posee dos enlaces  $\pi$  C-O, equivalentes, que

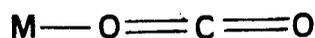
pueden desempeñar un papel importante en la unión con un centro metálico. Esta polifuncionalidad del  $\text{CO}_2$  conduce a una amplia variedad de posibles modos de coordinación. La situación real es, no obstante, mucho más simple, de tal forma que el número de complejos caracterizados de modo inequívoco, en los que el  $\text{CO}_2$  interacciona con el centro o centros metálicos, es muy limitado y en ellos, la molécula de dióxido de carbono presenta únicamente los modos de coordinación I y II que se muestran a continuación.



I

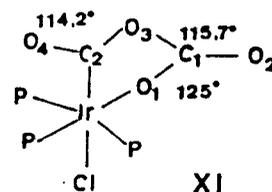
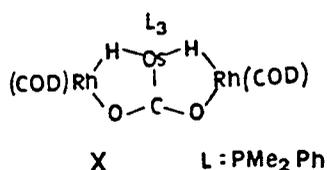
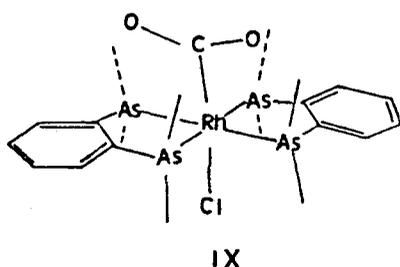
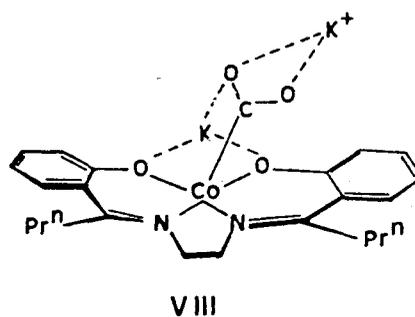
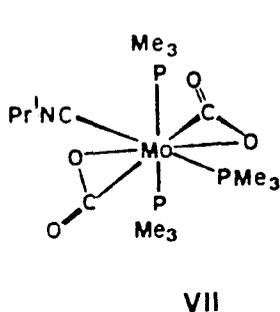
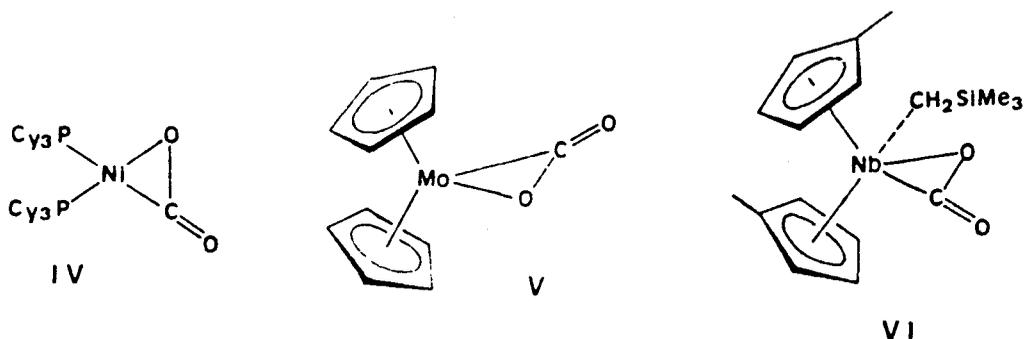


II



III

El modo de coordinación I, en el que el  $\text{CO}_2$  se comporta como un ligando dihapto, donador de 2 electrones ( $2e^-$ ), se presenta por ejemplo en las especies IV-VII [7,8,9,4], mientras que el modo II se ha caracterizado en los compuestos VIII y IX [10,11]. En el primero de éstos la situación es algo más compleja puesto que existe una interacción adicional estabilizadora, que implica a los átomos de oxígeno del  $\text{CO}_2$ , los cuales se unen a un catión alcalino ( $\text{K}^+$ ). En el complejo de rodio, IX, el  $\text{CO}_2$  se une en la forma C-monohapto, y se comporta en un sentido formal como un ligando ácido de Lewis, puesto que el fragmento restante,  $\text{RhLn}$ , posee 18  $e^-$  en la capa de valencia. El complejo X constituye un ejemplo de especie polinuclear en la que el  $\text{CO}_2$  actúa como ligando puente trihapto (C,O,O') entre tres átomos metálicos [12] y finalmente, el compuesto XI es una sustancia singular, que contiene a dos moléculas de  $\text{CO}_2$  unidas en forma de dímero de cabeza a cola [13]. Como se indicará en una sección posterior, las sustancias de este tipo se consideran con frecuencia como intermedios en el proceso de desproporción reductora de los heterocumulenos. Por lo que se refiere al modo de coordinación III no existen evidencias sobre el mismo en complejos estables de los metales de transición, aunque las especies  $\text{M-OCO}$  se han propuesto como intermedias en determinadas transformaciones del  $\text{CO}_2$  [14] y la situación de enlace parece resultar favorable para algunos elementos de transición sobre la base de cálculos teóricos [15].

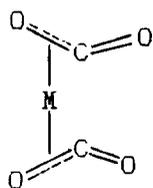


I.2.2. Enlace y fluxionalidad en los complejos de dióxido de carbono.

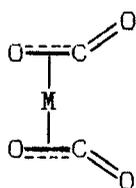
En los últimos años se han realizado diversos estudios teóricos [14-17] encaminados a determinar la naturaleza de la unión M-CO<sub>2</sub>, los cuales han puesto claramente de manifiesto la importancia de los orbitales frontera en la determinación de la estabilidad relativa de los modos de coordinación I, II y III.

En una contribución reciente, Sánchez Marcos y col. han llevado a cabo un estudio *ab initio* para la especie hipotética *trans*-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, utilizada como modelo de los compuestos de CO<sub>2</sub> descritos por nuestro grupo de investigación, que constituye el único análisis teórico realizado hasta la fecha

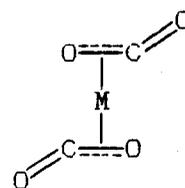
para un bis-aducto de  $\text{CO}_2$  [17]. Los compuestos  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2\text{L}_4$  presentan una geometría aproximadamente octaédrica y los ligandos  $\text{CO}_2$  se unen al metal de forma dihapto. En estado sólido, las dos moléculas de  $\text{CO}_2$  del derivado  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_3(\text{CNCHMe}_2)$  están alternadas una respecto de la otra y eclipsan a los vectores  $\text{trans-P-Mo-L}$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3$  ó  $\text{CNCHMe}_2$ ) del plano ecuatorial (VII). La situación podría resultar diferente en disolución de tal forma que los enlaces C-O coordinados podrían en principio disponerse perpendicular (XII) o paralelamente, y en este último caso adoptar geometría *cis* (XIII) o *trans* (XIV).



XII

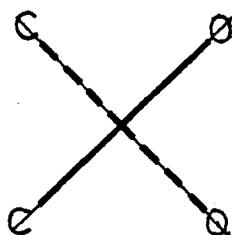


XIII

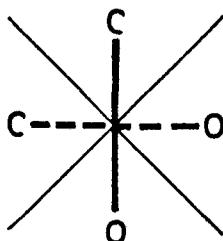


XIV

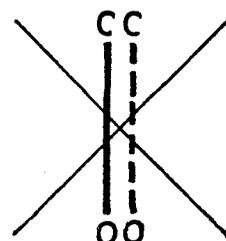
Teniendo además en cuenta la posibilidad de que las moléculas de  $\text{CO}_2$  eclipsen a los enlaces del plano ecuatorial o se dispongan sobre las bisectrices de éstos, resultan seis configuraciones principales (XV-XX).



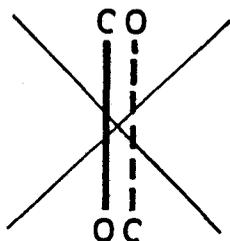
XV



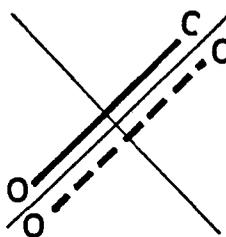
XVI



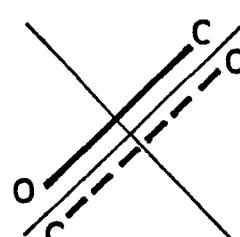
XVII



XVIII



XIX



XX

Los resultados obtenidos en el citado trabajo (Tabla 1) ponen de manifiesto la mayor estabilidad de las conformaciones en las que ambas moléculas de  $\text{CO}_2$  están alternadas una respecto de la otra. La comparación del diagrama de O.M. para las geometrías XV y XX (Figura 2) muestra la importancia de la retrodonación  $d \rightarrow \pi$  del metal al ligando  $\text{CO}_2$ , que da lugar a una apreciable estabilización de las conformaciones que contienen a las dos moléculas de  $\text{CO}_2$  mutuamente perpendiculares. Dicha contribución  $\pi$  se hallaría sin embargo notablemente mermada en la conformación eclipsada, en la que las dos moléculas de  $\text{CO}_2$  competirían por el mismo orbital del fragmento metálico. Las diferencias energéticas son mayores que las encontradas en un estudio similar realizado con el complejo análogo de etileno *trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PH}_3)_4$  [18] para el que también resulta favorecida la geometría alternada-eclipsada, de acuerdo con los resultados experimentales [19].

Tabla 1. Energías relativas de las seis principales conformaciones para el complejo *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PH}_3)_4$  [17].

<u>Conformación *</u>		<u>Energía relativa (Kcal/mol)</u>
Alternada - eclipsada	XV	0'0
Alternada - alternada	XVI	3'8
Cis - eclipsada - alternada	XVII	70'1
Trans - eclipsada - alternada	XVIII	75'1
Cis - eclipsada - eclipsada	XIX	74'1
Trans - eclipsada - eclipsada	XX	77'0

\* El primer término hace referencia a la distribución geométrica de las moléculas de  $\text{CO}_2$  y el segundo a su disposición respecto a los enlaces localizados en el plano perpendicular al eje  $\text{CO}_2\text{-M-CO}_2$ .

### Fluxionalidad.

La existencia de un proceso fluxional que involucre a la molécula de  $\text{CO}_2$  supone un fenómeno de gran interés por su rareza y puede constituir un valioso indicio acerca de la estabilidad de la unión metal- $\text{CO}_2$ . No obstante, el reducido número de complejos de  $\text{CO}_2$  caracterizados hasta el momento y la escasa estabilidad que en ocasiones presentan suponen una notable limitación al estudio de este proceso, el cual se observa por otra parte con frecuencia en moléculas similares tales como el etileno, que también actúa como ligando

dihapto. Como resulta bien conocido, en este último caso el proceso fluxional consiste en la rotación alrededor del eje del enlace metal-olefina, y encuentra un claro soporte teórico en el modelo de Dewar, Chatt y Duncanson [20].

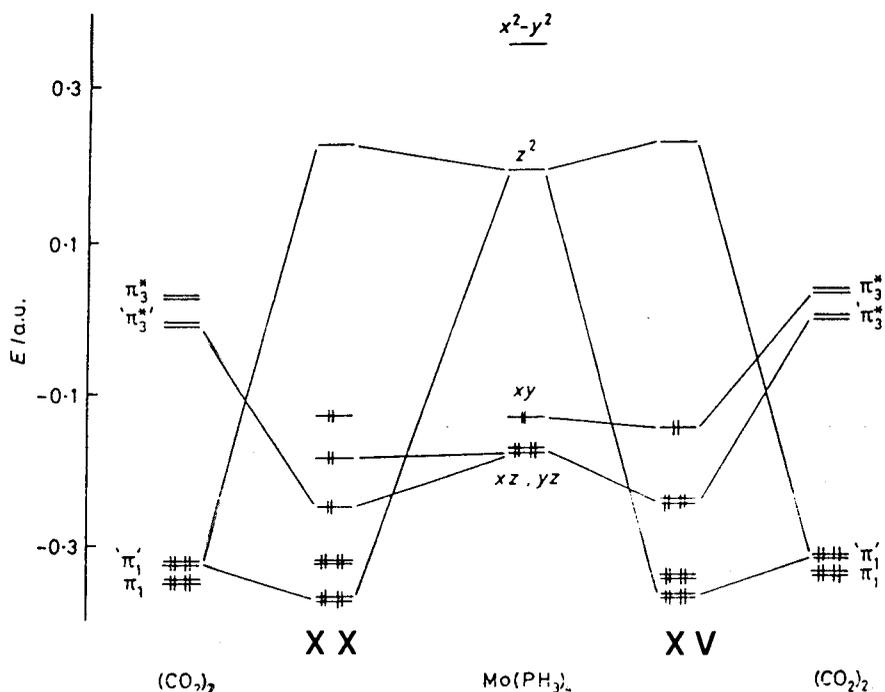
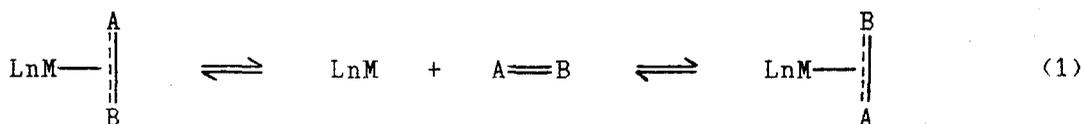


Figura 2. Diagrama simplificado de O.M. para la especie *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PH}_3)_4$  en las conformaciones XV y XX.

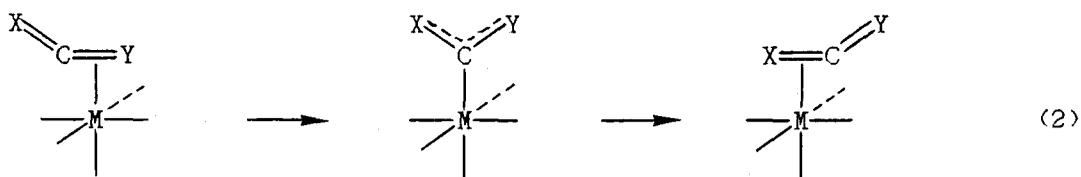
El compuesto *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  presenta espectros de RMN dependientes de la temperatura. Así, a  $50^\circ\text{C}$ , el espectro de  $^{31}\text{P}(\text{H})$  es un singlete algo ancho, que se transforma en un conjunto de líneas correspondiente a un sistema de spin AA'BB' al enfriar a  $-60^\circ\text{C}$ . La situación es semejante en los compuestos de composición *trans,mer*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{CNR})(\text{PMe}_3)_3$ , los cuales tienen asimismo espectros de RMN que varían con la temperatura.

Los citados cambios pueden explicarse considerando la existencia de distintos procesos en disolución. Una primera posibilidad consiste en la disociación de uno de los ligandos dihapto ( $\text{CO}_2$  en el caso que nos ocupa) con formación de una especie intermedia, coordinativamente insaturada, como se muestra en la ecuación 1:



La acentuada estabilidad térmica de los compuestos de  $\text{CO}_2$  preparados por nuestro grupo con anterioridad o durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral y otros datos adicionales que se discutirán con detalle en una sección posterior de esta Memoria permiten descartar este proceso.

El tránsito a través de la coordinación  $\text{C}$ -monohapto, con un cambio en la estructura electrónica de uno de los enlaces  $\text{M}-\text{CO}_2$ , del modo que se muestra en la ecuación 2, constituye en principio una segunda forma de explicar el proceso fluxional observado.

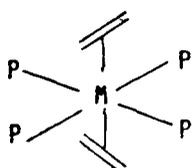


Dicha posibilidad puede sin embargo descartarse atendiendo a razones de tipo energético: los cálculos teóricos realizados por Hoffmann y col. [14] para complejos de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CS}_2$ , evidencian que el tránsito a través de la coordinación  $\text{C}$ -monohapto implica una importante desestabilización al llevar consigo la destrucción de la componente  $\pi$  del enlace, la cual supone, como se indicó con anterioridad, una importante parte de la energía total de enlace  $\text{M}-\text{CO}_2$ .

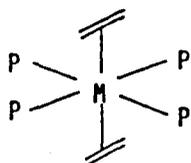
Descartadas las posibilidades anteriores, cabe considerar un tercer tipo de proceso, la rotación en torno al eje del enlace  $\text{M}-\text{CO}_2$ , que como se ha indicado con anterioridad es el responsable de la fluxionalidad de las agrupaciones  $\text{M}$ -olefina, y que por otra parte se ha propuesto, aunque no se ha analizado con detalle, como causante de los cambios espectrales observados al variar la temperatura en los compuestos *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  y *trans,mer*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{CNR})(\text{PMe}_3)_3$  [4]. La existencia en estos compuestos de dos moléculas de  $\text{CO}_2$  en posiciones mutuamente *trans* introduce complicaciones adicionales, puesto que ambas pueden rotar de manera concertada o independiente.

## Introducción

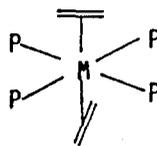
En el compuesto  $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$  se presenta una situación similar que se ha investigado mediante estudios teóricos basados en el complejo modelo  $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PH}_3)_4$  [18]. Para esta especie se pueden considerar las conformaciones XXI-XXIV, las cuales corresponden de hecho a distintos isómeros rotacionales de una misma especie química. En estado sólido, la conformación más estable es la XXI [19], y suponiendo que esta situación se mantiene en disolución, la estructura XXII constituiría una buena representación para el estado de transición asociado al proceso de giro independiente, mientras que la XXIII representaría a dicho estado si la rotación fuera concertada. Sobre la base de las diferencias de energía entre las estructuras implicadas, Veillard y col. [18] sugieren que el giro es independiente. Conviene hacer notar, sin embargo, que las diferencias entre ambos procesos son, en términos energéticos, de tan sólo  $4.9 \text{ Kcal.mol}^{-1}$  y que la confirmación experimental resulta muy difícil de efectuar y de hecho no se ha realizado hasta el presente.



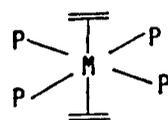
XXI



XXII



XXIII



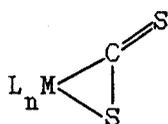
XXIV

En el complejo análogo de  $\text{CO}_2$  la diferencia de energía entre las estructuras equivalentes a XXI, XXII y XXIII son sin embargo muy superiores, y ello sugiere la posibilidad de un giro sincrónico o concertado. Ante la importancia de tal hipótesis y la imposibilidad, por razones de simetría, de obtener información de interés a partir de especies ya caracterizadas en nuestro Departamento [4] se ha considerado conveniente llevar a cabo la síntesis de complejos análogos al  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ , que contengan uno o dos ligandos fosfina bidentados. Con esta finalidad se han preparado y caracterizado especies de composición  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)_2$ , (P-P= dmpm, dmpe, dppe) y  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})_2$ , cuyo estudio espectroscópico confirma la citada hipótesis de giro concertado de las dos moléculas de dióxido de carbono.

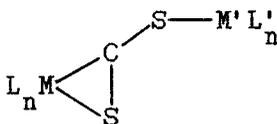
### I.3.- QUÍMICA ORGANOMETÁLICA DEL DISULFURO DE CARBONO.

La química organometálica del  $\text{CS}_2$  es de interés en la actualidad no sólo como posible, aunque cuestionado, modelo de la reactividad del dióxido de carbono sino también por su propio interés intrínseco, ya que el aislamiento de complejos de los metales de transición que incluyan al disulfuro de carbono, coordinado en forma intacta o participando en una agrupación de mayor complejidad molecular, y el estudio de la reactividad química de dichas especies, constituyen una estrategia de valor indiscutible para la comprensión de los caminos por los que esta pequeña molécula puede llegar a formar parte de unidades más complejas.

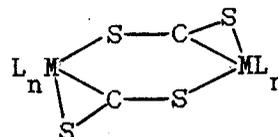
En una revisión reciente [21], Bianchini y col. han clasificado las estructuras de los complejos de  $\text{CS}_2$  en dos grandes grupos, según que la unión de esta molécula al centro metálico sea en la forma dihapto (C,S) o en la C-monohapto, los cuales pueden a su vez dividirse en varios subgrupos. Los tipos estructurales conocidos hasta la fecha se resumen en las estructuras XXV-XXXII. La mayoría de los compuestos conocidos se obtienen por reacción directa de un complejo metálico con  $\text{CS}_2$ . Las reacciones de esta clase y otras variantes sintéticas se discuten con detalle en la referencia [21]. Por su relación con el contenido de esta Tesis Doctoral, a continuación se describirán algunas reacciones características de los complejos de disulfuro de carbono.



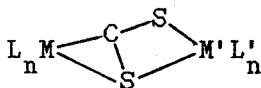
XXV



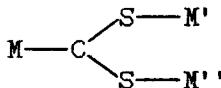
XXVI



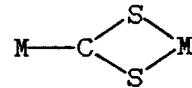
XXVII



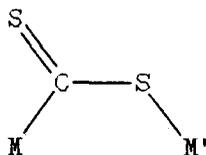
XXVIII



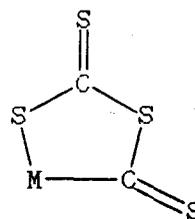
XXIX



XXX



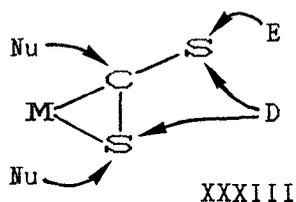
XXXI



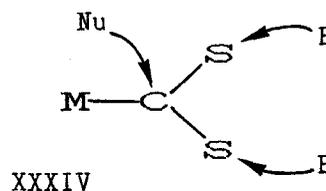
XXXII

### I.3.1. Reactividad de los complejos de sulfuro de carbono.

Como consecuencia de la coordinación a un fragmento metálico, cada uno de los átomos de la molécula de  $\text{CS}_2$  se convierte en una posición potencialmente reactiva. De hecho, las posibilidades de reacción de esta molécula coordinada son tan variadas que resulta difícil su clasificación. De acuerdo con Bianchini, Mealli y col. [21], su comportamiento químico se puede representar, de manera aproximada, como se indica en XXXIII y XXXIV.



XXXIII

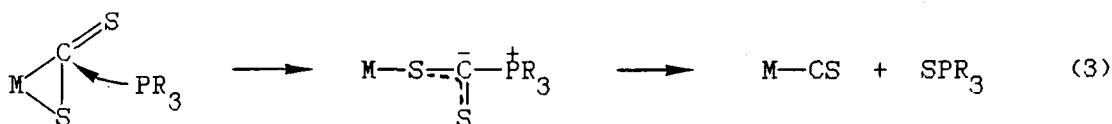


XXXIV

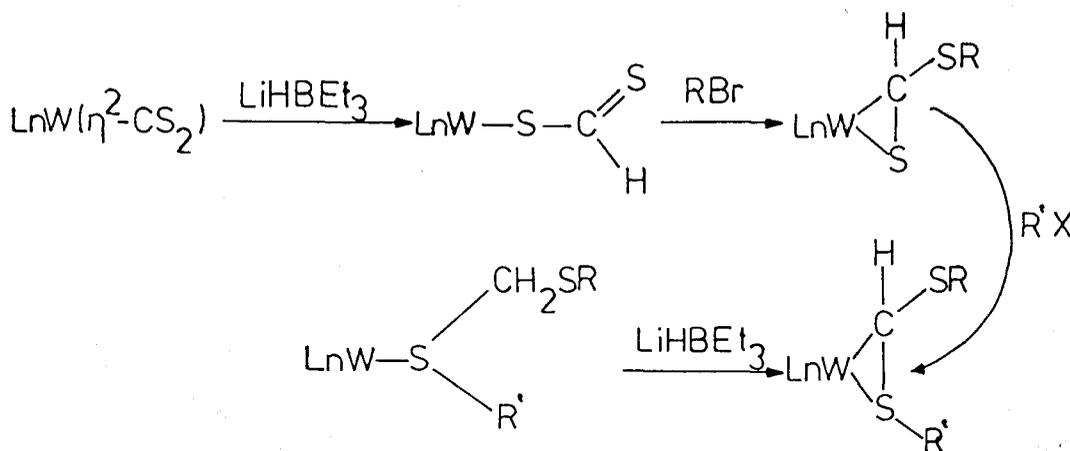
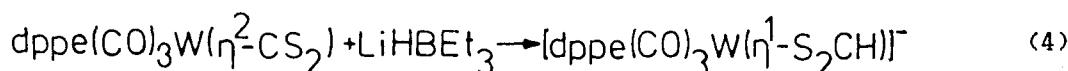
Así pues, el átomo de azufre exocíclico de los complejos  $\text{M}-\eta^2\text{-CS}_2$  (XXXIII) está muy activado respecto al ataque por reactivos electrófilos (E), mientras que el de carbono es mucho más susceptible al ataque por los nucleófilos (Nu). El átomo de azufre endocíclico parece tener también carácter electrofílico, y en su conjunto, la molécula de  $\text{CS}_2$  presenta carácter 1,3-dipolar frente a reactivos dipolarófilos. Por lo que respecta a los complejos  $\text{M}-\eta^1\text{-CS}_2$  (XXXIV), los dos átomos de azufre tienen una marcada naturaleza nucleofílica, y cuando ambos participan en interacciones de este tipo, el átomo de carbono adquiere una apreciable reactividad frente a los nucleófilos.

Reacciones con nucleófilos.

La formación de tiocarbonilo complejos, mediante una reacción de desulfuración del CS<sub>2</sub> coordinado inducida por la presencia de una fósfora terciaria, es un proceso conocido desde hace muchos años. Aunque inicialmente se sugirió que esta reacción implicaba el ataque nucleofílico de una molécula de PR<sub>3</sub> sobre el átomo de azufre endocíclico del ligando CS<sub>2</sub>, la reciente caracterización de numerosos derivados de fosfonioditiocarboxilato (ver sección I.4) sugiere la participación de estas especies como intermedios en el proceso de desulfuración, que puede tener lugar de la forma que se indica en la ecuación 3.



Otra reacción de interés, dentro de este apartado de interacciones con nucleófilos, es la que tiene lugar con el ión hidruro. En la ecuación 4 se muestra un ejemplo de reacción de este tipo que conduce a un ditioformiato complejo, cuya posterior alquilación permite la transformación de la molécula de CS<sub>2</sub> del modo indicado en el Esquema I [22].



Esquema I

I.3.2. Reacciones de inserción de disulfuro de carbono.

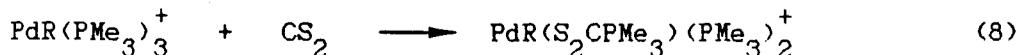
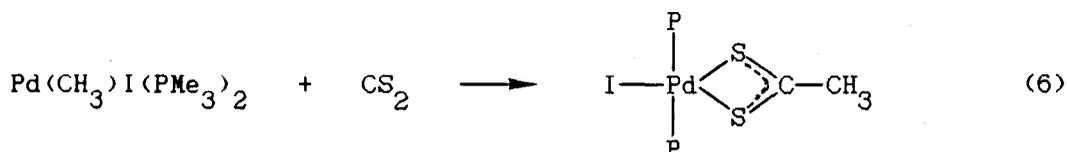
La molécula de CS<sub>2</sub> se puede insertar en distintos enlaces M-X (X= H, alquilo ó arilo, amina, etc.) con formación de los correspondientes productos de inserción, M-S<sub>2</sub>CX, que contienen uno o los dos átomos de azufre de la nueva agrupación coordinados al átomo metálico.

Muchos hidruros de los metales de transición reaccionan con CS<sub>2</sub> con formación de grupos ditioformiato, los cuales pueden actuar como ligandos mono o bidentados (ec. 5).



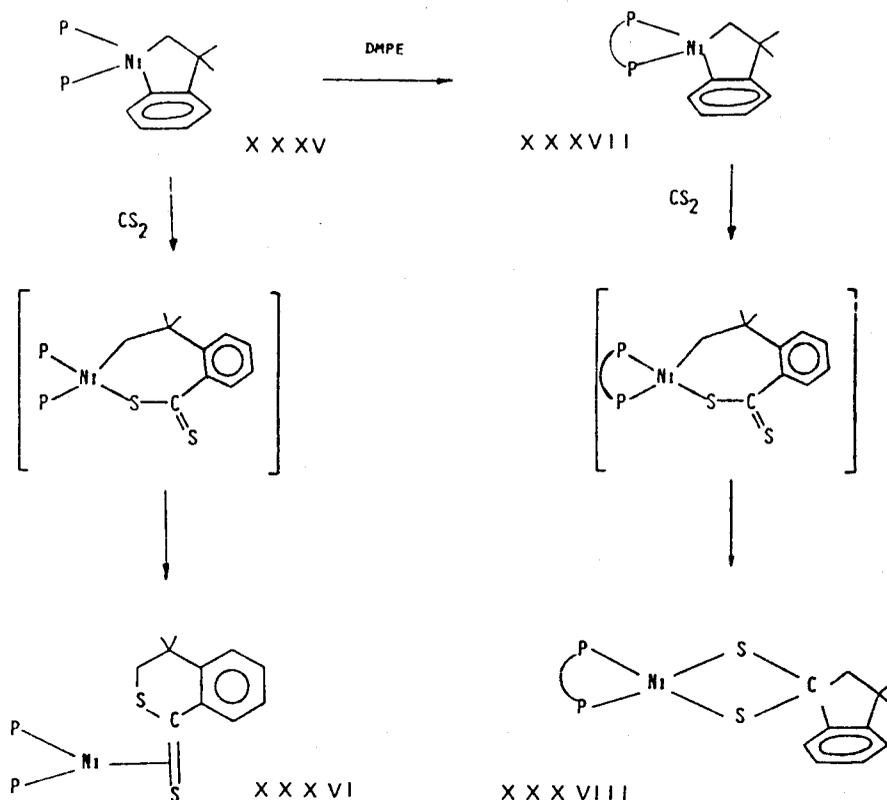
(M= Ru, Os; X= Cl, Br; [231])

Aunque la reacción de inserción de disulfuro de carbono en los enlaces M-C se conoce desde hace muchos años, el número de productos de inserción caracterizados hasta la fecha resulta muy exiguo. Werner y col. [24] han estudiado la reacción del CS<sub>2</sub> con diversos alquilo y acilo derivados de paladio y demostrado que, mientras el alquilo neutro, Pd(CH<sub>3</sub>)I(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, origina un ditioacetato (ec. 6) por inserción en el enlace Pd-CH<sub>3</sub>, el acilo Pd(COCH<sub>3</sub>)I(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o las especies catiónicas PdR(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> (R= CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, COCH<sub>3</sub>) conducen a los correspondientes complejos de fosfonioditiocarboxilato (ec. 7 y 8), que, en un sentido formal, derivan de la inserción del disulfuro de carbono en uno de los enlaces Pd-PMe<sub>3</sub> (ver sección I.4).



Muy recientemente se han aislado en nuestro Departamento diversos complejos de níquel con ligandos azufrados, entre los que destacan la especie XXXVI, que contiene un ligando ditiolactona, y el 1,1-ditiolato complejo

XXXVIII, los cuales se obtienen, respectivamente, por interacción de los niquelaciclopenteno complejos XXXV y XXXVII con CS<sub>2</sub> [25]. En ambos casos se propone la inserción inicial del disulfuro de carbono en un enlace M-C, con formación de especies intermedias que contienen un anillo metalado de siete miembros, y posterior reagrupamiento de dicho fragmento orgánico para originar los productos observados, según se recoge en el Esquema II.

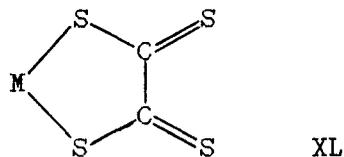
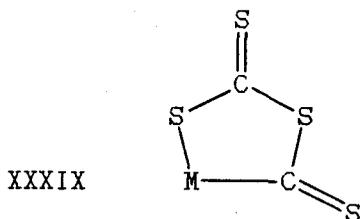


Esquema II

I.3.3. Dimerización reductora de CS<sub>2</sub> inducida por un centro metálico.

Una de las reacciones más interesantes del CS<sub>2</sub> con los complejos metálicos que poseen una alta densidad electrónica consiste en la dimerización reductora para dar el fragmento, formalmente dianiónico, C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Este acoplamiento puede ocurrir con formación de un enlace C-S, originando lo que se

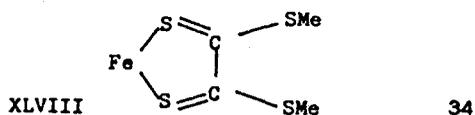
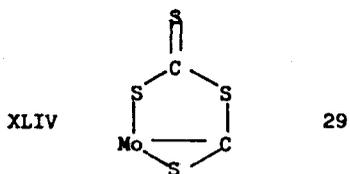
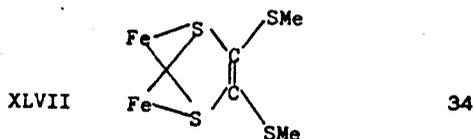
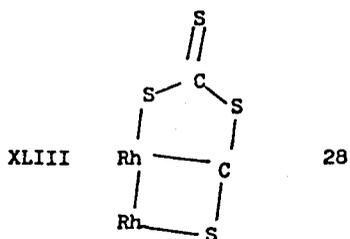
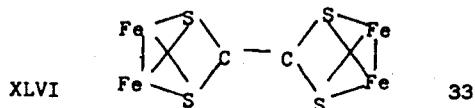
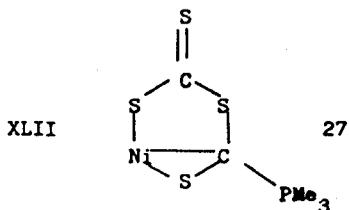
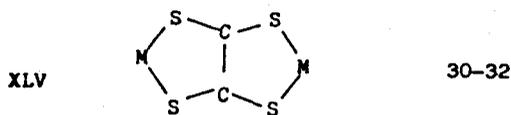
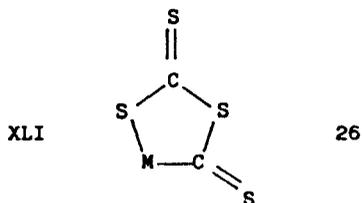
conoce como un "dímero de cabeza a cola" (XXXIX), o de un enlace C-C, con producción de un "dímero de cabeza a cabeza" (XL).



En la Tabla 2 se representan los tipos de complejos que contienen estas agrupaciones que se han caracterizado de manera inequívoca mediante difracción de rayos X.

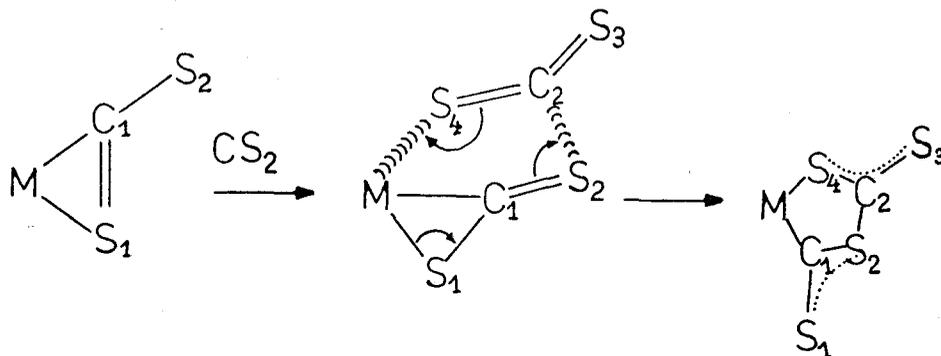
Tabla 2. Complejos que contienen a la agrupación C<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

DIMEROS DE CABEZA-COLA Refer. DIMEROS DE CABEZA-CABEZA Refer.



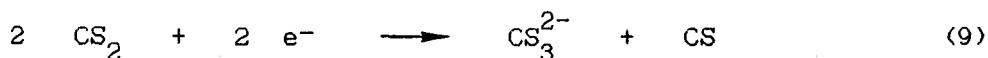
Dímeros de cabeza a cola.

El dímero de cabeza a cola,  $(S)CSC(S)S^{2-}$ , se puede considerar como un ligando carbenoide que actúa como quelatante, uniéndose al átomo metálico a través del átomo de carbono carbénico y de uno de azufre. En un sentido formal, se trata de un ligando dianiónico, y su formación a partir de dos moléculas de  $CS_2$  requiere la consiguiente oxidación bielectrónica del centro metálico. Este parece ser un requisito para tal dimerización, mientras que la formación de dímeros de cabeza a cabeza requiere la ruptura homolítica del enlace M-C de la agrupación  $M-\eta^2-CS_2$ , en un proceso radicalario que comporta un aumento de una unidad en el estado de oxidación del metal. Aunque se han propuesto distintos mecanismos para la formación de los dímeros de cabeza a cola, en el Esquema III se recoge uno de los más aceptados, que implica la adición sucesiva al centro metálico de dos moléculas de  $CS_2$ . La primera conduce al complejo  $M-\eta^2-CS_2$ , el cual experimenta un ataque electrofílico en el átomo de azufre exocíclico por el átomo de carbono de la segunda molécula de  $CS_2$  con formación del producto de condensación.

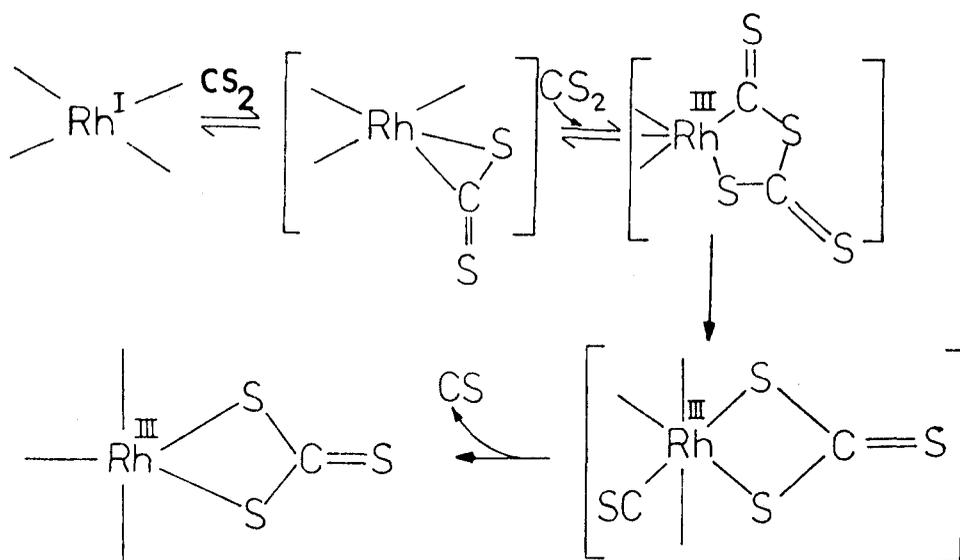


Esquema III

Los metalaciclos que resultan de estas reacciones dimerización de cabeza a cola se han propuesto como especies intermedias en el proceso denominado *desproporción reductora* del heterocumuleno, el cual se muestra de manera esquemática en la ecuación 9 para el  $CS_2$  :



Así, Thewissen ha sugerido [35] que la formación de los grupos tritio-carbonato,  $\text{CS}_3^{2-}$ , y tiocarbonilo,  $\text{CS}$ , en la reacción del  $\text{CS}_2$  con el complejo  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , tiene lugar mediante el mecanismo que se indica en el Esquema IV.



Esquema IV

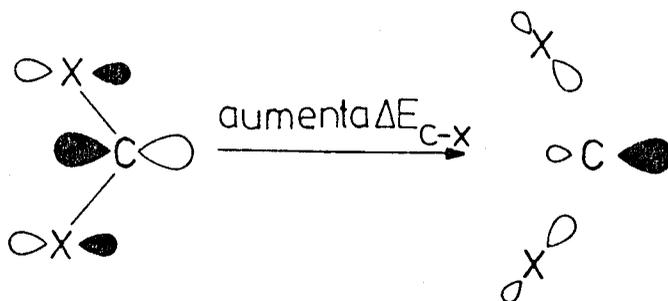
Conviene hacer notar, no obstante, que aunque el citado mecanismo se postula con carácter general en las reacciones de este tipo, no existen hasta el presente datos cinéticos que lo avalen. Por otra parte, hay que señalar también, de acuerdo con Ibers [36], que en aquellos casos en los que se han aislado los dímeros de cabeza a cola, se ha encontrado que son estables y no se transforman en los productos de desproporción, mientras que, de manera recíproca, cuando se observa la formación de estos últimos, no hay evidencias sobre la participación de los dímeros cíclicos de cabeza a cola. Todo ello cuestiona la validez del mecanismo anterior y sugiere la conveniencia de realizar estudios mecanísticos detallados que permitan el esclarecimiento de este interesante problema.

#### Dímeros de cabeza a cabeza.

La dimerización de cabeza a cabeza del disulfuro de carbono para dar tetratiooxalato es una reacción de gran interés puesto que implica la formación de un enlace carbono-carbono, proceso que reviste una considerable importancia

tanto desde un punto de vista técnico como académico. Además de este interés intrínseco, la citada reacción es objeto de una gran atención por parte de numerosos investigadores debido a la información que su estudio pueda arrojar sobre el proceso análogo basado en el dióxido de carbono, es decir, la dimerización reductora de esta molécula a ión oxalato, no observada hasta el presente en condiciones suaves, a pesar de su indudable interés tecnológico.

La bien conocida inestabilidad del ión tetratiooxalato,  $C_2S_4^{2-}$ , respecto al oxalato,  $C_2O_4^{2-}$ , se atribuye a la menor diferencia de electronegatividad que existe entre los átomos de C y S en relación con los de C y O. Ello determina que el O.M.F. de la molécula de  $CX_2$  ( $X= O, S$ ), que se utiliza en la formación del enlace C-C, cambie, al aumentar la diferencia de electronegatividad entre los átomos C-X, de la forma [31] que se indica en el Esquema V.

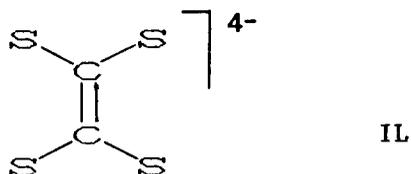


Esquema V

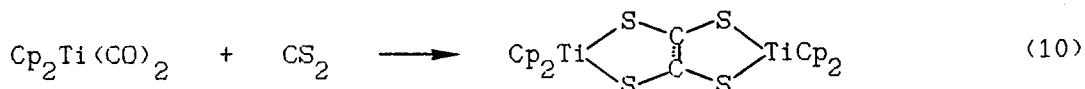
El mayor carácter direccional del o.h. sobre el átomo de C del fragmento angular  $CO_2$ , permite un mayor solapamiento y conduce en consecuencia a una interacción C-C más fuerte. Otra causa de la menor estabilidad del  $C_2S_4^{2-}$  frente al  $C_2O_4^{2-}$  es la mayor repulsión entre los pares de electrones no compartidos de los átomos de azufre, los cuales tienen un carácter mucho más difuso que los de los átomos de oxígeno en el  $CO_2$ .

