

i 20650681

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE QUIMICA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

7/1/86

**COMPUESTOS DE COORDINACION Y
ORGANOMETALICOS DE MOLIBDENO
EN ESTADOS DE OXIDACION BAJOS (0 y II)**

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE QUIMICA
SECRETARIA
4-6-81
ENTRADA N.º 275

TESIS DOCTORAL
presentada por
JOSE MANUEL MARIN ELENA

MAYO, 1981

COMPUESTOS DE COORDINACION Y ORGANOMETALICOS DE
MOLIBDENO EN ESTADOS DE OXIDACION BAJOS (0 Y II)

MEMORIA presentada para aspirar
al Grado de Doctor en Ciencias,
Sección de Químicas, por
JOSE MANUEL MARIN ELENA.

Sevilla, Mayo de 1981.

COMPUESTOS DE COORDINACION Y ORGANOMETALICOS DE
MOLIBDENO EN ESTADOS DE OXIDACION BAJOS (0 Y II)

por

JOSE MANUEL MARIN ELENA

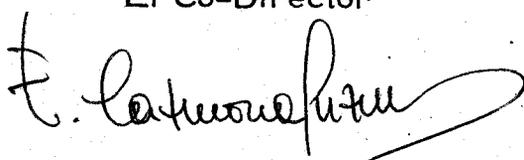
Visado en Sevilla, a
20 de Mayo de 1981.

El Catedrático
Director y Padrino



Fdo. Francisco Gon-
zález García.

El Co-Director



Fdo. Ernesto Carmo-
na Guzmán.

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

Sevilla, Mayo de 1981



Fdo. José Manuel Marín Elena.
Licenciado en Ciencias , Sec-
ción de Químicas.

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

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

Al Dr. Ernesto Carmona, co-Director de este trabajo, su constante estímulo y colaboración.

Al Prof. J. L. Atwood, de la Universidad de Alabama, la determinación de las estructuras cristalinas de algunos de los compuestos descritos en la presente Memoria.

Al Fondo de Formación de Personal Investigador la concesión de una Beca durante el tiempo de realización de esta Tesis.

Al Dr. M. López Poveda su valiosísima colaboración.

A MIS PADRES

INDICE

ABREVIATURAS.....	1
I.- INTRODUCCION.....	2
.1 Compuestos de dinitrógeno de los metales de transición.....	3
.2 Compuestos de dinitrógeno de Mo y W.....	4
.3 Compuestos de molibdeno (II).....	12
.1 Características generales de la química del molibdeno (II)....	12
.2 Características estructurales de los compuestos de N. C. 7...	13
.3 Halógenocarbonil-complejos de composición	
$[MX_2(CO)_n(PR_3)_{5-n}]$ (M=Mo, W; n=2, 3).....	16
.4 Dihaptoacilos de los metales de transición.....	19
II.- MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.....	24
.1 Compuestos de molibdeno (0).....	26
.2 Compuestos de molibdeno (II).....	28

III.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	34
.1 Complejos de molibdeno (0).....	35
.1 Bis(dinitrógeno) complejos.....	37
.2 Complejos con etileno coordinado.....	42
.3 Reacción de cis- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$ con CO.....	59
.2 Complejos de molibdeno (II).....	60
.1 Especies exacoordinadas, $[\text{MoX}_2(\text{PMe}_3)_4]$	60
.2 Especies heptacoordinadas de composición $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$	66
.3 Dihaptoacilos de composición $[\text{MoX}(\eta^2\text{-COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$	71
.4 El hidruro heptacoordinado $[\text{MoH}(\text{CO})_2(\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)_4]$	83
IV.- CONCLUSIONES.....	87
V.- BIBLIOGRAFIA.....	92

ABREVIATURAS

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

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

dpam= bis(difenilarsino)metano, $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2$

arphos= 1-difenilfosfino-2-difenilarsinoetano, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2$

triphos= 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$

py= piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

thf, THF= tetrahidrofurano, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

Me= metilo, CH_3

Et= etilo, C_2H_5

Ph= fenilo, C_6H_5

Cp= ciclopentadienilo, C_5H_5

acac= acetilacetato, $[\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]^-$

R_2dtc = dialquilditiocarbamato, R_2NCS_2^-

N.C.= número de coordinación

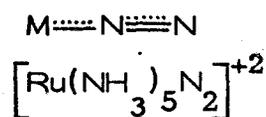
η^2 -COR= grupo dihaptoacilo. R, grupo alquilo

I. - INTRODUCCION

1.1. Compuestos de dinitrógeno de los metales de transición

Hasta la preparación en el año 1965 del compuesto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{+2}$ existían serias dudas sobre las posibilidades de formación de enlaces estables entre la molécula de dinitrógeno y átomos de los metales de transición. Sin embargo, a partir de los trabajos iniciales de Allen y Senoff¹, que condujeron a la síntesis del mencionado complejo, se ha llevado a cabo el aislamiento de un gran número de derivados de este tipo, con prácticamente todos los elementos de transición comprendidos entre los grupos IV y VIII, ambos incluidos.² En estos complejos, la molécula de dinitrógeno puede coordinar de cuatro formas distintas:

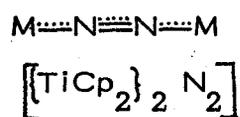
(a) Terminal-frontal



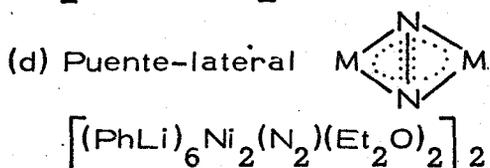
(c) Terminal-lateral



(b) Puente-frontal



(d) Puente-lateral



No se conoce ningún compuesto del tipo (c) caracterizado estructuralmen-

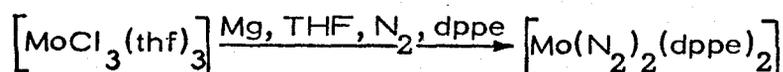
te por difracción de rayos X; se ha propuesto sin embargo esa forma de unión en el complejo $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{N}_2)]$.

La mayoría de los compuestos de dinitrógeno conocidos son especies monómeras en las que la molécula de N_2 presenta coordinación terminal frontal,

(a). En algunos casos existen moléculas de N_2 unidas de formas distintas al mismo átomo metálico, como ocurre en el derivado³ de $\text{Zr}(\text{II})$:

$[\text{Zr}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{N}_2)]_2(\text{N}_2)$, en el cual hay dos moléculas de N_2 terminales y una puente.

Los procedimientos más importantes utilizados en la preparación de compuestos de dinitrógeno son por lo general métodos directos, en los que se hacen reaccionar un complejo y un agente reductor adecuados en atmósfera de N_2 :



La elección del complejo precursor y la del reactivo reductor son de importancia capital en la mayoría de los casos. Así, en la síntesis de complejos de molibdeno de tipo $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PR}_3)_4]$, se consiguen rendimientos elevados cuando se parte de $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ y mucho más bajos cuando se emplea $[\text{MoCl}_4(\text{thf})_2]$. La racionalización de estos hechos no resulta fácil en todos los casos, habida cuenta del estado esencialmente empírico en que se encuentran todavía las técnicas de síntesis en este campo.