Los datos estructurales disponibles hasta el presente indican que el grupo  $C_2S_4^{2-}$  se debe formular más apropiadamente como un ligando *etilen-tetratiolato* (IL). De este modo, la debilidad intrínseca del enlace  $\sigma$  C-C no juega un papel importante en la estabilidad del anión al estar dicha unión reforzada en buena medida por la interacción  $\pi$  que existe entre ambos átomos.

Por otra parte la utilización de los pares no compartidos de los átomos de azufre en la formación de enlaces con uno o más átomos metálicos disminuye la repulsión efectiva entre ellos al tiempo que proporciona una considerable estabilización termodinámica al sistema.



Se conocen varios casos de formación de ligandos tetratiooxalato por reacción directa del CS<sub>2</sub> con complejos metálicos [30-33], entre los que se ha seleccionado un caso representativo [30] en la ecuación 10:



#### I.4.- COMPLEJOS DE FOSFONIODITIOCARBOXILATO.

La utilización de los aductos de disulfuro de carbono con trialquilfosfinas, S<sub>2</sub>C-PR<sub>3</sub>, como ligandos en compuestos de coordinación de los metales de transición, ha recibido en los últimos años un creciente interés, debido en parte a la diversidad estructural de sus compuestos, al papel que estos complejos juegan como productos en las reacciones de inserción de CS<sub>2</sub> en los enlaces M-PR<sub>3</sub> y a la versátil reactividad que dichos ligandos presentan, que permite la formación de nuevos ligandos sulfurados : S<sub>2</sub>CO<sup>-2</sup>, S<sub>2</sub>CS<sup>-2</sup>, S<sub>2</sub>CH<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>C(H)PR<sub>3</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>C(Me)PR<sub>3</sub><sup>-</sup>, etc, por acción de los reactivos apropiados.

Estos aductos, conocidos desde el siglo pasado [37], pueden considerarse como "zwitteriones", con la estructura que se representa en L. El análisis estructural del ligando libre, realizado para el derivado de trietilfosfina [38] muestra que las cuatro distancias P-C presentan valores muy similares (entre 1'78 y 1'84 Å).



I.4.1. Modos de coordinación de los ligandos S<sub>2</sub>CPR<sub>3</sub>.

Las formas de coordinación más usuales del ligando fosfonioditio-carboxilato (Tabla 3) son la monodentada-S (Estructura LI), con donación de dos electrones al metal, y la bidentada-S,S' o dihapto (Estructura LII), con donación de cuatro electrones. Un caso en el que coexisten ambas es el complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(η<sup>1</sup>-S<sub>2</sub>CPCy<sub>3</sub>)(η<sup>2</sup>-S<sub>2</sub>CPCy<sub>3</sub>)]ClO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O [39b].

Tabla 3. Modos de coordinación del ligando fosfonioditio-carboxilato en complejos caracterizados estructuralmente.

	<u>Estructura</u>		<u>nº e<sup>-</sup></u>	<u>Refer.</u>
LI		σ	2	39-40
LII		η <sup>2</sup>	4	41
LIII		η <sup>3</sup>	4	42
LIV		μ-η <sup>2</sup>	4	43
LV		μ-η <sup>3</sup> -σ	6	40
LVI		μ-η <sup>2</sup> ;η <sup>3</sup>	8	44

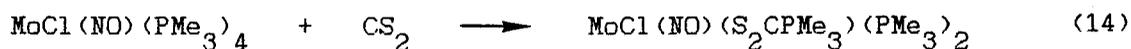
Se conocen además algunos compuestos en los que este ligando actúa como puente entre dos centros metálicos, que presentan un notable interés por su diversidad estructural. Así, por ejemplo, en la especie catiónica  $[\text{Ag}(\mu\text{-S}_2\text{CPEt}_3)(\eta^2\text{-S}_2\text{CPEt}_3)]_2^{2+}$  [43a] y en la neutra  $\text{Au}_2(\mu\text{-S}_2\text{CPEt}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_6$  [43b] el ligando sulfurado actúa como puente (Estructura LIV), uniéndose un átomo de azufre a cada átomo metálico mediante un enlace  $\sigma$ , siendo la donación total de 4 electrones, mientras que en el compuesto  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)(\mu\text{-S}_2\text{CPEt}_3)]_2$  [40], existe una coordinación puente asimétrica del tipo LV.

#### I.4.2. Métodos de preparación de complejos con ligandos $\text{S}_2\text{CPR}_3$ .

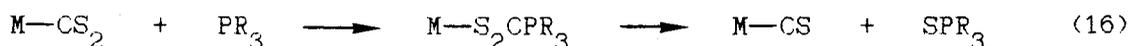
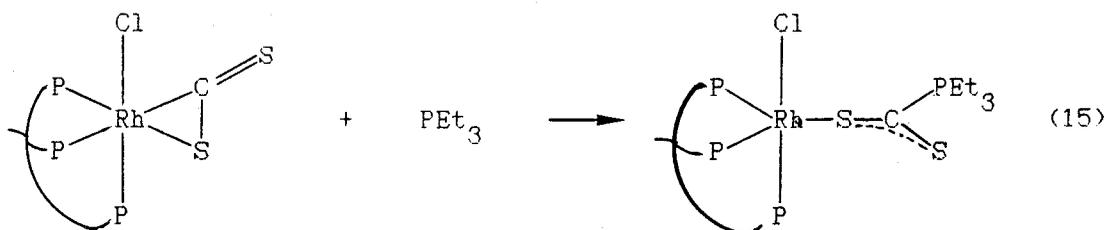
Los métodos de preparación descritos en la bibliografía para los complejos que contienen ligandos fosfonioditiocarboxilato se pueden resumir en los tres tipos de reacciones que se indican de manera esquemática a continuación:



La reacción del disulfuro de carbono con complejos metálicos que poseen ligandos trialquilfosfina puede conducir a compuestos de coordinación en los que se haya formado un nuevo ligando  $\text{S}_2\text{CPR}_3$ . Este es el caso de la adición de  $\text{CS}_2$  al complejo  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$ , que da lugar [42] a la formación de la especie  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{PMe}_3)_2$ , de acuerdo con la ec. 14.



Por otra parte, el ataque nucleofílico de la trietilfosfina sobre el átomo de carbono del ligando  $\text{CS}_2$  en el compuesto  $\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)\text{Cl}(\text{triphos})$ , origina el complejo  $\text{Rh}(\text{S}_2\text{CPEt}_3)\text{Cl}(\text{triphos})$  (ec. 15) [45]. Las reacciones de este tipo se han propuesto como etapa intermedia en los procesos de desulfuración del  $\text{CS}_2$  coordinado, con formación de tiocarbonilo complejos (ec. 16), según se indicó en la sección I.3.1.

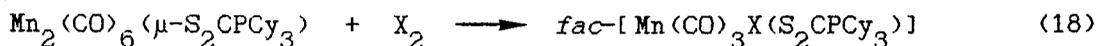


La tercera ruta sintética para este tipo de complejos consiste en la adición del ligando libre,  $\text{S}_2\text{CPR}_3$ , a un complejo precursor adecuado, como se muestra en la ecuación 17 [46].



#### 1.4.3. Reactividad química.

Los ligandos  $\text{S}_2\text{CPR}_3$  pueden permanecer inalterados en algunas de las reacciones que experimentan los complejos que los contienen. En otros casos se produce sin embargo una variación de su modo de coordinación, ocasionada por un cambio en las características electrónicas o estéricas de los nuevos ligandos. Así, mientras que la coordinación puente observada en el complejo  $\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{CPCy}_3)$  no se modifica por sustitución de uno o dos grupos carbonilo por otros ligandos ( $\text{PR}_3$ ,  $\text{CNR}$ ,  $\text{dppm}$ ), el tratamiento con agentes oxidantes ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) provoca [44] la ruptura de la unidad dímica (ec. 18).



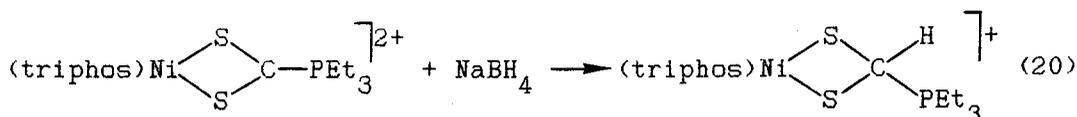
De especial interés por su relación con algunos de los resultados de la presente Tesis resultan las reacciones con agentes nucleófilos y electrófilos, en las que se ponen de manifiesto las características electrónicas de cada átomo en estos aductos cuando se hallan coordinados. Así, mientras que los átomos de azufre del ligando libre tienen un acentuado carácter nucleófilo, el átomo de carbono de la agrupación  $\text{CS}_2$  no muestra un comportamiento definido. La marcada naturaleza electrófila que dicho átomo presenta en el ligando zwitteriónico coordinado se manifiesta por ejemplo en la facilidad con

que puede eliminar un ion hidruro de ciertos disolventes, con formación de un ligando  $S_2C(H)PEt_3^-$  [47]. Este carácter electrófilo es similar al que se presenta en otros ligandos de tipo 1,1'-ditiolato (xantatos, ditiocarbamatos, etc.), y así, en el ejemplo que se muestra en la ecuación 19, el ligando xantato,  $S_2COR^-$  (R= Me, Et,  $^iPr$ ), sufre un ataque nucleófilo por una molécula de trimetilfosfina, con formación del ligando  $S_2C(PMe_3)OR^-$  [48].

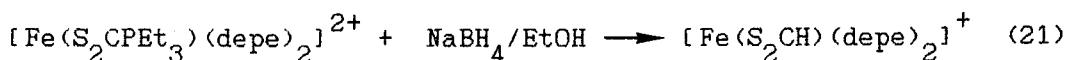


El ataque de agentes nucleófilos sobre el átomo de carbono de la agrupación  $CS_2$  del ligando coordinado puede originar distintos tipos de especies:

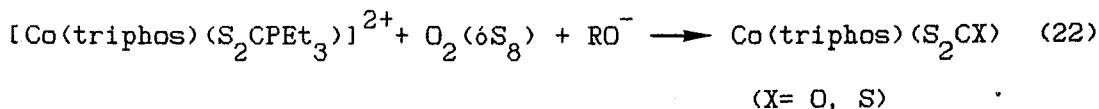
- a) Productos de adición, en los que el nucleófilo queda unido, junto a la fosfina, al átomo de carbono en cuestión (ec. 20) [49].



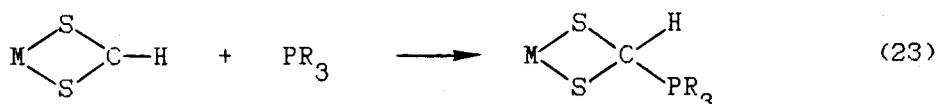
- b) Un ligando ditiocarbamato, como resultado del desplazamiento de la fosfina por el ion hidruro (ec. 21) [50].



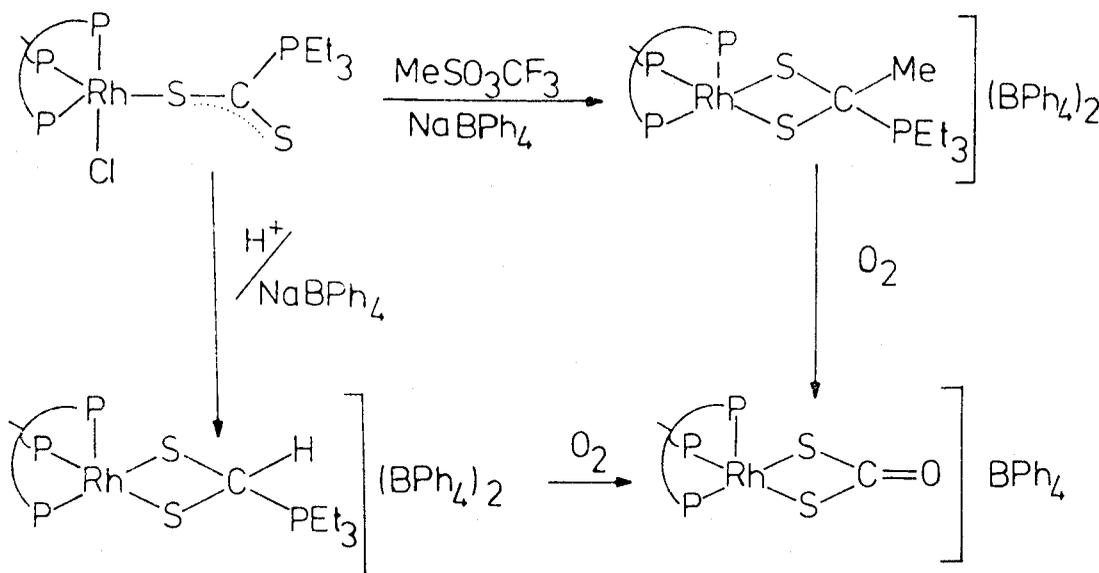
- c) Determinados productos de sustitución en dicho átomo de carbono. Así, el tratamiento de una disolución del complejo  $[Co(\text{triphos})(S_2CPEt_3)](BPh_4)_2$  con oxígeno o azufre elemental, en presencia de un nucleófilo como etóxido de sodio, produce (ec. 22) especies neutras que contienen a los ligandos ditio- y tritio-carbonato, respectivamente [51].



La formación de ligandos del tipo  $S_2C(H)PR_3^-$  puede ocurrir también por ataque nucleofílico de una fosfina terciaria sobre el átomo de carbono de un ligando ditioformiato (ec. 23) [24,52].



Durante el periodo de realización del presente trabajo se ha descrito un estudio sobre la reactividad de los complejos de fosfonioditiocarboxilato frente a agentes electrófilos [53]. Algunos de estos resultados presentan gran similitud con los descritos en esta Tesis y se muestran en el Esquema VI.

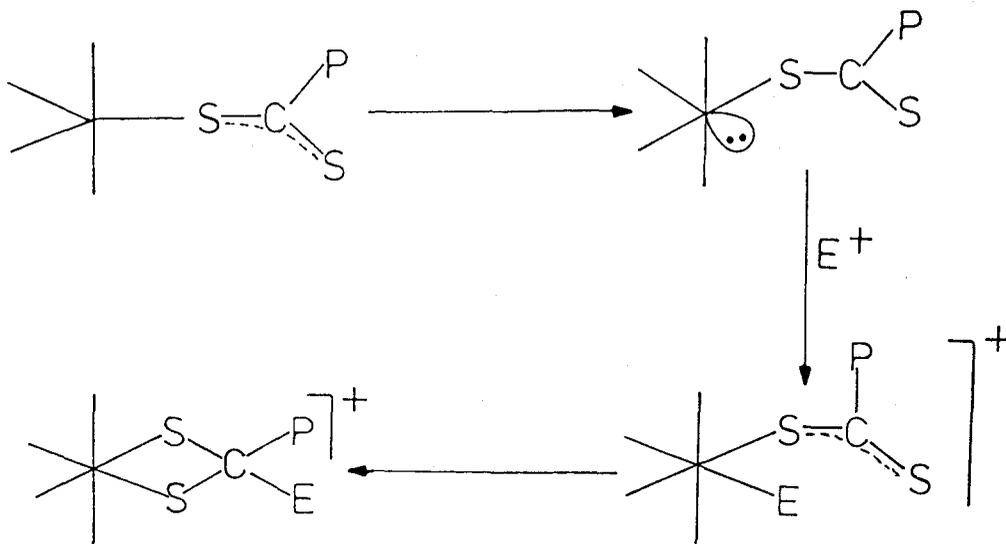


Esquema VI

En los procesos indicados, un sólo equivalente del agente electrófilo ( $\text{HOSO}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{HBF}_4$  o  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$ ) es responsable tanto de la oxidación del metal (que pasa desde el estado de oxidación formal +1 al +3) como de la formación de los productos de reacción. Bianchini y col. proponen por ello el mecanismo que se recoge en el Esquema VII, en el que se postula el ataque inicial del electrófilo ( $\text{E}^+$ ) sobre el HOMO del fragmento metálico, con ligero desplazamiento del ligando sulfurado y oxidación del metal en dos unidades,

## Introducción

seguido de la emigración del grupo E sobre el átomo de carbono de la agrupación CS<sub>2</sub>. Este último paso puede ser inducido por el átomo de azufre del nuevo ligando que tiende a alcanzar la coordinación quelatante más estable.



Esquema VII

**II. MATERIALES Y METODOS  
EXPERIMENTALES**

Los análisis elementales de los nuevos compuestos sintetizados en este trabajo se han realizado en el centro "Pascher Microanalytical Laboratory", Bonn, o en el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sevilla. Los espectros de IR se han registrado en espectroscopios Perkin-Elmer, modelos 577, 684 y 883, y los de RMN (núcleos  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ ) en un espectrómetro Varian, modelo XL-200. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  se han determinado con respecto a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 %) como referencia externa, mientras que los de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  están referenciados con respecto al tetrametilsilano (TMS), usando respectivamente las señales de resonancia del  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del disolvente como referencia interna.

Dado que la mayoría de los compuestos preparados y de los reactivos utilizados en este trabajo reaccionan rápidamente con el oxígeno y el vapor de agua atmosféricos, todas las operaciones se han llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk para este tipo de trabajos [54].

Los disolventes se han empleado absolutamente anhidros, eliminándose asimismo el oxígeno disuelto antes de su uso. La fracción de éter de petróleo utilizada tenía un intervalo de ebullición de 40-60° C.

Los ligandos trimetilfosfina [55] y terc-butilisonitrilo [56] se han preparado mediante los procedimientos descritos en la bibliografía. La fosfina quelatante  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ , dmpe, se ha obtenido a partir del derivado comercial 1,2-bis(diclorofosfina)etano,  $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCL}_2$ , y  $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$ . Los compuestos *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  [4] y *trans*- $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ , (M= Mo, W) [19], se han sintetizado siguiendo los métodos descritos en trabajos realizados con anterioridad en este Departamento.

### II.1.- COMPLEJOS DE DIOXIDO DE CARBONO DE MOLIBDENO (O).

Los compuestos *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$ , C1, *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PMe}_3)_2$ , C2, y *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dppe})(\text{PMe}_3)_2$ , C3, se preparan de modo similar, por reacción del complejo *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  con la cantidad estequiométricamente necesaria de la fosfina quelatante. Las pequeñas diferencias encontradas en los procedimientos sintéticos correspondientes aconsejan, no obstante, la descripción pormenorizada de los mismos.

#### *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$ , C1.

Sobre una disolución de 0'49 g (1'0 mmol) de *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  en 40  $\text{cm}^3$  de THF se añaden 0'25  $\text{cm}^3$  (aproximadamente 1'25 mmol) de  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ , dmpe, y la mezcla se agita durante 20 min. a la temperatura ambiente. Al cabo de dicho tiempo, el color ámbar de la disolución inicial se transforma en un amarillo muy pálido, casi incoloro. El seguimiento de la reacción por espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra que ésta es prácticamente cuantitativa, observándose, además de las señales características de C1, las correspondientes a la trimetilfosfina libre desprendida de la reacción y al ligero exceso de dmpe utilizado. Tras llevar a sequedad la disolución, el residuo que resulta se extrae con 20-25  $\text{cm}^3$  de  $\text{Et}_2\text{O}$  y se centrifuga. La disolución así obtenida se concentra, mediante evaporación bajo presión reducida de una parte del disolvente. Al enfriar a -30°C durante varias horas se obtienen monocristales del complejo C1 de geometría y tamaño adecuados para un estudio cristalográfico de difracción de rayos X.

trans-Mo(CO)<sub>2</sub>(dmpm)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C2.

A una disolución del complejo *trans*-Mo(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0'49 g, 1'0 mmol) en 30 cm<sup>3</sup> de THF se le añade un milimol (2 cm<sup>3</sup> de una disolución 0'5 M en THF) de Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>, dmpm, y la mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 30 min. Al cabo de este período se lleva a sequedad, el residuo sólido se lava con éter de petróleo y se seca bajo vacío. Se obtiene así el complejo **C2** en forma de sólido de color amarillo con un aceptable grado de pureza. La formación de este compuesto en las condiciones indicadas es prácticamente cuantitativa según se deduce de los estudios de RMN de <sup>31</sup>P(1H) realizados con la mezcla de reacción. Por cristalización desde una disolución de tolueno se obtienen cristales de color naranja de **C2**.

trans-Mo(CO)<sub>2</sub>(dppe)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C3.

Sobre una disolución de 0'49 g (1'0 mmol) de *trans*-Mo(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> en 30 cm<sup>3</sup> de THF se transfiere otra disolución de 0'50 g (1'25 mmol) de Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>, dppe, en 20 cm<sup>3</sup> de THF. Tras 4 días de agitación a la temperatura ambiente se centrifuga la disolución que resulta y se eliminan los componentes volátiles de la misma mediante evaporación bajo vacío. El sólido amarillo que se obtiene se extrae con 20-30 cm<sup>3</sup> de THF y la disolución se centrifuga. Por enfriamiento a -30°C se obtiene el complejo **C3** puro en forma de sólido microcristalino de color amarillo.

Si la preparación del compuesto **C3** se lleva a cabo a temperatura superior a la ambiente (50-60°C) se observa la descomposición parcial de la muestra, y se detecta la presencia, entre otras especies, del dicarbonilo *cis*-Mo(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> junto con óxido de trimetilfosfina P(O)Me<sub>3</sub>.

trans-Mo(CO)<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>, C4.

0'3 cm<sup>3</sup> (aproximadamente 1'5 mmol) de dmpe se añaden sobre una disolución de 0'49 g (1'0 mmol) del complejo **C1** en 30 cm<sup>3</sup> de THF y la mezcla de reacción que resulta se transfiere a una ampolla de vidrio con cierre de teflón, capaz de soportar presiones algo superiores a la atmosférica (1-1'5 atm.). Después de eliminar la mayor parte del gas inerte presente mediante vacío, se introduce una presión de 1'1-1'2 atm. de CO<sub>2</sub> a fin de dificultar la descomposición de los complejos de CO<sub>2</sub>. La mezcla se agita durante 3 h. a

60°C y al cabo de este tiempo, el análisis de una fracción alícuota mediante espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  pone de manifiesto la existencia del complejo **C4** como especie mayoritaria en disolución (Rdto. 80-85 %). Al evaporar el disolvente mediante vacío se obtiene un residuo sólido de color amarillo que se lava con  $\text{Et}_2\text{O}$  y se recristaliza desde tolueno. Conviene señalar que la reacción no transcurre con velocidad apreciable a temperaturas algo inferiores a la indicada; y así, al cabo de 5 h. de agitación a 45°C de la mezcla de reacción, la especie mayoritaria es el producto de partida **C1**. Por otra parte, el empleo de temperaturas o tiempos de reacción superiores a los indicados disminuyen el rendimiento de la especie **C4** deseada, por formación de diversos subproductos no identificados.

Tabla 4. Datos analíticos de los compuestos **C1** - **C4**.

Nº	Compuesto	Color	Análisis % (a)	
			C	H
<b>C1</b>	$\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$	amarillo pálido	34'3 (34'6)	7'0 (7'0)
<b>C2</b>	$\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PMe}_3)_2$	amarillo-naranja	32'8 (33'1)	6'6 (6'8)
<b>C3</b>	$\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dppe})(\text{PMe}_3)_2$	amarillo	56'8 (55'6)	6'3 (5'7)
<b>C4</b>	$\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})_2$	amarillo	35'1 (34'7)	6'7 (6'6)

(a) Valores calculados entre paréntesis.

## II.2.-COMPUESTOS DE Mo Y W CON LIGANDOS DERIVADOS DEL DISULFURO DE CARBONO.

### II.2.1. Reacción de los complejos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con $\text{CS}_2$ y $\text{SCO}$ . Aislamiento de los dímeros de cabeza a cola $\text{M}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ . (M= Mo, C5; W, C6).

#### $\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ , C5.

Sobre una disolución de la especie  $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$  (0'46 g, 1'0 mmol) en 40  $\text{cm}^3$  de  $\text{Et}_2\text{O}$  se añaden 2 mmoles de  $\text{CS}_2$  (2'0  $\text{cm}^3$  de una disolución 1'0 M en  $\text{Et}_2\text{O}$ ). La disolución se oscurece de manera instantánea, y se observa

además la aparición inmediata de un sólido de color muy oscuro, prácticamente negro. La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 30-40 min. y al cabo de este tiempo se filtra, lavándose el sólido negro que resulta con dos porciones de Et<sub>2</sub>O. Se obtienen de este modo 0'45 g del producto crudo **C5** (Rdto. 90 %), de pureza suficiente para su uso directo, sin purificación adicional, como material de partida para síntesis posteriores. El aislamiento del producto de pureza analítica se consigue mediante extracción con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o acetona, centrifugación y cristalización desde estas disoluciones, tras evaporación parcial del disolvente, por enfriamiento a -30°C. Se obtienen cristales de color rojo muy oscuro, casi negro, del complejo **C5**, adecuados para un estudio de difracción de rayos X de monocristal. Resulta conveniente mencionar que las disoluciones de este compuesto en THF son dicróicas, presentando color verde a la luz reflejada y rojo a la luz transmitida.

La preparación de una muestra del complejo **C5** enriquecida al 50% en <sup>13</sup>CS<sub>2</sub> se lleva a cabo de forma análoga a la descrita para la especie isotópicamente normal, mediante la utilización de una disolución de CS<sub>2</sub> en Et<sub>2</sub>O preparada con cantidades equimoleculares de <sup>12</sup>CS<sub>2</sub> y <sup>13</sup>CS<sub>2</sub>.

La síntesis del complejo análogo de wolframio, W(C<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, **C6**, se realiza de modo similar, siguiendo un procedimiento experimental análogo al descrito en el apartado anterior. Se utiliza como compuesto de partida el complejo *trans*-W(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, y el producto **C6** puro, obtenido mediante cristalización desde una disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, es también de color rojo oscuro, aunque tiene apariencia menos cristalina que el derivado de molibdeno **C5**.

#### Reacciones con sulfuro de carbonilo.

A través de una disolución del complejo *trans*-Mo(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0'46 g, 1'0 mmol) en 40 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O se burbujea SCO durante 2 min., observándose el oscurecimiento instantáneo de la disolución y la aparición de un sólido de color verde oscuro. Tras 10 min. de agitación a la temperatura ambiente se elimina el exceso del sulfuro de carbonilo mediante evaporación parcial bajo vacío, se filtra la suspensión que resulta y el sólido obtenido se lava con Et<sub>2</sub>O y se identifica espectroscópicamente como Mo(S<sub>2</sub>CO)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (IR; RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)).

De forma análoga se aísla el derivado de wolframio,  $W(S_2CO)(CO)_2(PMe_3)_3$ , mediante la utilización de *trans*- $W(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$  como material de partida.

II.2.2. Reacción del complejo C5 con CNCMe<sub>3</sub> : Formación del derivado Mo(C<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)(CNCMe<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C7.

La reacción del complejo C5 con un exceso de terc-butilisonitrilo es incompleta después de tres días de agitación a la temperatura ambiente, quedando una apreciable cantidad de material de partida sin reaccionar. Sin embargo, si la reacción se lleva a cabo a temperaturas superiores (40-65°C) se observa la formación de diversas especies en disolución, cuyas proporciones relativas dependen en gran medida de la temperatura y del tiempo de reacción. La eliminación del disolvente (THF ó CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), por evaporación mediante vacío, y la posterior adición de Et<sub>2</sub>O permiten la separación de dos fracciones, una soluble y la otra insoluble en este disolvente.

La fracción soluble contiene una mezcla de especies cuya elevada solubilidad en los disolventes orgánicos poco polares (Et<sub>2</sub>O, éter de petróleo) no permite su separación y purificación. De la insoluble se aísla el compuesto Mo(C<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)(CNCMe<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C7, mediante cristalización desde acetona.

A continuación se describe el método de síntesis más adecuado para este complejo: A una disolución del compuesto C5 (0'50 g, 1'0 mmol) en 100 cm<sup>3</sup> de THF se le añaden 2'0 cm<sup>3</sup> de una disolución 1'0 M de CNCMe<sub>3</sub> en THF. La mezcla se agita a 40°C durante 2-3 días, observándose al cabo de este período un cambio del color de la disolución, desde el verde inicial al rojo. Tras evaporar el disolvente mediante vacío hasta sequedad y separar los compuestos solubles en Et<sub>2</sub>O por extracción con dicho disolvente, se obtiene el complejo C7 en forma de sólido de color rojo oscuro. Rdto. 20-30%. El producto se purifica mediante cristalización desde acetona, proceso que proporciona el compuesto C7 en forma de sólido microcristalino de color naranja.

II.2.3. Reacciones de metilación del complejo C5: Aislamiento de las especies  $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]^+ \text{X}^-$ , (X= I, C8a;  $\text{O}_3\text{SCF}_3$ , C8b;  $\text{PF}_6$ , C8c;  $\text{BF}_4$ , C8d).

Reacción con yodometano.

Sobre una disolución del compuesto  $\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ , **C5** (0'50 g, 1'0 mmol), en 50  $\text{cm}^3$  de THF se añaden 0'2  $\text{cm}^3$  (aproximadamente 3 mmoles) de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Al cabo de 15-20 min. de agitación a la temperatura ambiente se observa la aparición de un sólido de color púrpura. La agitación se mantiene hasta un tiempo total de 90 min., tras el cual se elimina la mayor parte del disolvente y el exceso de  $\text{CH}_3\text{I}$  por evaporación a presión reducida, hasta un volumen final de ~ 8-10  $\text{cm}^3$ . La precipitación del producto se completa mediante la adición de 20  $\text{cm}^3$  de  $\text{Et}_2\text{O}$  sobre la suspensión, que se mantiene con agitación magnética. Tras separar el líquido que sobrenada, se lava el sólido púrpura obtenido con 20  $\text{cm}^3$  de  $\text{Et}_2\text{O}$  y se seca bajo vacío durante unos minutos. El rendimiento es alto (70-80%) pero el producto deseado,  $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]^+ \text{I}^-$ , **C8a**, está algo impurificado por  $\text{PMe}_3^+ \text{I}^-$ , cuya eliminación por sucesivas cristalizaciones desde acetona no es completa.

Reacción con  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$  e intercambio aniónico con  $\text{NH}_4^+ \text{PF}_6^-$ .

A una disolución del complejo **C5** (0'50 g, 1'0 mmol) en 40  $\text{cm}^3$  de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se le adiciona 1'0  $\text{cm}^3$  de una disolución 1'0 M de trifluorometanosulfonato de metilo,  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$ , en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y la mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 40 min. Al cabo de este tiempo la disolución se concentra hasta un volumen de ~ 6-8  $\text{cm}^3$ , y se induce la precipitación del producto de reacción,  $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]^+ \text{O}_3\text{SCF}_3^-$ , **C8b**, en forma de sólido de color púrpura, con un alto rendimiento, mediante la adición de 20  $\text{cm}^3$  de  $\text{Et}_2\text{O}$ . El producto crudo que resulta se disuelve en 20  $\text{cm}^3$  de acetona y la disolución se transfiere sobre otra de 0'16 g de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (1'0 mmol) en 10  $\text{cm}^3$  de agua, con agitación, lo que origina la precipitación del derivado de hexafluorofosfato,  $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]^+ \text{PF}_6^-$ , **C8c**, como sólido púrpura, insoluble en agua y en  $\text{Et}_2\text{O}$ , pero muy soluble en acetona. Tras filtrar la suspensión, se lava el sólido con agua a fin de eliminar los restos de  $\text{NH}_4^+ \text{O}_3\text{SCF}_3^-$ , y con  $\text{Et}_2\text{O}$ , y se seca bajo vacío (Rdto. 85-90%). Por

cristalización desde una mezcla de agua y acetona, 1:1, se obtienen cristales con forma de prisma, de color rojo-negro, del compuesto C8c.

Reacción con  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  : Aislamiento de  $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]^+ \text{BF}_4^-$ , C8d.

Se transfiere una disolución de 0'15 g de  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  (1'0 mmol) en 15  $\text{cm}^3$  de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sobre otra de 0'50 g (1'0 mmol) del compuesto C5 en 30  $\text{cm}^3$  de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Al cabo de 10-15 min. de agitación, el color rojo-sangre inicial se transforma en púrpura. Después de una hora de reacción se evapora a presión reducida la fracción volátil, y el residuo sólido resultante se trata con  $\text{Et}_2\text{O}$ . Se necesitan dos o tres lavados con este disolvente para eliminar las impurezas que confieren al producto carácter aceitoso, tras los cuales se obtiene el complejo C8d en forma de sólido de color negro. La cristalización del producto bruto desde una mezcla de disolventes tolueno- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) permite su obtención como sólido microcristalino de color negro. Mediante recristalización desde una mezcla agua-acetona (2:1) se consiguen monocristales de C8d, de color rojo muy oscuro.

II.2.4. Reacción del complejo C5 con CO. Aislamiento de las especies  $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ , C9,  $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}(\text{Me})\text{PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{I}^-$ , C10, y  $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{BF}_4^-$ , C11.

Trimetilfosfonioditiocarboxilatodicarbonilbis(trimetilfosfina)molibdeno(0),  $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ , C9.

Una disolución del compuesto C5 (0'50 g, 1'0 mmol) en 60  $\text{cm}^3$  de THF se hace reaccionar con monóxido de carbono a 60°C, bajo una presión total de CO de 2 atm., en presencia de  $\text{PMe}_3$  (0'7  $\text{cm}^3$  de una disolución 1'0 M en THF, 0'7 mmol), durante 3-4 h. Al término de este período, y tras eliminar el exceso de CO del matraz de reacción por evaporación parcial de la disolución enfriada a 0°C, se destila la fracción volátil a presión reducida y se recoge en un recipiente enfriado con nitrógeno líquido. El destilado así obtenido se calienta hasta alcanzar la temperatura ambiente, y se trata con un exceso (2 mmoles) de  $\text{PMe}_3$  pura, que al reaccionar con el  $\text{CS}_2$  desprendido, origina el aducto  $\text{CS}_2 \cdot \text{PMe}_3$  en forma de sólido de color salmón, insoluble en el medio de reacción (Rdto. 40-50%). Sobre el residuo sólido de color rojo oscuro que resulta de la

## Materiales y Métodos Experimentales

destilación de los componentes volátiles se añaden 30 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O, resultando una disolución roja del complejo **C9** y un sólido de color marrón, constituido por productos muy insolubles no identificados. Mediante centrifugación de la disolución, eliminación bajo vacío de una parte del disolvente y enfriamiento a -30°C durante una noche, se obtiene el compuesto **C9** en forma de sólido microcristalino de color rojo. Rdto. 40-50%.

La utilización en esta preparación de una muestra del complejo **C5** enriquecida al 50% en <sup>13</sup>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> y el análisis mediante espectroscopía de RMN de <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H) de la mezcla de reacción permiten la detección del CS<sub>2</sub> libre formado en este proceso, que origina una señal a 192'7 ppm.

Tabla 5. Datos analíticos de los compuestos **C5** - **C11**.

Nº	Compuesto	Color	Análisis % (a)			
			C	H	S	N
<b>C5</b>	Mo(C <sub>2</sub> S <sub>4</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	negro	31'1 (30'9)	6'2 (6'2)	24'1 (25'4)	---
<b>C6</b>	W(C <sub>2</sub> S <sub>4</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	rojo	27'0 (26'4)	5'2 (5'2)		---
<b>C7</b>	Mo(C <sub>2</sub> S <sub>4</sub> )(CNCMe <sub>3</sub> )(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	naranja	34'4 (34'3)	6'2 (6'4)	22'6 (22'9)	2'4 (2'5)
<b>C8c</b>	[Mo(C <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Me)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	púrpura	25'5 (25'3)	5'5 (5'1)	19'1 (19'3)	---
<b>C9</b>	Mo(S <sub>2</sub> CPMe <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	rojo	31'5 (31'6)	5'9 (5'9)	14'0 (14'0)	---
<b>C10</b>	[Mo(S <sub>2</sub> C(Me)PMe <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	naranja	26'4 (26'1)	4'9 (5'0)		---
<b>C11</b>	[Mo(S <sub>2</sub> C(H)PMe <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	rojo	26'7 (26'5)	5'0 (5'1)		---

(a) Valores calculados entre paréntesis.

### [Mo(S<sub>2</sub>C(Me)PMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> I<sup>-</sup>, C10.

Sobre una disolución de 0'46 g (1'0 mmol) del complejo **C9** en 30 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O se añaden dos equivalentes de CH<sub>3</sub>I (2 cm<sup>3</sup> de una disolución 1'0 M en Et<sub>2</sub>O). La mezcla se agita durante 6 h., observándose la precipitación del

## Materiales y Métodos Experimentales

complejo C10 en forma de sólido de color amarillo. Al cabo de este período se procede a filtrar la suspensión y a lavar el sólido con Et<sub>2</sub>O, resultando un rendimiento del 80-90% del producto crudo, el cual se recrystaliza desde acetona. Se obtienen de este modo cristales de color naranja de la especie C10.

[Mo(S<sub>2</sub>C(H)PMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, C11.

Se adicionan 7'4 cm<sup>3</sup> de una disolución 0'18 M de HBF<sub>4</sub> en Et<sub>2</sub>O (1'3 mmol) sobre una disolución de 0'46 g (1'0 mmol) del compuesto C9 en 30 cm<sup>3</sup> de una mezcla 1:1 de acetona y Et<sub>2</sub>O. Al cabo de 1 h. de agitación se elimina la fracción volátil por evaporación mediante vacío. El residuo aceitoso que resulta se lava varias veces con Et<sub>2</sub>O (3 x 20 cm<sup>3</sup>), convirtiéndose tras los lavados en un sólido de color rojo que por cristalización desde acetona origina cristales del mismo color del compuesto C11.

### **III. RESULTADOS Y DISCUSION**

### Abreviaturas utilizadas.

dmpe = 1,2-bis(dimetilfosfina)etano,  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ .

dmpm = 1,2-bis(dimetilfosfina)metano,  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ .

dppe = 1,2-bis(difenilfosfina)etano,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ .

THF = tetrahidrofurano.

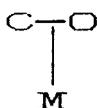
triphos = 1,1,1-tris((difenilfosfino)metil)etano.

### Símbolos de representación.

Con el propósito de simplificar, en la medida de lo posible, la representación de moléculas o de las distintas geometrías que éstas pueden adoptar, los símbolos que se muestran a continuación tienen el significado que se indica:



representa una molécula de etileno coordinada al metal de forma dihapto



representa una molécula de  $\text{CO}_2$  coordinada al metal de forma dihapto

Asimismo, los distintos rotámeros que son posibles para las moléculas de los compuestos de  $\text{CO}_2$  estudiados en esta Tesis se representan mediante cifras árabes precedidas por la letra E, es decir, E1, E2, etc. Las restantes geometrías incluidas en la presente Memoria se designan mediante cifras romanas, mientras que los nuevos compuestos descritos se representan mediante los símbolos C1 a C11.

Relación ordenada de los nuevos compuestos sintetizados.

- C1     *trans*-Mo(CO)<sub>2</sub>(dmpe)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- C2     *trans*-Mo(CO)<sub>2</sub>(dmpm)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- C3     *trans*-Mo(CO)<sub>2</sub>(dppe)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- C4     *trans*-Mo(CO)<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>
- C5     Mo(C<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- C6     W(C<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- C7     Mo(C<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)(CNCMe<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- C8     [Mo(C<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Me)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>  
(X= I, C8a; O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>, C8b;  
PF<sub>6</sub>, C8c; BF<sub>4</sub>, C8d)
- C9     Mo(S<sub>2</sub>CPMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- C10    [Mo(S<sub>2</sub>C(Me)PMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>I<sup>-</sup>
- C11    [Mo(S<sub>2</sub>C(H)PMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>

III.1.- NUEVOS BIS-ADUCTO COMPLEJOS DE CO<sub>2</sub> DE MOLIBDENO (0):  
DISPOSICION DE LAS MOLECULAS DE CO<sub>2</sub> Y ANALISIS DEL MODO  
DE GIRO DE ESTAS.

En esta sección se describen la síntesis y la caracterización espectroscópica de diversos compuestos de Mo en estado de oxidación cero que contienen dos moléculas de CO<sub>2</sub> en la esfera de coordinación del metal, unidas a éste en la forma dihapto, es decir, a través de uno de los dobles enlaces C=O, y en disposición mutuamente *trans*.

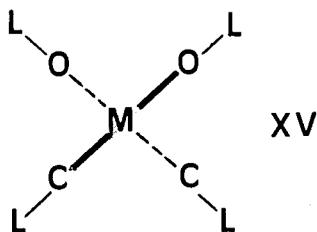
De especial interés resulta el análisis detallado de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>31</sup>P de estos compuestos a distintas temperaturas, puesto que, como se discutirá más adelante, aporta evidencia suficiente para establecer que la fluxionalidad observada en estos complejos se debe al giro concertado, y en el mismo sentido, de ambas moléculas de CO<sub>2</sub> alrededor del eje del enlace M-CO<sub>2</sub>.