1.2. Compuestos de dinitrógeno de Mo y W

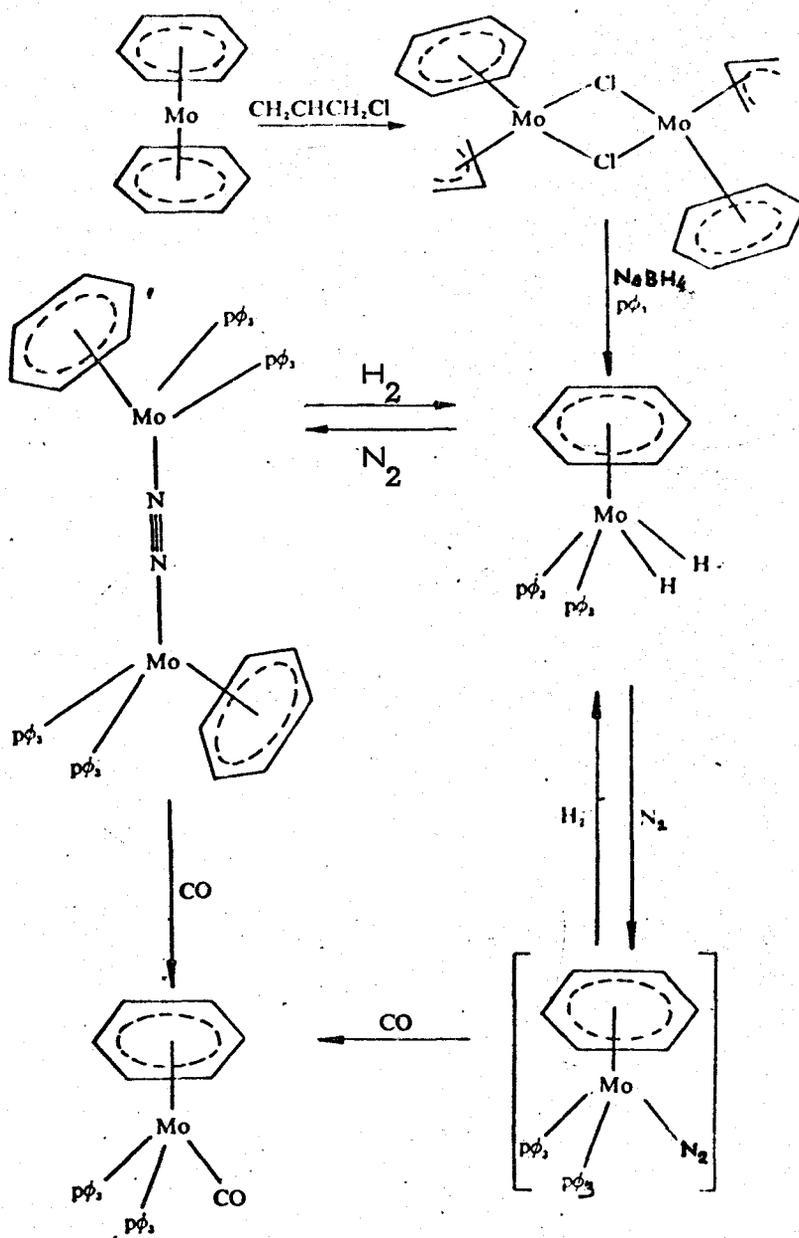
Se conoce un gran número de complejos de estos elementos que contienen N_2 coordinado. De una manera general se pueden clasificar en tres grupos:

A) Complejos con hidrocarburos aromáticos como ligandos.

Esta clase está formada por las especies $[(\text{Areno})\text{Mo}(\text{fosfina})_2\text{N}_2]$ y otros compuestos mono- y dinucleares análogos.

El primer compuesto de molibdeno de este tipo bien caracterizado fue el derivado de tolueno $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{PPh}_3)_2]$, obtenido por reducción de $[\text{Mo}(\text{acac})_3]$ con AlEt_3 en tolueno, en presencia de un gran exceso de trife-

nilfosfina⁴. El análogo de benceno se obtuvo con un rendimiento del 50% mediante un procedimiento indirecto, a partir de $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$, como se muestra en el esquema 1



Esquema 1. - Preparación y propiedades del compuesto $[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6]\text{Mo}(\text{PPh}_3)_2\text{N}_2$.

B) Complejos binucleares $L_n M \cdots N \equiv N \cdots M' L'_n$ y polinucleares.

Este grupo está constituido por los compuestos que resultan de la reacción de un derivado de dinitrógeno terminal (base de Lewis) y un complejo de Mo o W que contiene al metal en un estado de oxidación elevado (ácido de Lewis). En la fig. 1 se muestra la estructura molecular del compuesto $trans-[MoCl_4\{(N_2)ReCl(PMe_2Ph)_4\}_2]$, que al igual que el análogo de W, se prepara según la reacción

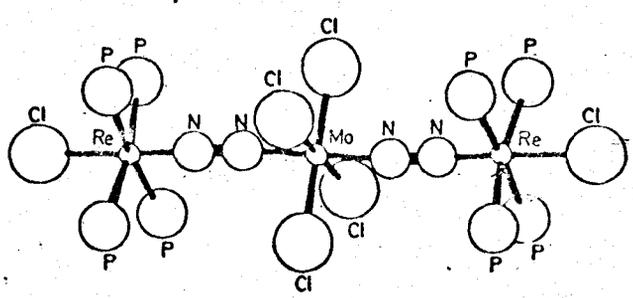
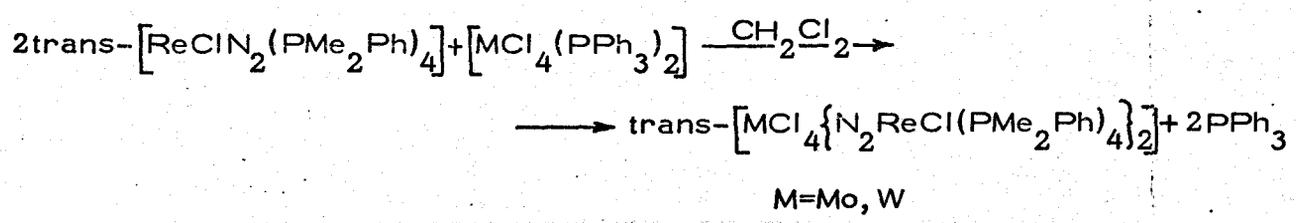


Fig. 1. Estructura molecular de $[MoCl_4\{(N_2)ReCl(PMe_2Ph)_4\}_2]$

C) Complejos con fosfinas terciarias como únicos coligandos.

Los complejos más interesantes dentro de este apartado son, sin duda, los bis-dinitrógeno complejos, de composición $[M(N_2)_2(PR_3)_4]$ o $[M(N_2)_2(P-P)_2]$ (M=Mo, W), que contienen, respectivamente, ligandos fosfina mono- y bidentados. La mayoría de los estudios realizados con estos compuestos se refieren a los derivados de la 1,2-bis(difenilfosfina)etano, $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$, y en particular al compuesto de molibdeno $[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$, cuya estructura molecular se presenta en la fig. 2. Este compuesto se preparó originalmente⁴ por reacción de $[Mo(acac)_3]$ con dppe, $AlEt_3$ y N_2 , en tolueno, a $-40^\circ C$, con un tiempo de reacción de 5 días y un rendimiento del 13%. Desde entonces se han desarrollado procedimientos más adecuados, entre los que destaca el propuesto por Chatt⁶, que utiliza $[MoCl_3(thf)_3]$, dppe y Na-Hg, con un tiempo de reacción de 3h. y un rendimiento del 88%. El derivado análogo de W se prepara⁷ a partir de $[WCl_4(dppe)]$ y Mg, en THF, en pre-

sencia de 1equiv. de dppe.

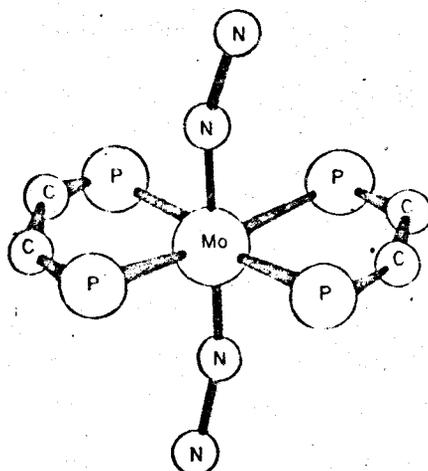


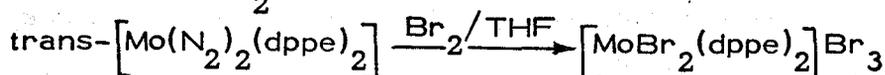
Fig. 2.-Estructura molecular de $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$.

Se conoce un número muy elevado de bis-dinitrógeno complejos de Mo y W con una gran diversidad de ligandos fosfina y arsina, mono y bidentados. Recientemente, T. A. George y col.⁸ han preparado dos compuestos de molibdeno que poseen una fosfina tridentada y una monodentada como coligandos, $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{triphos})(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{triphos})(\text{PMePh}_2)]$.

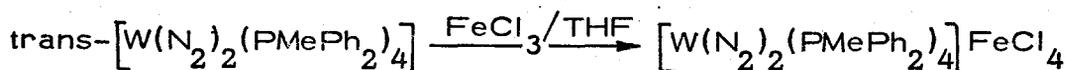
Los bis-dinitrógeno complejos presentan una química muy variada, de gran interés teórico y, con frecuencia, técnico. A continuación se indicarán algunos de los tipos de reacciones más importantes.

- Reacciones de oxidación. Pueden tener lugar con pérdida o con retención del dinitrógeno coordinado, aunque en la mayoría de los casos estudiados ocurren las primeras, incluso si el estado de oxidación del metal cambia solamente en una unidad.

Con pérdida de N_2 :



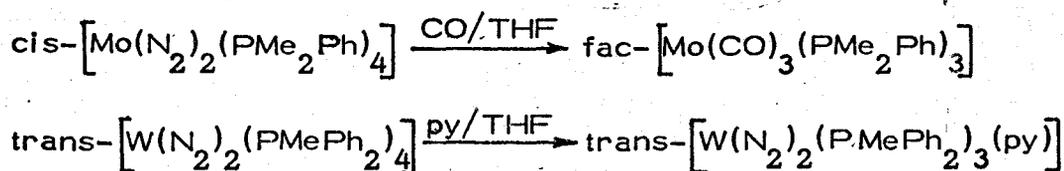
Con retención:



Como agentes oxidantes se han utilizado halógenos, haluros de hidrógeno, hidrógeno molecular y tioles, aunque a veces se emplean otras sustancias como FeCl_3 . También se han llevado a cabo estudios de oxidación electroquímica^{2, 9}, y de todos ellos puede inferirse que los factores que determi-

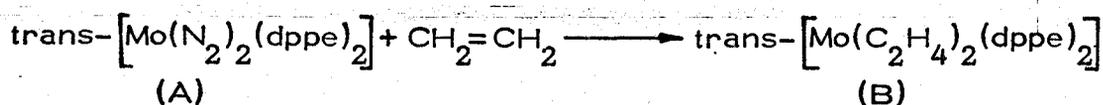
nan la pérdida o retención de dinitrógeno, en procesos en los que el estado de oxidación del metal varía en una unidad, son muy difíciles de racionalizar. Así por ejemplo, mientras que el $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ retiene el N_2 al oxidarse por acción de I_2 , en MeOH , el $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMePh}_2)_4]$ lo pierde en las mismas condiciones, y esta diferencia podría deberse a que el producto de oxidación en el segundo caso, $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMePh}_2)_4]\text{I}_3$ es soluble en el disolvente empleado y experimenta reacción adicional, mientras que su análogo de difenilfosfinaetano es insoluble y precipita en el medio de reacción. En general la retención es más común en complejos de metales situados en la región central de la segunda y, sobre todo, de la tercera series de transición (Mo, W, Re y Os).

- Reacciones de desplazamiento. Este tipo de procesos consiste en la sustitución del dinitrógeno coordinado o en la de alguno de los restantes grupos donadores unidos al metal por un ligando neutro:



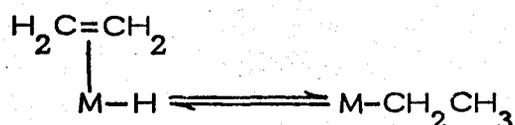
Las reacciones del segundo tipo se dan únicamente entre los complejos más estables de la segunda y tercera series de transición. En general, los ligandos que desplazan al dinitrógeno coordinado son aquellos que, como el monóxido de carbono, las olefinas, los isonitrilos orgánicos y otros, presentan características similares de enlace.

Por su especial interés en relación con el trabajo que se desarrolla en esta Tesis debe hacerse especial referencia a la reacción:



llevada a cabo por Osborn y col.¹⁰ mediante calentamiento del compuesto de dinitrógeno (A) con etileno (1 atm.), en benceno, a 55°C , durante 2h., resultando de esta forma cristales de color naranja del producto (B). La reacción se puede también realizar a la temperatura ambiente por irradiación de (A) con luz de 350nm.

La protonación de (B) con CF_3COOH (1mol. equiv.), en benceno, a 5°C , condujo a un sólido cristalino de color marrón anaranjado de composición $[\text{MoH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2](\text{CF}_3\text{COO})$. El estudio de los espectros de RMN(^1H) registrados a temperaturas comprendidas entre -85 y 7°C , permitió la observación directa, por primera vez, de la reacción de inserción-deinserción de una olefina en un enlace M-H, proceso que ha sido postulado como etapa intermedia en muchas transformaciones catalíticas que tienen lugar en fase homogénea

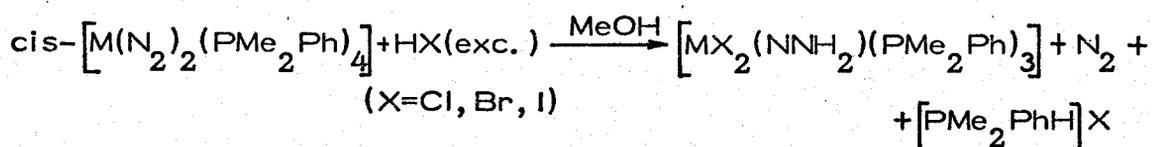


Para el complejo $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$ los autores propusieron, sobre la base de estudios espectroscópicos de RMN de ^1H y de ^{31}P , disposición oblicua de las dos moléculas de etileno, una respecto a la otra, y eclipsada en relación a los vectores *trans* P-Mo-P. Esta misma preferencia conformacional se observa en el catión $[\text{MoH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{Ph}_2\text{PCH=CHPh}_2)_2]^+$, cuya estructura molecular se ha determinado¹¹ mediante técnicas de difracción de rayos X.

El derivado análogo de W, $[\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$, se preparó por reducción de $[\text{WCl}_4(\text{dppe})_2]$ con Na-Hg, en THF, en presencia de dppe (1equiv.) y de un exceso de C_2H_4 . Este compuesto se protona de manera similar al de Mo, si bien en este caso no se observa la rápida redistribución antes comentada.

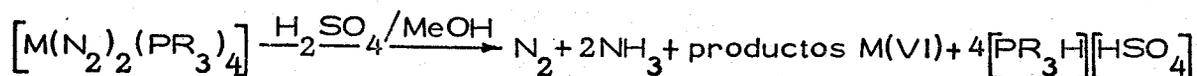
En relación con estos complejos de bis(olefina) debe también hacerse referencia a la existencia de diversos estudios teóricos^{12,13} en los que se discuten las preferencias conformacionales de las moléculas de etileno en compuestos de tipo $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}_4]$, siendo M un metal de transición y L = PH_3 , CO o Cl. Los resultados de dichos estudios están en excelente concordancia con la estructura propuesta por Osborn para el derivado $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$, al concluir, sobre la base de efectos electrónicos y estéricos, que la conformación más estable corresponde a disposición oblicua de las moléculas de olefina, una respecto a la otra, y eclipsada en relación con las uniones *trans* P-Mo-P.