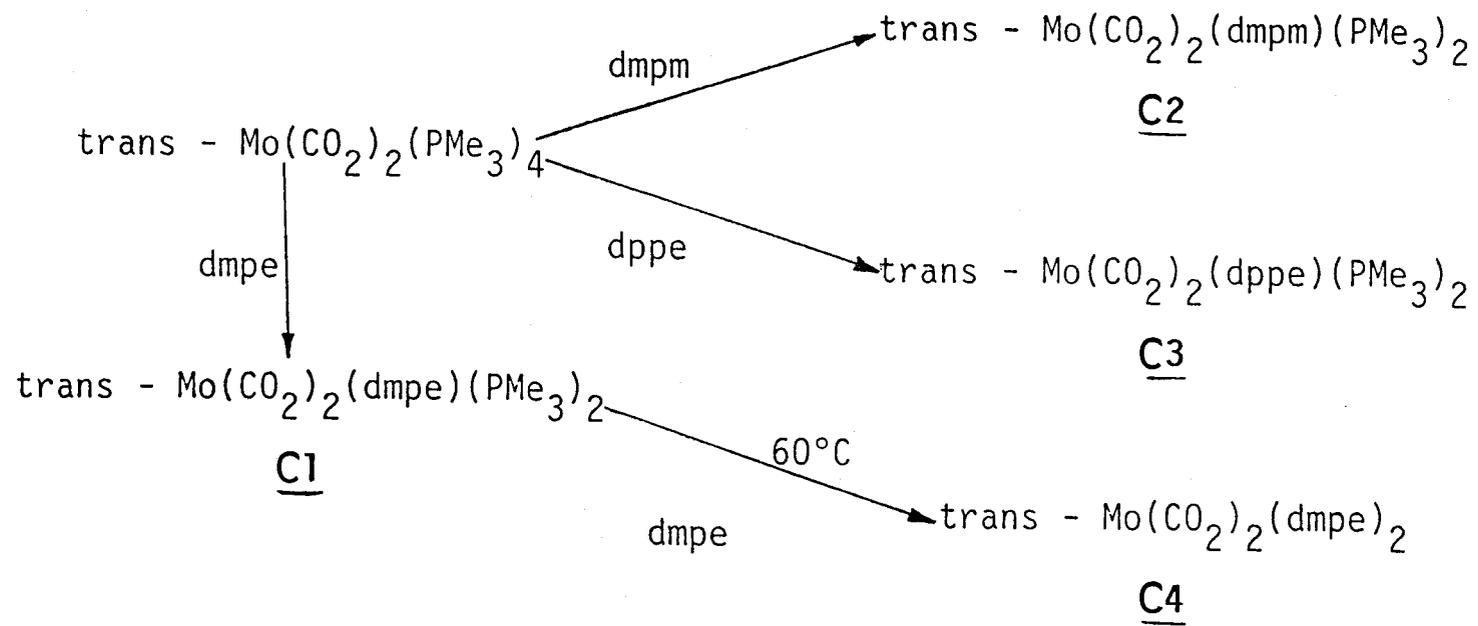
La discusión se iniciará con el estudio de la reactividad química del complejo  $trans\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  frente a diversas fosfinas quelatantes ( $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ , dmpe;  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ , dmpm;  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ , dppe). Este estudio ha permitido el aislamiento de las nuevas especies  $trans\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2\text{L}_2(\text{PMe}_3)_2$ , ( $\text{L}_2 = \text{dmpe}$ , **C1**;  $\text{dmpm}$ , **C2**;  $\text{dppe}$ , **C3**) y  $trans\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})_2$ , **C4**, caracterizadas mediante las técnicas analíticas y espectroscópicas apropiadas, cuya estabilidad térmica en disolución confirma la fortaleza de la unión metal-dióxido de carbono en estos compuestos. En el Esquema VIII se muestran las reacciones de formación de los complejos **C1-C4**.

El interés que presentan estos compuestos, que ha motivado por otra parte la realización de los estudios espectroscópicos que se recogen en esta Memoria, se centran en dos aspectos fundamentales:

- a) Determinación en disolución de la distribución espacial de las dos moléculas de  $\text{CO}_2$  coordinadas, es decir, investigación de los posibles isómeros rotacionales o rotámeros originados por las diferentes disposiciones de las moléculas de  $\text{CO}_2$ .
- b) Análisis del proceso fluxional observado en disolución, responsable de los cambios que experimentan los espectros de RMN con la temperatura.

Sobre la base de los datos estructurales y espectroscópicos que se discutirán más adelante, una parte de los cuales se han obtenido con anterioridad y de forma independiente a la realización del presente trabajo, se puede inferir que la geometría más estable, tanto en estado sólido como en disolución, es la *alternada-eclipsada* (el primer término corresponde a la disposición mútua de ambas moléculas de  $\text{CO}_2$  y el segundo a su posición respecto de los enlaces  $\text{L-Mo-L}$  del plano ecuatorial), que se muestra en la figura XV.

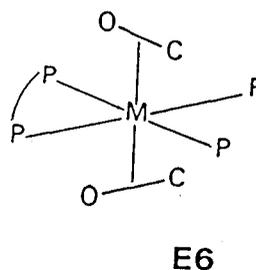
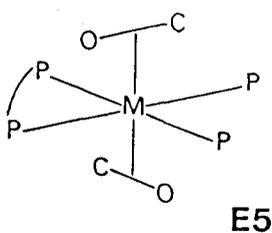
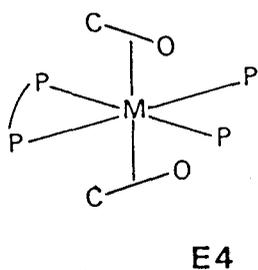
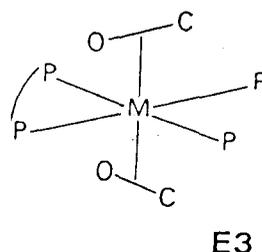
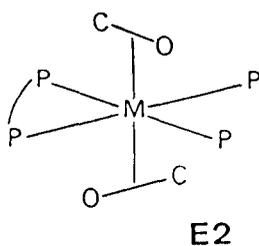
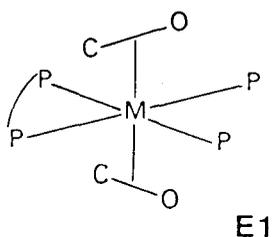




Esquema VIII. Reacciones de obtención de los complejos C1-C4.

## Resultados y Discusión

Esta geometría global es, al parecer, la única que se detecta en disolución a baja temperatura, aunque la baja simetría de la distribución de ligandos en el plano ecuatorial de las especies **C1-C4**, con respecto a la especie de partida, *trans*-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, permite la observación, a temperaturas muy bajas, de los rotámeros posibles para esta distribución geométrica, E1-E3, que se representan a continuación junto con sus enantiómeros, E4-E6.



Por lo que se refiere a la fluxionalidad característica de estos compuestos, los estudios de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>31</sup>P realizados aportan evidencia experimental concluyente sobre el modo de giro de las dos moléculas de CO<sub>2</sub> en torno al eje de la agrupación O<sub>2</sub>C-M-CO<sub>2</sub>. Sobre la base de los datos disponibles, que se discutirán con detalle más adelante, se propone un modelo de giro concertado, es decir, sincrónico, y en el mismo sentido para justificar dicha fluxionalidad. Estos hechos se encuentran, por otra parte, de acuerdo con las predicciones teóricas que se describieron en la Introducción de la presente Memoria.

III.1.1. Interacción del compuesto  $trans\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  con fosfinas quelatantes: Aislamiento de los nuevos complejos de  $\text{CO}_2$ ,  $trans\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2\text{L}_2(\text{PMe}_3)_2$ , ( $\text{L}_2 = \text{dmpe}$ , C1;  $\text{dmpm}$ , C2;  $\text{dppe}$ , C3).

En un trabajo realizado con anterioridad en nuestro Departamento [4] se describieron la síntesis y la caracterización química y espectroscópica de las especies  $trans\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2\text{L}(\text{PMe}_3)_3$ , ( $\text{L} = \text{PMe}_3$ ,  $\text{CNMe}$ ,  $\text{CNCHMe}_2$ ,  $\text{CNCMe}_3$ ,  $\text{CNCH}_2\text{Ph}$  y  $\text{CNCy}$ ), que contienen dos moléculas de  $\text{CO}_2$  coordinadas al metal de forma dihapto, a través de uno de los enlaces  $\text{C}=\text{O}$ , en disposición mutuamente *trans*. Las disoluciones de estos compuestos presentan un comportamiento fluxional, y así, mientras que las señales que se observan en sus respectivos espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , registrados a 45-50°C, son muy agudas, debido muy probablemente a la libertad de rotación, en estas condiciones, de ambas moléculas de  $\text{CO}_2$  alrededor del enlace  $\text{M}-\text{CO}_2$ , al enfriar a temperaturas inferiores a la ambiente se aprecia un ensanchamiento considerable de dichas señales, que indica la aparición de restricciones a tal movimiento de rotación. La simetría característica de estos complejos dificulta la obtención de evidencia experimental que permita determinar el modo de giro de las dos moléculas de dióxido de carbono, y en concreto, si dicho giro transcurre de forma independiente o concertada.

El interés que presenta en la actualidad el estudio de la activación del  $\text{CO}_2$  por coordinación a un centro metálico, y la conveniencia de adquirir un conocimiento más profundo del modo de unión de la agrupación  $\text{M}-\text{CO}_2$  y de sus propiedades intrínsecas, entre las que cabe destacar de manera especial la naturaleza de la rotación  $\text{M}-\text{CO}_2$ , han aconsejado extender esta serie de compuestos, mediante la preparación de nuevas especies en las que se hayan sustituido al menos dos de los ligandos  $\text{PMe}_3$  del plano perpendicular al eje  $\text{O}_2\text{C}-\text{M}-\text{CO}_2$ . En este sentido, la utilización de ligandos difosfina del tipo  $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$ , con dos átomos de fósforo donadores, resulta idónea para la finalidad perseguida, pues la simetría de los posibles productos de reacción debe permitir adquirir una información adicional sobre el modo de giro del  $\text{CO}_2$  en complejos de este tipo.

Las reacciones del complejo  $trans\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  con  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ ,  $\text{dmpe}$ , y  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ ,  $\text{dmpm}$ , transcurren con rapidez a la temperatura ambiente y dan lugar a la formación de los nuevos compuestos C1 y C2, respectivamente. En

cambio, la reacción análoga con  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ , dppe, necesita de 4 días de agitación a la temperatura ambiente para originar la especie **C3**.



P-P = dmpe, 20 min, 20°C, **C1**

P-P = dmpm, 30 min, 20°C, **C2**

P-P = dppe, 4 días, 20°C, **C3**

Los complejos **C1-C3** se han caracterizado mediante la aplicación de las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales en este tipo de trabajos. Así, el estudio de estos compuestos mediante espectroscopía de IR muestra la presencia de absorciones a 1670, 1155 y 1100  $\text{cm}^{-1}$ , debidas a las moléculas de  $\text{CO}_2$  coordinadas. La similitud de estas absorciones con las características de los compuestos  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  y  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{CNR})(\text{PMe}_3)_3$  sugiere que, como en estos, las moléculas de  $\text{CO}_2$  de los complejos **C1-C3** se unen al metal en la forma dihapto, a través de uno de los enlaces  $\text{C}=\text{O}$ . En la Figura 3 se muestra el espectro de IR del complejo  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$ , **C1**.

Los estudios de RMN llevados a cabo con los compuestos **C1-C3** ponen de manifiesto la presencia en cada uno de ellos de un ligando difosfina quelatante y de dos grupos  $\text{PMe}_3$ . Así, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **C1-C3** están constituidos por dos señales anchas, una de ellas correspondiente a los átomos de fósforo de la fosfina quelatante, y la otra debida a los ligandos  $\text{PMe}_3$  (**C1**: 40 y -3 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; **C2**: -9'9 y 7'6 ppm, dobletes anchos, THF; **C3**: 37 y 16 ppm, dobletes anchos,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ). La apariencia ancha de estas resonancias indica que estos compuestos, al igual que el de partida,  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ , presentan un comportamiento fluxional. Cuando se registra el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de estos compuestos a una temperatura tal que la rotación de las moléculas de  $\text{CO}_2$  sea rápida en la escala de tiempos de RMN, se observa en todos los casos un sistema de spin AA'XX' bien resuelto. La comparación del espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , a 65°C en THF, del compuesto **C2**, en condiciones de desacoplamiento total de  $^1\text{H}$  (Figura 4a) y de desacoplamiento selectivo de los grupos metilo (Figura 4b) permite asignar las resonancias correspondientes a los grupos  $\text{PMe}_3$  y a la fosfina quelatante.

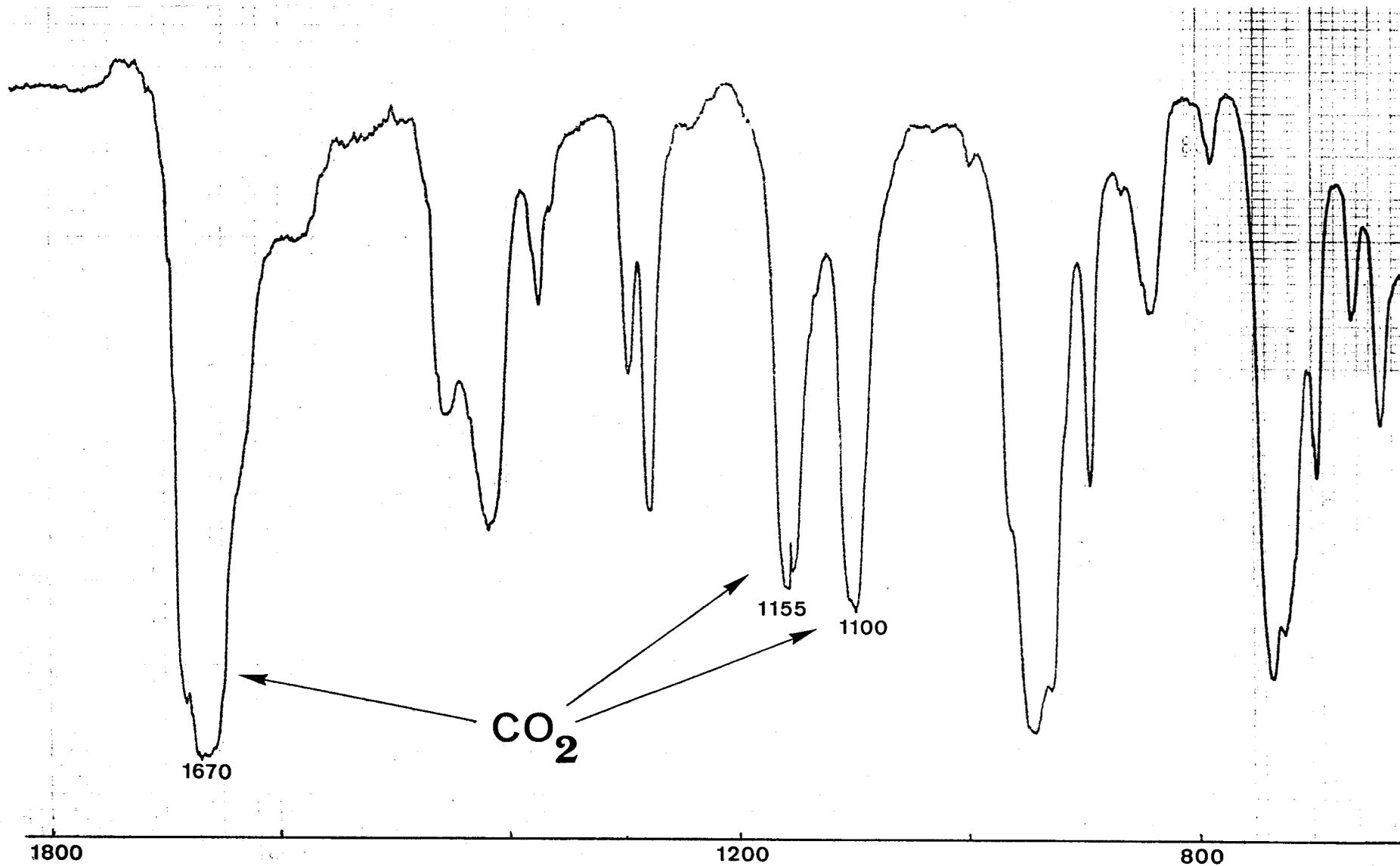


Figura 3 . Espectro de IR del complejo  $\text{trans-Mo(CO}_2)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$ , C1 .

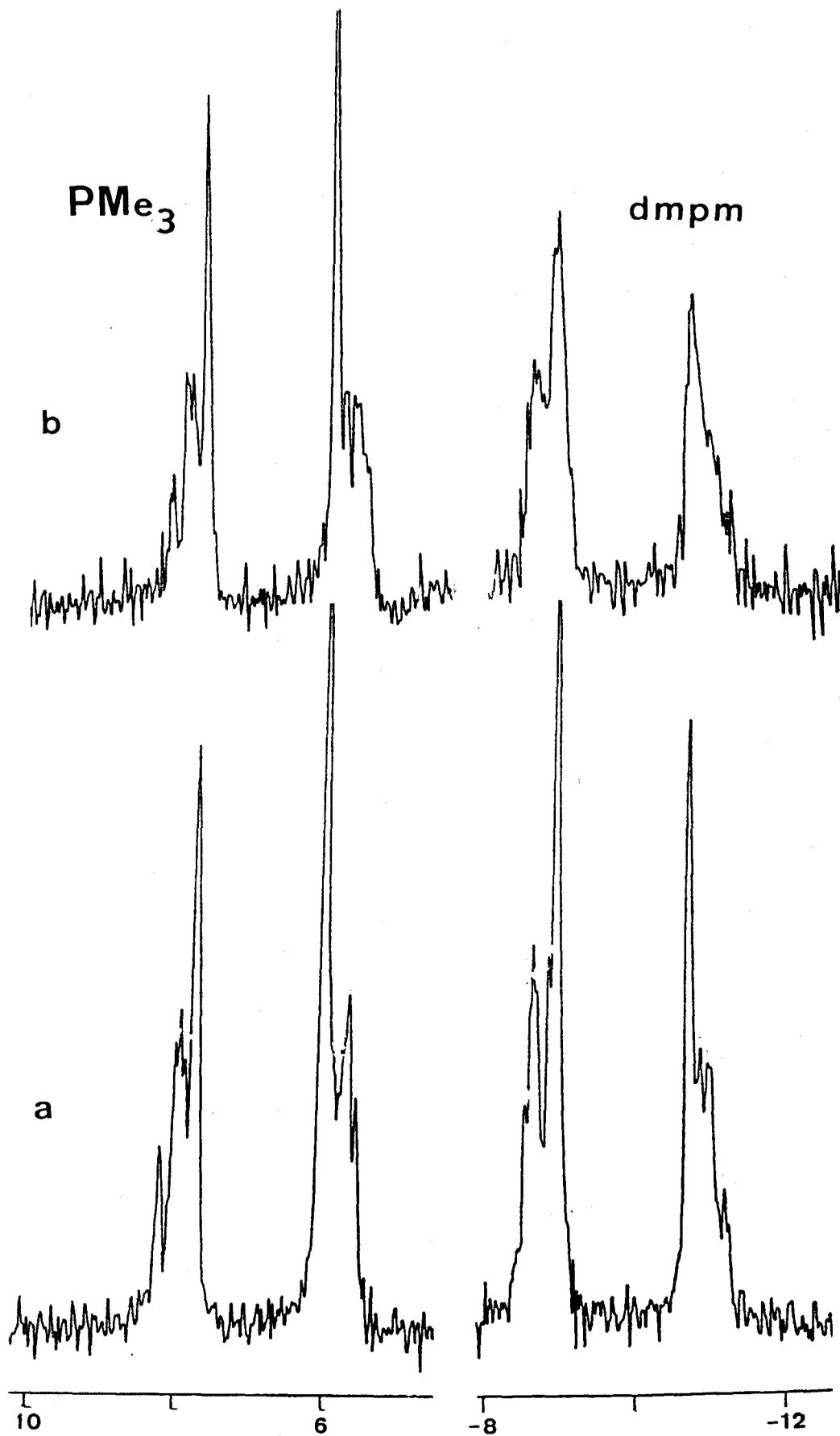


Figura 4 . Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del complejo  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PMe}_3)_2$ , 2 a  $+63^\circ\text{C}$ .

a) Desacoplamiento total de núcleos  $^1\text{H}$ .

b) Desacoplamiento selectivo de grupos metilo.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **C1** presenta un doblete a 1'1 ppm [ $^2\text{J}(\text{H-P}) = 7$  Hz] para los grupos metilo de la trimetilfosfina, y dos dobletes algo anchos, a 1'4 y 0'9 ppm [ $^2\text{J}(\text{H-P}) = 8$  Hz], correspondientes a dos tipos de grupos metilo distintos del ligando dmpe. Se aprecian además varias señales muy anchas, en el rango 1'6-1'2 ppm, que corresponden a los grupos metileno de la dmpe. El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) del compuesto **C1** (Figura 5) muestra un doblete para los átomos de carbono de los ligandos  $\text{PMe}_3$  a 17'5 ppm,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 18$  Hz; dos dobletes a 13'2 (ancho) y 12'1 ppm,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 17$  Hz, para los grupos metilo de la 1,2-bis(dimetilfosfina)etano; y un doblete de dobletes a 28'1 ppm,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 27$  y  $^2\text{J}(\text{C-P}) = 12$  Hz para los átomos de carbono metilénicos de la fosfina quelatante.

Los datos anteriores están de acuerdo con la formulación  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)_2$  propuesta para estos compuestos, pero proporcionan escasa información acerca de la distribución espacial de los ligandos  $\text{CO}_2$ , de la posible existencia de isómeros rotacionales y de la naturaleza del proceso fluxional, es decir, del mecanismo íntimo del movimiento de rotación de las moléculas de  $\text{CO}_2$  en torno al eje de la agrupación  $\text{O}_2\text{C-M-CO}_2$ . Sobre estos aspectos, que consideramos de gran interés, se ofrece una detallada discusión en el apartado siguiente.

### III.1.2.- Disposición espacial de las moléculas de $\text{CO}_2$ en los complejos $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2\text{L}_4$ respecto a los enlaces $\text{trans-L-Mo-L}$ . Isomería rotacional.

Las geometrías XXI-XXIV corresponden a distintos isómeros rotacionales o "rotámeros" de una misma especie química que contiene dos ligandos insaturados (representados mediante  $\equiv$ ) en posiciones mutuamente *trans*. Según se comentó en la Introducción de la presente Memoria (apartado I.2.2), los resultados de diversos estudios teóricos indican que la geometría más estable para los compuestos  $\text{trans-MoL}_2(\text{PH}_3)_4$  ( $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$  [18],  $\text{CO}_2$  [17]) es la alternada-eclipsada, en la que ambas moléculas del ligando aceptor  $\pi$  adoptan una disposición alternada una respecto a la otra, como se muestra en XXI. Las diferencias de energía entre las geometrías XXI-XXIV varían sin embargo de manera apreciable al pasar de los complejos de etileno a los de dióxido de carbono, de tal forma que para los primeros la geometría XXII puede resultar

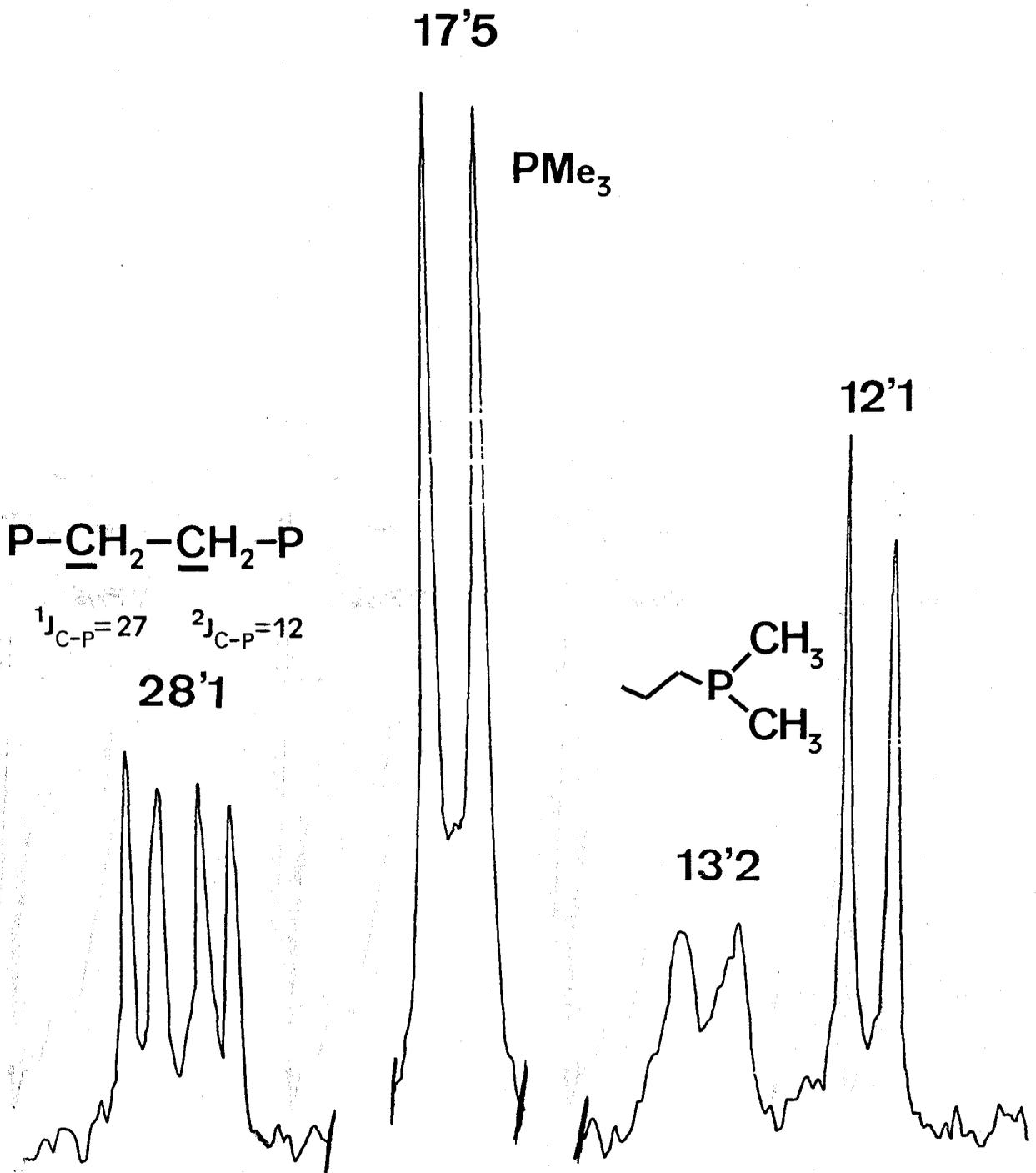
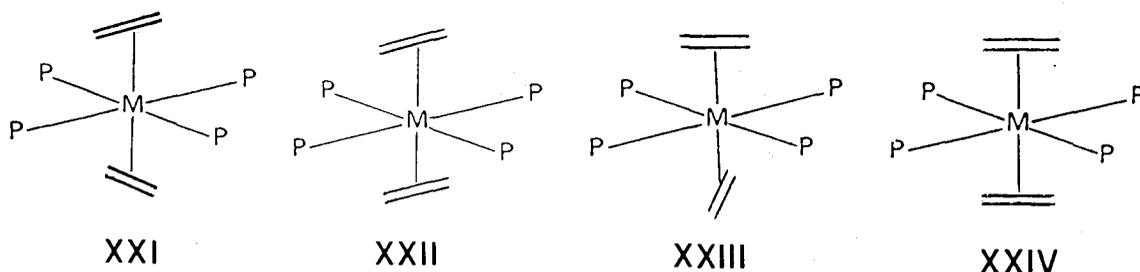


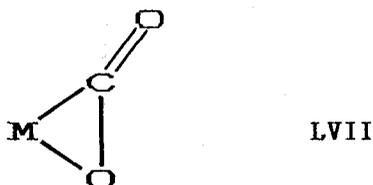
Figura 5 . Espectro de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  del complejo  
 $trans-Mo(CO_2)_2(dmpe)(PMe_3)_2$ , C1 .

accesible mientras que para los complejos de  $\text{CO}_2$  la XXIII es la única que presenta una diferencia de energía moderada (3'8 Kcal/mol) con la XXI.



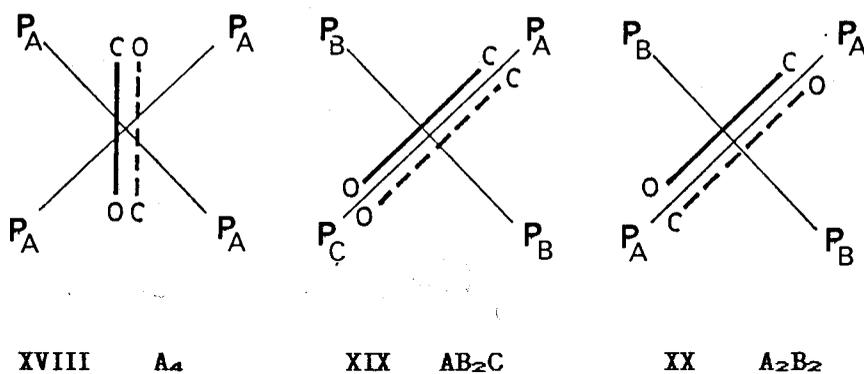
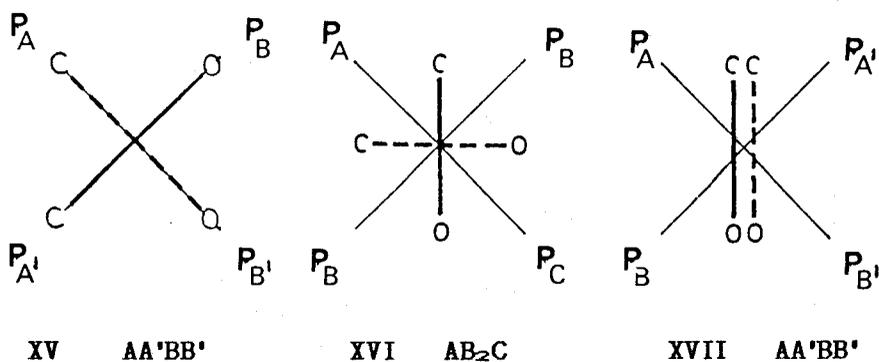
Estas predicciones teóricas han encontrado amplio soporte experimental puesto que los complejos  $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}(\text{PMe}_3)_3$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{CO}$ ) [19],  $\text{trans-W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$  [57] y  $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{CNCMe}_3)(\text{PMe}_3)_2$  [58], caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X, presentan a las dos moléculas de etileno en disposición alternada entre sí y eclipsada respecto a los vectores L-M-L del plano ecuatorial (XXI). Asimismo, en los complejos  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{CNR})(\text{PMe}_3)_3$  ( $\text{R} = \text{CHMe}_2, \text{CH}_2\text{Ph}$ ) las dos moléculas de dióxido de carbono adoptan también una conformación alternada-eclipsada [4].

La situación resulta más compleja en disolución, en especial en el caso de los complejos de  $\text{CO}_2$  en los que la asimetría del ligando coordinado (LVII) puede dar lugar a la existencia de distintos rotámeros en especies  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2\text{L}_2(\text{PMe}_3)_2$ .



Antes de proceder al análisis espectroscópico detallado de estos compuestos conviene recordar el comportamiento fluxional del complejo de partida,  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ , así como las características más importantes de sus espectros de RMN. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de esta sustancia está

constituido, a la temperatura ambiente ( $-25^{\circ}\text{C}$ ), por una señal ancha, que se transforma en un singlete agudo al calentar a  $50^{\circ}\text{C}$  ( $24.3\text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ). Por debajo de  $25^{\circ}\text{C}$  la situación es algo más compleja, de tal manera que al enfriar a  $-60^{\circ}\text{C}$  el singlete anterior se convierte en un conjunto de líneas correspondiente a un sistema de spin  $\text{AA}'\text{BB}'$  ( $101.4\text{ MHz}$ ) ( $\delta_{\text{A}}=1.9$ ,  $\delta_{\text{B}}=-3.3\text{ ppm}$ ,  $^2J_{\text{AB}}=144$ ,  $^2J_{\text{AB}'}=-18$ ,  $^2J_{\text{AA}'}=14.5$ ,  $^2J_{\text{BB}'}=23.5\text{ Hz}$ ). De las seis conformaciones principales consideradas en la sección I.2.2 para los compuestos de este tipo, sólo los isómeros rotacionales XV y XVII estarían de acuerdo con estas observaciones, ya que para las conformaciones XVI y XIX cabría esperar un sistema de spin  $\text{AB}_2\text{C}$ , mientras que la geometría XVIII debería presentar un sistema  $\text{A}_4$  (singlete) y la XX un sistema de spin  $\text{A}_2\text{B}_2$  o  $\text{A}_2\text{X}_2$ .

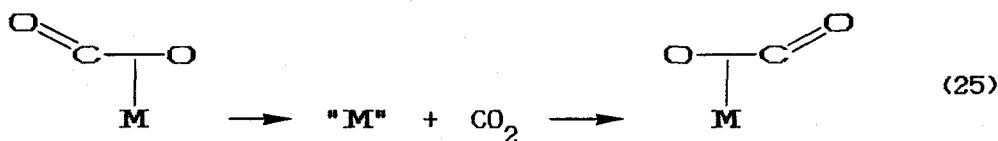


## Resultados y Discusión

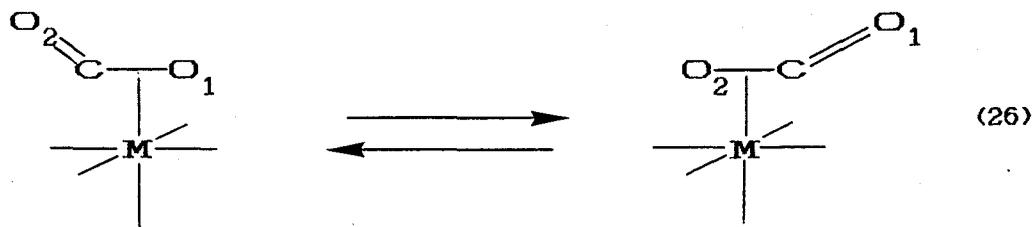
Por otra parte, el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}(^1\text{H})$  de una muestra del complejo  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  enriquecida al 50% en  $^{13}\text{CO}_2$  muestra un quintete a 206'1 ppm para los átomos de carbono de las moléculas de  $\text{CO}_2$ , con una constante de acoplamiento  $^2J(\text{C-P}) = 18$  Hz. El espectro de  $^3\text{P}(^1\text{H})$  de dicha muestra enriquecida, registrado a  $60^\circ\text{C}$ , muestra las líneas centrales del quintete 1:4:6:4:1 que cabe esperar para una mezcla isotópica compuesta por un 25% de moléculas de  $\text{Mo}(^{13}\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ , otro 25% de  $\text{Mo}(^{12}\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  y un 50% de  $\text{Mo}(^{13}\text{CO}_2)(^{12}\text{CO}_2)(\text{PMe}_3)_4$ . La separación de las líneas exteriores del triplete observado proporciona un valor de 17'5 Hz para la constante  $^2J(\text{P-C})$ , acorde con el valor deducido del espectro de  $^{13}\text{C}$ .

Los resultados anteriores, incluyendo las consideraciones teóricas y estructurales anteriormente comentadas permiten proponer a la geometría XV como el estado fundamental del compuesto  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  en disolución y la única detectable a temperaturas bajas. Al aumentar la temperatura, la agitación térmica debe provocar ciertas redistribuciones moleculares, responsables de los cambios observados en los espectros de RMN. En principio pueden considerarse las siguientes posibilidades:

- 1) Disociación de una molécula de  $\text{CO}_2$  y posterior reasociación en una distribución geométrica diferente (ecuación 25).

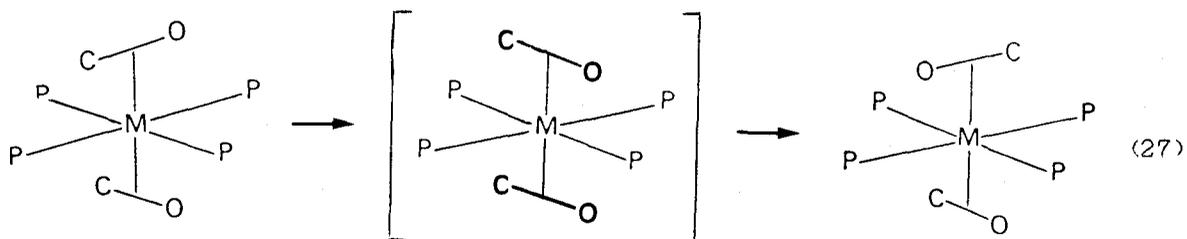


- 2) Intercambio entre los átomos de oxígeno del  $\text{CO}_2$  como se muestra en la ecuación 26.

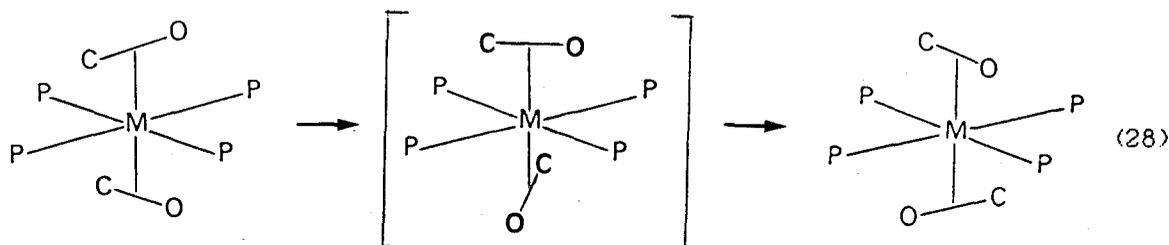


3) Rotación del CO<sub>2</sub> coordinado alrededor del eje del enlace Mo-CO<sub>2</sub>. Este proceso puede ocurrir de tres formas diferentes:

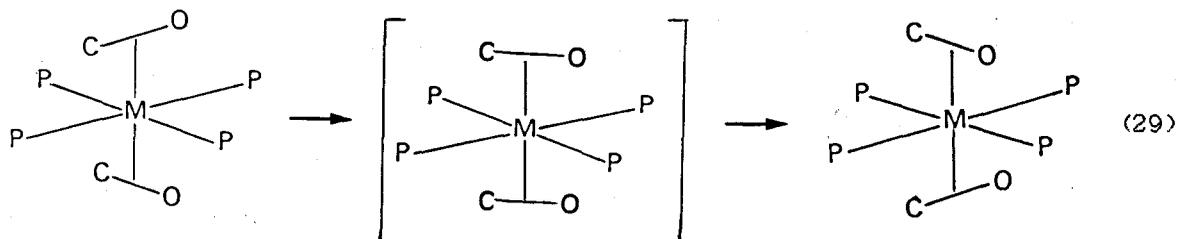
3a) Una de las dos moléculas de CO<sub>2</sub> rota mientras que la otra permanece fija (ec. 27). Este movimiento se denominará en adelante "giro independiente o al azar".



3b) Las dos moléculas giran de modo sincrónico o concertado y ambas lo hacen en el mismo sentido (ec. 28).

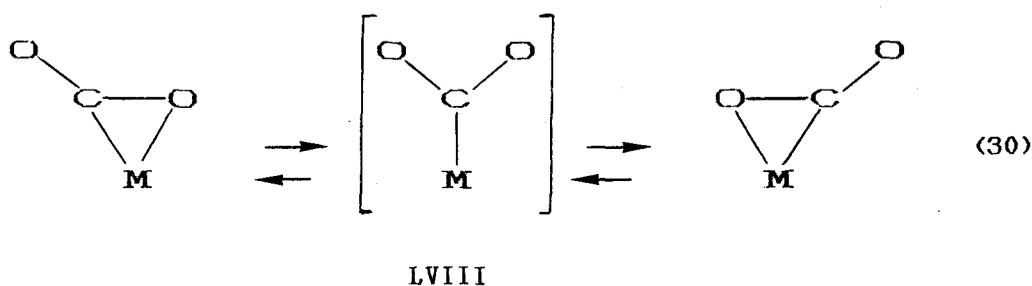


3c) Las dos moléculas giran de manera sincrónica o concertada, pero en sentidos opuestos (ec. 29).

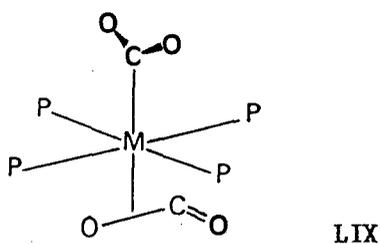


El primer proceso (1) puede descartarse sobre la base de la observación de acoplamiento entre los núcleos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  a altas temperaturas y también por la ausencia de intercambio  $^{13}\text{CO}_2$ - $^{12}\text{CO}_2$  entre el dióxido de carbono coordinado y el  $\text{CO}_2$  libre.

El segundo no puede desecharse con los datos experimentales disponibles pero resulta muy poco probable, habida cuenta de la elevada energía que correspondería a la hipotética especie intermedia LVIII, en la que sólo existe interacción de tipo  $\sigma$  M-CO<sub>2</sub>.



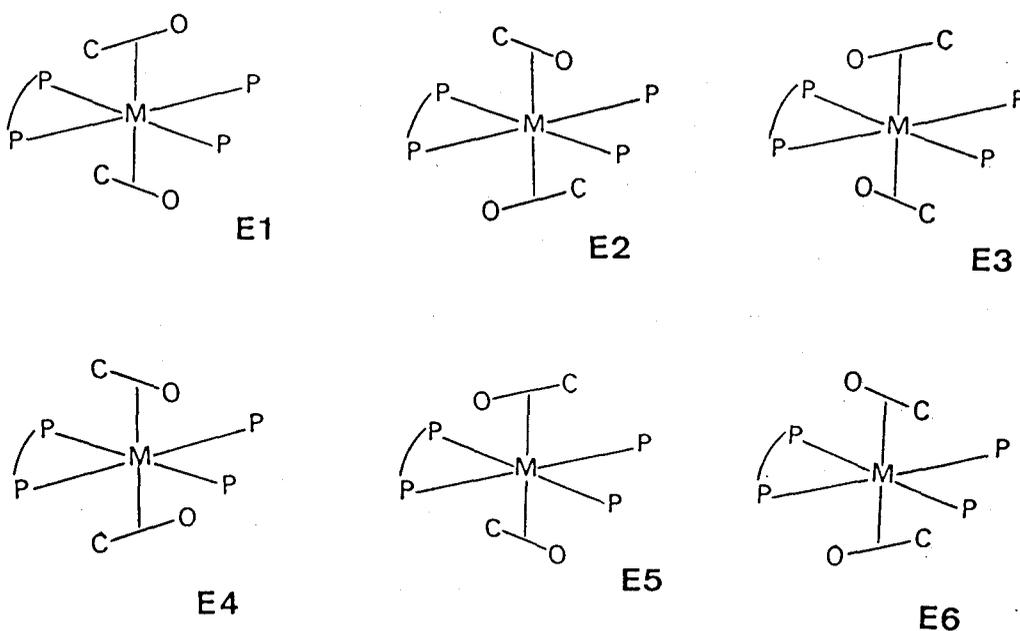
En concreto, un cálculo teórico realizado [59] para la especie hipotética *trans*-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> proporciona un valor de 78'9 Kcal.mol<sup>-1</sup>, respecto a la geometría *alternada-eclipsada* con ambas moléculas de CO<sub>2</sub> coordinadas dihapto, para la geometría LIX, en la que una de las moléculas de CO<sub>2</sub> se encuentra coordinada de forma C-monohapto y *alternada* respecto a la otra, la cual mantiene una unión dihapto con el metal.