- Protonación y reducción. La reacción de complejos de bis(dinitrógeno) de Mo y W con diversos ácidos ha permitido obtener rendimientos elevados de hidruros de nitrógeno, tanto libres como coordinados. Cuando los compuestos $\text{cis-}[M(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ se tratan con un exceso de un haluro de hidrógeno, en MeOH, se obtienen derivados del ligando hidrazido(2-), NNH_2 , que formalmente actúa como donador de 4 electrones



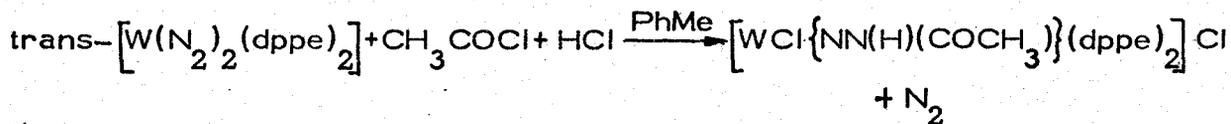
Los estudios de difracción de rayos X realizados con compuestos de este tipo¹⁴ permiten representar la unión entre el átomo metálico y el mencionado ligando de la forma $M \equiv N \equiv NH_2$.

Los complejos de Mo, $[MoX_2(NNH_2)(PMe_2Ph)_3]$ (X=Cl, Br) reaccionan con HCl gaseoso, en determinadas condiciones,¹⁵ produciendo hidrazina (aprox. 0,50 moles/átomo-gr. de Mo) y NH_3 (aprox. 0,25 moles/átomo-gr. de Mo). Los mayores rendimientos de NH_3 se consiguen, sin embargo, por protonación de los complejos $\text{cis-}[M(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ y $\text{trans-}[M(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ con ácido sulfúrico en metanol, a la temperatura ambiente y posterior destilación en presencia de una base en el caso del compuesto de molibdeno.¹⁶

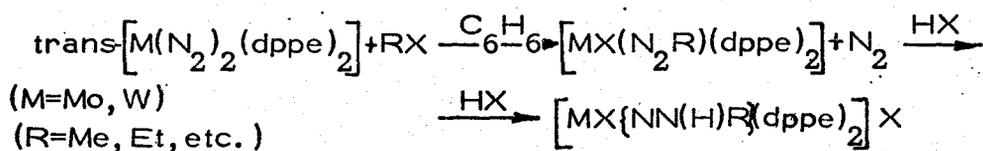


El rendimiento de amoníaco, basado en la anterior reacción, es prácticamente cuantitativo para M=W, obteniéndose aproximadamente 0,66 moles/átomo-gr. de metal para M=Mo. Sobre la base de los datos obtenidos para la protonación de estos complejos de dinitrógeno en distintos disolventes y con diversos ácidos, Chatt y col. han propuesto un posible mecanismo de reducción del dinitrógeno sobre un átomo de Mo en la nitrogenasa².

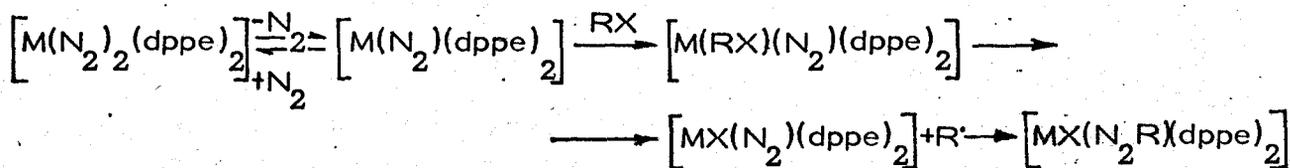
- Formación de enlaces N-C. Las reacciones del dinitrógeno coordinado con distintas funciones orgánicas conducen a tres tipos de compuestos: complejos de organodiazenido ($N=N-R$), de organohidrazido (2-) ($N-N(H)R$), y de diazoalcano ($N=N=CRR'$). El primer compuesto con un enlace N-C, completamente caracterizado se obtuvo mediante la reacción¹⁷:



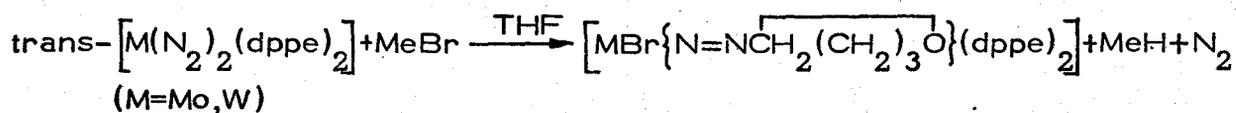
Las reacciones con haluros de alquilo¹⁸ son semejantes a la anterior y permiten el aislamiento de alquildiazenido complejos, cuya posterior protonación conduce a los correspondientes derivados de alquilhidrazido(2-):



Estas reacciones con los haluros de alquilo son catalizadas por la luz visible; en el caso del W la irradiación de la mezcla es esencial para que la reacción tenga lugar. El mecanismo de estas alquilaciones implica la formación de radicales libres, según se muestra a continuación:



Es interesante destacar que determinados disolventes como el tetrahydrofurano pueden interferir en la reacción con determinados haluros de alquilo, especialmente con el MeBr, dando productos organonitrogenados derivados del disolvente:



El ligando heterocíclico es muy sensible a la acción de los ácidos, los cuales determinan la apertura del anillo, con formación de complejos de diazobutanol.

Existen otros procedimientos más generales para la preparación de diazoalcano complejos, que consisten¹⁹ en la reacción de $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ con dibromuros geminales o con aldehídos y cetonas.

Finalmente debe mencionarse que las reacciones de los bis(dinitrógeno) complejos de Mo y W que contienen fosfinas monodentadas como coligandos, con haluros orgánicos, parecen conducir en todos los casos estudiados² a la completa destrucción de los compuestos.

1.3. Compuestos de molibdeno(II)

1.3.1. Características generales de la química del Mo(II)

Los compuestos de molibdeno en estado de oxidación +2 son fundamentalmente de tres tipos: monoméricos, de N. C. 667; especies diméricas, que en su mayor parte contienen a la unidad Mo_2^{4+} , caracterizada por la existencia de un enlace cuádruple entre los átomos de molibdeno; y compuestos de tipo cluster, constituidos esencialmente por agrupaciones Mo_6 octaédricas y ligandos aniónicos puente (por ejemplo $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$). De estos tres grupos se considerará únicamente el primero, por ser el de mayor interés en relación con el trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral.

La mayoría de los compuestos monómeros de Mo(II) son especies organometálicas que contienen ligandos de tipo fosfina, arsina, carbonilo, isonitrilo, hidruro, etc. Existen tanto derivados exacoordinados como heptacoordinados, y en muchos casos ambos tipos de compuestos se transforman, uno en otro, de manera reversible. Los primeros pueden ser paramagnéticos o diamagnéticos, mientras que todos los complejos heptacoordinados que se conocen son diamagnéticos.

Lewis, Nyholm y Smith²⁰ prepararon los compuestos de N. C. 6 $[\text{MoX}_2(\text{diarsina})_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), por reacción de disoluciones ácidas de haluros de Mo(III) con diferentes diarsinas disueltas en agua o en etanol. Son sustancias paramagnéticas, con momentos magnéticos, a la temperatura ambiente, comprendidos entre 2,8 y 2,9 M. B. (la contribución orbital es prácticamente cero). Se conocen también²¹ derivados de tipo $[\text{MoCl}_2(\text{difosfina})_2]$, que se obtienen por reducción de $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ con Zn, en THF, en presencia de la difosfina adecuada. Se comportan como no electrolitos en nitrometano y poseen momentos magnéticos comprendidos entre 2,5 y 2,8 M. B. No se han descrito, sin embargo, en la bibliografía, complejos de composición $[\text{MoX}_2\text{L}_4]$, en los que L sea una fosfina monodentada. Así, la reduc-

ción de $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ con Zn, en presencia de PMe_2Ph no conduce al derivado de Mo(II) $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$, sino al compuesto $[\text{MoCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, que contiene al metal en estado de oxidación +3.

1.3.2. Características estructurales de los compuestos de número de coordinación 7

La coordinación de un átomo o ion metálico por siete grupos ligandos constituye, probablemente, la situación más compleja, en lo que se refiere a aspectos estereoquímicos, que se presenta en la química de los compuestos de coordinación. Las características más importantes de las especies heptacoordinadas son:

- las apreciables desviaciones respecto de la geometría ideal que existen en el estado sólido;
- la gran facilidad con que ocurren en disolución los procesos de reordenamiento intramolecular. La razón de esta facilidad de redistribución estriba en el hecho de que los mínimos asociados a las superficies de energía potencial que corresponden a las geometrías heptacoordinadas ideales son relativamente poco profundos.

A pesar de la gran complejidad del problema, se han llevado a cabo diversos estudios de resonancia magnética nuclear dinámica de procesos de isomerización politópica, y en algunos casos se han extraído conclusiones mecanísticas²². En cualquier caso, tanto las estructuras moleculares que se presentan en el estado sólido como los procesos de reordenamiento molecular que tienen lugar en disolución, son todavía, por lo general, aspectos no bien entendidos, sobre todo cuando se comparan con el conocimiento actual de las características dinámicas y estructurales de los complejos de N. C. más bajo.

El interés de la investigación sistemática de los complejos heptacoordinados estables radica, además, en el importante papel que la expansión de la esfera de coordinación puede jugar en las reacciones asociativas de los complejos octaédricos. En este sentido, la preparación del isómero termodinámicamente inestable $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})_2]$ a partir de la especie termodinámicamente favorecida $\text{cis-}[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})_2]$, mediante la formación de

un hidruro heptacoordinado intermedio, $[\text{MoH}(\text{CO})_2(\text{dppe})_2]$, en el que los grupos carbonilo se disponen en trans-, constituye un buen ejemplo de la utilidad estereoquímica que, al menos en potencia, poseen los compuestos heptacoordinados²³.

El N. C. 7 domina una parte importante de la química de los complejos de Mo(II) y W(II), en particular la de los carbonil-derivados y la de los compuestos que contienen otros ligandos de campo fuerte. La abundancia de complejos heptacoordinados de estos metales en estado de oxidación + 2 está de acuerdo con la aplicación de la regla del número atómico efectivo a los iones de configuración d^4 , puesto que para alcanzar un total de dieciocho electrones en la capa de valencia del ion metálico se requiere un séptimo par adicional. Por ello no resulta sorprendente el aislamiento, en la presente Tesis, de especies heptacoordinadas de composición:

$[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$, por carbonilación de los compuestos de 16 electrones $[\text{MoX}_2(\text{PMe}_3)_4]$, como se discutirá en los capítulos posteriores (II y III).

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

Aunque el número de poliedros de siete vértices no isomórficos es muy elevado (34), la geometría de la gran mayoría de las especies heptacoordinadas se puede describir²⁴ sobre la base de tres: poliedros fundamentales: la bipirámide pentagonal (BP, D_{5h}), el octaedro con un vértice adicional en una posición que se proyecta sobre el centro de una de las caras (OC, C_{3v}) y el prisma trigonal con un vértice adicional (PTC, C_{2v}), los cuales, en un sentido formal, se podrían considerar derivados del octaedro, por adición de un vértice sobre una arista (BP), o sobre una cara (OC y PTC), como se muestra en la figura 3. Alternativamente, los poliedros anteriores se podrían suponer derivados de un antiprisma cuadrado o de un dodecaedro (que son los poliedros más comunes para el N. C. 8) por eliminación de un vértice. Este proceso es más difícil de visualizar y de

representar que el anterior, pero de mayor interés, puesto que las especies intermedias heptacoordinadas son mucho más comunes en las reacciones de sustitución de los complejos octacoordinados que en los procesos de naturaleza asociativa que experimentan los exacoordinados.

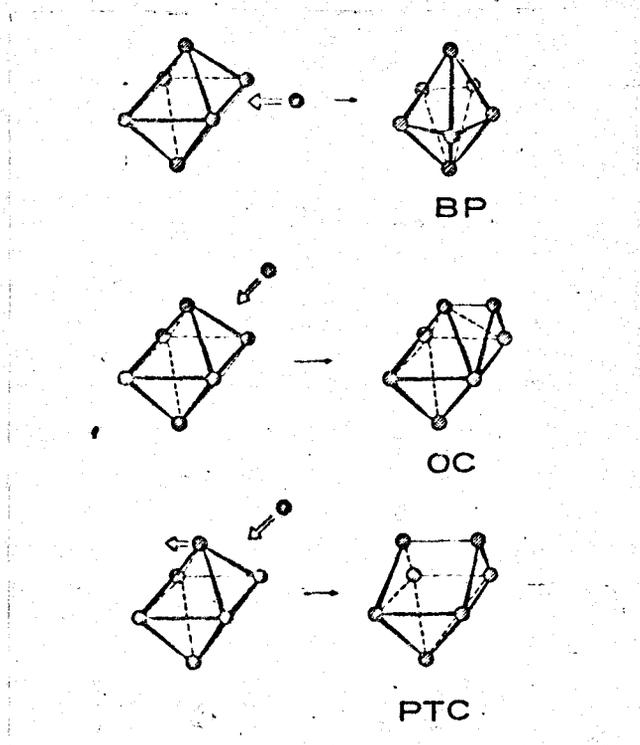
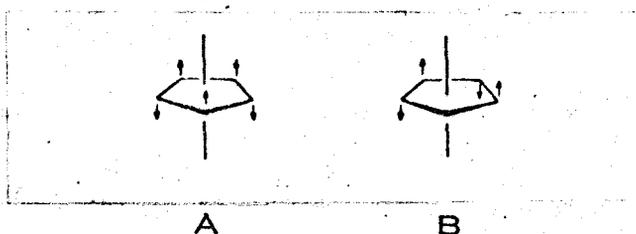


Fig. 3.- Formación de BP, OC y PTC por adición de un vértice al octaedro regular.

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



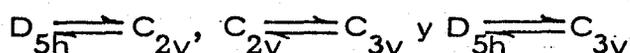
Dichas formas fueron identificadas por primera vez por Bartell y Thompson²⁵, al realizar cálculos teóricos basados en el modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia, VSEPR. Los mencionados investigadores consideraron siete cargas puntuales del mismo tipo que se desplazan sobre la superficie de una esfera, sometidas a una fuerza de re-

pulsión igual a

$$\sum_{i \neq j} r_{ij}^{-n}$$

siendo r_{ij} la distancia entre dos de los puntos y n una constante que varía de una geometría a otra. Para valores de n menores que 2,5, la geometría más favorable es la BP (D_{5h}), mientras que si n está comprendido entre 2,5 y 5 las formas de menor energía son A (C_5) y B (C_2), las cuales se transformarían en la PTC (C_{2v}) para $n=5$. Para valores de n mayores que 5,6 la conformación preferida es la OC (C_{3v}).

Existe una estrecha relación entre las tres formas ideales de alta simetría correspondientes al N. C. 7, y este hecho queda claramente puesto de manifiesto por la facilidad con que tienen lugar los procesos de interconversión



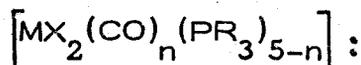
Para cada una de estas transformaciones existe una forma convencional de interconversión "cara de diamante" \rightleftharpoons "cara cuadrada", además de otras muchas posibilidades. Debido a la naturaleza relativamente amorfa de la superficie de potencial para el N. C. 7, pueden en principio existir, para cada una de estas interconversiones, diversos caminos geométricos con parámetros de activación muy semejantes. Como por otra parte, los movimientos de tensión o de flexión de enlaces requeridos para producirlos son muy pequeños, el fenómeno de la fluxionalidad es muy común entre las especies heptacoordinadas.

1.3.3. Halógenocarbonil complejos de composición $[MX_2(CO)_n(PR_3)_{5-n}]$ ($n=2, 3$; $M=Mo, W$)

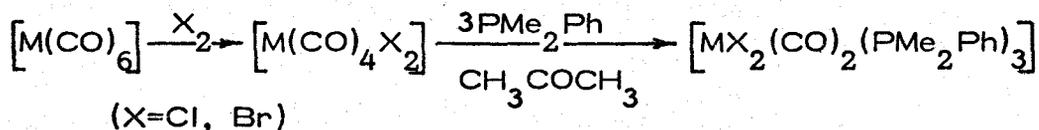
Por su especial significación en relación con el trabajo desarrollado en esta Tesis, se describirán a continuación algunas de las características más importantes de este tipo de compuestos.