Es por tanto razonable suponer que el proceso responsable de los cambios observados en los espectros de RMN con la temperatura es, como se ha venido indicando a lo largo de esta Memoria, la rotación de las moléculas de CO<sub>2</sub> en torno al eje de la agrupación O<sub>2</sub>C-M-CO<sub>2</sub>. El modo preciso de rotación (3a, 3b ó 3c) no puede establecerse con los datos obtenidos para el compuesto

*trans*-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, pero la caracterización de las especies *trans*-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P-P)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y *trans*-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub> permite, como se discutirá más adelante, obtener conclusiones definitivas a este respecto. Finalmente conviene hacer notar que, atendiendo a los resultados de los estudios teóricos realizados con estos compuestos [17,18] y sobre todo a los de los estudios de difracción de rayos X antes aludidos [4,19,57,58], *sólo se considerarán como geometrías posibles para los distintos rotámeros aquellas que contengan a las moléculas de CO<sub>2</sub> alternadas una respecto a la otra y eclipsando a los vectores trans-P-Mo-P del plano ecuatorial, mientras que las restantes servirán como modelo para el estado de transición o la especie intermedia del proceso de interconversión de rotámeros.*

En el esquema siguiente se muestran los seis rotámeros posibles para un compuesto de composición *trans*-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P-P)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y como puede observarse constituyen en realidad tres parejas de enantiómeros: E1-E4; E2-E5; y E3-E6. Es importante tener en cuenta, por una parte, que los rotámeros E1 y E3 (y sus correspondientes enantiómeros) presentan un eje de simetría binario, situado en el plano ecuatorial de la molécula, y por otra que si el giro de las moléculas de CO<sub>2</sub> en torno al eje O<sub>2</sub>C-Mo-CO<sub>2</sub> ocurre de manera concertada y con las dos moléculas girando en el mismo sentido, se produce la interconversión de los rotámeros de los grupos anteriores, es decir, E1-E3 ó E4-E6, pero en ningún caso tendría lugar la conversión de un rotámero de uno de los grupos en otro del otro grupo.



## Resultados y Discusión

Dado que los métodos de preparación de los complejos **C1-C3** no introducen factor alguno de naturaleza quiral, ni tampoco lo hacen el medio o las condiciones en que se realizan los experimentos de RMN que se citan a continuación, es de esperar que exista siempre en disolución una mezcla al 50% de moléculas de cada par enantiomérico, aunque dentro de cada grupo (E1-E3, por una parte, y E4-E6, por otra), la distribución entre los tres posibles rotámeros puede variar de manera apreciable de unos compuestos a otros (**C1**, **C2** ó **C3**), por su diferente estabilidad. *A fin de simplificar la situación en la medida de lo posible, a partir de este momento se considerará únicamente el conjunto LVII-LIX, aceptando de manera implícita la existencia en disolución de una mezcla de sus enantiómeros en la misma proporción.*

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto *trans*- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dmpm})(\text{PMe}_3)_2$ , **C2**, registrado a la temperatura ambiente, es muy poco informativo, puesto que está constituido por dos señales muy anchas y no resueltas. Al enfriar se aprecian cambios importantes, de tal manera que el espectro registrado a  $-90^\circ\text{C}$  (Figura 6) está constituido por cuatro grupos de señales correspondientes a un sistema de spín AMNX ( $\delta_{\text{A}} = 22.2$ ,  $\delta_{\text{M}} = 3.8$ ,  $\delta_{\text{N}} = -1.0$ ,  $\delta_{\text{X}} = -18.8$  ppm;  $J_{\text{AM}} = 15.5$ ,  $J_{\text{AN}} = 16.5$ ,  $J_{\text{AX}} = 157$ ,  $J_{\text{MN}} = 157$ ,  $J_{\text{MX}} = 25$ ,  $J_{\text{NX}} = 0$  Hz. Aunque la interpretación precisa de estos resultados no resulta del todo posible, puesto que los datos existentes están de acuerdo tanto con la asignación LX como con la LXI, sí puede sin embargo concluirse que a bajas temperaturas existe un sólo rotámero cuya geometría es E2.



Al aumentar la temperatura debe aumentar también la velocidad del movimiento de rotación, lo que da lugar a los cambios observados en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , que incluyen la transformación del sistema de señales de resonancia AMNX de  $-90^\circ\text{C}$  en dos señales muy anchas a  $20^\circ\text{C}$ , y finalmente en un conjunto de líneas de tipo AA'XX' a  $65^\circ\text{C}$  (Fig. 4a). *El movimiento de giro,*

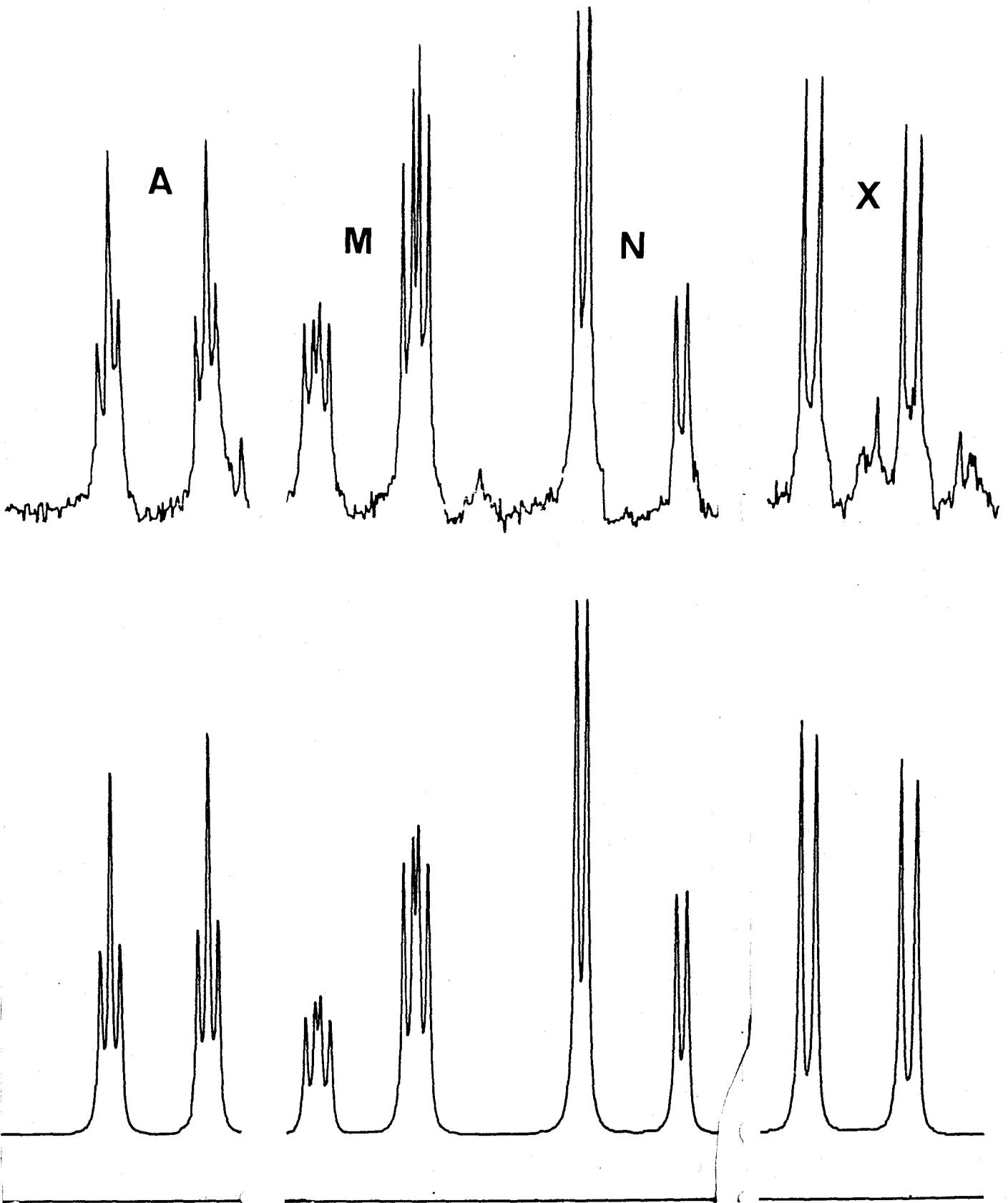


Figura 6 . Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a  $-90^\circ\text{C}$  del complejo  $\text{trans-Mo}(\text{CO})_2(\text{dmpm})(\text{PMe}_3)_2$ , C2.

a) Espectro experimental.

b) Espectro simulado.  $\delta_A$  22'2,  $\delta_M$  3'8,  $\delta_N$  -1'0,  $\delta_X$  -18'8 ppm;

$J_{AM}=15'5$ ,  $J_{AN}=16'5$ ,  $J_{AX}=157$ ,  $J_{MN}=157$ ,  $J_{MX}=25$ ,  $J_{NX}=0$  Hz.

*cualquiera que sea su naturaleza, debe en consecuencia producir, al menos, el mismo efecto que un eje de simetría binario.*

Por lo que se refiere al derivado de dppe, *trans*-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **C3**, su espectro de <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H), registrado a -70°C, (Figura 7) es compatible con un sistema de spin AA'XX' (δ<sub>A</sub>= 36, δ<sub>X</sub>= 18 ppm), lo que está de acuerdo con la existencia de un único rotámero en disolución que puede ser, indistintamente, el E1 o el E3. Al calentar a la temperatura ambiente las señales anteriores se convierten en dos dobletes anchos, pero a 60°C se aprecia un nuevo sistema AA'XX' (δ<sub>A</sub>= 37'5, δ<sub>X</sub>= 15 ppm). Aunque estos espectros del compuesto **C3** registrados a -70°C y +60°C son prácticamente idénticos, puede inferirse de lo anterior que a baja temperatura existe un sólo rotámero, y que a temperaturas superiores a la ambiente las moléculas de CO<sub>2</sub> giran en un movimiento que a 65°C es rápido comparado con la escala de tiempo del experimento de RMN.

Por último, la Figura 8 recoge el espectro de RMN de <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H) del complejo *trans*-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpe)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **C1**, registrado a -70°C, en el que se pone claramente de manifiesto la existencia de tres especies en disolución. Las señales observadas están en perfecta concordancia con la presencia en disolución, a dicha temperatura, de los rotámeros E1 y E3 como especies mayoritarias (sin que pueda determinarse a cuál de ellos corresponden las señales marcadas con A y a cuál las B) y del E2 en proporción mucho menor. A este último corresponden las señales marcadas con C, que constituyen un sistema de spin AMNX, análogo al observado para el compuesto **C2**. Cuando dicho espectro se registra a +90°C en tolueno se observan las señales correspondientes a un sistema de spin AA'XX' (δ<sub>A</sub>= 38'5, δ<sub>X</sub>= -3 ppm).

*A partir de los estudios de RMN de <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H) a distintas temperaturas de los complejos C1-C3 que acabamos de describir, puede concluirse que el estado fundamental de las moléculas de estos compuestos, en disolución, se corresponde con los distintos isómeros rotacionales o rotámeros E1-E3, posibles para una conformación alternada-eclipsada (geometría XV). Por otra parte, se observa que la estabilidad relativa de dichos rotámeros es distinta para los complejos C1-C3, no existiendo coincidencia en lo que se refiere a las concentraciones de los distintos rotámeros encontrados en disolución a baja temperatura en cada caso.*

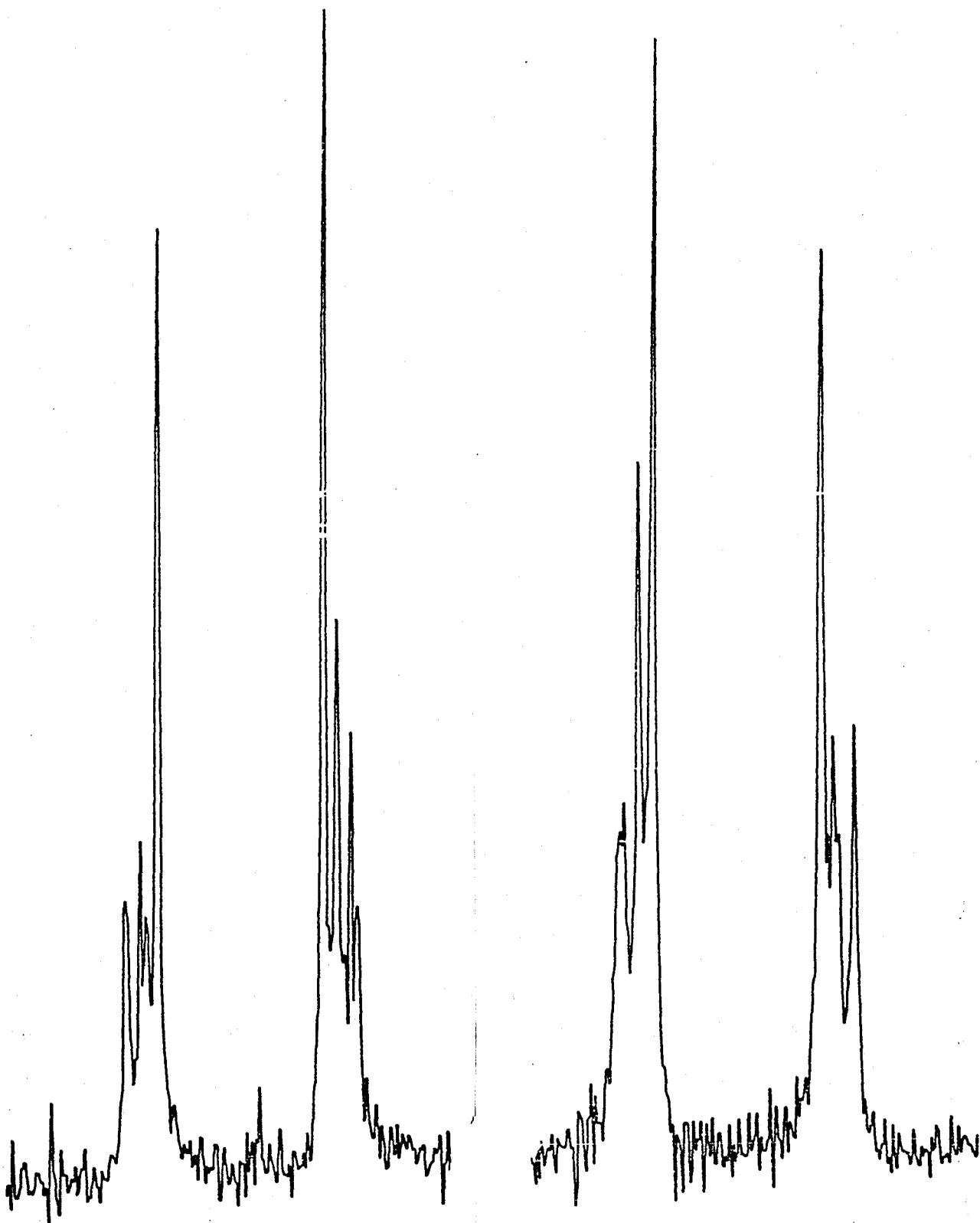


Figura 7 . Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a  $-70^\circ\text{C}$  del complejo  $\text{trans-Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{PMe}_3)_2$ , C3.

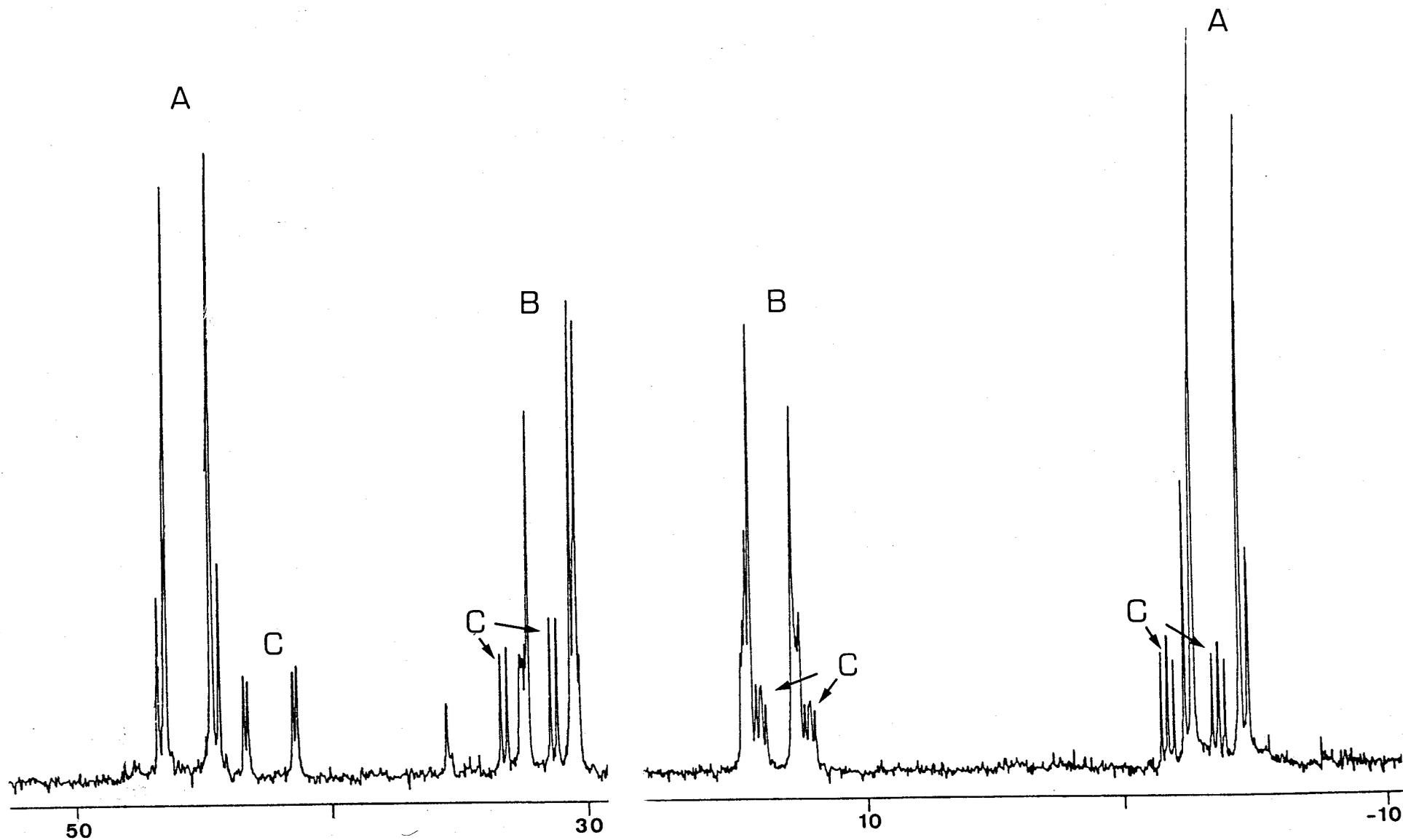
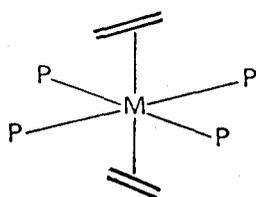


Figura 8. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) del complejo  $\text{trans-Mo}(\text{CO})_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$ , **C1**, a  $-70^\circ\text{C}$  en  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

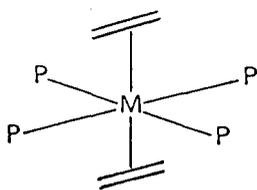
Para todos los complejos  $trans\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2\text{L}_4$  estudiados, la fluxionalidad observada se debe al giro de las moléculas de  $\text{CO}_2$  alrededor del eje del enlace  $\text{M}-\text{CO}_2$ , pero con los datos experimentales discutidos hasta ahora no resulta posible determinar la naturaleza del mecanismo de giro y la de las especies intermedias de este proceso. Estas cuestiones se someten a discusión en el siguiente apartado.

III.1.3.- Giro concertado de las moléculas de  $\text{CO}_2$  en complejos  $trans\text{-Mo}(\text{CO}_2)_2\text{L}_4$ .

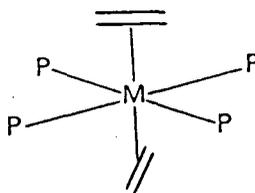
Como se ha indicado en repetidas ocasiones a lo largo de esta Memoria, los dos ligandos insaturados de los compuestos de composición  $trans\text{-MoL}_2(\text{PR}_3)_4$ , ( $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}_2$ ), adoptan conformación alternada-eclipsada, según se deduce de manera inequívoca de los estudios de difracción de rayos X realizados hasta la fecha [4, 19, 57, 58]. Los cálculos teóricos desarrollados con los compuestos modelos  $trans\text{-MoL}_2(\text{PH}_3)_4$ , ( $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}_2$ ), están asimismo de acuerdo con esta conclusión, pero difieren, no obstante, de manera apreciable, en las proposiciones energéticas asociadas a las restantes conformaciones. Así, en el compuesto de etileno se ha calculado para la conformación XXII una energía de  $13.9 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ , relativa a la de la geometría XXI, mientras que la XXIII tiene una energía  $18.8 \text{ Kcal.mol}^{-1}$  por encima de la XXI.



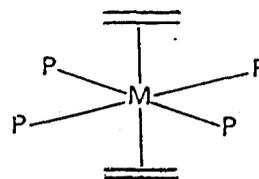
XXI (a-e)



XXII (e-e)



XXIII (a-a)



XXIV (e-a)

Energías

relativas: 0

13.9

18.8

30.7

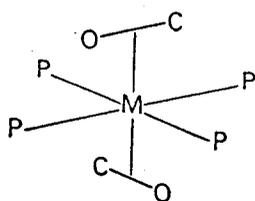
( $\text{Kcal.mol}^{-1}$ )

## Resultados y Discusión

La conformación XXII (eclipsada-eclipsada) se puede considerar como una especie intermedia en un proceso de giro independiente que transcurra a través de la geometría LXII (modelo para el estado de transición de este proceso) para la cual Veillard y col. estiman una energía relativa de 16-17 Kcal.mol<sup>-1</sup> [18], mientras que la geometría XXIII (a-a) serviría como modelo para el estado de transición de un proceso de giro concertado o sincrónico, en el que las dos moléculas de etileno rotan en el mismo sentido. Finalmente, la conformación XXIV sería un buen modelo para un proceso análogo en el que las dos moléculas de etileno rotaran de manera simultánea, es decir, concertada o sincrónica, pero en sentidos opuestos. Todas estas posibilidades se recogen en el Esquema IX.

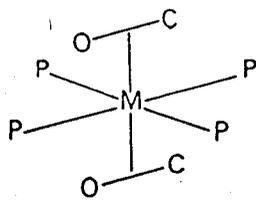
Sobre la base de estos razonamientos, y atendiendo a los valores de las barreras de energía asociadas a los distintos procesos, Veillard y col. proponen que el mecanismo responsable de la fluxionalidad observada en estos compuestos es el giro independiente de las moléculas de etileno.

La situación es muy distinta sin embargo para los complejos de CO<sub>2</sub>, en los que, según Sánchez Marcos y col. [17] la única conformación accesible es la XXIII, de energía 3'8 Kcal.mol<sup>-1</sup> por encima de la fundamental, XXI, mientras que las restantes conformaciones XXII y XXIV, en sus variantes posibles, *cis* y *trans*, poseen energías relativas muy elevadas ( 70 Kcal.mol<sup>-1</sup>). De acuerdo con estas observaciones las dos moléculas de CO<sub>2</sub> deben girar de manera concertada y en el mismo sentido, lo que está en excelente acuerdo con los estudios experimentales que se describen a continuación.



XXI (a-e)

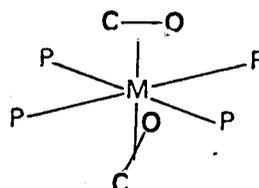
En. rel: 0



XXII (e-e)

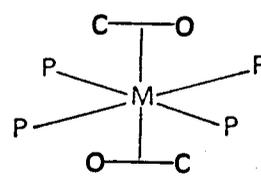
74-77

*cis* ó *trans*



XXIII (a-a)

3'8

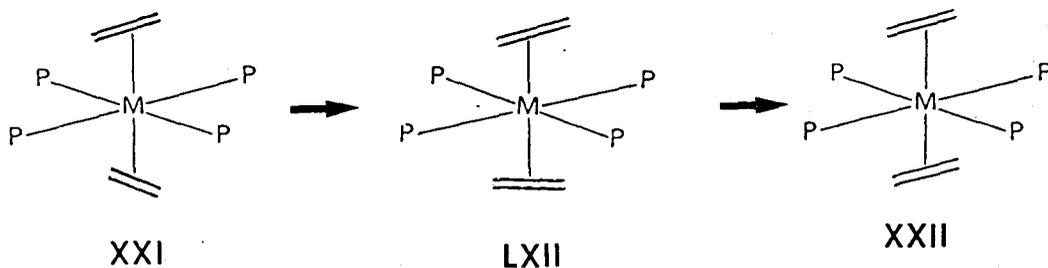


XXIV (e-a)

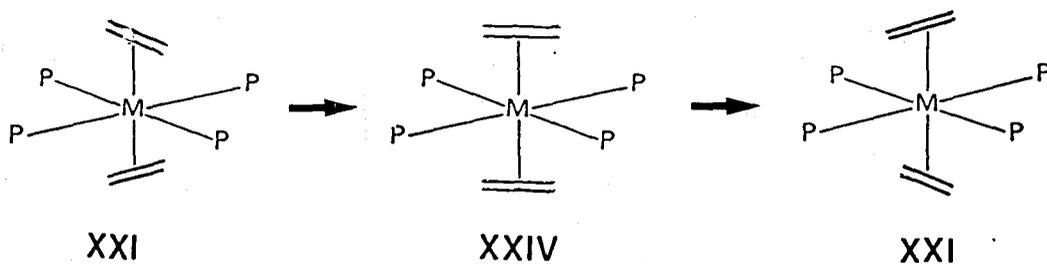
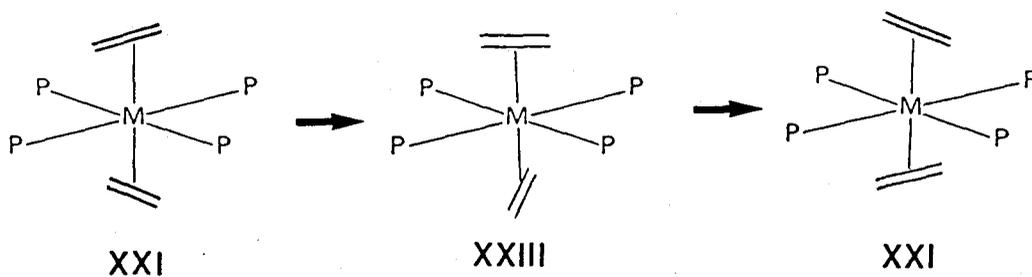
70-75 Kcal.mol<sup>-1</sup>

*cis* ó *trans*

GIRO INDEPENDIENTE.



GIRO CONCERTADO EN EL MISMO SENTIDO



GIRO CONCERTADO EN SENTIDO OPUESTO.

Esquema IX. Modelos para los estados de transición de los distintos mecanismos de giro.

Como parte del trabajo realizado en esta Tesis Doctoral, se han efectuado diversos estudios de RMN, a temperatura variable, encaminados a demostrar, sobre la única base de los datos experimentales disponibles, la naturaleza del mecanismo de rotación de las moléculas de  $\text{CO}_2$ . Por razones didácticas y de mejor comprensión de este escabroso tema, a continuación se describen, de manera sucinta, las características más importantes de los espectros de RMN de los complejos *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)_2$ , (P-P= dmpe, C1; dmpm, C2; dppe, C3), para analizar con posterioridad los distintos mecanismos de giro. La naturaleza de las señales de resonancia asociadas a los ligandos fosfina de estos compuestos depende de la simetría de las especies que se interconvierten en estas transformaciones y de la correspondiente a los modelos propuestos para los respectivos estados de transición, por lo que, a la luz de esta discusión, se considerará la concordancia o discordancia de los resultados experimentales con cada uno de los mecanismos descritos y se escogerá aquel que se encuentre en perfecto acuerdo con todos los resultados experimentales obtenidos.

### ESPECTROS DE RMN DE LOS COMPUESTOS C1-C3.

#### a) *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)_2$ , C1.

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de este compuesto, registrado a distintas temperaturas, se discutió en un apartado anterior. Cabe recordar que a bajas temperaturas (Figura 8) presenta señales asignables a los tres rotámeros posibles, E1-E3 (dos sistemas de spin AA'XX' y uno, de mucho menor intensidad, de tipo AMNX), mientras que bajo condiciones de rotación rápida (+90°C) el espectro corresponde a un sistema de spin AA'XX'.

En la Figura 9 se representa el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de esta sustancia registrado a distintas temperaturas. A -60°C aparecen cuatro señales para los grupos metilo de la dmpe, y dos dobletes parcialmente superpuestos para los ligandos  $\text{PMe}_3$ , mientras que a +60°C sólo se aprecian dos dobletes para el ligando dmpe y uno para los grupos  $\text{PMe}_3$ . Como puede observarse, existe la coincidencia accidental de desplazamiento químico en algunas señales, coincidencia que resulta mucho menos evidente en el complejo análogo de la dmpm que se discute a continuación.

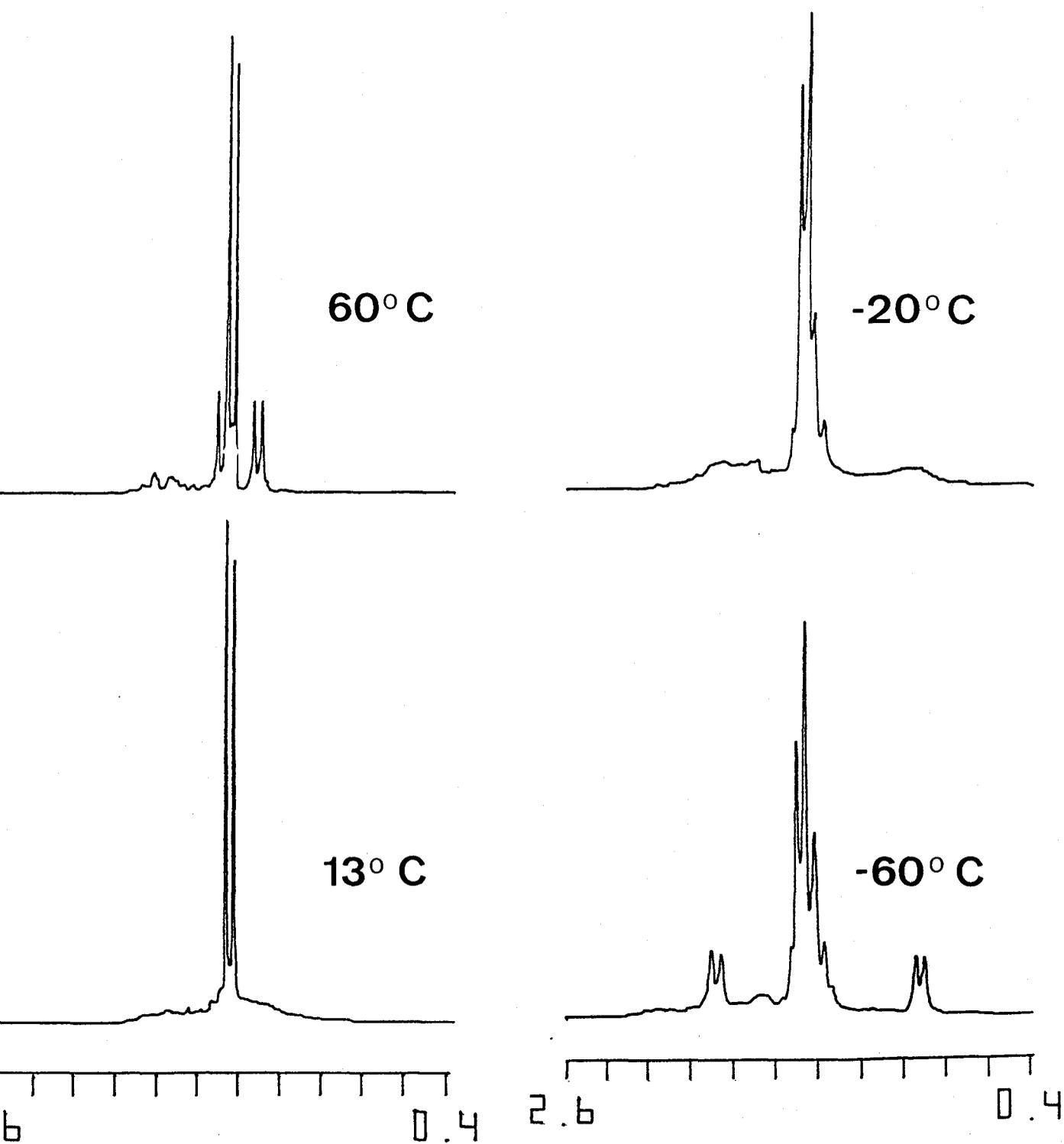


Figura 9. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  a distintas temperaturas del complejo  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$ , **C1**, en  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

b) trans-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpm)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C2.

A -90°C la rotación de los ligandos CO<sub>2</sub> de este compuesto es muy lenta y existe un solo rotámero en el que los núcleos de <sup>31</sup>P se encuentran en entornos químicos diferentes, originando un conjunto de líneas características de un sistema de spin AMNX. Bajo condiciones de rotación rápida, el espectro se transforma en el correspondiente a un sistema AA'XX' (Figura 4).

El espectro de <sup>1</sup>H, a -75°C (Figura 10), consiste de cuatro dobletes bien diferenciados para los grupos metilo de la dmpm y de dos dobletes parcialmente superpuestos para los dos ligandos PMe<sub>3</sub>. A 40°C aparecen dos dobletes para la dmpm y uno para los grupos PMe<sub>3</sub>.

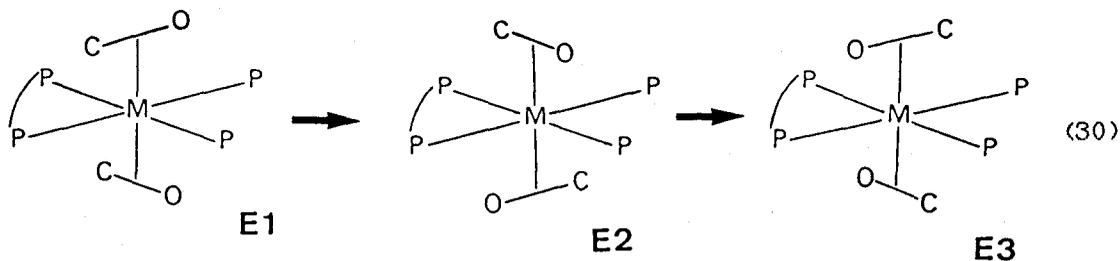
c) trans-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C3.

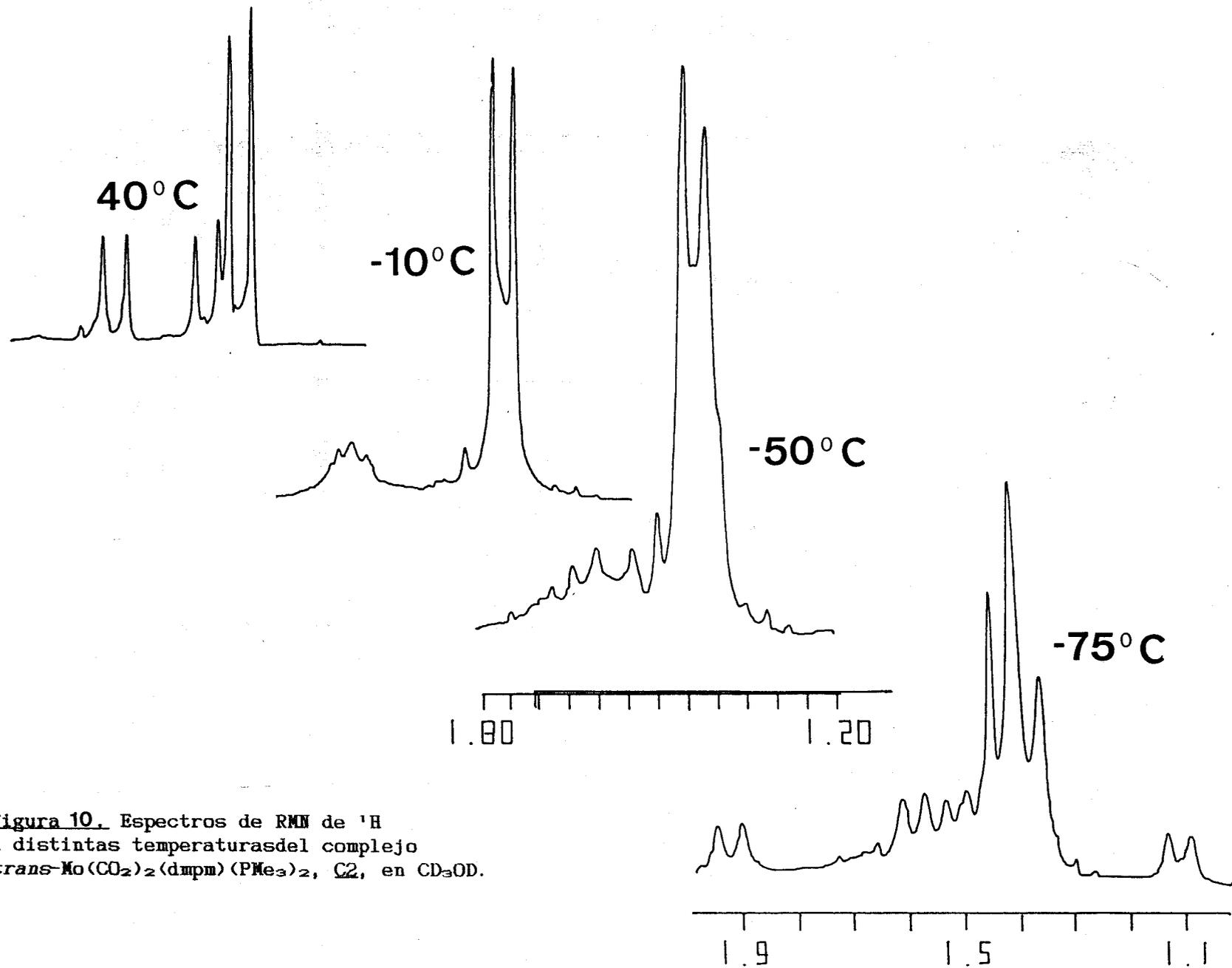
El espectro de <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H) de esta sustancia es un sistema de spin AA'XX' tanto a bajas (-70°C, Figura 7) como a altas temperaturas (+60°C). El compuesto es sin embargo fluxional puesto que a temperaturas intermedias (-30 a +30°C) las señales se ensanchan considerablemente.

Al no existir grupos metilo asociados a la fosfina quelatante, el espectro de <sup>1</sup>H de esta sustancia no proporciona información de interés sobre la naturaleza del proceso fluxional.

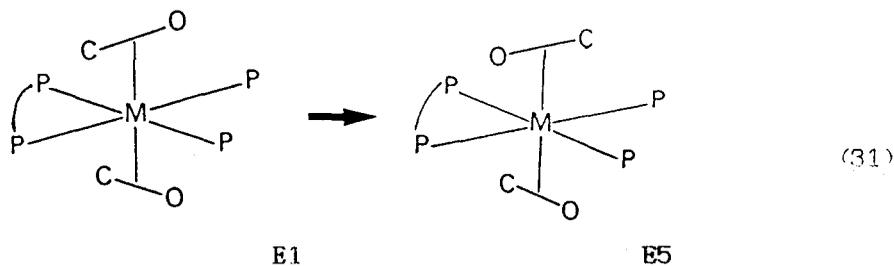
**GIRO INDEPENDIENTE:**

Los tres rotámeros E1, E2 y E3 posibles para los compuestos *trans*-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P-P)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se interconvierten mediante una rotación concertada, en el mismo sentido, alrededor del eje del enlace M-CO<sub>2</sub>, de las dos moléculas de CO<sub>2</sub> (ec. 30). Tal interconversión es asimismo posible merced al giro independiente de una de las dos moléculas de CO<sub>2</sub>, y así, en la ecuación 31 se muestra como ejemplo la interconversión, mediante un proceso de este tipo, de los rotámeros E1 y E5.

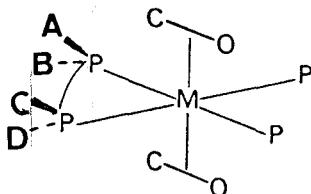




**Figura 10.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  a distintas temperaturas del complejo  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PMe}_3)_2, \text{C}_2$ , en  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

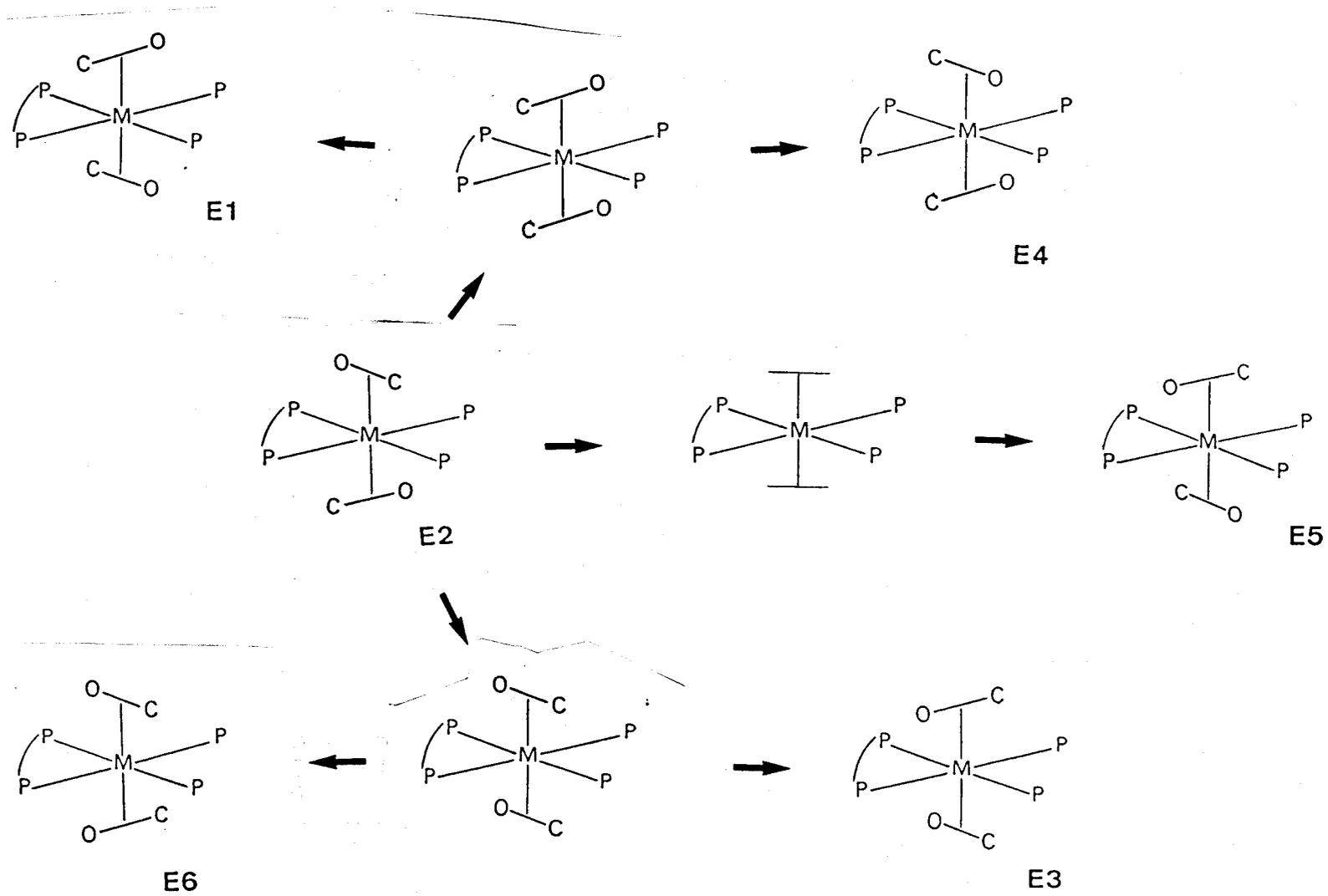


Las múltiples combinaciones que ofrece este proceso (Esquema X) garantizan la interconversión de los tres rotámeros, y en consecuencia, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  no permiten diferenciar entre el giro concertado y el independiente. Esta distinción resulta sin embargo posible con ayuda de los espectros de  $^1\text{H}$ : la rotación que se muestra en la ecuación 31 ocurre a través de una geometría eclipsada-eclipsada (e-e), LXIII, en la que existe un plano efectivo de simetría, el cual intercambiaría los grupos metilo  $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$  y  $\text{C} \leftrightarrow \text{D}$ . Si a ello se une la existencia de un eje de simetría binario en algunos de los rotámeros, el resultado sería la equivalencia, en condiciones de rotación rápida, de todos los grupos metilo del ligando difosfina.



LXIII

A modo de conclusión puede por consiguiente establecerse que *el giro independiente de las moléculas de  $\text{CO}_2$  produce el mismo efecto que un eje de simetría binario y un plano de simetría*. La combinación de ambos elementos permitiría la equiparación de los entornos químicos de todos los grupos metilo del ligando difosfina, en franca contradicción con los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las especies  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)_2$ , (P-P= dmpe, C1; dmpm, C2), discutidos con anterioridad.



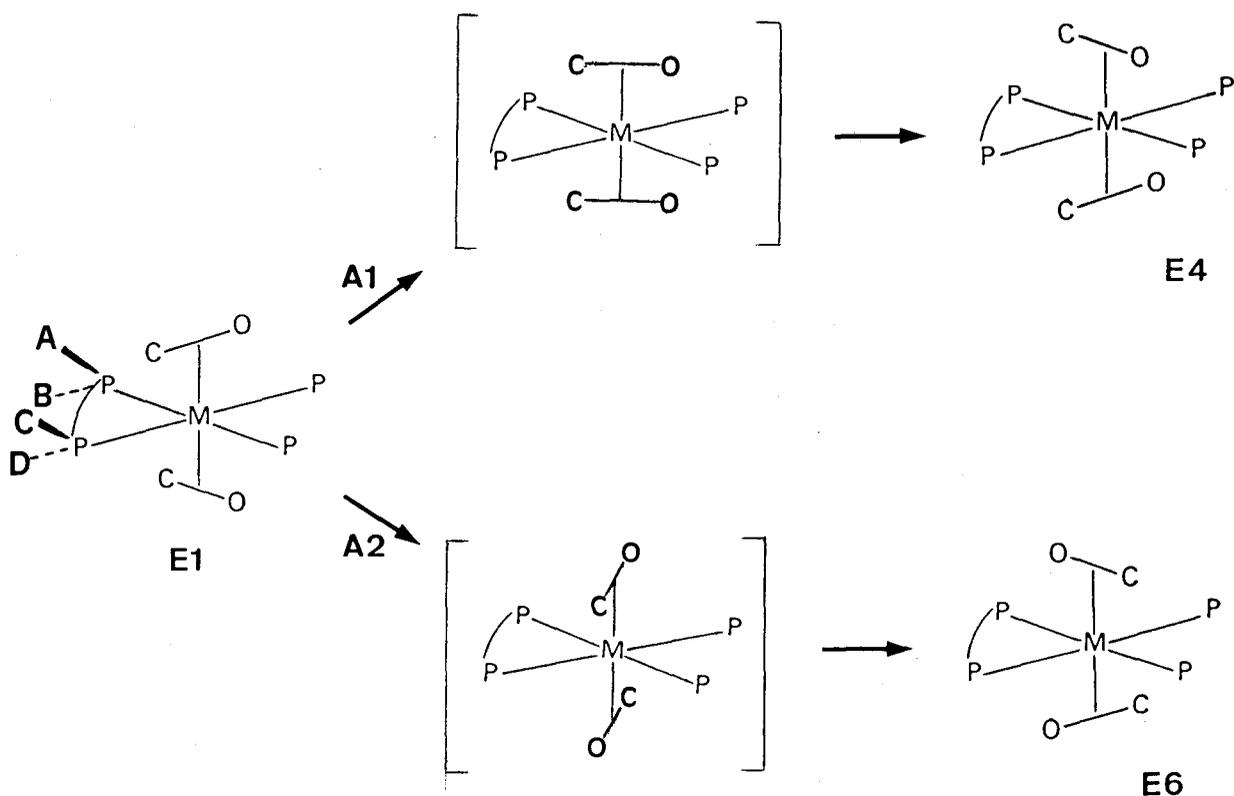
**Esquema X.** Rotaciones posibles en un mecanismo de GIRO INDEPENDIENTE.

GIRO CONCERTADO EN SENTIDO OPUESTO

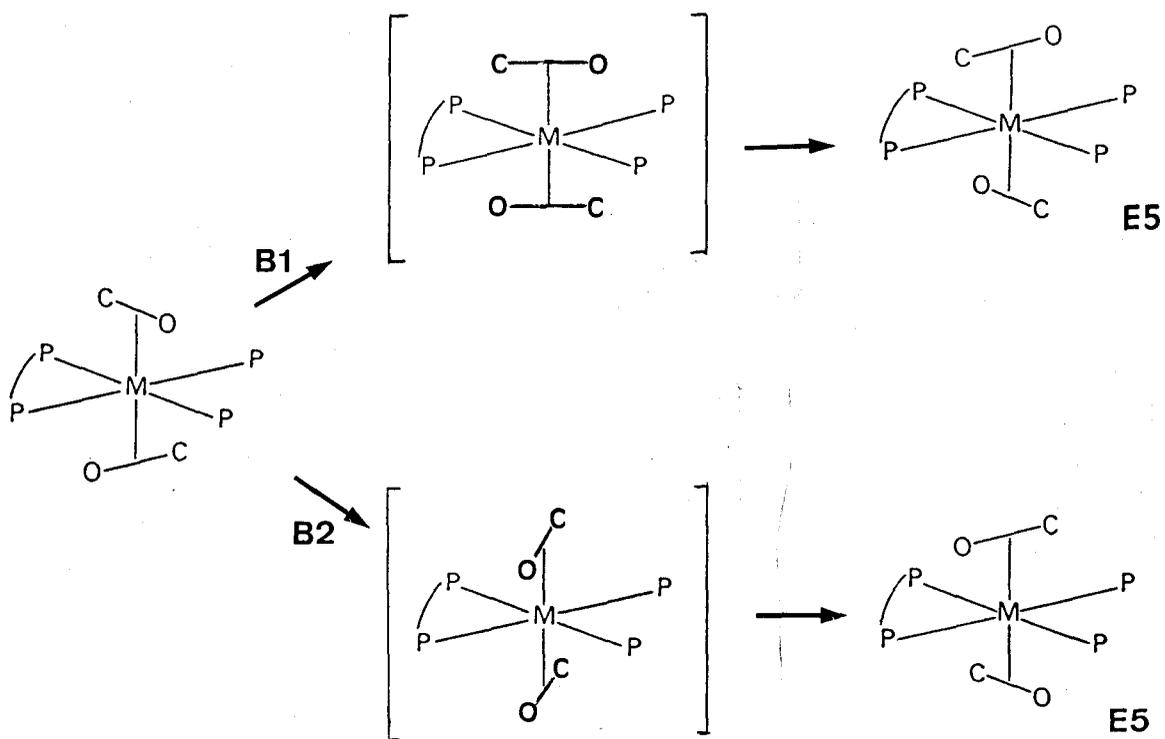
En este movimiento, las dos moléculas de  $\text{CO}_2$  giran de manera simultánea pero en sentidos opuestos. La existencia de un ligando difosfina en las moléculas de los compuestos C1-C3 introduce complicaciones adicionales en este movimiento, ya que puede tener lugar a través de dos estados de transición distintos. A continuación se consideran ambas posibilidades para los distintos tipos de rotámeros.

A) Rotámeros que poseen un eje de simetría binario: E1 y E3. En el Esquema XI se muestran los dos movimientos posibles para el rotámero E1. En el movimiento designado como A1, el citado rotámero se convierte en su enantiómero, E4, a través de un estado de transición que contiene un eje  $C_2$  y dos planos verticales de simetría, de tal forma que ello supondría nuevamente la igualación de los cuatro grupos metilo, A, B, C y D. Este mecanismo puede por tanto descartarse. En la rotación A2, el rotámero E1 se convierte en el E6 que posee asimismo un eje  $C_2$ , de modo que el movimiento no crea ningún elemento de simetría adicional. En principio este mecanismo permitiría explicar el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del derivado de la dppe, C3, que muestra sistemas de spin AA'XX' tanto cuando la rotación es lenta como cuando es rápida en la escala de tiempo de RMN. No resulta en cambio aplicable al derivado de la dmpe, C1, para el que existen tres rotámeros a baja temperatura que se interconvierten a alta temperatura, ni tampoco para el de la dmpm, C2, que a bajas temperaturas existe como un único rotámero asimétrico, E2 (y su enantiómero E5).

B) Rotámero asimétrico, E2. Los movimientos de rotación para este rotámero (B1 y B2) se recogen en el Esquema XII, y en ambos casos se produce la interconversión de los enantiómeros E2 y E5. En el movimiento B1, dicho proceso ocurre a través de un estado de transición que posee un plano de simetría, y está en principio de acuerdo con los cambios observados en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del derivado de la dmpm, C2 (sistema AMNX en condiciones de rotación restringida y AA'XX' para rotación libre). Este proceso no permite sin embargo la interconversión de este rotámero con los E1 y E3 que poseen un eje  $C_2$  de simetría, por lo que no explica las variaciones observadas en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del derivado de dmpe, C1.



**Esquema XI. GIRO CONCERTADO EN SENTIDO OPUESTO.**  
Rotámeros con un eje de simetría binario.



**Esquema XII. GIRO CONCERTADO EN SENTIDO OPUESTO.**  
Rotámero asimétrico.

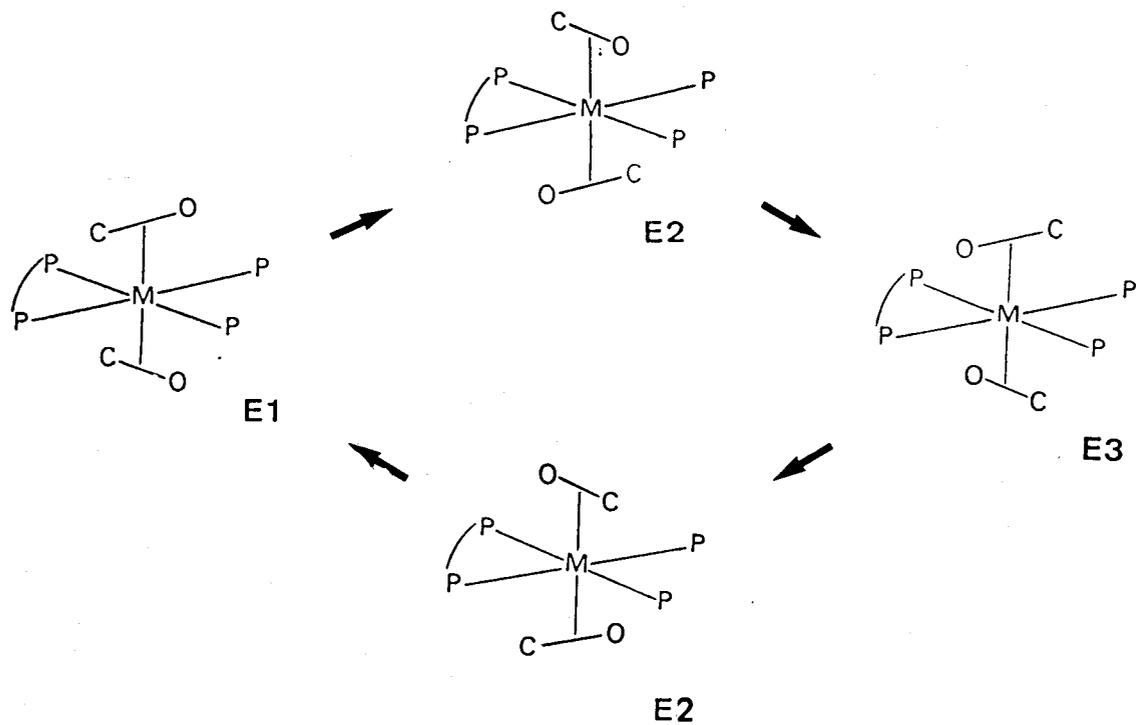
Tampoco resulta aplicable al complejo de dppe, **C3**, que presenta un sistema de spin AA'XX' tanto a bajas como a altas temperaturas. Por último, el movimiento B2 convierte al rotámero E2 en su enantiómero E5 a través de un estado de transición que posee un plano de simetría que contiene a los cuatro átomos de fósforo. Este proceso no permitiría la igualación de los átomos de fósforo de la fosfina quelatante entre sí, ni tampoco de los de los grupos PMe<sub>3</sub>, y puede en consecuencia descartarse.

Así pues, y a modo de resumen, cabe concluir que las evidencias experimentales provenientes de los estudios de RMN desarrollados en esta Memoria permiten descartar la hipótesis de que las moléculas de CO<sub>2</sub> giran de manera concertada y en sentidos opuestos. Conviene añadir que los modelos postulados para los estados de transición asociados a cada uno de los posibles movimientos contienen a las dos moléculas de CO<sub>2</sub> en distribución eclipsada (*cis* o *trans*), y en consecuencia compitiendo por el mismo orbital *dx* del metal. Como la retrodonación  $\pi$ , Mo-CO<sub>2</sub>, juega un papel muy importante en estos compuestos, no resulta aventurado suponer que tales especies tendrían energía muy superior a la del estado fundamental y no serían en consecuencia accesibles a las temperaturas ordinarias. Estos resultados están por otra parte en perfecto acuerdo con los de los estudios teóricos basados en el compuesto modelo *trans*-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, [17], que se han comentado con anterioridad.

#### GIRO CONCERTADO EN EL MISMO SENTIDO.

Este mecanismo lleva consigo la interconversión de los rotámeros E1-E3, sin que se produzca la transformación en los enantiómeros correspondientes (Esquema XIII) y en consecuencia conduce a la equivalencia química de los átomos de fósforo de la difosfina (así como de los grupos PMe<sub>3</sub>) a la par que los cuatro grupos metilo de la difosfina quedan distribuidos en dos series. El proceso permite pues explicar todas las transformaciones observadas en los espectros de RMN de los compuestos **C1-C3** y puede por consiguiente postularse como responsable de los mismos.

Finalmente, conviene hacer notar que la velocidad de rotación de las moléculas de CO<sub>2</sub> depende del disolvente, siendo, por ejemplo, apreciablemente mayor en THF que en CH<sub>3</sub>OH. Es probable que en este último medio la existencia



Esquema XIII. GIRO CONCERTADO EN EL MISMO SENTIDO.

de interacciones de tipo enlace de hidrógeno entre las moléculas de  $\text{CO}_2$  coordinadas y el disolvente retarden el proceso de giro.

Al terminar esta sección dedicada a los compuestos de composición  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)_2$ , pueden establecerse las siguientes conclusiones:

*Los citados compuestos pueden existir, en disolución, en forma de tres rotámeros, E1, E2 y E3. Las estabilidades relativas de los mismos dependen apreciablemente de las características electrónicas y estéricas del ligando quelatante, y así, el derivado de dmpm, C2, existe a baja temperatura ( $-90^\circ\text{C}$ ), como un único rotámero, E2; el de dppe, C3, se encuentra asimismo como un único rotámero ( $-70^\circ\text{C}$ ), aunque diferente del anterior; y para el compuesto de dmpe, C1, los tres rotámeros coexisten ( $-70^\circ\text{C}$ ), aunque el asimétrico, E2, se encuentra en concentración muy inferior a los disimétricos E1 y E3. Los tres rotámeros se interconvierten a temperaturas superiores a las indicadas mediante una rotación concertada y en el mismo sentido de las moléculas de  $\text{CO}_2$  en torno al eje del enlace  $\text{O}_2\text{C-Mo-CO}_2$ .*

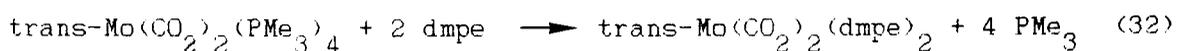
El aislamiento del complejo  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})_2$  y su caracterización espectroscópica, que se discuten en el apartado siguiente, proporcionan evidencia adicional sobre las anteriores proposiciones.

#### III.1.4. Sustitución de los cuatro ligandos fosfina del plano ecuatorial del compuesto $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ sin alteración de la agrupación " $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2$ ": Aislamiento del compuesto $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})_2$ , C4.

La reacción del compuesto  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$ , C1, con un exceso de dmpe no transcurre con velocidad apreciable en el rango de temperaturas  $20-45^\circ\text{C}$ , pero si se agita la mezcla de reacción a  $60^\circ\text{C}$  durante 3-4 h. se produce la sustitución de los dos ligandos  $\text{PMe}_3$  por otra molécula de dmpe, con formación del compuesto  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})_2$ , C4.

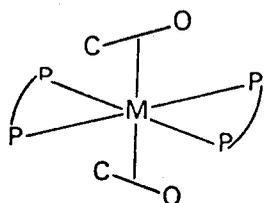
## Resultados y Discusión

De manera alternativa, el complejo **C4** puede prepararse mediante reacción directa del compuesto  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  con dmpe en las condiciones adecuadas. Esta reacción, para la que no existen precedentes en la bibliografía, corresponde a la sustitución sucesiva de los cuatro coligandos  $\text{PMe}_3$  del plano ecuatorial (ecuación 32) y constituye una confirmación espectacular de la estabilidad atribuida al enlace  $\text{M-CO}_2$  en el compuesto  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$  y otros similares [4].

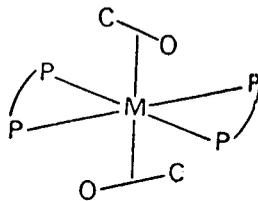


La especie **C4** se ha caracterizado mediante estudios analíticos y espectroscópicos. Su espectro de IR presenta absorciones a 1660, 1155 y 1100  $\text{cm}^{-1}$ , características de los dos ligandos  $\text{CO}_2$  en este tipo de compuestos, además de otras atribuibles a los grupos dmpe.

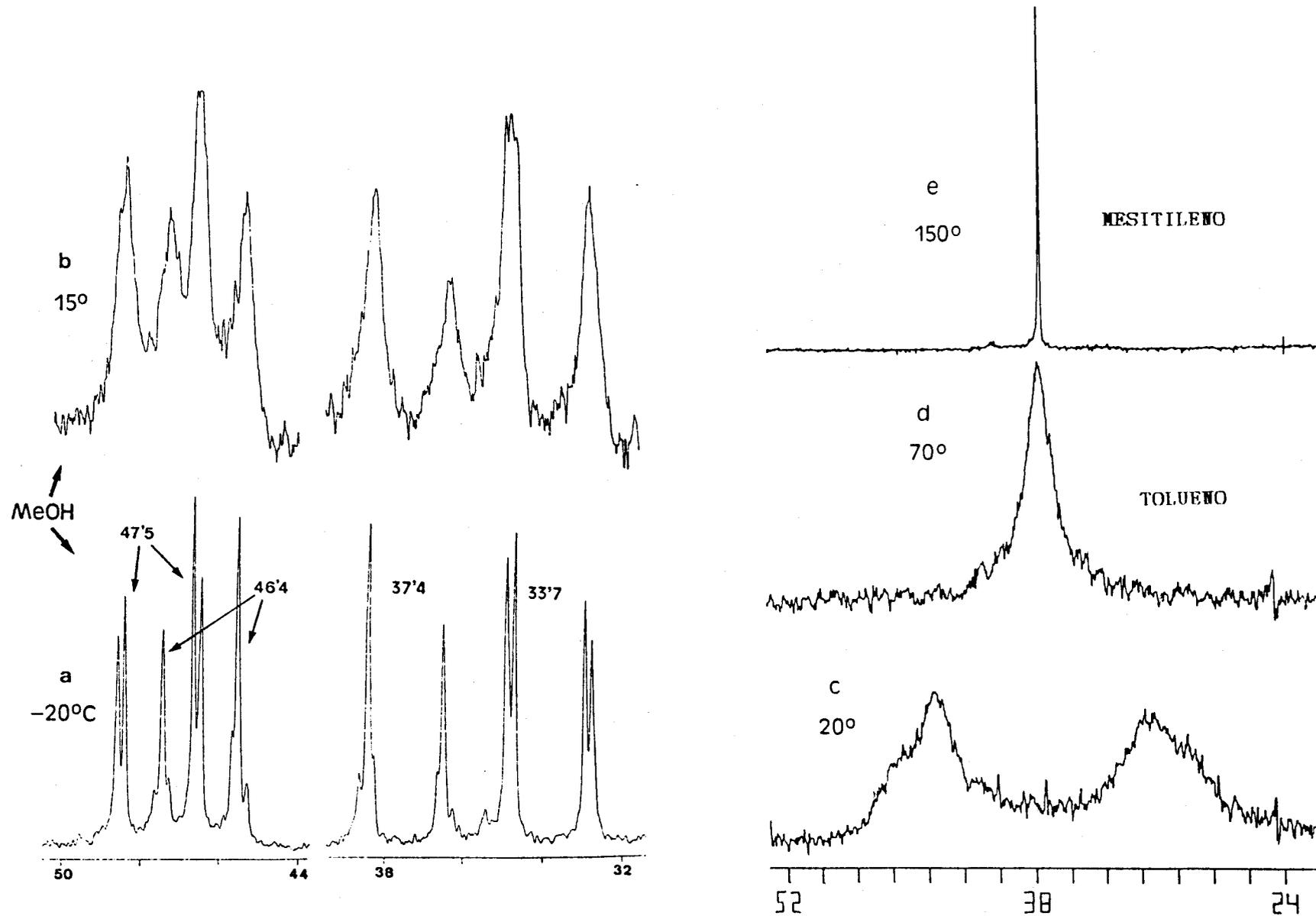
El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}(\text{H})$  a  $-20^\circ\text{C}$  del complejo **C4** en  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Figura 11a) es complejo y está constituido por dos series de señales que pueden atribuirse a dos sistemas de spin AA'XX' ( $\delta_{\text{A}} = 47.5$ ,  $\delta_{\text{X}} = 33.7$  ppm,  $J_{\text{AX}'} = J_{\text{A}'\text{X}} = 158$  y  $J_{\text{AX}} = J_{\text{A}\text{X}'} = 15$  Hz para uno de ellos; y  $\delta_{\text{A}} = 46.4$ ,  $\delta_{\text{X}} = 37.4$  ppm,  $J_{\text{AX}'} = J_{\text{A}'\text{X}} = 155$  y  $J_{\text{AX}} = J_{\text{A}\text{X}'} = 0$  Hz para el otro). Es por tanto razonable suponer que los dos rotámeros posibles para este compuesto, E7 y E8, coexisten en disolución, a dicha temperatura, en concentraciones comparables. Como puede apreciarse, ambas conformaciones presentan un eje de simetría binario que iguala químicamente a los átomos de fósforo dos a dos. Con los datos disponibles no puede establecerse de manera inequívoca a qué geometría corresponde cada sistema de spin, o a qué átomos de fósforo cada señal.



E7



E8



**Figura 11**. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a distintas temperaturas del complejo  $\text{trans-Mo}(\text{CO})_2(\text{dmpe})_2$ , **C4**.

Aunque el espectro de  $^{31}\text{P}(^1\text{H})$  de esta sustancia no experimenta cambios apreciables a temperaturas inferiores a  $-20^\circ\text{C}$ , al calentar a temperaturas cercanas a la ambiente se observa (Figura 11 b y c) que las señales anteriores se ensanchan hasta originar, a  $60^\circ\text{C}$ , en THF, una única señal, aunque extremadamente ancha, centrada a  $\sim 38$  ppm. Como se indicará más adelante, la diferenciación entre el mecanismo de giro concertado en el mismo sentido y el también concertado pero en sentido opuesto para las moléculas de  $\text{CO}_2$  de este compuesto radica en la observación de uno o dos singletes en el denominado "límite de intercambio rápido", es decir, a una temperatura suficientemente alta a la que la rotación de las moléculas de  $\text{CO}_2$  sea rápida respecto a la escala de tiempo del experimento de resonancia. La excepcional estabilidad térmica que exhibe este compuesto permite alcanzar dicho límite: en tolueno, a  $110^\circ\text{C}$ , el espectro consiste en un singlete de anchura media  $\Delta\nu_{1/2} = 16$  Hz, pero en mesitileno (1,3,5-trimetilbenceno), a  $150^\circ\text{C}$ , el espectro es un singlete con  $\Delta\nu_{1/2} = 4$  Hz. Ello indica que el proceso fluxional responsable de los cambios observados en el espectro produce la interconversión de los dos rotámeros e induce la equivalencia de los cuatro núcleos de  $^{31}\text{P}$  del compuesto **C4**.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **C4** presenta, a  $-25^\circ\text{C}$  (Figura 12), ocho dobletes, correspondientes a los cuatro tipos de grupos metilo distintos de cada uno de los dos rotámeros, E7 y E8: 2'0 (2 señales), 1'7, 1'5 (2 señales), 1'4 y 0'9 ppm (2 señales). En todos los casos se encuentra un valor para  $^2J(\text{H-P})$  de 7-8 Hz. Además de las anteriores, se observan otras señales poco definidas, debidas a los grupos metileno de los ligandos dmpe. Cuando se registra este espectro a  $75^\circ\text{C}$  se observa (Figura 13) que las señales debidas a los grupos metilo se convierten en dos pseudo-tripletes centrados a 1'23 y 1'16 ppm, apareciendo además una señal ancha a 1'4 ppm, asignable a los grupos metileno de la fosfina quelatante.

La no equivalencia química de los grupos metilo de la dimetilfosfinaetano, observada a alta temperatura, permite descartar, mediante un sencillo análisis de los mecanismos de giro, el giro independiente, que indefectiblemente conduciría, además de a la equivalencia química de los cuatro átomos de fósforo de la molécula, a la de los ocho grupos metilo, así como a la interconversión de los dos rotámeros E7 y E8. Ello supone una demostración adicional a la efectuada en el apartado III.1.3 de la necesidad de que el giro

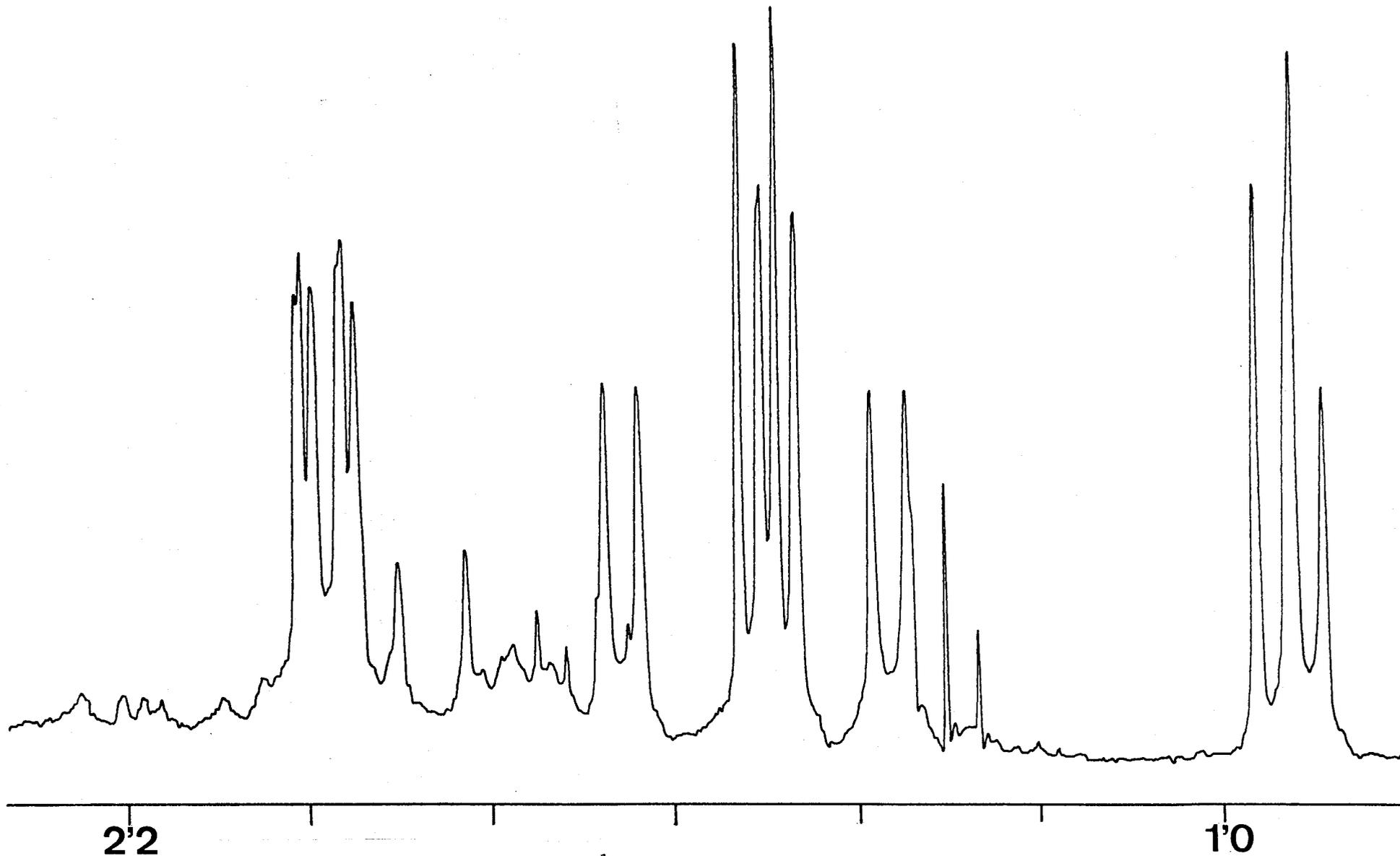


Figura 12 . Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a  $-25^\circ\text{C}$  del complejo  $\text{trans-Mo}(\text{CO})_2(\text{dmpe})_2$ , C4.

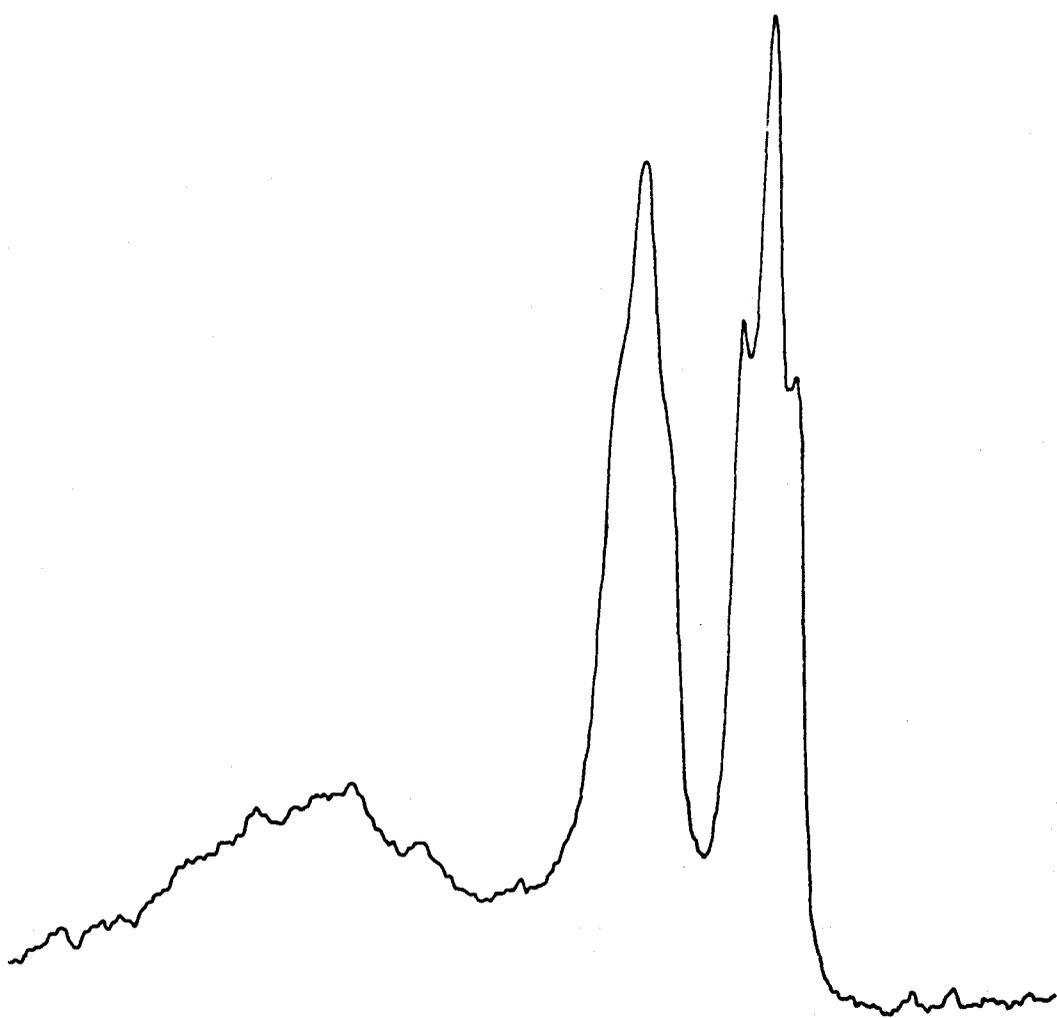


Figura 13 . Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a  $+75^\circ\text{C}$  del complejo  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})_2$ , **CA**, en  $\text{C}_6\text{D}_6\text{CD}_3$ .

de las moléculas de  $\text{CO}_2$ , responsable de la fluxionalidad que muestran los complejos C1-C4, sea de naturaleza concertada.

A continuación se analizan las dos posibilidades para el giro concertado, que corresponden respectivamente a movimientos en los que ambas moléculas de  $\text{CO}_2$  giran, al mismo tiempo, en el mismo sentido o en sentidos opuestos.

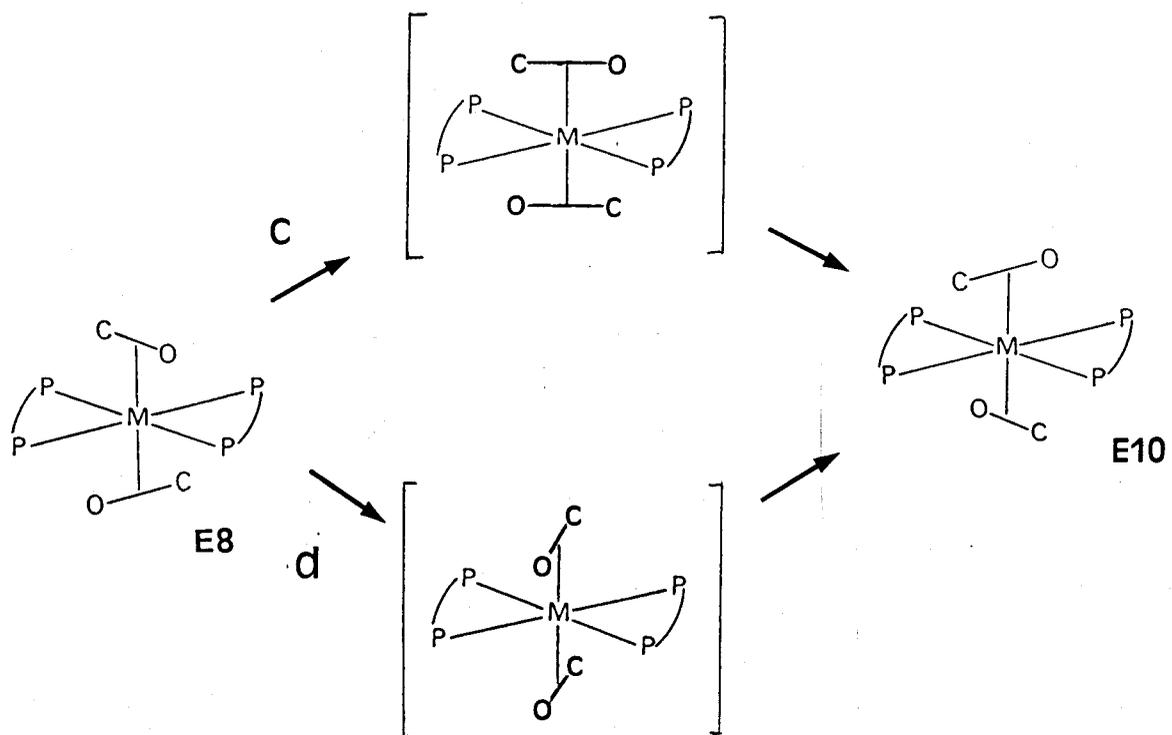
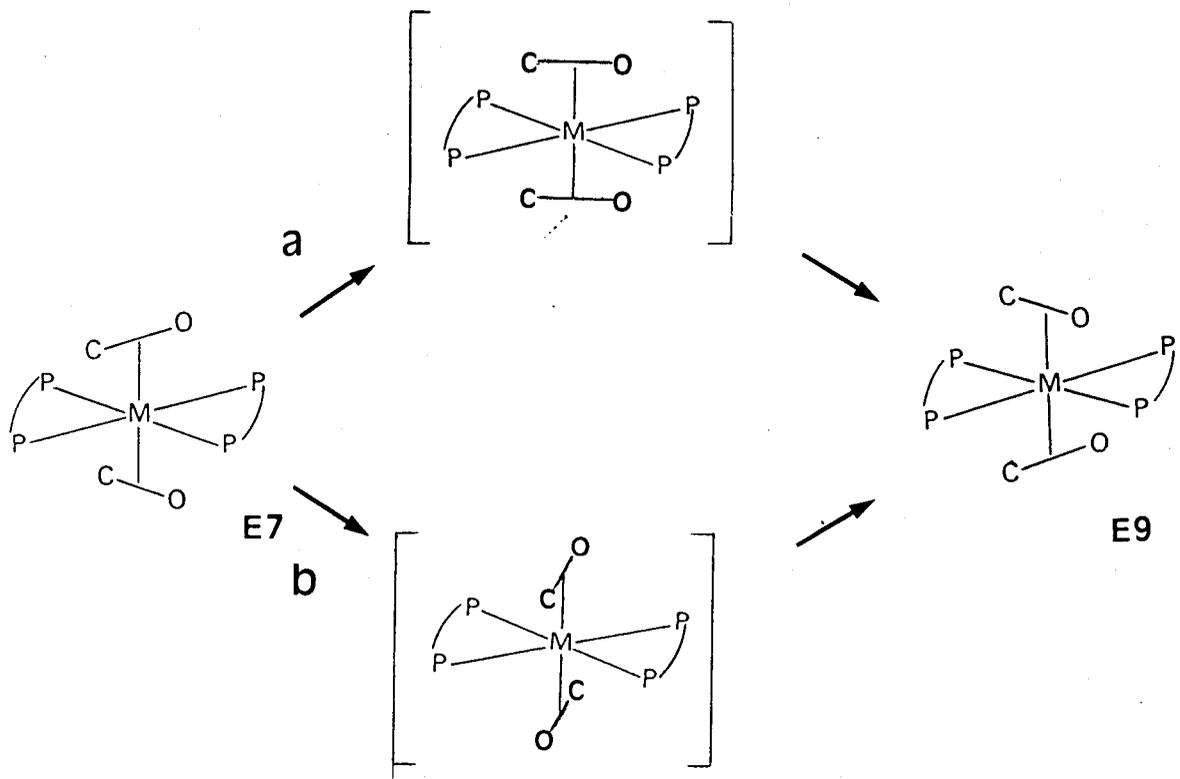
### GIRO CONCERTADO EN SENTIDO OPUESTO.

Para este mecanismo se pueden considerar cuatro situaciones o posibilidades de giro (Esquema XIV), dos por cada rotámero, que se diferencian en la distribución espacial de las dos moléculas de  $\text{CO}_2$  en la geometría propuesta como modelo para los respectivos estados de transición. Como puede observarse, cualquiera de los mecanismos propuestos, a-d, permite la transformación de un rotámero en su enantiómero (E7 en E9 ó E8 en E10), pero en ningún caso se produce la interconversión de los rotámeros E7 y E8. Estos resultados están en consecuencia en desacuerdo con los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , registrados a distintas temperaturas, que se discutieron con anterioridad, por lo que puede descartarse este mecanismo. Como se recordará, los datos de  $^{31}\text{P}$  ponen de manifiesto que a altas temperaturas las dos moléculas de  $\text{CO}_2$  giran rápidamente y que la rotación produce la interconversión de los dos rotámeros. Si la rotación transcurriera mediante el mecanismo que se discute, cabría esperar que a temperaturas altas el giro fuera rápido en los dos rotámeros, sin que se produjera la interconversión de los mismos, lo que se traduciría en la aparición en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de dos singletes, uno por cada rotámero.