Las reacciones de oxidación de los carbonilos $[M(CO)_6]$ ($M=Mo, W$) con halógenos, seguidas de la sustitución de grupos carbonilo por ligandos fosfina²⁶, o el proceso recíproco, es decir, sustitución-oxidación²⁷, ha

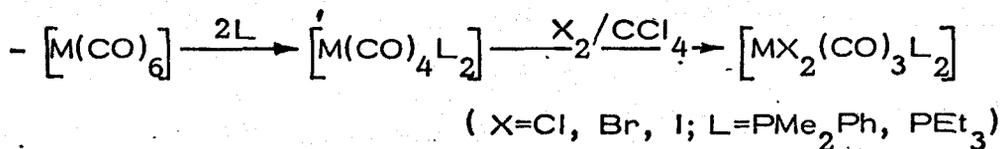
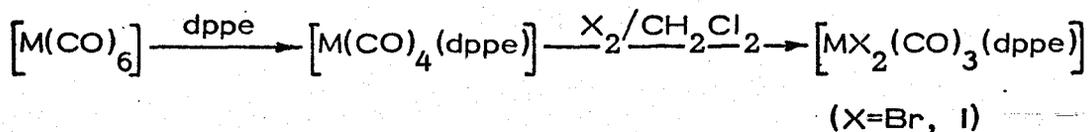
permitido llevar a cabo la síntesis de numerosos dihalógeno-derivados



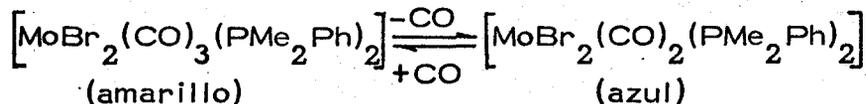
- Oxidación-sustitución:



- Sustitución-oxidación:



Los compuestos $\left[\text{MX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3 \right]$ se comportan como no electrolitos; sus espectros de IR muestran dos absorciones intensas en la región $\nu(\text{C-O})$ y los de RMN(¹H) presentan la resonancia de los grupos metil-fosfina en forma de singulete ancho. Algunos de los complejos amarillos $\left[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2 \right]$ pierden con facilidad una molécula de monóxido de carbono originando complejos diamagnéticos de color azul, $\left[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2 \right]$:



Las estructuras de algunos de estos compuestos se han determinado mediante difracción de rayos X, y las geometrías encontradas se han descrito²⁹ como "distribuciones exacoordinadas no octaédricas muy poco frecuentes". La disociación de CO es reversible, y los complejos azules se comportan como agentes transportadores de monóxido de carbono.

Mientras que los derivados heptacoordinados ML₇, que contienen siete ligandos idénticos, presentan en todos los casos estudiados las geometrías BP o PTC, pero no la OC, se conocen numerosos compuestos hep-

tacoordinados con ligandos no equivalentes que poseen una estructura derivada del octaedro con un vértice adicional. En muchas moléculas de este tipo, las repulsiones L-L constituyen el factor principal que determina la geometría, y así, los compuestos que contienen átomos de halógeno coordinados tienen estructuras en las que dichos átomos ocupan los lugares de menor repulsión estérica. De esta forma, los complejos en los que existe un solo átomo de halógeno suelen presentar estructura PTC, con el ligando halógeno en el vértice adicional. Las moléculas con dos o tres átomos de halógeno tienen, por lo general, geometría OC, con dichos átomos situados en la cara opuesta a la adyacente al vértice adicional. En las figuras 4 y 5 se muestran dos ejemplos de complejos de este tipo:

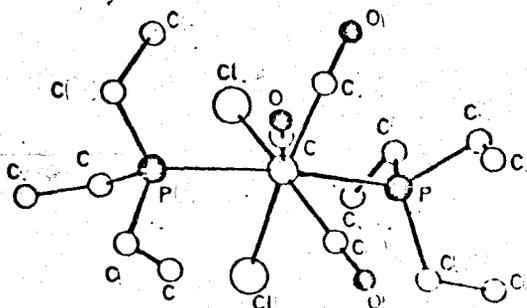


Fig. 4.-Estructura molecular de

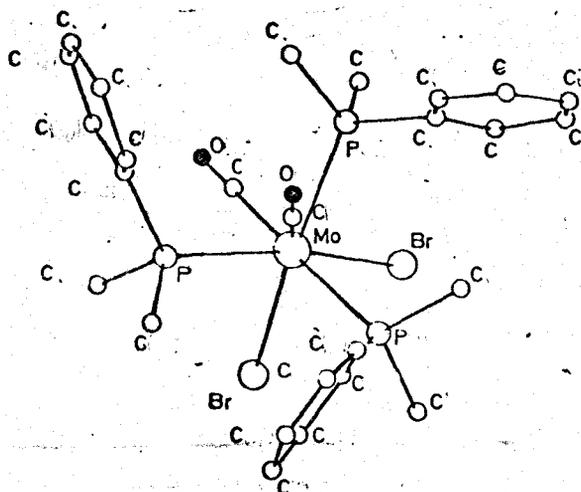
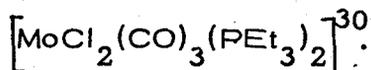
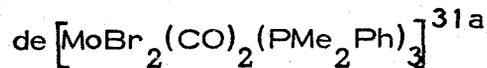


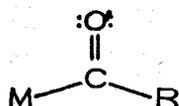
Fig. 5.-Estructura molecular



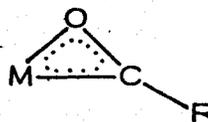
En el dibromoderivado $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, los tres átomos de fósforo ocupan la cara adyacente al vértice adicional, por lo que la estructura es diferente de la que presenta el compuesto análogo de cloro, en el cual dos de los átomos de fósforo ocupan posiciones mutuamente trans^{31b}. Estas diferencias sugieren la posibilidad de la existencia de isómeros geométricos en compuestos de este tipo.

1.3.4. Dihaptoacilos de los metales de transición

En la mayoría de los acil-complejos conocidos, los grupos acilo, $R-C(O)-$, se unen a los átomos de los elementos de transición mediante un enlace de tipo σ entre el metal y el átomo de carbono del grupo carbonilo. Existe, sin embargo, una modalidad de enlace menos frecuente que implica también al átomo de oxígeno carbonílico, como resultado de la interacción π entre orbitales d_{π} del metal y los π y π^* del doble enlace $C=O$, de manera que el grupo acilo se comporta en estos casos como un ligando dihapto, donador de tres electrones:



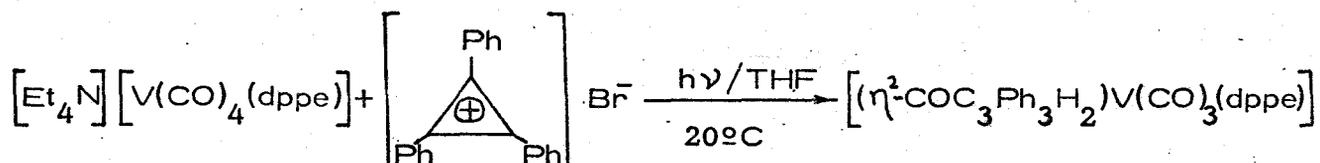
Monohaptoacilo

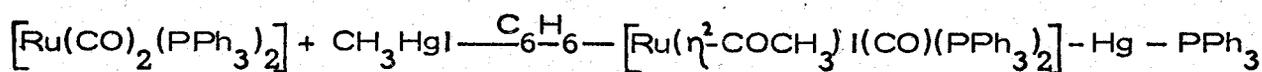


Dihaptoacilo

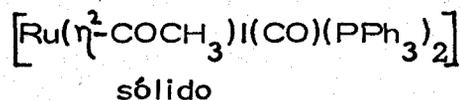
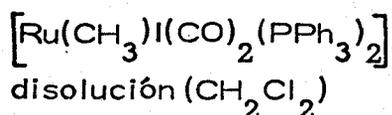
Como resultado de esta interacción tiene lugar una apreciable disminución del orden de enlace $C=O$, que se refleja en un desplazamiento sustancial de la frecuencia de la vibración de tensión correspondiente; de forma que la banda $\nu(C=O)$, que en los derivados monohapto aparece aproximadamente a 1650 cm^{-1} , se observa en las proximidades de 1550 cm^{-1} en los dihaptoacilcomplejos.