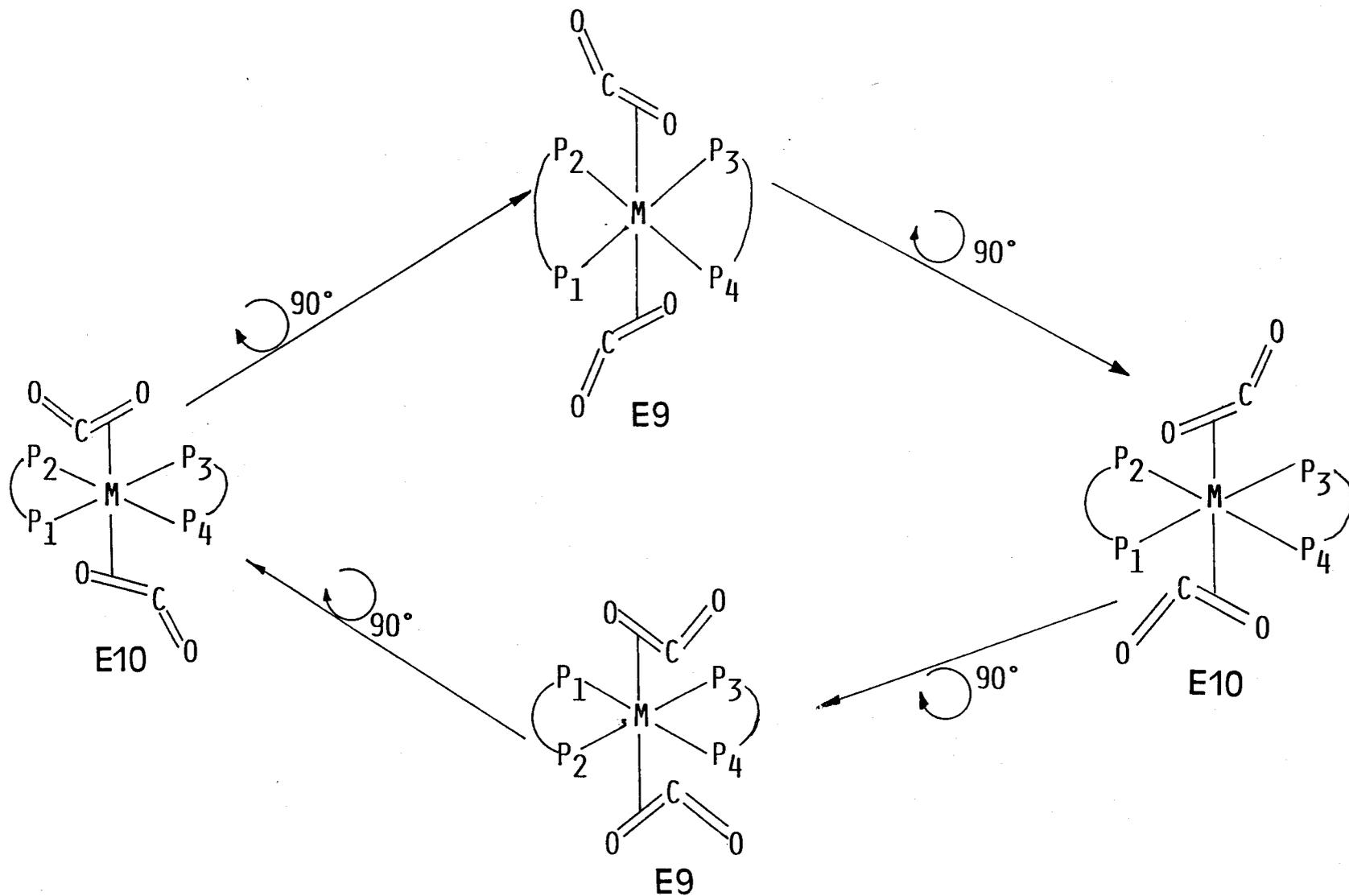
### GIRO CONCERTADO EN EL MISMO SENTIDO.

Como puede observarse en el Esquema XV, este mecanismo no solo produce la equiparación de los entornos químicos de los cuatro núcleos de  $^{31}\text{P}$  de las moléculas de cada rotámero, sino que además permite la interconversión de éstos. La interconversión de cada rotámero con su enantiómero no sería factible, pero esta posibilidad no se ha investigado en esta Tesis Doctoral.

Por otra parte, el proceso de giro en condiciones de rotación rápida iguala a los grupos metilo designados mediante 1, 4, 6 y 7 por una parte, y a 2, 3, 5 y 8 por otra, pero no a los grupos metilo de ambas series, por lo que,



**Esquema XIV.** GIRO CONCERTADO EN SENTIDO OPUESTO.



Esquema XV. GIRO CONCERTADO EN EL MISMO SENTIDO.

bajo condiciones de libre rotación, cabe esperar la observación de dos señales en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , como de hecho sucede en la práctica.

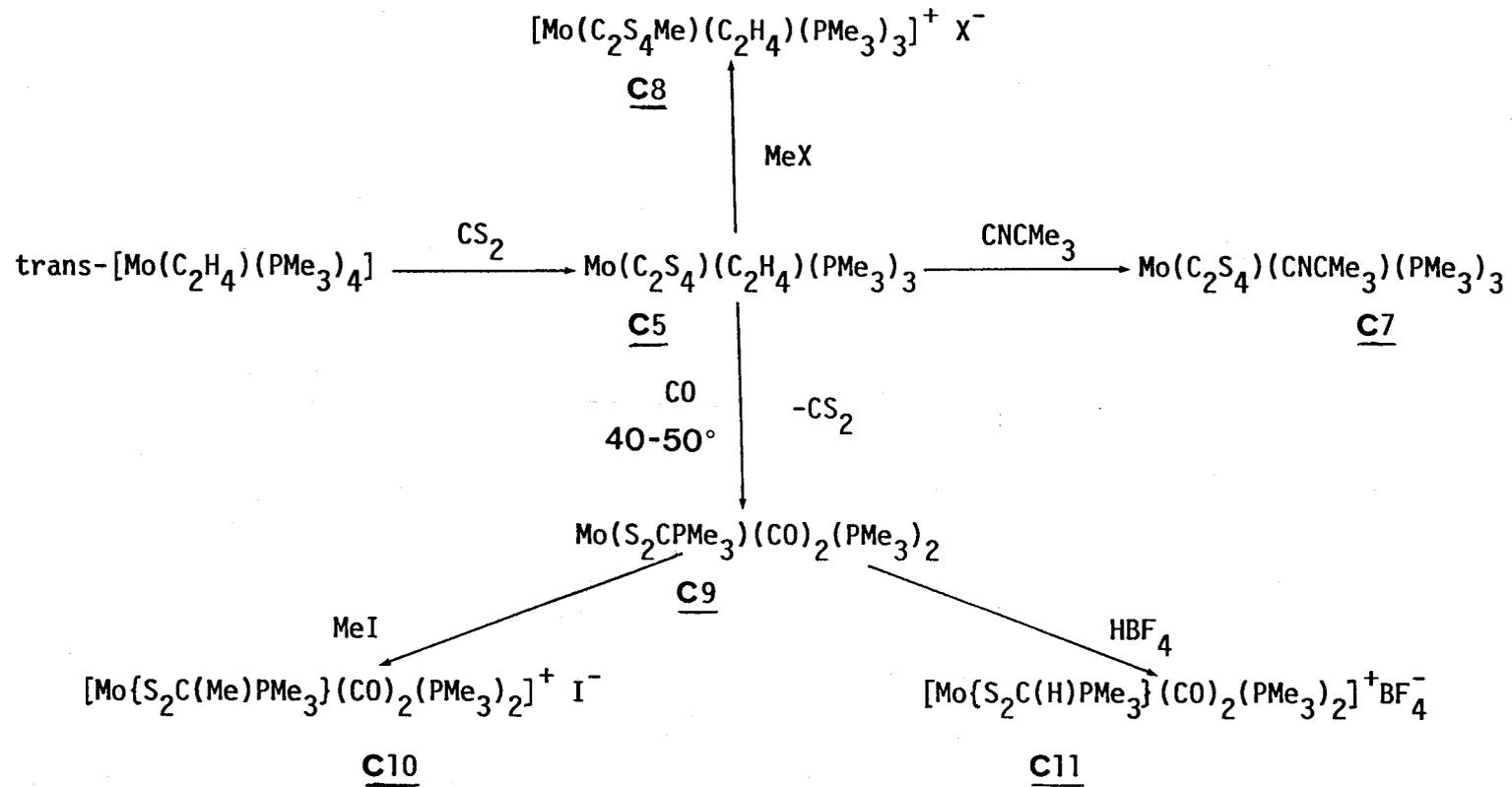
*Puede por tanto concluirse que, de acuerdo con las predicciones teóricas, los resultados experimentales que se han obtenido durante la realización de esta Tesis permiten establecer de manera inequívoca que las dos moléculas de  $\text{CO}_2$  de los compuestos  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)_2$ , ( $\text{P-P} = \text{dmpe}$ , C1;  $\text{dmpm}$ , C2;  $\text{dppe}$ , C3), y  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})_2$ , C4, giran de manera concertada y en el mismo sentido, alrededor del eje de la agrupación  $\text{O}_2\text{C-Mo-CO}_2$ .*

### III.2.- COMPUESTOS DE MO Y W CON LIGANDOS DERIVADOS DEL DISULFURO DE CARBONO : DIMEROS DE CABEZA A COLA Y COMPLEJOS DE FOSFONIODITIOCARBOXILATO.

En esta sección se describen la síntesis, caracterización química y estructural, de diversos complejos que contienen ligandos derivados del disulfuro de carbono, bien en forma de dimero de cabeza a cola,  $C_2S_4$ , o de zwitterion  $S_2CPMe_3$ . La discusión se iniciará con el estudio de las especies  $M(C_2S_4)(C_2H_4)(PMe_3)_3$ , ( $M= Mo, C5; W, C6$ ), que se forman en un proceso de dimerización reductora de dos moléculas de  $CS_2$  inducido por los derivados de etileno  $trans-M(C_2H_4)(PMe_3)_4$ , para a continuación describir las propiedades químicas del compuesto de molibdeno, **C5**. Algunas de las reacciones investigadas transcurren con conservación de la agrupación metalacíclica,  $M(C_2S_4)$ , y así, la interacción con  $CNEu^+$  origina el producto de sustitución  $Mo(C_2S_4)(CNCMe_3)(PMe_3)_3$ , **C7**, mientras que la metilación permite el aislamiento de los derivados  $[Mo(C_2S_4Me)(C_2H_4)(PMe_3)_3]^+X^-$ , ( $X= I, C8a; O_3SCF_3, C8b; PF_6, C8c; BF_4, C8d$ ). Por el contrario, la acción del CO induce una transformación inédita de ruptura de la unidad metalacíclica que libera  $CS_2$  y genera el complejo de  $Mo(0)$ ,  $Mo(S_2CPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$ , **C9**, cuyas reacciones de metilación y protonación dan lugar, respectivamente, a los nuevos complejos  $[Mo(S_2C(Me)PMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2]^+I^-$ , **C10**, y  $[Mo(S_2C(H)PMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2]^+BF_4^-$ , **C11**. Los datos analíticos y espectroscópicos correspondientes a estas especies se recogen en las Tablas 5, 6 y 9. En el Esquema XVI se muestran las reacciones que dan lugar a estos compuestos.

#### III.2.1. Dimerización reductora de $CS_2$ inducida por los complejos de $Mo(0)$ y $W(0)$ , $trans-M(C_2H_4)(PMe_3)_4$ .

En un trabajo realizado con anterioridad en nuestro Departamento [5] se ha descrito la reacción de los complejos  $trans-M(C_2H_4)(PMe_3)_4$ , ( $M= Mo, W$ ), con dióxido de carbono, que conduce a la formación de las especies  $[M(H)(OOC-CH=CH_2)(C_2H_4)(PMe_3)_2]_2$ , las cuales contienen un ligando acrilato puente formado por interacción del  $CO_2$  con una de las moléculas de etileno del compuesto inicial. La relevancia de estos resultados hizo aconsejable extender el citado estudio a otros heterocumulenos similares, tales como el  $CS_2$ ,  $SCO$ ,



Esquema XVI. Reacciones de obtención de los compuestos C5 y C7-C11.

Tabla 6. Datos espectroscópicos de RMN de los compuestos 5-8

Compuesto	Disolvente	$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}$			$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$		
			$\text{C}_2\text{H}_4/\text{CNCMe}_3$	$\text{PMe}_3$	Me	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{CNCMe}_3$	$\text{PMe}_3$	Me
<u>5</u> $\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	-3'2 d -9'9 t $J(\text{P-P}) = 27$	2'2 m (2H) 1'6 m (2H)	1'4 d 1'0 t	-	43'9 s	19'9 d 15'7 t	-
<u>6</u> $\text{W}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	sistema $\text{AB}_2$ $\delta_{\text{A}} = -28'4$ $\delta_{\text{B}} = -27'3$ $J(\text{P-P}) = 22$	2'2 m 1'6 m	1'5 d 1'1 t	- -	36'4 t $J(\text{C-P}) = 5$	20'7 d 15'4 t	-
<u>7</u> $\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{CNCMe}_3)(\text{PMe}_3)_3$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	20'5 d 5'2 t $J(\text{P-P}) = 21$	1'6 s	1'6 t 1'4 d	-	152'0 s ( $\text{CNCMe}_3$ ) 30'3 s $\text{S}^{\text{Me}}$	15'1 t 12'6 d	-
<u>8c</u> $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]^+\text{PF}_6^-$	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$	-5'3 d -10'6 t -138'5 h $J(\text{P-P}) = 31$ $J(\text{P-F}) = 707$	3'2 m 2'4 m	1'6 d 0'9 t	3'1 s	44'6 s	18'7 d 15'0 t	22'0

a) Valores de J en Hz; b) m = multiplete, s = singulete, d = doblete, t = triplete, h = heptete. c) Espectro a 20°C

b) m = multiplete

c) Espectros a 20°C

## Resultados y Discusión

SCNR, OCNR, etc, con el propósito de esclarecer el mecanismo de dicha reacción y llevar a cabo el correspondiente análisis comparativo.

En el presente trabajo se ha procedido al estudio de las reacciones de los complejos de etileno mencionados con disulfuro de carbono, CS<sub>2</sub>, y sulfuro de carbonilo, SCO. La interacción de los complejos *trans*-M(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, (M= Mo, W), con CS<sub>2</sub> origina sólidos de color negro con rendimientos que oscilan alrededor del 90%, para los que los datos analíticos (C, H, S) revelan composición "M(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>", (M= Mo, C5; W, C6). Estos nuevos compuestos son insolubles en Et<sub>2</sub>O y éter de petróleo, muy poco solubles en benceno y tolueno, y moderadamente solubles en THF, acetona y diclorometano.

Los espectros de IR de ambos compuestos presentan una absorción aguda a 1020 cm<sup>-1</sup>, que sugiere la existencia de un enlace C=S no coordinado al metal. Esta asignación está de acuerdo con el desplazamiento observado para dicha banda, hasta un número de ondas de 990 cm<sup>-1</sup>, en una muestra del complejo 5 enriquecida al 50% en <sup>13</sup>CS<sub>2</sub> (Figura 14). Tal desplazamiento coincide con el predicho para una hipotética molécula diatómica CS que se comporta como un oscilador armónico :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Para el caso que nos ocupa,

$$\mu(^{12}\text{C-S}) = \frac{12 \cdot 32}{12+32} = 8.73 \quad \text{y} \quad \mu(^{13}\text{C-S}) = \frac{13 \cdot 32}{13+32} = 9.24$$

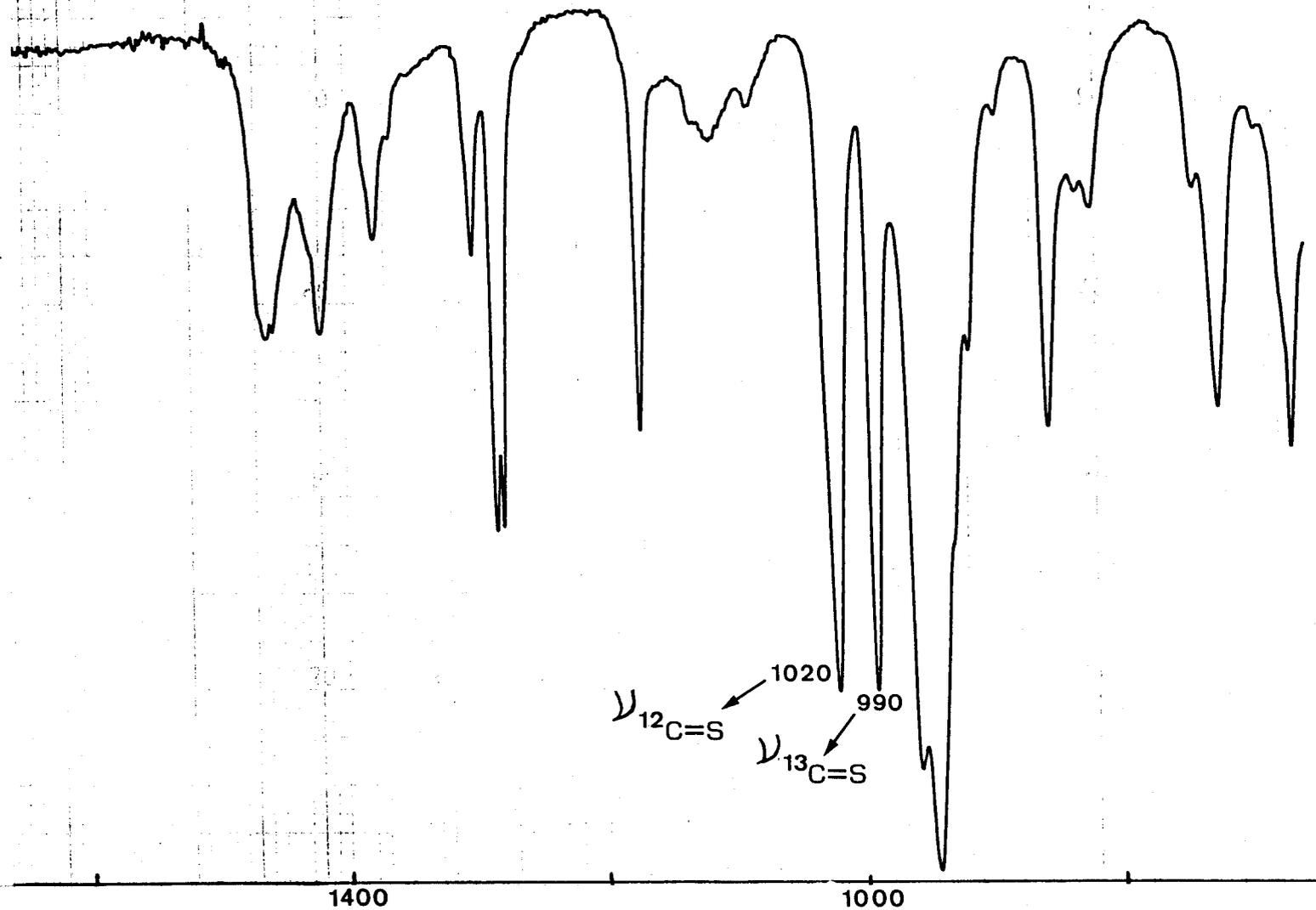
de forma que el valor teórico para el cociente entre la frecuencia de vibración del enlace <sup>13</sup>C-S y la correspondiente al <sup>12</sup>C-S resultaría :

$$r_{\text{teórica}} = \frac{\nu(^{13}\text{C-S})}{\nu(^{12}\text{C-S})} = \sqrt{\frac{1/\mu(^{13}\text{C-S})}{1/\mu(^{12}\text{C-S})}} = \sqrt{\frac{8.73}{9.24}} = 0.97$$

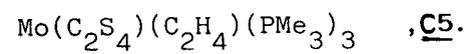
La razón obtenida a partir de las frecuencias experimentales es :

$$r_{\text{experimental}} = \frac{\nu(^{13}\text{C-S})}{\nu(^{12}\text{C-S})} = \frac{900 \text{ cm}^{-1}}{1020 \text{ cm}^{-1}} = 0.97$$

Los estudios de espectroscopía de RMN (núcleos de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P Y <sup>13</sup>C) (Tabla 6) indican la existencia en C5 y C6 de tres ligandos trimetilfosfina en disposición meridional y de un ligando etileno que presenta conformación



**Figura 14** . Espectro de IR (Nujol) del complejo

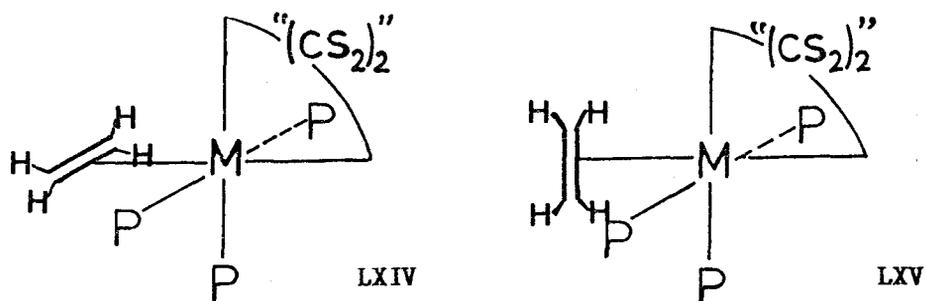


Muestra isotópicamente enriquecida al 50% en  $^{13}\text{CS}_2$ .

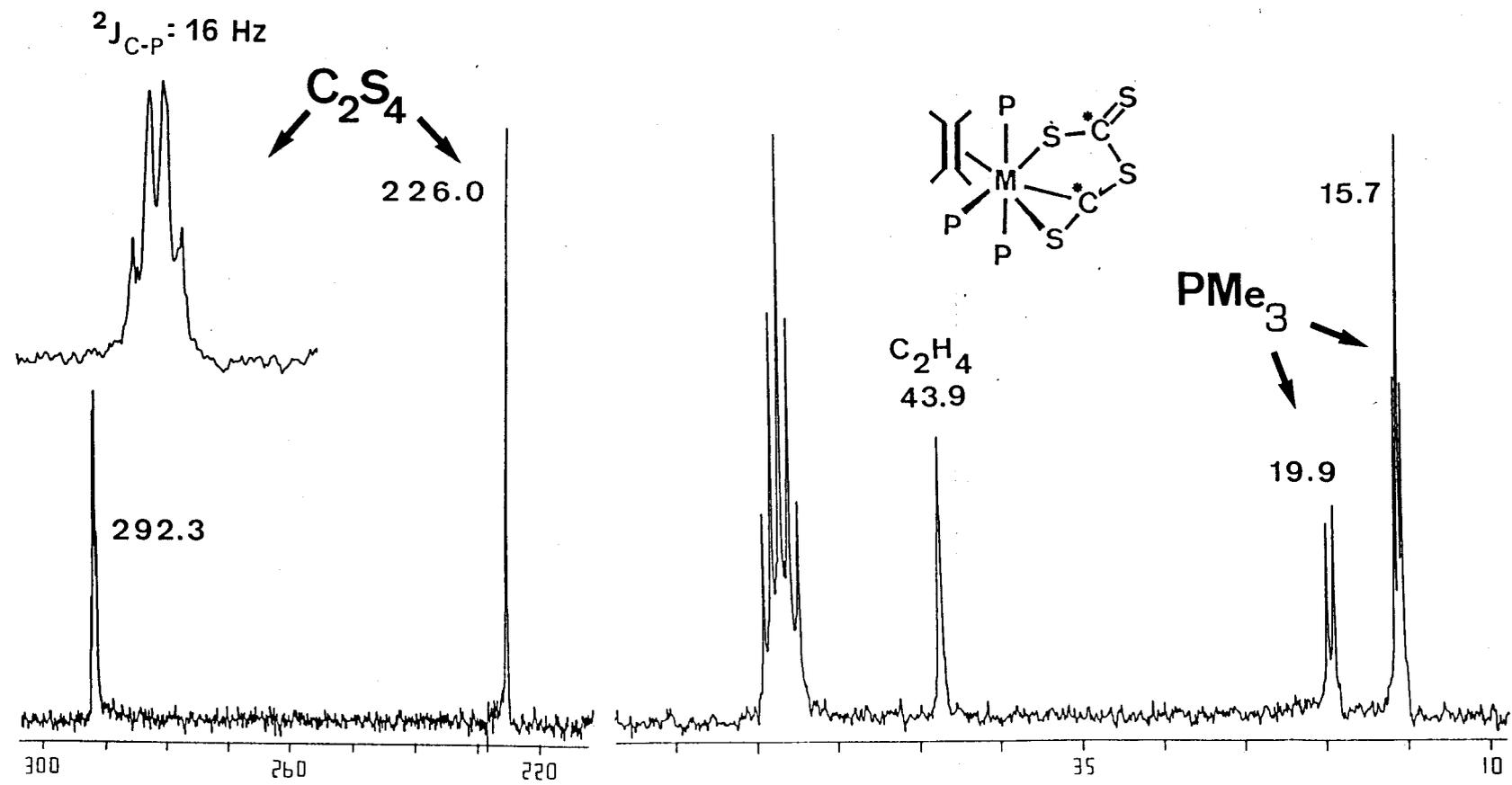
## Resultados y Discusión

rígida, pero aportan escasa información sobre la forma de coordinación de las dos moléculas de  $\text{CS}_2$ .

La aparición de dos señales de igual intensidad para los protones etilénicos de **C5** y **C6** en sus respectivos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de una única resonancia para los átomos de carbono de dicho grupo en los espectros de  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) (Figura 15) pone de manifiesto la ausencia de rotación, a la temperatura ambiente, del ligando  $\text{C}_2\text{H}_4$  alrededor del enlace que lo une al átomo metálico, así como la existencia de algún elemento de simetría que permita el intercambio de los grupos  $\text{CH}_2$  [60]. Estos resultados están de acuerdo con la estructura **LXIV** pero no con la **LXV**. En ambos casos se ha propuesto una distribución meridional de los ligandos  $\text{PMe}_3$ , basada según se indicó con anterioridad en los datos que se recogen en la Tabla 6 (observación de un triplete y un doblete, con relación de intensidades 2:1 y 1:2 respectivamente, en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ )), y se ha supuesto que las dos moléculas de  $\text{CS}_2$ , cualquiera que sea su modo de unión al átomo metálico, ocupan dos posiciones de coordinación contiguas y tienen una distribución aproximadamente plana.



La irradiación selectiva de cualquiera de las dos señales que corresponden a los protones del ligando etileno (Figura 16b y 16c) origina la transformación de la resonancia de los átomos de carbono de dicho grupo en un doblete. Ello indica que cada uno de los dos grupos de dos protones químicamente equivalentes está constituido por núcleos de  $^1\text{H}$  de átomos de carbono distintos. Por otra parte, la señal del  $\text{C}_2\text{H}_4$  en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  totalmente acoplado del complejo **C5** (Figura 16a) es un triplete, debido al acoplamiento accidentalmente degenerado de los átomos de carbono, químicamente equivalentes, con los dos átomos de hidrógeno directamente enlazados.



**Figura 15** . Espectro de RMN de  ${}^{13}C$   $\{^1H\}$  del complejo  $Mo(*C_2S_4)(C_2H_4)(PMe_3)_3$  , C5.

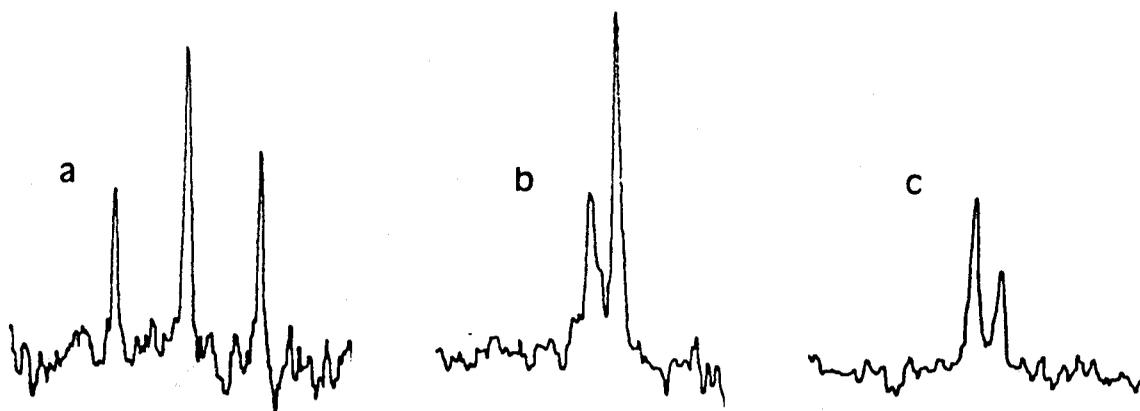


Figura 16. Detalle del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ , **C5**: Señal del grupo  $\text{C}_2\text{H}_4$  bajo diferentes condiciones de irradiación.  
 a) Espectro de  $^{13}\text{C}$  totalmente acoplado.  
 b,c) Irradiación selectiva sobre cada una de las dos señales de  $^1\text{H}$  del grupo  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

La distribución de los ligandos  $\text{PMe}_3$  y  $\text{C}_2\text{H}_4$  en la esfera de coordinación del metal se deduce por tanto de estos datos de manera inequívoca, pero no puede decirse lo mismo del modo de unión de las dos moléculas de disulfuro de carbono. El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de una muestra del complejo **C5** enriquecida en  $^{13}\text{CS}_2$  (Figura 15) presenta un singulete a 226'0 ppm y un cuartete a 292'3 ppm, lo que pone de manifiesto la existencia de dos moléculas distintas de  $\text{CS}_2$ , una de las cuales debe estar unida directamente al metal a través de su átomo de carbono, puesto que se observa el acoplamiento de su núcleo de  $^{13}\text{C}$  con los tres de  $^{31}\text{P}$ , con una constante  $^2J(\text{C-P}) = 16$  Hz. La forma precisa de coordinación de estas moléculas se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X, realizado con independencia del presente trabajo, cuyos resultados más significativos se discutirán, de manera concisa, a continuación.

#### Caracterización estructural del compuesto 5 mediante difracción de rayos X.

En la Figura 17 se muestra una perspectiva ORTEP de la molécula del complejo **C5**, que presenta una agrupación  $\text{C}_2\text{S}_4$  coordinada al metal en un nuevo tipo estructural, puesto que actúa formalmente como un ligando trihapto donador de 4 electrones, uniéndose al átomo metálico a través de dos átomos de azufre

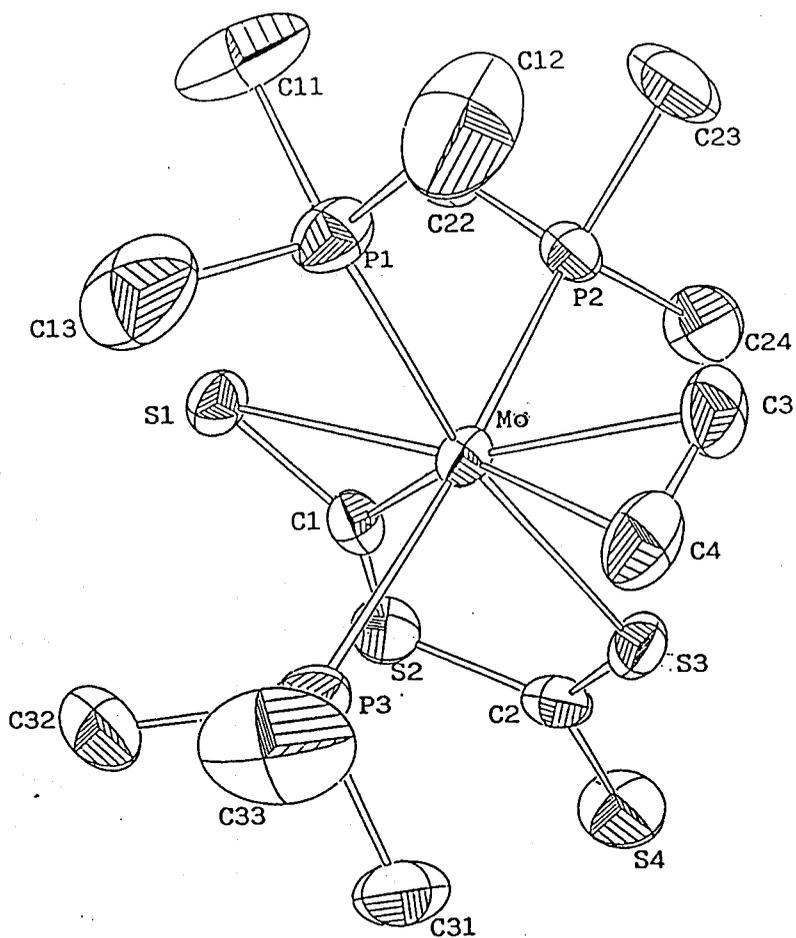
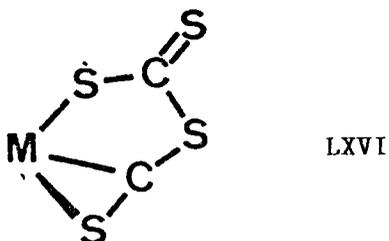
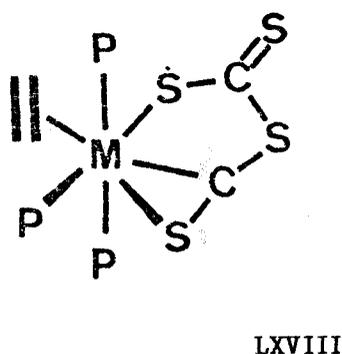
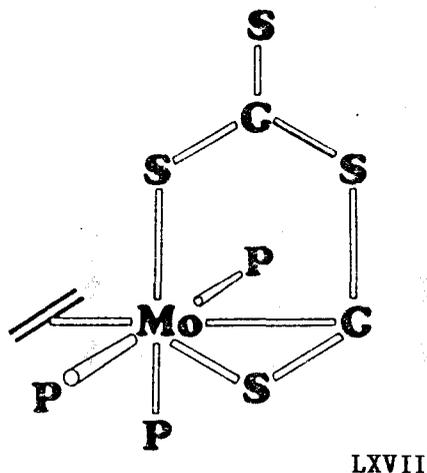


Figura 17 . Estructura molecular del complejo  
 $\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$  , C5.

y de uno de carbono. Las dos unidades de  $\text{CS}_2$  constituyentes del ligando  $\text{C}_2\text{S}_4$  se encuentran enlazadas entre si a través de uno de los átomos de azufre de una de ellas y del átomo de carbono de la otra, geometría que se conoce como dímero de cabeza a cola (LXVI).



Las moléculas del complejo C5 tienen una geometría aproximadamente octaédrica, si se supone que el enlace C-S coordinado ocupa formalmente una sola posición de coordinación. El plano en que se encuentran el ligando  $\text{C}_2\text{S}_4$ , el átomo de molibdeno y el átomo de fósforo P1 es aproximadamente un plano de simetría, que corta en su mitad al enlace C3-C4 del ligando etileno. En las estructuras LXVII y LXVIII se muestran dos representaciones de esta molécula, observada desde dos perspectivas distintas.

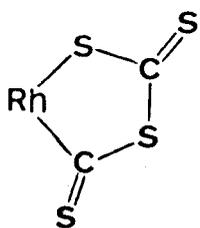


Cabe señalar que, hasta el presente, sólo se conocen otros tres ejemplos de dímeros de cabeza a cola del  $\text{CS}_2$  (sección I.3), todos los cuales presentan geometrías ligeramente diferentes (LXIX-LXXII). Así, mientras que en el complejo  $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{PMe}_3)$  el ligando  $\text{C}_2\text{S}_4$  actúa como un dímero de cabeza a cola típico (LXIX) [26], sin que exista interacción entre el átomo de

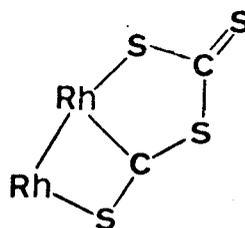
## Resultados y Discusión

azufre S1 y el metal, en la especie binuclear  $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{S}_4)\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$  dicha agrupación se comporta como un ligando  $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$ , con el átomo de azufre S1 coordinado al segundo átomo de rodio (LXX) [28].

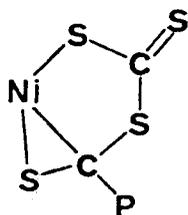
De especial interés por su semejanza con el complejo **C5** resulta la geometría encontrada para el compuesto  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)$ , descrito por Ibers y col. [27], en la que el átomo de azufre S1 se une al metal produciendo un segundo anillo que comparte con el primero el enlace M-C1. La situación es por tanto muy similar a la encontrada en nuestro complejo de molibdeno **C5** (LXXII) pero presenta la característica adicional de contener un grupo  $\text{PMe}_3$  incorporado al fragmento  $\text{C}_2\text{S}_4$  a través del átomo de carbono C1 (LXXI).



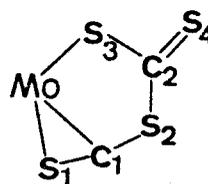
LXXIX



LXX



LXXI



LXXII

En la Tabla 7 se recogen los parámetros estructurales más significativos del compuesto **C5**. Cabe destacar, en la agrupación  $\text{Mo-C}_2\text{S}_4$ , que la distancia  $\text{Mo-C1}$ , de  $1'991(6)$  Å, resulta notablemente corta puesto que es del mismo orden de magnitud que los valores usuales en los grupos carbonilo coordinados,  $\text{Mo-CO}$ , lo que podría ser indicativo de la existencia de una interacción múltiple entre estos átomos. Las distancias y ángulos de enlace que

## Resultados y Discusión

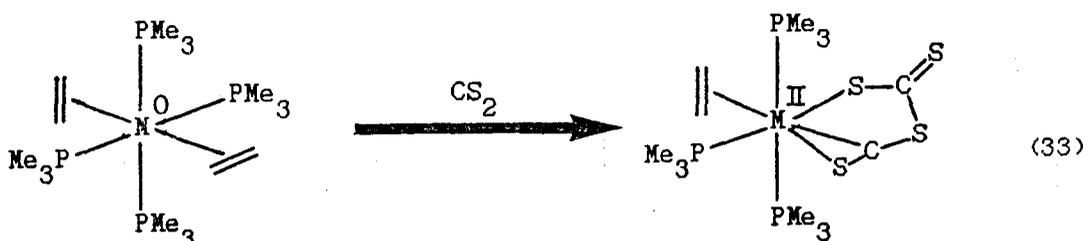
Corresponden a la agrupación Mo-S1-C1-S2 son, con la lógica excepción de la distancia C1-S2, muy similares a los encontrados en los complejos que contienen al CS<sub>2</sub> coordinado en la forma dihapto, M-n<sup>2</sup>-CS<sub>2</sub>; en concreto, la distancia de enlace C1-S1, 1'647(7) Å, y el ángulo S1-C1-S2, 135'2(4)°, se hallan, claramente, dentro de los rangos experimentales [21] para dichos complejos, 1'63-1'72 Å y 134-143°, respectivamente.

Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace más significativos del complejo Mo(C<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C5.

Distancias de enlace (Å)			Ángulos de enlace (°)
Mo-S1= 2'486(2)	Mo-C1= 1'991(6)	Mo-S3= 2'493(2)	S1-Mo-C1= 41'4(2)
Mo-C3= 2'267(8)	Mo-C4= 2'270(8)	S1-C1= 1'647(7)	S1-C1-S2= 135'2(4)
S2-C1= 1'684(7)	S2-C2= 1'760(8)	S3-C2= 1'682(7)	S3-Mo-C1= 74'6(2)
S4-C2= 1'666(8)	C3-C4= 1'395(13)		

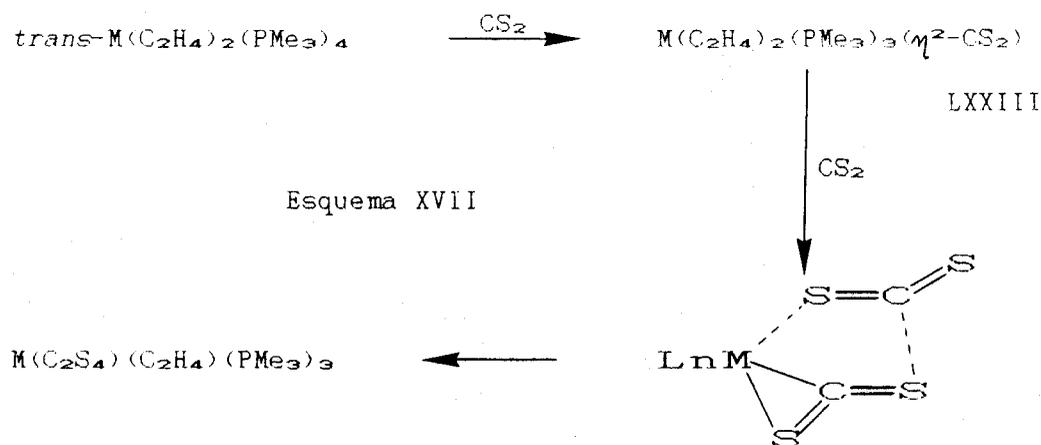
La gran semejanza que existe entre los datos espectroscópicos obtenidos para las especies M(C<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (M= Mo, C5; W, C6) (Tabla 6), permite, por otra parte, asignar al derivado de wolframio geometría idéntica a la encontrada para el compuesto C5.

La formación de los complejos C5 y C6, de acuerdo con la ecuación 33, corresponde a un proceso de dimerización reductora del CS<sub>2</sub> en la esfera de coordinación del metal, con la consiguiente oxidación de éste, en una transformación que implica un intercambio de dos electrones.



## Resultados y Discusión

La facilidad con que se produce la disociación de una molécula de  $\text{PMe}_3$  de los complejos  $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ , ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), sugiere que la primera etapa del proceso es la formación de una especie intermedia " $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_3$ ", coordinativa y electrónicamente insaturada, que por reacción con una molécula de  $\text{CS}_2$  originaría la especie LXXIII (Esquema XVII). El posterior ataque de una segunda molécula de  $\text{CS}_2$ , de la forma que se muestra en el esquema, daría lugar al dímero de  $\text{C}_2\text{S}_4$ , que por formación de enlaces  $\text{M-S}$  y  $\text{S-C}$ , conduciría a los productos finales observados. Los intentos realizados con el propósito de aislar alguna especie intermedia en este proceso mediante la utilización de una cantidad inferior a la estequiométrica ( $1:0.9$ ,  $\text{Mo}:\text{CS}_2$ ) han resultado infructuosos.



### Reacción con SCO.

La diversa e interesante reactividad química mostrada por los complejos  $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ , ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), frente al dióxido y el disulfuro de carbono, hace aconsejable la extensión de este estudio a otros heterocumulenos. En este trabajo se describe la reacción de los citados complejos de etileno de  $\text{Mo}$  y  $\text{W}$  con el heterocumuleno mixto de oxígeno y azufre, es decir, con el sulfuro de carbonilo,  $\text{SCO}$ , mientras que el análisis de las reacciones análogas con isotiocianatos y otras especies similares se encuentra actualmente en curso en nuestro Departamento. Hay que añadir, por otra parte, que no se observa reacción entre los citados complejos de etileno y el aleno  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ .

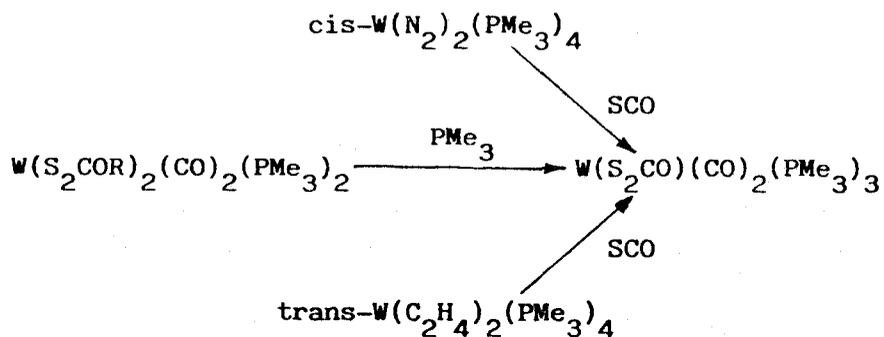
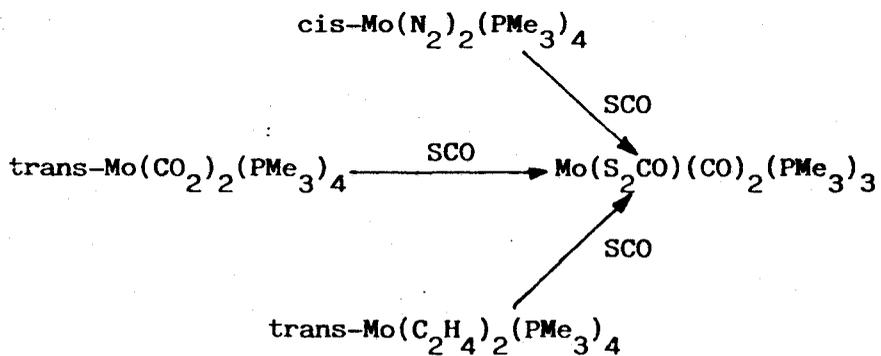
## Resultados y Discusión

El burbujeo de SCO a través de una disolución en Et<sub>2</sub>O de los mencionados complejos de etileno origina la precipitación casi instantánea de las especies M(S<sub>2</sub>CO)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (M= Mo, W). Estos compuestos se han identificado mediante la comparación de sus espectros de IR y RMN con los de muestras de estas especies preparadas con anterioridad en nuestro Departamento [4, 61]. En el Esquema XVIII se resumen los distintos métodos de preparación de estos ditiocarbonato-complejos.

Los intentos encaminados al aislamiento de alguna especie intermedia en este proceso han resultado infructuosos. La reacción es compleja, y aunque la formación del ligando ditiocarbonato indica la existencia de un proceso de desproporción reductora, como se muestra en la ecuación 34, la situación es más compleja de lo que esta transformación simple indica, puesto que se forma además un segundo ligando carbonilo. Es por ello probable que de manera simultánea se produzca una reacción de desulfuración del SCO, aunque esta suposición no ha podido confirmarse de modo inequívoco.

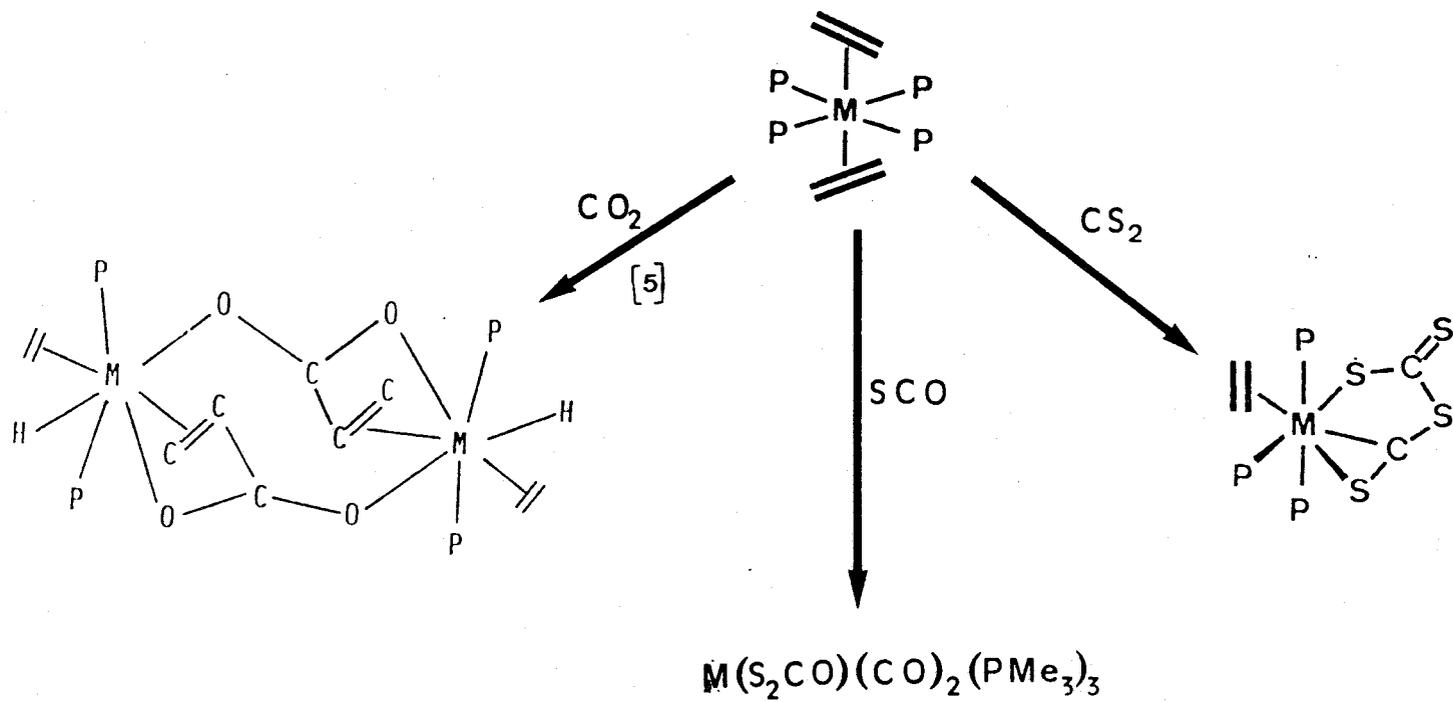


Los resultados descritos hasta este punto, así como los antecedentes citados ponen de manifiesto importantes diferencias en el comportamiento de los heterocumulenos CXY (CO<sub>2</sub>, SCO y CS<sub>2</sub>) frente a los complejos trans-M(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Esquema XIX). En todos los casos se puede proponer la formación de un complejo de composición M(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CXY) que resultaría de la disociación de un ligando PMe<sub>3</sub> y posterior ataque de una molécula de CXY. Estas especies no se han podido aislar en ninguno de los casos investigados, debido probablemente a su marcada reactividad. En el caso del CO<sub>2</sub> el proceso observado consiste en el acoplamiento oxidante del CO<sub>2</sub> coordinado con uno de los ligandos etileno, seguido de la eliminación de un átomo de hidrógeno en β. Para el CS<sub>2</sub>, la molécula de CS<sub>2</sub> coordinada se acopla con otra libre, en un proceso de dimerización reductora que origina un dímero de cabeza a cola, mientras que la transformación más favorable para el SCO es la desproporción reductora. Estas diferencias de comportamiento resultan muy difíciles de racionalizar y no existen hasta el presente datos suficientes que permitan proponer una explicación satisfactoria para las mismas.



**Esquema XVIII :** Métodos de preparación de los complejos

$\text{M(S}_2\text{CO)(CO)}_2(\text{PMe}_3)_3$ , (M=Mo, W).

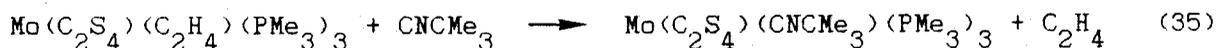


Esquema XIX Reacciones de los complejos *trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$  con  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SCO}$  y  $\text{CS}_2$ .

### III.2.2. Reacción del complejo C5 con CNCMe<sub>3</sub>.

El compuesto  $\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ , **C5**, no reacciona con facilidad con terc-butilisonitrilo, y tras tres días de agitación a la temperatura ambiente la reacción es incompleta, permaneciendo una parte importante del material de partida sin reaccionar.

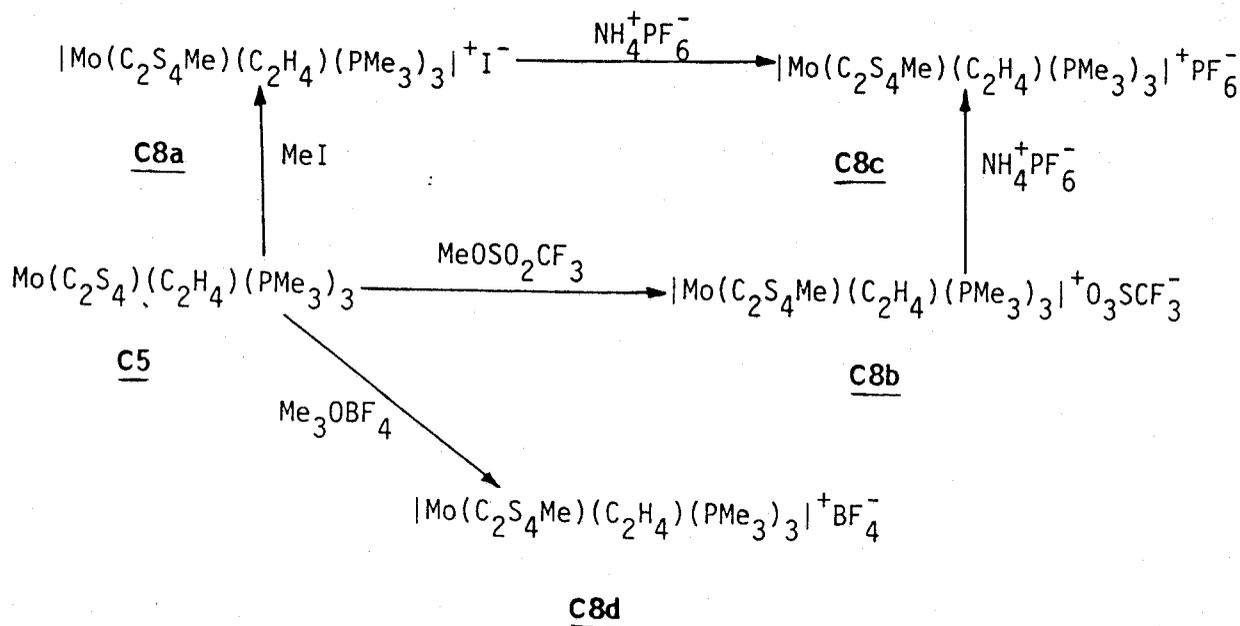
Si la reacción se lleva a cabo a una temperatura superior a la ambiente, en el rango 40-65°C, se observa la transformación del complejo **C5** en una mezcla de distintas especies, en proporciones variables que dependen de las condiciones de reacción. La extracción con Et<sub>2</sub>O del producto bruto obtenido permite separar las fracciones soluble e insoluble en este disolvente. La fracción soluble está constituida por una mezcla de especies, cuya alta solubilidad en disolventes orgánicos no polares ha imposibilitado su separación y purificación, mientras que de la insoluble se puede aislar, en condiciones adecuadas, el complejo  $\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{CNCMe}_3)(\text{PMe}_3)_3$ , **C7**, con bajos rendimientos (ec. 35).



Los estudios espectroscópicos de IR y RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>31</sup>P) del complejo **C7** (Tabla 6) ponen claramente de manifiesto la presencia de tres ligandos trimetilfosfina en disposición meridional, así como la de un grupo CNCMe<sub>3</sub> coordinado al metal. Dicho grupo isonitrilo es responsable de una absorción intensa y aguda a 2110 cm<sup>-1</sup> en el espectro de IR, que puede atribuirse a la vibración de tensión del enlace C-N de dicho ligando, mientras que la banda de tensión del enlace C=S no coordinado del ligando C<sub>2</sub>S<sub>4</sub> aparece a 1000 cm<sup>-1</sup>.

### III.2.3. Metilación del complejo C5.

La reacción del compuesto **C5** con diversos agentes metilantes (MeI, MeOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> y Me<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub>) ha permitido el aislamiento de las especies  $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]^+\text{X}^-$ , (X= I, **C8a**; O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>, **C8b**; PF<sub>6</sub>, **C8c**; BF<sub>4</sub>, **C8d**), según se muestra en el Esquema XX.



Esquema XX

a) Reacción con MeI.

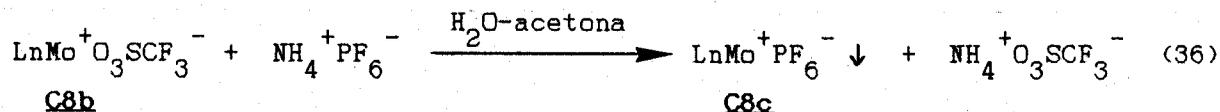
La interacción del complejo C5 con yoduro de metilo origina un sólido de color púrpura, cuyo espectro de IR no presenta la absorción intensa a  $1020 \text{ cm}^{-1}$  atribuible a la vibración de tensión del grupo C=S del metalociclo  $\text{MoC}_2\text{S}_4$ . Los estudios de RMN de  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) revelan la existencia de tres ligandos  $\text{PMe}_3$  en distribución meridional [sistema de spin  $\text{AX}_2$ ,  $\delta_{\text{A}} = -14.4$ ,  $\delta_{\text{X}} = -9.2$  ppm,  $^2\text{J}(\text{A-X}) = 30$  Hz], observándose además una señal adicional a campo más bajo (24 ppm), que podría atribuirse a un grupo fosfonio cuaternario. La presencia de dobletes característicos a 2.2 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$  [ $^2\text{J}(\text{P-H}) = 14$  Hz], y 11.6 en el de  $^{13}\text{C}$  [ $^2\text{J}(\text{P-C}) = 57$  Hz] en los espectros de una muestra obtenida por recristalización del producto de reacción, está asimismo de acuerdo con la presencia de un grupo C- $\text{PMe}_3$ , pero los datos analíticos obtenidos para distintas muestras de este producto, y otras observaciones adicionales, indican que se trata en realidad de una mezcla de un complejo de molibdeno, C8a, y  $\text{PMe}_4^+ \text{I}^-$ . Los intentos de aislar el complejo C8a puro, mediante sucesivas recristalizaciones, han resultado baldíos, y como por otra parte parece razonable suponer que este compuesto de molibdeno es una especie catiónica,

cuya carga se compensa por la del anión  $I^-$ , se intentó la metátesis de este por  $BPh_4^-$ , mediante adición de  $NaBPh_4$ , con resultados igualmente negativos. Los estudios que se describen más adelante demuestran sin embargo de manera inequívoca que el mencionado complejo es en realidad la especie  $[Mo(C_2S_4Me)(C_2H_4)(PMe_3)_3]^+I^-$ , **C8a**.

Ante la imposibilidad de aislar y caracterizar esta especie de la anterior mezcla de reacción, se consideró conveniente la utilización de otros agentes metilantes, tales como el trifluorometanosulfonato de metilo,  $MeOSO_2CF_3$ , también conocido como "metilo mágico", y el tetrafluoroborato de trimetiloxonio,  $Me_3OBF_4$ . Los resultados de estas transformaciones se describen en los apartados siguientes.

b) Reacción con  $MeOSO_2CF_3$  e intercambio aniónico con  $NH_4^+PF_6^-$ .

La reacción del complejo **C5** con  $MeOSO_2CF_3$  transcurre de forma análoga a la ya descrita para el MeI, obteniéndose un compuesto de color púrpura, **C8b**, cuyo espectro de IR resulta muy similar al del **C8a**, con la lógica excepción de las bandas características del grupo  $CF_3SO_3^-$ . Como el producto **C8b** no se puede purificar fácilmente por cristalización, se procedió al intercambio del anión  $CF_3SO_3^-$  por  $PF_6^-$ , como se muestra en la ecuación 3.



De esta forma se obtiene un complejo iónico muy cristalino, caracterizado como  $[Mo(C_2S_4Me)(C_2H_4)(PMe_3)_3]^+PF_6^-$ , **C8c**, mediante técnicas analíticas y espectroscópicas (Tablas 5 y 6). En la Figura 18 se muestra el espectro de RMN de  $^{31}P$  ( $^1H$ ) de esta especie, y como puede observarse consiste de un sistema  $AX_2$  [ $\delta_A = -10'6$ ,  $\delta_X = -5'3$  ppm,  $J(A-X) = 30$  Hz] para los tres ligandos  $PMe_3$  y de un heptete a  $-138'5$  ppm para el anión  $PF_6^-$ .

El espectro de RMN de  $^1H$  muestra, además de las señales de los ligandos  $PMe_3$ , un singlete a  $3'1$  ppm, asignable a un grupo metilo, y dos multipletes a  $3'2$  y  $2'4$  ppm, correspondientes a los dos tipos de núcleos  $^1H$  del ligando  $C_2H_4$ . El espectro de  $^{13}C$  ( $^1H$ ) (Figura 19a) está también de acuerdo con estas asignaciones y en él se observan las señales correspondientes a los grupos  $PMe_3$ , un singlete a  $22'2$  ppm para el grupo metilo y otro singlete a

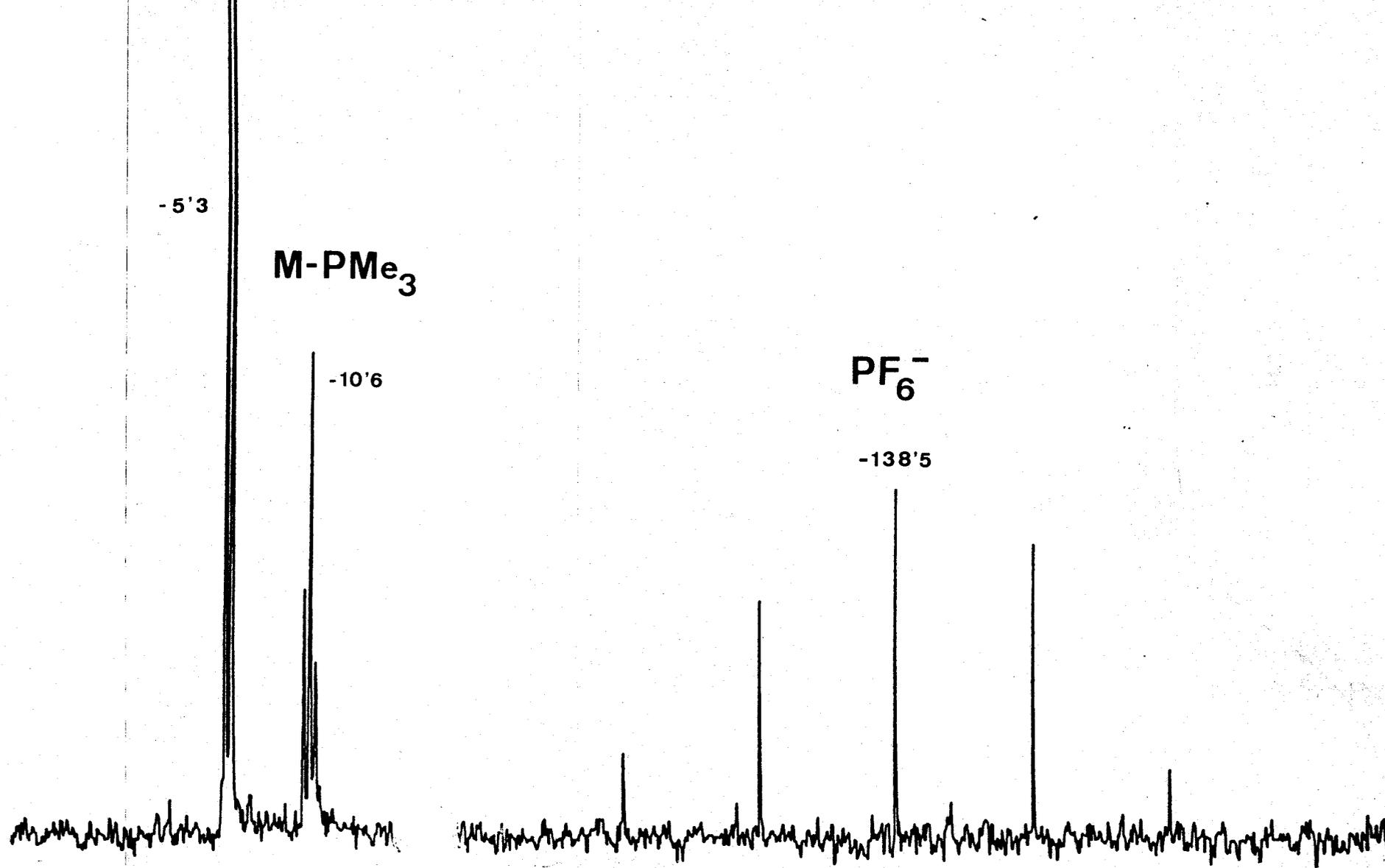


Figura 18 . Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo  
 $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]^+ \text{PF}_6^-$  ; C8c.

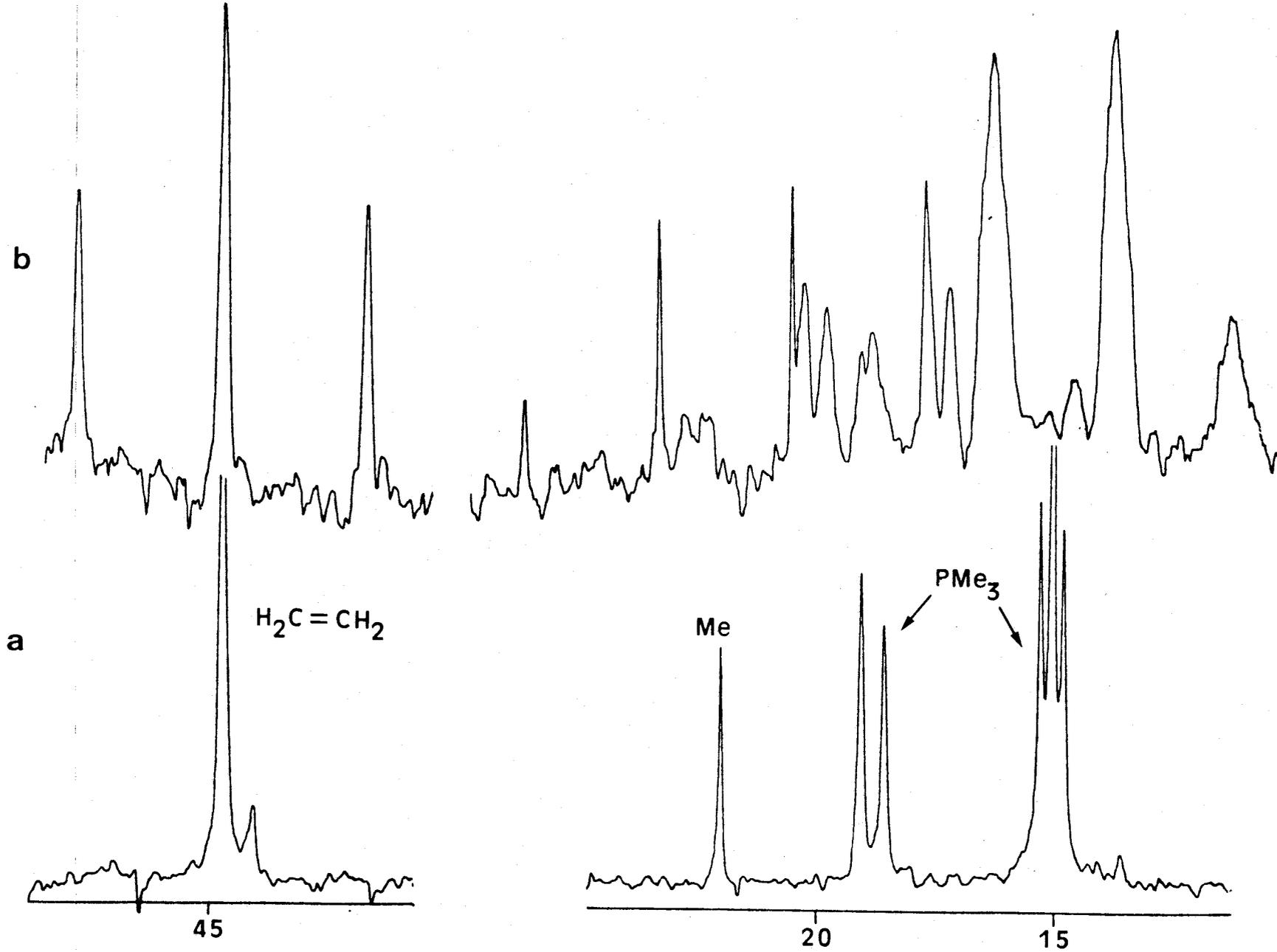


Figura 19 . Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]^+ \text{PF}_6^- \cdot \underline{\text{C8C}}$ .

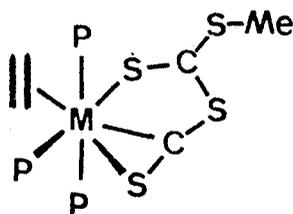
a) Desacoplamiento heteronuclear ( $^1\text{H}$ ).

b) Espectro totalmente acoplado.

## Resultados y Discusión

45'5 ppm para los átomos de carbono etilénicos. El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  acoplado (Figura 19b) corrobora estas asignaciones, puesto que presenta un triplete para los grupos  $\text{CH}_2$  del ligando etileno, y cuartetos para los grupos metilo del ligando  $\text{C}_2\text{S}_4\text{Me}$  y de los grupos  $\text{PMe}_3$ , respectivamente. La ausencia de acoplamiento entre el grupo metilo singular y los núcleos de  $^{31}\text{P}$  presentes en la molécula descarta la unión de aquél al metal.

Los datos espectroscópicos disponibles no permiten establecer de forma definitiva la geometría del ligando  $\text{C}_2\text{S}_4\text{Me}$ , aunque la ausencia en los derivados C8a-C8c de la banda a  $1020\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{S})$  en el espectro de IR del complejo C5, hace suponer la pérdida de este doble enlace, posiblemente por ataque del agente electrófilo  $\text{Me}^+$  sobre dicho átomo de azufre, y permite además proponer para este catión la geometría que se indica en LXXIV.



LXXIV

Con el propósito de confirmar dicha hipótesis, se encuentra actualmente en curso un estudio de difracción de rayos X de monocristal del derivado C8c, realizado de forma independiente a los trabajos que se describen en la presente Memoria.

Mediante una reacción de intercambio aniónico con  $\text{NH}_4^+\text{PF}_6^-$  del producto obtenido por metilación del complejo C5 con  $\text{MeI}$ , se forma asimismo el compuesto C8c. La ausencia de las señales correspondientes a un grupo de fosfonio cuaternario en el nuevo producto confirma que éstas se debían a impurezas de  $\text{PMe}_4^+\text{I}^-$ , formado en la reacción del complejo C5 con  $\text{MeI}$  a partir de pequeñas cantidades de  $\text{PMe}_3$  liberadas por descomposición parcial de las especies presentes en disolución. Aunque en la citada reacción se detecta la formación de  $\text{PMe}_4^+\text{I}^-$  como subproducto minoritario, esta sal no se puede separar completamente del compuesto C8a mediante recristalizaciones sucesivas,

pero si por reacción con  $\text{NH}_4^+\text{PF}_6^-$  y posterior lavado con agua del complejo **8c** formado. Estos datos ponen de manifiesto que la especie obtenida en la reacción del compuesto **C5** con MeI contiene el mismo catión que **C8c**, y un anión yoduro, detectado por análisis elemental cualitativo, por lo que dicho compuesto debe formularse como  $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]^+\text{I}^-$ , **C8a**.

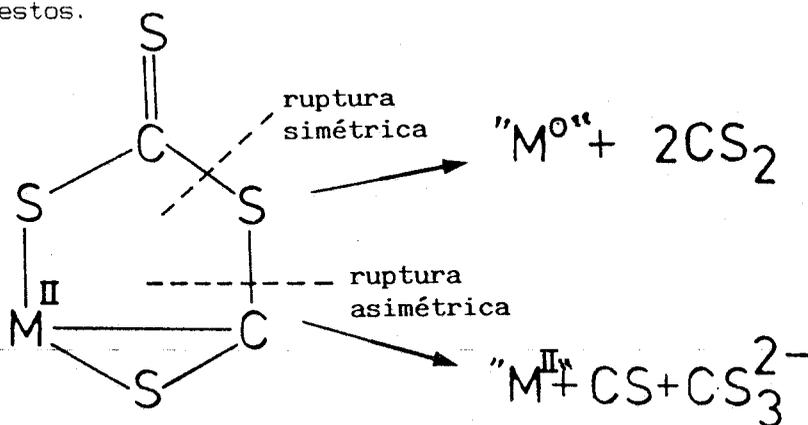
c) Reacción con  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$ .

Con el objeto de examinar las posibles diferencias de comportamiento en las reacciones del complejo **C5** con distintos agentes metilantes, se ha procedido a completar este estudio haciéndolo reaccionar con  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$ . De esta forma se obtiene el complejo catiónico  $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]^+\text{BF}_4^-$ , **C8d**, cuya estructura se infiere de la identidad de sus espectros de RMN con los de los derivados **C8a-C8c**.

Se concluye por tanto que la utilización de diferentes agentes metilantes en la reacción con el complejo **C5** origina en todos los casos el catión  $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]^+$ , **C8**.

III.2.4. Ruptura simétrica de la unidad  $\text{C}_2\text{S}_4$  : Preparación y reactividad química del complejo  $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ , **C9**.

Según se comentó en la Introducción de esta Memoria, los complejos dímeros de cabeza a cola derivados de los heterocumulenos  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ , etc, se han propuesto reiteradamente [36] como especies intermedias en los procesos de desproporción reductora de estas moléculas, inducidas por el centro metálico (Esquema XXI). A pesar de ello no existe en la bibliografía evidencia experimental suficiente para confirmar esta hipótesis, y resulta de hecho sorprendente la escasez de estudios encaminados a esclarecer la reactividad química de estos compuestos.



## Resultados y Discusión

Los resultados que se han descrito en apartados anteriores ponen de manifiesto la estabilidad de la agrupación  $M-C_2S_4$ , la cual no se fragmenta por reacción con  $CNCMe_3$  o agentes metilantes. La proposición en la bibliografía de algunos procesos, no confirmados de modo definitivo, de desproporción reductora de  $CS_2$  en la esfera de coordinación de un metal inducida por calentamiento [62], aconsejaba estudiar la estabilidad térmica de los dímeros de cabeza a cola descritos en esta Tesis.

El calentamiento de una muestra sólida del compuesto  $Mo(C_2S_4)(C_2H_4)(PMe_3)_3$ , **C5**, en atmósfera inerte, a  $120^\circ C$  durante 3-4 h. no origina la descomposición apreciable del mismo, y en el espectro de IR del producto que resulta no se detectan trazas de grupos tiocarbonilo, CS, o tritioarbonato,  $CS_3^{2-}$ , es decir de los productos de desproporción. La estabilidad de este dímoro de cabeza a cola en disolución queda demostrada por su falta de reactividad frente al monóxido de carbono o los isonitrilos, CNR, a la temperatura ambiente, requiriéndose calentamientos prolongados a  $40-60^\circ C$  para que tales reacciones se lleven a cabo.

### III.2.4.1. Reacción con CO.

La interacción del complejo **C5** con CO en condiciones adecuadas (2 atm. de CO,  $40-50^\circ C$ , 3 h.) origina la formación del complejo  $Mo(S_2CPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$ , **C9**, caracterizado mediante estudios analíticos y espectroscópicos (Tablas 5 y 8) según se describirá con detalle más adelante (apartado III.2.4.2).

La utilización en la reacción citada de una muestra del complejo **C5** preparada con  $CS_2$  enriquecido al 50% en  $^{13}CS_2$ , y el análisis por espectroscopía de RMN de  $^{13}C$  de la mezcla de reacción muestra la presencia de una señal intensa a  $192.7$  ppm que corresponde al disulfuro de carbono libre. La determinación de la cantidad de  $CS_2$  formado en esta reacción, mediante la destilación de la fracción volátil y la precipitación como  $CS_2 \cdot PMe_3$  por adición de  $PMe_3$  libre indica un rendimiento del 30%, en comparación con el 37% obtenido para el complejo **C9**.

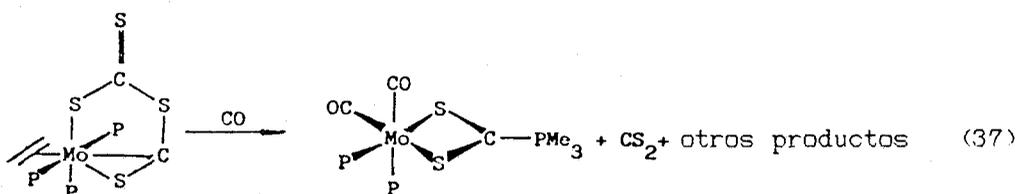
Puede por tanto concluirse que la aparición de  $CS_2$  libre en el medio de reacción no se debe a la descomposición de pequeñas cantidades de las especies presentes, sino que se trata de un proceso estequiométrico, aunque de

Tabla 8. Datos espectroscópicos de los compuestos C9-C11.

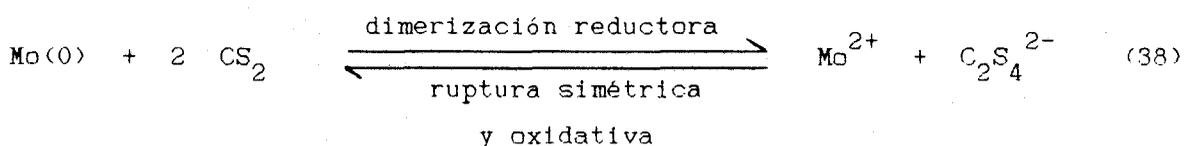
Compuesto	Disolvente	Grupo	IR			
			(C-O) $\text{cm}^{-1}$	$^{31}\text{P}$ $^1\text{H}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$ $^1\text{H}$
$\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ <u>9</u>	$\text{C}_6\text{D}_6$	M-S $_2$ CPMe $_3$	1850	-80°C sistema AMX A 39'5 d	$^2\text{J}(\text{H-P})=12$ 1'20 d	$^1\text{J}(\text{C-P})=60$ 10'9 d
		M-PMe $_3$	1725	M 13'9 d X -14'9 dd $^4\text{J}_{\text{AX}}=5$ $^2\text{J}_{\text{MX}}=35$	1'22 s ancha 1'19 s ancha	~19 ancha
$\text{Mo S}_2\text{C}(\text{Me})\text{PMe}_3$ $(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2^+ \text{I}^-$ <u>10</u>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	M-PMe $_3$	1900	sistema AMX M 3'34 d X -10'1 dd	1'58 t?	22'7 d 20'9 d
		M-S $_2$ C(Me) PMe $_3$		1820	A 44'1 dd $^2\text{J}_{\text{MX}}=50$ Hz $^4\text{J}_{\text{AX}}=6$ $^4\text{J}_{\text{AM}}=2$	2'10 d $^2\text{J}(\text{H-P})=13$
		Me			2'05 d $^3\text{J}(\text{H-P})=1'2$	13'6 s
$\text{Mo S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3(\text{CO})_2$ $(\text{PMe}_3)_2^+ \text{BF}_4^-$ <u>11</u>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	M-PMe $_3$	1920	28'8 s	1'75 d $^2\text{J}(\text{H-P})=13$	18'6 $^1\text{J}(\text{C-P})=30$ $^1\text{J}(\text{C-H})=131$
		M-S $_2$ C(H) PMe $_3$		1820	33'0 s $^2\text{J}(\text{P-H})=4$	1'81 d $^2\text{J}(\text{H-P})=13$
		M-S $_2$ C(H) PMe $_3$			6'33 d $^2\text{J}(\text{H-P})=4'5$	64'9 dt $^1\text{J}(\text{C-P})=46$ $^3\text{J}(\text{C-P})=4$ $^1\text{J}(\text{C-H})=156$

a) Valores de J en Hz; b) m= multiplete, d= doblete, s= singulete, t= triplete, h= heptete  
c) Espectros a 20°C

rendimiento limitado, en el que la agrupación Mo-C<sub>2</sub>S<sub>4</sub> del compuesto **5** se fragmenta para dar lugar a dos moléculas de CS<sub>2</sub>, una de las cuales permanece coordinada al metal, en forma de ligando S<sub>2</sub>CPMe<sub>3</sub>, mientras que la otra se libera al medio de reacción, como se muestra a continuación (ec. 37).



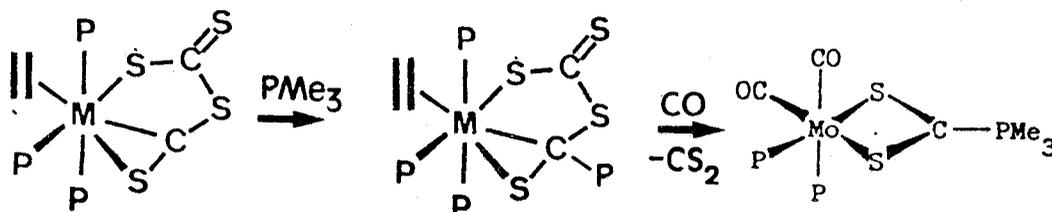
La reacción anterior corresponde a una ruptura simétrica y oxidativa del dímero de cabeza a cola C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Esquema XXI) y constituye en consecuencia el proceso inverso a la dimerización reductora inducida por el metal (ec. 38), la cual, como se ha discutido ya, es responsable de la formación de los complejos **5** y **6** a partir de los derivados de etileno, *trans*-M(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, y CS<sub>2</sub>. Estos resultados demuestran un nuevo tipo de reactividad para los dímeros de cabeza a cola derivados de los heterocumulenos y aportan serias dudas sobre el presunto papel de éstos como especies intermedias en los procesos de desproporción reductora del CO<sub>2</sub> y otras moléculas similares.



El estudio detallado de la influencia de las condiciones de reacción pone de manifiesto que la presencia de cantidades moderadas de trimetilfosfina libre (0'5-1'0 equivalentes) facilita el curso de ésta, haciendo que la transformación transcurra de forma más limpia y aumentando los rendimientos del complejo **9** y de CS<sub>2</sub>, obtenido como S<sub>2</sub>CPMe<sub>3</sub>, hasta valores del orden del 40-50%.

Una posible e interesante explicación de este fenómeno es el mecanismo que se muestra en el Esquema XXII, en el que la fragmentación de la agrupación C<sub>2</sub>S<sub>4</sub> se induce por un ataque nucleofílico de una molécula de PMe<sub>3</sub> sobre el

átomo de carbono coordinado de aquélla, originando una especie intermedia con una unidad  $C_2S_4PMe_3$ , idéntica a la que presenta el compuesto  $Ni(C_2S_4PMe_3)(PMe_3)$  descrito por Ibers y col. [27].



Esquema XXII

#### III.2.4.2. Análisis espectroscópico del complejo $Mo(S_2CPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$ , C9.

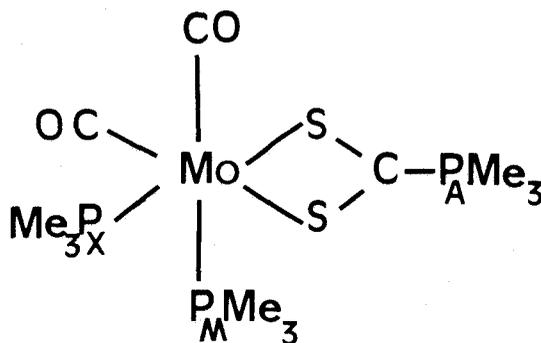
El espectro de IR del complejo **C9** (Figura 20) presenta dos absorciones intensas a  $1850$  y  $1725\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a la vibración de tensión,  $\nu(C-O)$ , de los dos grupos carbonilo presentes en la molécula, que deben en consecuencia ocupar posiciones mutuamente *cis*, y dos bandas a  $990$  y  $940\text{ cm}^{-1}$ , que pueden asociarse con vibraciones características de los ligandos  $S_2CPMe_3$  y  $PMe_3$ , respectivamente [ $\nu(P-C)$  fundamentalmente].

Los estudios de RMN realizados con el compuesto **C9**, cuyo resultados se resumen en la Tabla 8, ponen de manifiesto su naturaleza fluxional. Así, el espectro de RMN DE  $^1H$  presenta un doblete a  $1'2$  ppm para el grupo  $S_2CPMe_3$ , con una constante de acoplamiento  $^2J(P-H) = 12\text{ Hz}$ , valor característico de las agrupaciones de fósforo cuaternario [27], y dos singletes anchos, a  $1'2$  y  $1'1$  ppm, para los ligandos  $PMe_3$  unidos directamente al metal. Por otra parte, en el espectro de  $^{13}C(^1H)$  se observa una señal muy ancha, centrada a  $\sim 19$  ppm para estos ligandos y un doblete a  $10'9$  ppm [ $^1J(P-C) = 60\text{ Hz}$ ] para los grupos metilo del ligando  $S_2CPMe_3$ .

En el espectro de RMN de  $^{31}P(^1H)$  aparecen, a la temperatura ambiente, un triplete a campo bajo [ $31'2$  ppm,  $S_2CPMe_3$ ,  $J(P-P') = 3\text{ Hz}$ ] y dos señales extremadamente anchas a campo más alto ( $+7$  y  $-23$  ppm) que casi se confunden con la línea de base. Al calentar a  $65^\circ C$  la señal de campo bajo permanece prácticamente inalterada, mientras que las dos resonancias anchas confluyen

para dar otra señal, también ancha, centrada a  $-8$  ppm. Por enfriamiento a  $-80^{\circ}\text{C}$  se observan (Figura 21) con claridad las señales de los grupos Mo-PMe<sub>3</sub> a  $13.9$  (doblete,  $J = 35$  Hz) y  $-14.9$  ppm (doblete de dobletes,  $J = 35$  y  $5$  Hz), así como la del ligando S<sub>2</sub>CPMe<sub>3</sub>, que aparece ahora en forma de doblete ( $5$  Hz). El sistema de spin en estas condiciones es de tipo AMX, con  $\delta_A = 39.5$ ,  $\delta_M = 13.9$  y  $\delta_X = -14.9$  ppm, y  $^4J(A-M) = 0$ ,  $^4J(A-X) = 5$  y  $^2J(M-X) = 35$  Hz.