Se conoce en la actualidad un número relativamente elevado de acilos η^2 , habiéndose caracterizado estructuralmente diversos derivados de elementos de los grupos IV, V, VI y VIII³². El procedimiento más común para la preparación de este tipo de compuestos se basa en reacciones de inserción migratoria que implican a grupos orgánicos unidos al metal mediante un enlace σ y a monóxido de carbono, aunque en ocasiones se han utilizado otros procedimientos^{33,34}, según se indica en las reacciones siguientes:





El compuesto $[\text{Ru}(\eta^2\text{-COCH}_3)\text{I}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ es particularmente interesante, puesto que presenta estructura de dihapto-acilo en estado sólido, mientras que en disolución existe, esencialmente, en forma de metil-dicarbonyl-derivado, según se deduce³⁴ del estudio de sus espectros de IR y de RMN



La absorción característica del grupo acilo, $\nu(\text{C-O})$, se observa a 1599 cm^{-1} , valor relativamente alto que está de acuerdo con el débil carácter dihapto mostrado por este complejo.

La diferencia entre las longitudes de los enlaces $\text{M-O}(\text{acilo})$ y $\text{M-C}(\text{acilo})$ se puede tomar como una medida cualitativa de la magnitud de la interacción entre el metal y el átomo de oxígeno. Este aspecto se considerará con detalle en el capítulo III de esta Tesis, en el que se hará un estudio comparativo de las características estructurales del complejo

$[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$, preparado por primera vez en este trabajo, y otros dihaptoacilos descritos en la bibliografía³⁵⁻³⁹.

De la revisión bibliográfica realizada, cuyos aspectos de mayor significación en relación con el trabajo objeto de la presente Memoria se han expuesto con detalle en las secciones anteriores, resulta obvio el interés que presentan en la actualidad los compuestos de coordinación y organometálicos de molibdeno en los estados de oxidación cero y dos. Los complejos de molibdeno preparados en este trabajo son, fundamentalmente, de cuatro tipos:

1. Compuestos de Mo(0). Se han sintetizado los isómeros cis- y trans-

$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$, por reducción de $[\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3]$ en condiciones apropiadas. La reacción del isómero cis- con C_2H_4 , a la temperatura am-

biente y a la presión atmosférica, conduce al bis(etileno)complejo $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$, el cual reacciona con CO, en condiciones estrictamente controladas, dando $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$.

2. Complejos exa- y heptacoordinados de Mo(II). Se han preparado especies de 16 electrones de composición $[\text{MoX}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (X=Cl, Br, I), por reacción del cis- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$ con diversos haluros orgánicos y por reducción de $[\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3]$ con Zn en polvo, en presencia de PMe_3 .

La interacción de estos compuestos con monóxido de carbono, en THF, a la temperatura de ebullición, conduce a los carbonilos heptacoordinados $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (X=Cl, Br, I), a partir de los cuales, mediante metátesis con KNCS y KNCO, se han preparado los derivados de isotiocianato e isocianato, respectivamente.

3. Dihaptoacilcomplejos de Mo(II), $[\text{MoX}\{\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R}\}\text{CO}(\text{PMe}_3)_3]$ (X=Cl, Br; R= CH_2SiMe_3 , $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$). Estos derivados organometálicos se han obtenido por reacción de los carbonilos heptacoordinados $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ con el reactivo de Grignard correspondiente, $\text{Mg}(\text{R})\text{X}$, en presencia de trimetilfosfina, o por metátesis de los cloderivados $[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COR})\text{CO}(\text{PMe}_3)_3]$ con KBr, en THF, a 50°C.

4. El hidruro complejo $[\text{MoH}(\text{CO}_2\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)_4]$, que se ha sintetizado por protonación del compuesto de etileno $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$, con ácido trifluoroacético, CF_3COOH , a baja temperatura.

Todos los compuestos anteriormente mencionados se recogen en el Esquema 2, en el que se muestran, a modo de resumen, las reacciones de preparación y de interconversión de tales compuestos. Para mayor simplicidad no se han incluido algunos de los procesos de interconversión que, no obstante, se discutirán con detalle en las secciones correspondientes del Capítulo III, en el cual se exponen los datos experimentales obtenidos y se lleva a cabo la discusión de los mismos.

Relación ordenada de los compuestos sintetizados en la presente Tesis

- (1) cis- $[\text{Mo}(\text{N})_2(\text{PMe}_3)_4]$
- (2) trans- $[\text{Mo}(\text{N})_2(\text{PMe}_3)_4]$
- (3) trans- $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$
- (4) $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$
- (5) $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$
- (6) $[\text{MoBr}_2(\text{PMe}_3)_4]$
- (7) $[\text{MoI}_2(\text{PMe}_3)_4]$
- (8) $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$
- (9) $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$
- (10) $[\text{MoI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$
- (11) $[\text{Mo}(\text{NCS})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$
- (12) $[\text{Mo}(\text{NCO})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$
- (13) $[\text{MoCl}(\eta^1\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$
- (14) $[\text{MoCl}(\eta^1\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$
- (15) $[\text{MoBr}(\eta^1\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$
- (16) $[\text{MoBr}(\eta^1\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$
- (17) $[\text{MoH}(\text{CO}_2\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)_4]$

**II.- MATERIALES Y METODOS
EXPERIMENTALES**

Los análisis elementales de los compuestos preparados en este trabajo se realizaron en Butterworth Laboratories Limited, Middlesex, Inglaterra, y en el Mikroanalytisches Laboratorium, Dr. F. Pascher, Bonn, Alemania. Algunos compuestos estables al aire se analizaron en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

Los pesos moleculares se determinaron mediante crioscopia en benceno.

Los espectros de Infrarrojo se registraron en espectroscopios Perkin-Elmer, modelo 577 y Beckman, modelo Acculab, y los de RMN(^1H) en un espectroscopio Perkin-Elmer, modelo R12B.

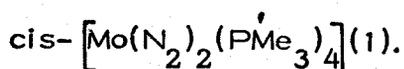
Como muchos de los compuestos preparados en esta Tesis (o sus intermedios de síntesis) son inestables frente al oxígeno y el vapor de agua atmosféricos, todas las operaciones necesarias para su aislamiento y caracterización se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk⁴⁰.

Los disolventes empleados se utilizaron completamente anhidros, procediéndose a la desoxigenación de los mismos inmediatamente antes de usarlos.

La trimetilfosfina se preparó siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía⁴¹.

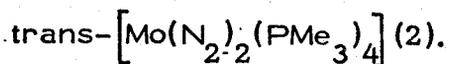
II. 1. Compuestos de molibdeno en estado de oxidación cero.

cis-bis(dinitrógeno)tetrakis(trimetilfosfina)molibdeno(0),



Se añaden 1,62g. (4mmoles.) de $[\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3]^{42}$, disueltos en 40ml. de THF, sobre 900mg. (aproximadamente 40mmoles.) de Na finamente dividido, contenidos en un matraz de fondo redondo de 150ml. Después de agitar la mezcla durante 10-15 minutos, se añaden 0,35 ml. (3,5 mmoles) de PMe_3 , y se continúa la agitación durante 10h. en atmósfera de N_2 . La suspensión resultante se evapora a sequedad mediante vacío, se extrae con éter de petróleo (35ml.) y se centrifuga. Se repiten estas tres últimas operaciones, se concentra la disolución centrifugada hasta que el volumen final sea aproximadamente 5ml. y se enfría a -30°C durante 10-15h., resultando 1,10g. (2,4 mmoles.) de cristales amarillos del compuesto esperado. El rendimiento, basado en la cantidad de PMe_3 utilizada, es del 70%.

trans- bis(dinitrógeno)tetrakis(trimetilfosfina)molibdeno(0),



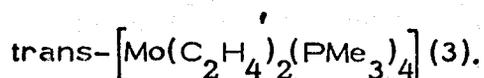
Se añaden 1,62g. (4mmoles) de $[\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3]$, disueltos en 40ml. de THF, sobre una suspensión de amalgama de sodio al 1% (0,90g. Na, 90g. Hg) en 5ml. de THF.