La existencia ya comentada de dos bandas correspondientes a  $\nu(\text{C-O})$  en el espectro de IR de este compuesto, la presencia de un ligando S<sub>2</sub>CPMe<sub>3</sub>, deducida de modo inequívoco de los estudios de RMN realizados, y la no equivalencia química de los grupos PMe<sub>3</sub>, permiten proponer para el compuesto **C9** la geometría que se muestra en LXXV, en la que se ha representado además la simbología necesaria para la interpretación del espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  registrado a  $-80^{\circ}\text{C}$ . Aunque no existen datos suficientes para identificar el proceso fluxional responsable de los cambios observados en los espectros de RMN al variar la temperatura, puede concluirse, sin embargo, que se trata de un proceso intramolecular, y sobre esta base puede especularse con la posibilidad de que el mecanismo responsable del intercambio de los grupos PMe<sub>3</sub> coordinados sea el bien conocido de laseudorrotación de Berry, característico de las especies pentacoordinadas en el que se intercambian las posiciones axiales con las ecuatoriales. En este sentido cabe hacer notar, por último, que la simple transformación del grupo S<sub>2</sub>CPMe<sub>3</sub> desde la forma dihapto a la monhapto, por ruptura de un enlace Mo-S, daría lugar a una especie pentacoordinada, con geometría de bipirámide trigonal, conteniendo un ligando PMe<sub>3</sub> axial y otro ecuatorial.



LXXV

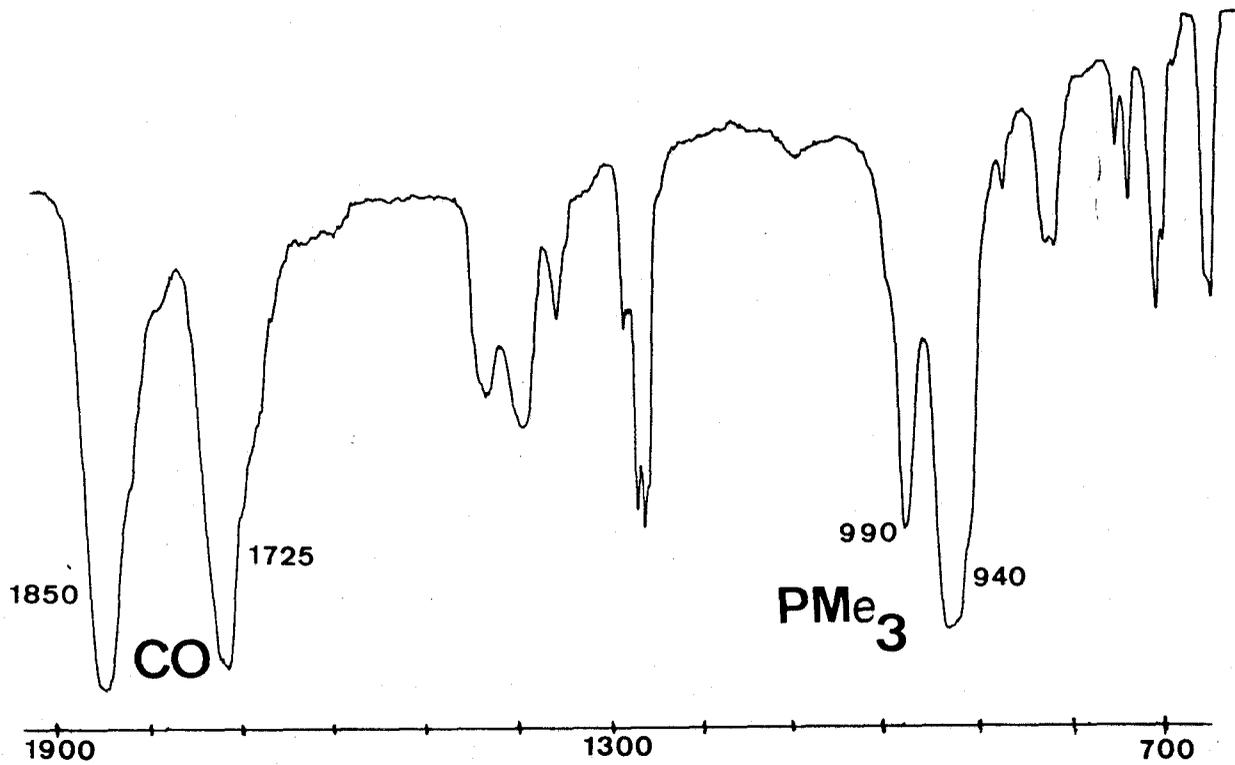


Figura 20 . Espectro de IR del complejo  $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ , C9.

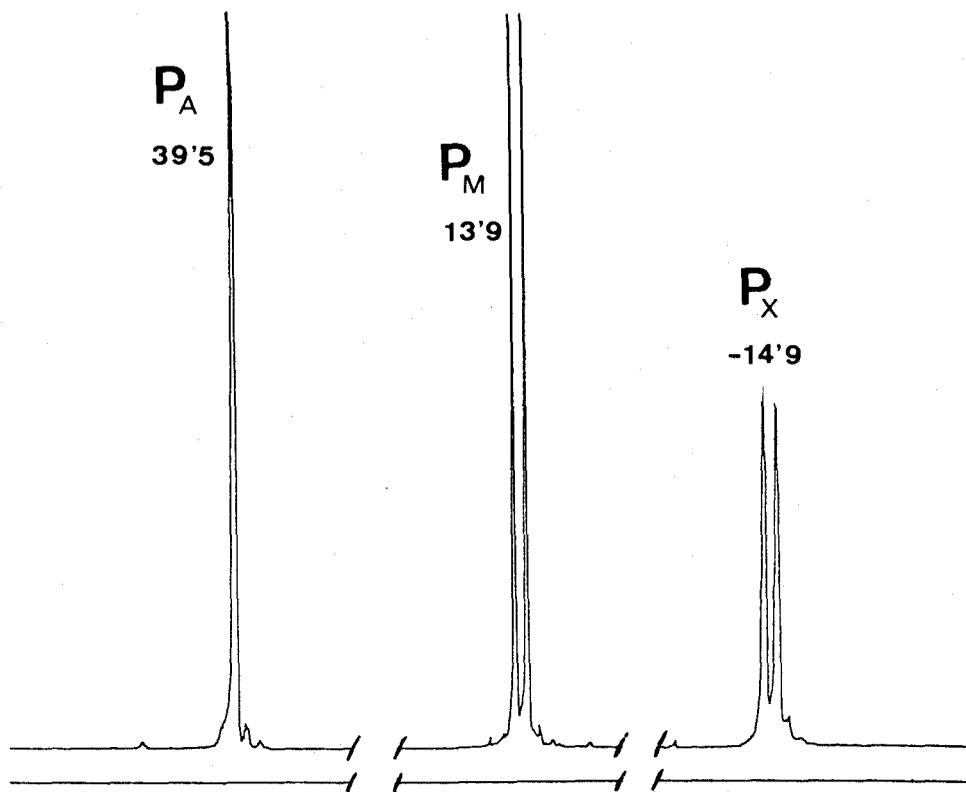
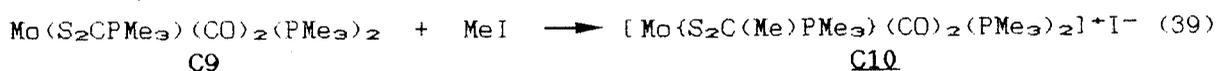


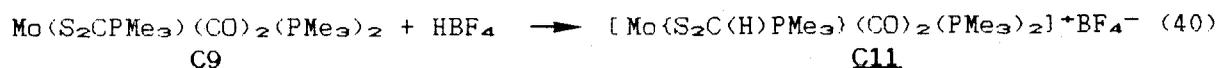
Figura 21 . Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a  $-80^\circ\text{C}$  del complejo  $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ , C9.

III.2.4.3. Reacciones con MeI y HBF<sub>4</sub>.

La adición de MeI sobre una disolución del complejo de trimetilfosfonioditiocarboxilato, Mo(S<sub>2</sub>CPMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **C9**, induce la precipitación de un sólido de color amarillo que puede cristalizarse desde acetona en forma de cristales de color naranja. Los datos analíticos obtenidos para esta especie indican que se trata del compuesto [Mo(S<sub>2</sub>C(Me)PMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>I<sup>-</sup>, **C10**, formado de acuerdo con la ecuación 39.



El tratamiento del complejo **C9** con HBF<sub>4</sub> tiene un efecto similar y proporciona el derivado [Mo(S<sub>2</sub>C(H)PMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, **C11**, según se indica en la ecuación 40.



Ambas sustancias se comportan como especies iónicas en disolución y presentan conductividades eléctricas en acetona características de electrolitos 1:1. Así, el compuesto **C10** tiene  $\Lambda_m = 140 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , mientras que para el **11**,  $\Lambda_m = 150 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ . Los estudios espectroscópicos de IR y RMN (Tabla 8) ponen de manifiesto la permanencia en estos compuestos de los dos grupos carbonilo y los dos ligandos trimetilfosfina existentes en el complejo de partida **C9**, así como la localización sobre el átomo de carbono de la unidad CS<sub>2</sub> del ligando fosfonioditiocarboxilato de los grupos Me y H procedentes, respectivamente, de los agentes MeI y HBF<sub>4</sub>. Las mencionadas reacciones dan por consiguiente lugar a la formación de dos nuevos ligandos de tipo fosfonio-betaína: S<sub>2</sub>C(Me)PMe<sub>3</sub><sup>-</sup> y S<sub>2</sub>C(H)PMe<sub>3</sub><sup>-</sup>. Las geometrías propuestas para los complejos **C10** y **C11** se muestran en LXXVI-LXXVII. Dicha proposición está basada en los datos analíticos y espectroscópicos que se resumen en las Tablas 5 y 8.

Por lo que se refiere al complejo **C10** cabe destacar entre otros aspectos la observación en su espectro de RMN de <sup>31</sup>P(1H) de un conjunto de líneas características de un sistema de spin AMX (Figura 22), lo que pone de manifiesto la no equivalencia química de los dos ligandos PMe<sub>3</sub> unidos al metal. Por otra parte, cabe también destacar la existencia de acoplamiento entre éstos y el átomo de fósforo cuaternario del ligando S<sub>2</sub>C(Me)PMe<sub>3</sub>. El grupo metilo

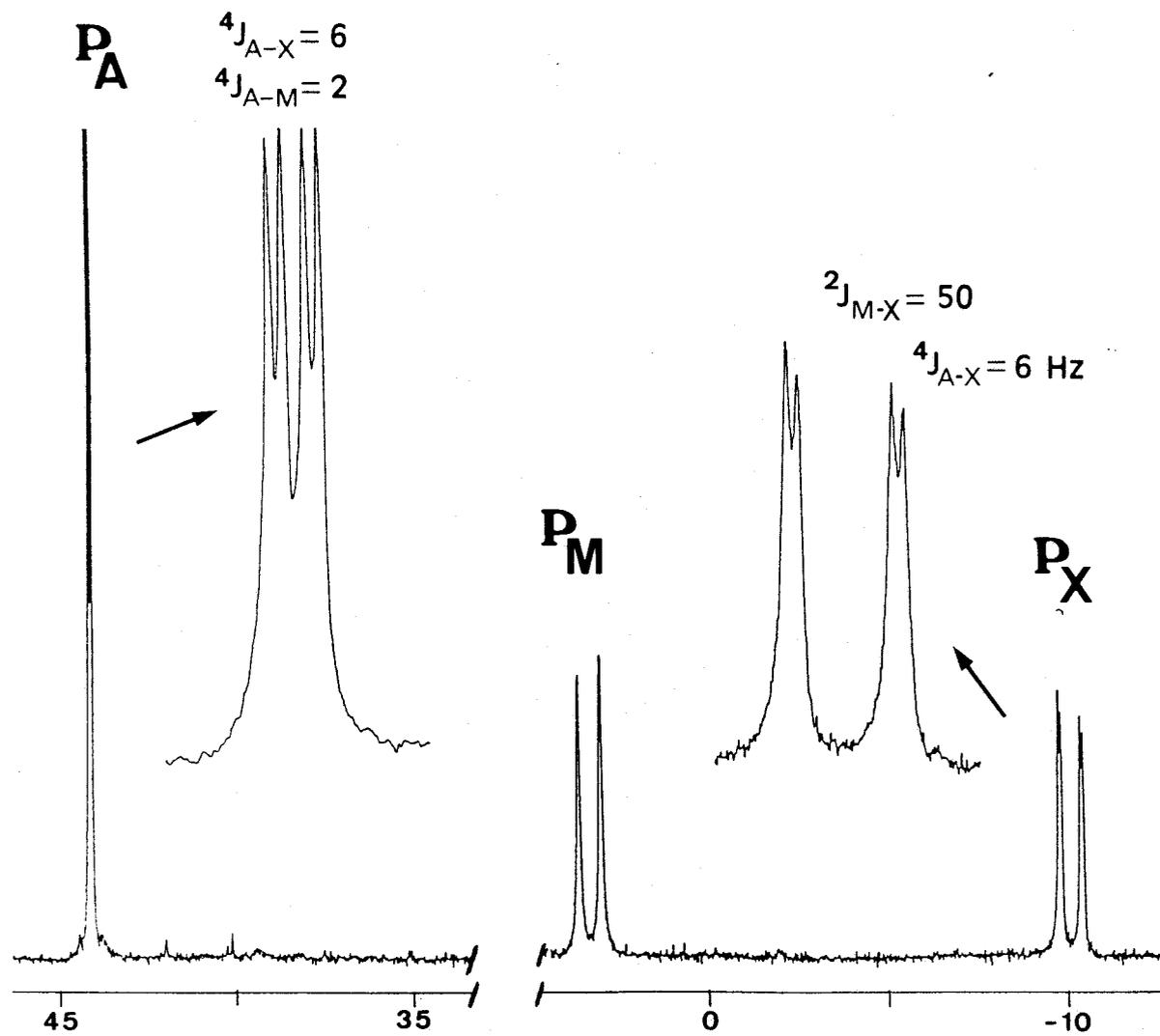
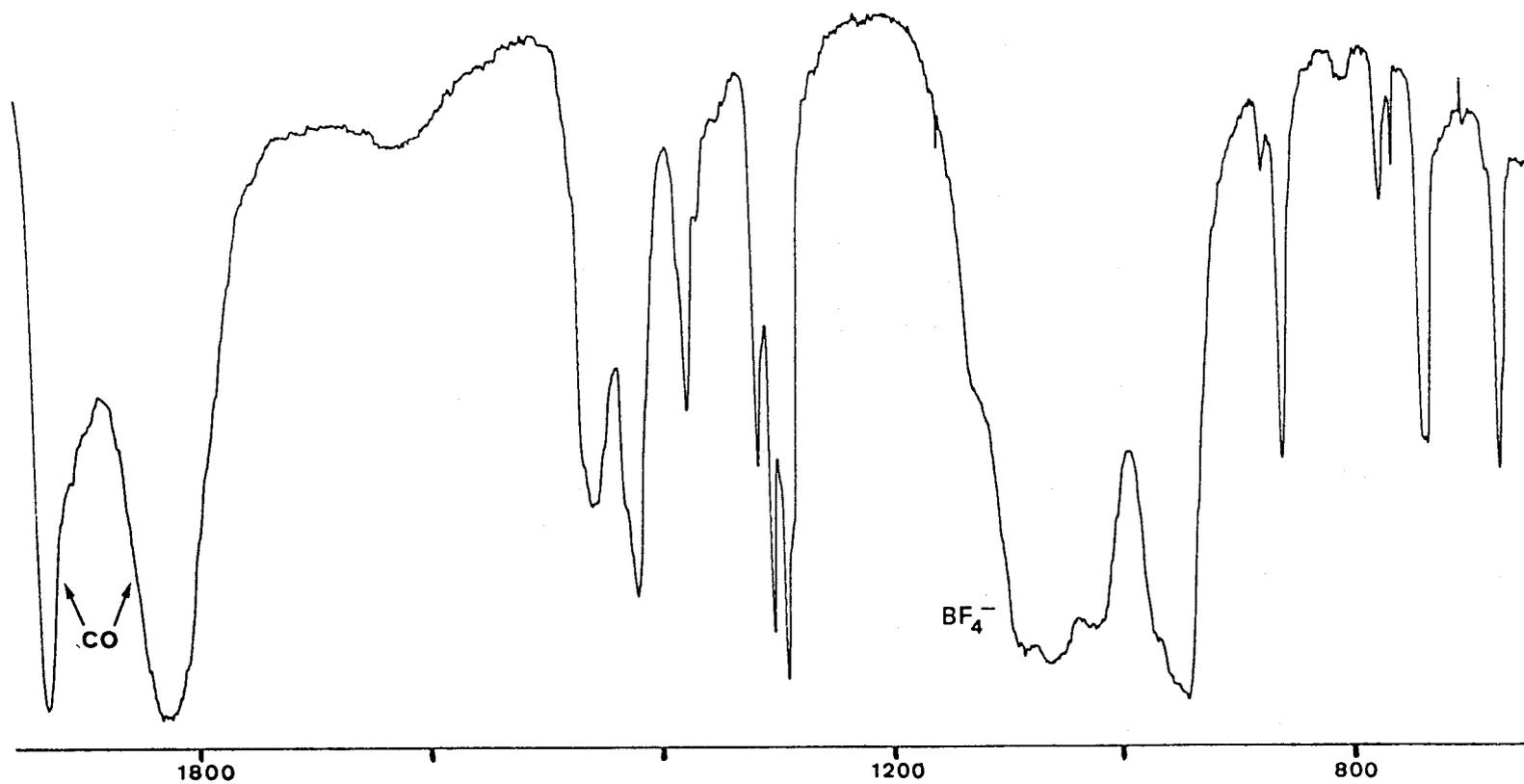
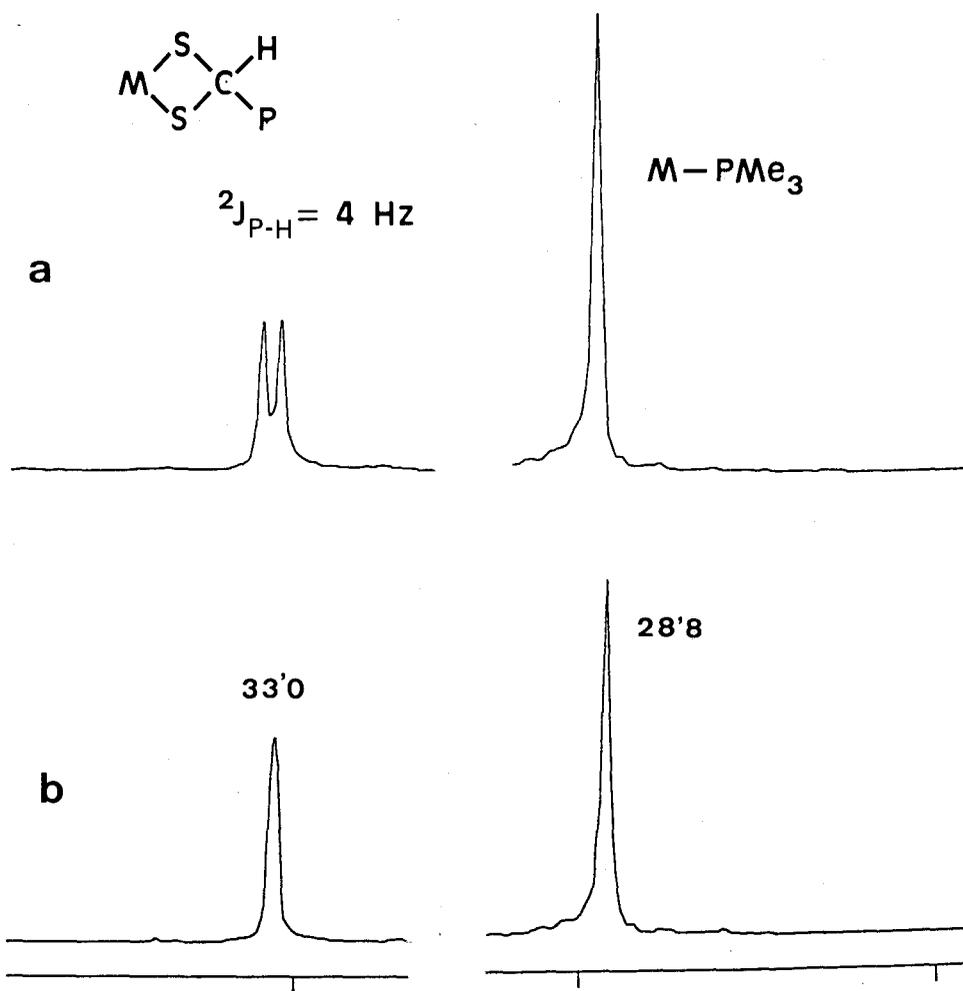


Figura 22 . Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo  $[\text{Mo}\{\text{S}_2\text{C}(\text{Me})\text{PMe}_3\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{I}^-$  C10.





**Figura 23.** Espectro de IR del complejo  $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$ , C11.



**Figura 24** . Espectro de RMN de  ${}^{31}\text{P}$  del complejo  
 $[\text{Mo}\{\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$ , **C11**.

- a) Desacoplamiento selectivo de núcleos  ${}^1\text{H}$  de grupos metilo.
- b) Desacoplamiento total de núcleos  ${}^1\text{H}$ .

Debe señalarse que la localización del citado átomo de H sobre el átomo de C del grupo CS<sub>2</sub> en el complejo **C11** convierte a éste en un grupo metínico (-CH-) lo que permite su fácil observación en el espectro de RMN de <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H), en forma de doblete de tripletes a 64'9 ppm (Figura 25a) con constantes <sup>1</sup>J(C-P)= 46 Hz y <sup>3</sup>J(C-P)= 4Hz. Esta señal aparece como doblete de dobletes en el espectro de <sup>13</sup>C totalmente acoplado (Figura 25b) por acoplamiento adicional de este núcleo de <sup>13</sup>C con el citado de H. En estas condiciones no se resuelve el acoplamiento con los núcleos de <sup>31</sup>P equivalentes unidos al átomo de molibdeno. El elevado valor encontrado, 156 Hz, para la constante <sup>1</sup>J(C-H) pone claramente de manifiesto una contribución importante de la forma resonante XV (un aducto del anión ditioformiato) al estado fundamental del ligando aniónico, lo que conlleva que el átomo de carbono objeto de discusión presente un estado de hibridación intermedio entre sp<sup>3</sup> y sp<sup>2</sup>. Aunque no se dispone de datos experimentales al respecto, es probable que una situación similar, en lo referente a la estructura electrónica del ditioligando, tenga lugar en el complejo **C10**. Por último, conviene indicar que el hecho de que los compuestos **C10** y **C11**, aparentemente muy similares, presenten estereoquímicas diferentes no tiene una explicación sencilla, aunque hay que hacer constar que la adopción de una geometría particular en complejos de Mo(II) se basa generalmente en factores extremadamente sutiles [63].

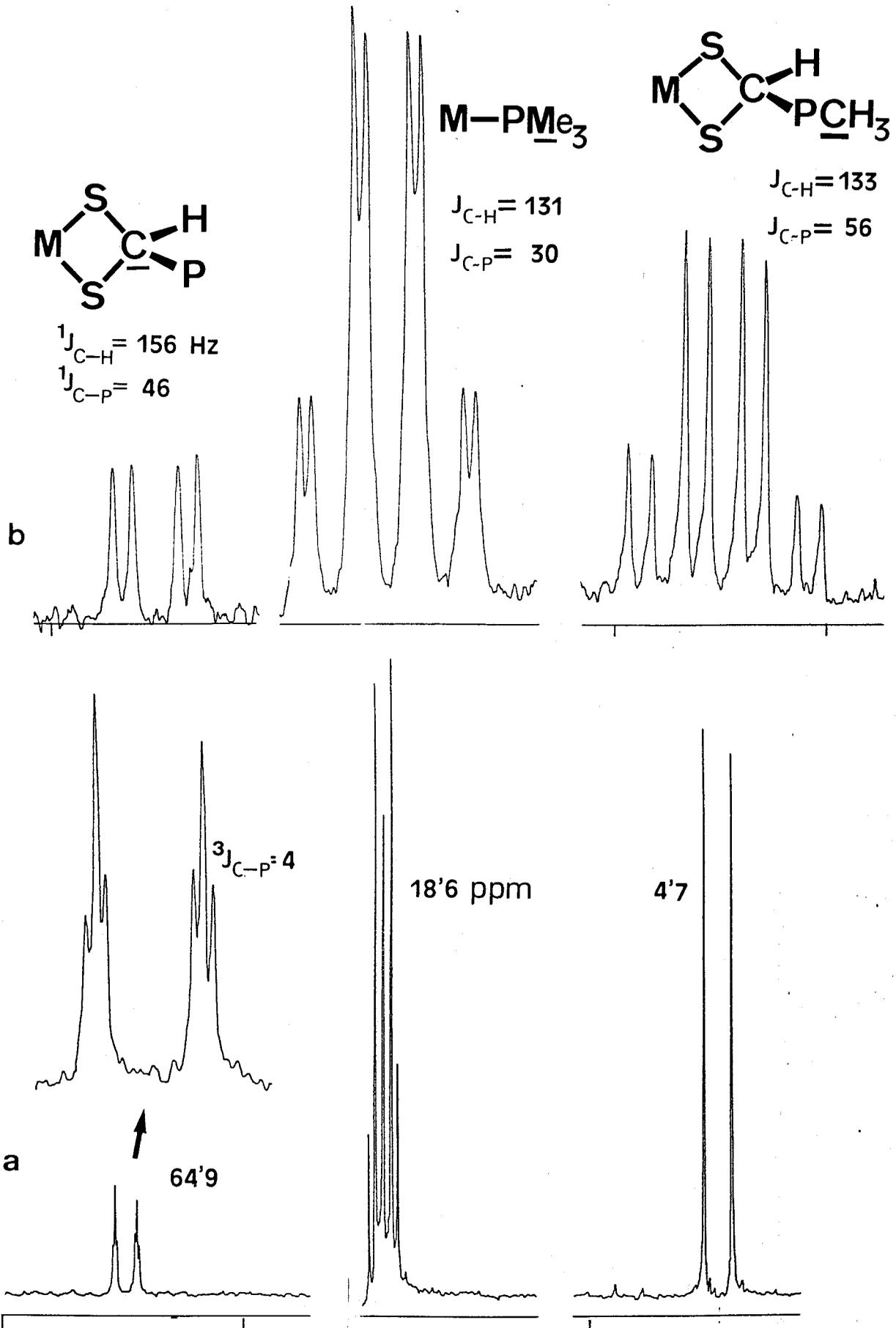


Figura 25 . Espectro de RMN de  $^{13}C$  del complejo  
 $[Mo\{S_2C(H)PMe_3\}(CO)_2(PMe_3)_2]^+BF_4^-$ , C11.

- a) Desacoplamiento de núcleos  $^1H$ .  
 b) Espectro totalmente acoplado.

#### **IV. CONCLUSIONES**

- 1- La síntesis de los complejos *trans*-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P-P)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (P-P= dmpe, **C1**; dmpm, **C2**; dppe, **C3**), por reacción del compuesto *trans*-Mo(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> con la difosfina adecuada, confirma la alta estabilidad de la unión M-CO<sub>2</sub> en estos compuestos y corrobora, por otra parte, que la reactividad química de dicho material de partida transcurre a través de la disociación inicial de un ligando PMe<sub>3</sub>, originando una especie coordinativamente insaturada.
- 2- Los estudios de RMN de <sup>31</sup>P({<sup>1</sup>H}) de los complejos **C1-C3**, registrados a bajas temperaturas (-90°C á -70°C), permiten concluir que la geometría más estable para este tipo de especies es la alternada eclipsada (como se recordará, el primer término hace referencia a la distribución relativa de las dos moléculas de CO<sub>2</sub> y el segundo a su disposición geométrica respecto a los vectores *trans*-P-Mo-P del plano ecuatorial), de acuerdo con las predicciones teóricas y los estudios de difracción de rayos X descritos en la bibliografía para otras especies similares.

## Conclusiones

- 3- Los estudios de RMN, especialmente los de  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) registrados a distintas temperaturas, permiten concluir la existencia de ISOMERIA ROTACIONAL en los complejos de  $\text{CO}_2$  estudiados. Las estabilidades relativas de los isómeros rotacionales posibles dependen de las características electrónicas y estéricas de los ligandos difosfina.
  
- 4- El análisis de la fluxionalidad observada en los compuestos  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2\text{L}_2(\text{PMe}_3)_2$ , mediante estudios de RMN (núcleos  $^1\text{H}$ , y  $^{31}\text{P}$ ) de los complejos C1-C3 a distintas temperaturas, aporta evidencia experimental suficiente para establecer que dicha fluxionalidad está originada por el giro de las dos moléculas de  $\text{CO}_2$  alrededor del eje  $\text{O}_2\text{C-Mo-CO}_2$ . Los resultados obtenidos descartan el mecanismo de rotación independiente y demuestran de manera concluyente que dicha rotación transcurre de forma concertada, y que las dos moléculas de  $\text{CO}_2$  giran en el mismo sentido.
  
- 5- El aislamiento del compuesto  $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{dmpe})_2$ , C4, en el que se han sustituido los cuatro ligandos  $\text{PMe}_3$  del complejo de partida por dos ligandos difosfina, y de manera muy especial la excepcional estabilidad térmica de esta especie, que no sufre descomposición apreciable tras prolongados períodos de calentamiento, en disolución, en el rango de temperaturas 20-150°C, constituyen una espectacular demostración de la alta estabilidad que presenta la agrupación  $\text{O}_2\text{C-Mo-CO}_2$ , la cual permanece intacta tanto durante el curso de la reacción como durante períodos de calentamiento prolongado, en el mencionado rango de temperaturas.
  
- 6- El análisis detallado de las propiedades espectroscópicas de RMN del complejo C4, en el rango de

## Conclusiones

temperaturas de  $-25$  a  $+150^{\circ}\text{C}$ , confirma las conclusiones obtenidas para los compuestos **C1-C3**, y permite establecer al mecanismo de giro concertado, y en el mismo sentido, de ambas moléculas de  $\text{CO}_2$  como el responsable de la fluxionalidad que presentan estas especies en disolución.

- 7- La interacción de los compuestos *trans*- $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ , ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), con  $\text{CS}_2$  permite el aislamiento de los dímeros de cabeza a cola  $\text{M}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ , ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{C5}; \text{W}, \text{C6}$ ). Estas reacciones corresponden a un proceso de dimerización reductora del  $\text{CS}_2$  y ponen de manifiesto que la reactividad química de los citados complejos de etileno queda determinada por la elevada densidad electrónica que existe sobre el átomo metálico y por la facilidad con que se produce la disociación de uno de los ligandos  $\text{PMe}_3$  de la molécula.
- 8- La elevada estabilidad de la unidad estructural  $\text{M}-\text{C}_2\text{S}_4$  es probablemente la causa de su escasa reactividad. Las reacciones del compuesto  $\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$  con  $\text{CNCMe}_3$  o agentes alquilantes dan lugar a nuevos complejos en los que dicha agrupación permanece intacta o esencialmente intacta.
- 9- La reacción del compuesto  $\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$  con monóxido de carbono ( $40-50^{\circ}\text{C}$ , 2 atm. de  $\text{CO}$ ) origina la ruptura simétrica y oxidante de la agrupación  $\text{Mo}-\text{C}_2\text{S}_4$ , con producción de las dos moléculas de  $\text{CS}_2$  originarias, una de ellas en forma de ligando fosfonioditiocarboxilato en el complejo  $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$  y la otra en estado libre. Estos resultados demuestran un nuevo tipo de reactividad para los dímeros de cabeza a cola derivados de los heterocumulenos y aportan serias dudas sobre el

presunto papel de éstos como especies intermedias en los procesos de desproporción reductora del  $\text{CO}_2$  y otras moléculas similares.

- 10- El análisis de la reactividad química del complejo  $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$  indica que ésta viene determinada por las características electrónicas del ligando trimetilfosfonioditiocarboxilato, que sufre el ataque de los agentes  $\text{Me}^+$  y  $\text{H}^+$  para originar los nuevos ligandos  $\text{S}_2\text{C}(\text{Me})\text{PMe}_3^-$  y  $\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3^-$ .

**V. BIBLIOGRAFIA**

## Bibliografía

- 1) J. Gribbin. "The Greenhouse Effect". New Scientist No. 1635, 22-X-1988.
- 2) a) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel. Chem. Rev. 88, 1988, 747-764.  
b) A. Behr. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27, 1988, 661-678.
- 3) a) I.S. Kolomnikov, M.Kh. Grigoryan. Russ. Chem. Rev. (Engl. Trans.) 47, 1978, 334-353.  
b) S. Inoue, N. Yamazaki. Eds. "Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide". Halsted Press Book. Tokyo, 1982.  
c) R. Ziessel. Nouveau J. de Chimie 7, 1983, 613-633.  
d) D.J. Darensbourg, R.A. Kudoroski. Adv. Organomet. Chem. 22, 1983, 129-168.  
e) D. Walther. Coord. Chem. Rev. 79, 1987, 135-174.
- 4) a) R. Alvarez, E. Carmona, M.L. Poveda, R. Sánchez-Delgado. J. Am. Chem. Soc. 106, 1984, 2731.  
b) R. Alvarez, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, J.M. Marín, A. Monge, M.L. Poveda. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1984, 1326.  
c) R. Alvarez, E. Carmona, J.M. Marín, M.L. Poveda, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge. J. Am. Chem. Soc. 108, 1986, 2286.
- 5) a) R. Alvarez, E. Carmona, D.J. Cole-Hamilton, A. Galindo, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M.L. Poveda, C. Ruiz. J. Am. Chem. Soc. 107, 1985, 5529.  
b) Agustín Galindo. Tesis Doctoral, Septiembre 1986. Universidad de Sevilla.  
c) Rafael Alvarez. Tesis Doctoral. En fase de redacción.
- 6) a) E. Carmona, P. Palma, M. Paneque, M.L. Poveda, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge. J. Am. Chem. Soc. 108, 1986, 6424.  
b) Margarita Paneque. Tesis Doctoral, Septiembre 1986. Universidad de Sevilla.  
c) Pilar Palma. Tesis Doctoral, Octubre 1986. Universidad de Sevilla.
- 7) M. Aresta, C.F. Nobile. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 708.
- 8) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini. J. Am. Chem. Soc. 107, 1985, 2985.
- 9) G.S. Bristow, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1981, 1145.

## Bibliografía

- 10) S. Gambarotta, F. Arena, C. Floriani, P.F. Zanazzi. J. Am. Chem. Soc. 104, 1982, 5082.
- 11) J.C. Calabrese, T. Herskovitz, J.B. Kinney. J. Am. Chem. Soc. 105, 1983, 5914.
- 12) E.G. Lundquist, J.C. Huffman, K.G. Caulton. J. Am. Chem. Soc. 108, 1986, 8309.
- 13) T. Herskovitz, L.J. Guggenberger. J. Am. Chem. Soc. 98, 1976, 1615.
- 14) C. Mealli, R. Hoffmann, A. Stockis. Inorg. Chem. 23, 1984, 56.
- 15) S. Sakaki, A. Dedieu. Inorg. Chem. 26, 1987, 3278.
- 16) a) G.O. Evans, W.F. Walter, D.R. Mills, C.A. Streit. J. Organomet. Chem. 144, 1978, C34.  
b) M.E. Giuseppetti, A.R. Cutler. Organometallics 6, 1987, 970.  
c) V. Branchadell, A. Dedieu. Inorg. Chem. 26, 1987, 3966.
- 17) E. Sánchez Marcos, R. Caballol, G. Trinquier, J.-C. Barthelat. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1987, 2373.
- 18) C. Bachmann, J. Demuynck, A. Veillard. J. Am. Chem. Soc. 100, 1978, 2366.
- 19) E. Carmona, J.M. Marin, M.L. Poveda, J.L. Atwood, R.D. Rogers. J. Am. Chem. Soc. 105, 1983, 3014.
- 20) A. Yamamoto. "Organotransition Metal Chemistry". J. Wiley & Sons. New York, 1986; pags. 57-60.
- 21) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat. "Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds"; Vol 1. I. Bernal; Elsevier. Amsterdam, 1986; pags. 146-254.
- 22) W.A. Schenk, T. Schwietzke. Organometallics 2, 1983, 1905.
- 23) F.G. Moers, R.W.M. Ten Hoedt, J.P. Langhout. J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1974, 2279.
- 24) H. Werner, W. Bertleff. Chem. Ber. 113, 1980, 267.
- 25) J. Cámpora, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, M.L. Poveda, C. Ruiz. Organometallics. En prensa.

## Bibliografía

- 26) H. Werner, O. Kolb, R. Feser, U. Schubert. J. Organomet. Chem. 191, 1980, 283.
- 27) M.G. Mason, P.N. Swepston, J.A. Ibers. Inorg. Chem. 22, 1983, 411.
- 28) a) M. Cowie, S.K. Dwight. J. Organomet. Chem. 198, 1980, C20.  
b) M. Cowie, S.K. Dwight. J. Organomet. Chem. 214, 1981, 233.
- 29) E. Carmona, A. Monge, M.A. Muñoz, C. Ruiz. Resultados sin publicar.
- 30) H.A. Harris, A.D. Rae, L.F. Dahl. J. Am. Chem. Soc. 109, 1987, 4739.
- 31) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, P. Zanello. J. Am. Chem. Soc. 109, 1987, 185.
- 32) J.J. Maj, A.D. Rae, L.F. Dahl. J. Am. Chem. Soc. 104, 1982, 4278.
- 33) P.V. Broadhurst, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1982, 140.
- 34) a) D. Touchard, J.L. Fillaut, P. Dixneuf, C. Mealli, M. Sabat, L. Toupet. Organometallics 4, 1985, 1684.  
b) D. Touchard, L. Lelay, J.L. Fillaut, P.H. Dixneuf. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1986, 37.
- 35) D.H.M.W. Thewissen. J. Organomet. Chem. 188, 1980, 211.
- 36) J.A. Ibers. Chem. Soc. Rev. 11, 1982, 57.
- 37) A.W. Hofmann. Liebigs Ann. Chem. Suppl. 1, 1861, 1.
- 38) T.N. Margulis, D.H. Templeton. J. Am. Chem. Soc. 83, 1961, 995.
- 39) a) R. Usón, J. Fornies, R. Navarro, M.A. Usón, M.P. García, A.J. Welch. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984, 345.  
b) D. Miguel V. Riera, J.A. Miguel, C. Bois, M. Philoche-Levisalles, Y. Jeannin. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1987, 2875.
- 40) C. Bianchini, C.A. Ghilardi, A. Meli, S. Midolini, A. Orlandini. Organometallics 1, 1982, 778.
- 41) C. Bianchini, C.A. Ghilardi, A. Meli, A. Orlandini. Inorg. Chem. 22, 1983, 2188.
- 42) E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, P.J. Pérez, L. Sánchez. Enviado a publicación.

## Bibliografía

- 43) a) C. Bianchini, C.A. Ghilardi, A. Meli, A. Orlandini, G. Scapacci. J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1983**, 1969.  
b) R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, M.L. Castilla, P.G. Jones, C. Fittschen. J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1987**, 3017.  
c) D.M. Baird, P.E. Fanwick, T. Barwick. Inorg. Chem. **24**, **1985**, 3753.
- 44) D. Miguel, V. Riera, J.A. Miguel, X. Solans, M. Font-Altaba. J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1987**, 472.
- 45) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat. J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1985**, 1024.
- 46) Jesús A. Miguel. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, **1988**.
- 47) C. Bianchini, A. Meli, A. Orlandini. Inorg. Chem. **21**, **1982**, 4161.
- 48) E. Carmona, A. Galindo, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, C. Puerta. Inorg. Chem. **25**, **1986**, 3804.
- 49) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, G. Scapacci. Organometallics **2**, **1983**, 141.
- 50) C. Bianchini, P. Innocenti, A. Meli, A. Orlandini, G. Scapacci. J. Organomet. Chem. **233**, **1982**, 233.
- 51) C. Bianchini, A. Meli, A. Orlandini. Inorg. Chem. **21**, **1982**, 4166.
- 52) a) T.W. Ashworth, E. Singleton, M. Laing. J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1976**, 875.  
b) C. Bianchini, A. Meli, F. Nuzzi, P. Dapporto. J. Organomet. Chem. **236**, **1982**, 245.
- 53) C. Bianchini, A. Meli, P. Dapporto, A. Tofanari, P. Zanello. Inorg. Chem. **26**, **1987**, 3677.
- 54) D.F. Shriver. "The manipulation of air-sensitive compounds". Mc. Graw-Hill Book Company. New York, **1969**.
- 55) W. Wolfsberger, H. Schmidbaur. Synth. and React. Inorg. Metal-Org. Chem. **4**, **1974**, 149.
- 56) G.W. Gokel, R.P. Widera, W.P. Weber. Organic Syntheses **55**, **1976**, 96.
- 57) E. Carmona, A. Galindo, M.L. Poveda, R.D. Rogers. Inorg. Chem. **24**, **1985**, 4033.

## Bibliografía

- 58) E. Carmona, A. Galindo, J.M. Marín, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, C. Ruiz. Polyhedron. En prensa.
- 59) E. Sánchez, R. Martín. Resultados sin publicar.
- 60) Como ejemplo de los distintos sistemas de spín que puede presentar un ligando etileno coordinado puede tomarse como referencia el trabajo de R. Benn. Organic Magnetic Resonance, 21, No. 12, 1983, 723.
- 61) E. Carmona, L. Contreras, L. Sánchez. Enviado a publicación.
- 62) J. Fortune, A. R. Manning. Organometallics 2, 1983, 1719.
- 63) Luis J. Sánchez. Tesis Doctoral, Septiembre 1983. Universidad de Sevilla.

# UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de

L. Miguel Angel Muñoz Jorva  
sobre Complejos de Mo y W en Estados de Oxidación  
bajas. Compuestos de  $CO_2$  y otros conteniendo  
ligandos derivados del  $CS_2$

acordó otorgarle la calificación de

APTO CUM LAUDE

Sevilla, 21 de Diciembre 1988

El Vocál,



El Presidente

El Vocal,

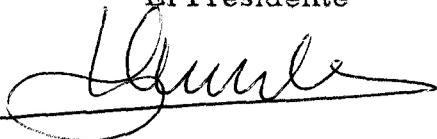


El Secretario,

El Vocal,



El Doctorado,



A. Sánchez M,

M.A. Muñoz Jorva