Al cabo de unos segundos, la disolución adquiere un intenso color

verde brillante que desaparece después de unos minutos de agitación.

En este momento se añaden 0,35ml. (3,5mmoles.) de PMe_3 y se agita la mezcla resultante durante durante 10h., tras las cuales se evapora (a vacío) a sequedad. El residuo se extrae con 60ml. de Et_2O y la disolución se centrifuga y se concentra en vacío hasta la aparición de cristales rojo-anaranjados, enfriándose a continuación a -30°C durante 10-12h. El compuesto deseado se obtiene con un rendimiento del 65%, (1,02g., 2,25mmoles) basado, como en el caso anterior, en la cantidad de PMe_3 utilizada.

trans-bis(etileno)tetrakis(trimetilfosfina)molibdeno(0),



Se hace pasar una corriente de etileno, a la temperatura ambiente y presión atmosférica, a través de una disolución de 0,91g. (2mmoles) de (1) en 50ml. de éter de petróleo, durante 4-5h., agitando la mezcla continuamente con ayuda de un agitador magnético. Al término de la reacción se evapora el disolvente y se extrae el residuo con 25-30ml. de éter de petróleo, centrifugando a continuación. La disolución que resulta se concentra hasta que su volumen sea de 5-10ml., y se enfría durante 10-15h. a -30°C , obteniéndose 0,56g. (1,2mmoles) de cristales de color ámbar de (3). Rend. 60%.

Carbonildietilenotris(trimetilfosfina)molibdeno(0),



Se hace reaccionar monóxido de carbono (atmósfera dinámica, sin burbujear), durante aproximadamente 2min., con una disolución de 0,92g. (2mmoles) del compuesto (3) en 30ml. de éter de petróleo, manteniendo la temperatura a -20°C . Se agita la mezcla durante unos 20seg. a esta temperatura, al cabo de los cuales se restituye la atmósfera de nitrógeno y se evapora a sequedad. El producto que resulta se disuelve en 30ml.

de éter de petróleo, se centrifuga y se concentra hasta que el volumen final sea 5-10ml. Por enfriamiento a -30°C , durante varias horas, se obtienen 0,70g. (1,7mmoles.) de producto. Rend. 85%.

II.2 Compuestos de molibdeno(II)

Diclorotetrakis(trimetilfosfina)molibdeno(II), $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (5).

A) A una suspensión de $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]^{21}$ (0,84g., 2mmoles.) en 40ml. de THF se les añaden 1,4ml. (14 mmoles.) de PMe_3 y la mezcla se agita durante 10h. A continuación se añaden 0,65g. (10mmoles.) de Zn en polvo, previamente activado por calentamiento a 150°C , y se continúa la agitación durante otras 8h. La suspensión se evapora a sequedad, se extrae el residuo con 60ml. de éter etílico, se centrifuga, se concentra hasta 25ml. y se enfría a -30°C durante una noche, obteniéndose 0,66g. (1,4 mmoles.) del compuesto (5) en forma de sólido cristalino de color amarillo-anaranjado. Rend. 70%.

B) A una disolución de 0,34g. (0,75mmoles.) de $\text{cis-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$ (1) en 25ml. de éter de petróleo, se le añade un exceso de (clorometil)trimetilsilano, $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})$. Después de dos horas de agitación a la temperatura ambiente se da la reacción por terminada, resultando un líquido casi incoloro y un sólido amarillo microcristalino. Se decanta el líquido, se extrae el sólido con 40ml. de Et_2O , se centrifuga, se concentra hasta 20ml. y se enfría a -30°C , obteniéndose cristales de (5) (0,28g., 0,6mmoles., 75%).

Dibromotetrakis(trimetilfosfina)molibdeno(II), $[\text{MoBr}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (6).

A) Este compuesto puede prepararse por calentamiento a reflujo, durante 10h., de una mezcla de 0,95g. (2mmoles.) de (5) y 2,40g. de KBr en 30ml. de THF. La suspensión que resulta se centrifuga, se elimina el disolvente mediante vacío hasta un volumen final de 10ml. y se enfría a

-30°C, obteniéndose el complejo $[\text{MoBr}_2(\text{PMe}_3)_4]$ en forma de cristales de color naranja (0,90g., 80%).

B) Puede también hacerse uso de un procedimiento análogo al del apartado (B) anterior, empleando bromuro de etilo, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, en lugar de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$, y THF como disolvente para la extracción del sólido microcristalino anaranjado que precipita al término de la reacción (Rend. 70%).

Diyodotetrakis(trimetilfosfina)molibdeno(II), $[\text{MoI}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (7).

Este derivado se puede obtener:

A) Por metátesis de (5) ó de (6) con KI, en THF, a 70°C, con un rendimiento aproximado del 80%.

B) Haciendo reaccionar (1) con un exceso de yoduro de metilo, MeI, en éter de petróleo. Después de 15 min. de agitación a la temperatura ambiente precipita un sólido de color rojo, microcristalino, que se separa del líquido que sobrenada por decantación y se extrae con THF, pudiendo cristalizarse desde estas disoluciones por enfriamiento a 0°C (Rend. 70%).

C) Mediante la reacción entre yodo elemental y una disolución de (1) en benceno. La mezcla se agita durante 20 min., evaporando a continuación el disolvente. El residuo se extrae con THF y se centrifuga. El enfriamiento a 0°C de la disolución resultante permite el aislamiento de $[\text{MoI}_2(\text{PMe}_3)_4]$ en forma de sólido cristalino de color rojo intenso, con un rendimiento del 75%.

Diclorodicarboniltris(trimetilfosfina)molibdeno(II), $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (8).

Se burbujea monóxido de carbono a través de una disolución de 0,95g. (2 mmoles.) de $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ en THF, manteniendo la temperatura del sistema entre 65 y 70°C, durante 2h., al término de las cuales se evapora la disolución a sequedad, se extrae el residuo con 40ml. de una

mezcla éter de petróleo/diclorometano (2/1) y se centrifuga, obteniéndose una disolución de color amarillo-anaranjado que se concentra mediante vacío hasta la aparición de cristales del producto; se añade entonces la cantidad necesaria de CH_2Cl_2 para redissolverlos y se enfría la disolución resultante a -30°C , obteniéndose 0,70g. (1,55mmoles., rend. 75%) de cristales amarillos de $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$.

Dibromodicarboniltris(trimetilfosfina)molibdeno(II), $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (9).

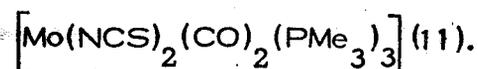
Este compuesto se puede preparar por metátesis del cloroderivado, (8), con KBr, en THF a reflujo (tiempo de reacción 8h.) o bien por reacción de $[\text{MoBr}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (6) con monóxido de carbono, de manera similar a la anteriormente descrita para el complejo (8). El producto se cristaliza desde éter etílico a -30°C (cristales de color amarillo-naranja). Rend. 70%.

Diiododicarboniltris(trimetilfosfina)molibdeno(II), $[\text{MoI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (10).

Este derivado puede obtenerse

- A) Por metátesis de (8) ó de (9) con KI en THF a la temperatura de ebullición, durante 3 y 5h., respectivamente.
- B) Por reacción de (7) con CO en THF, a reflujo, durante 2h. El producto se aísla por cristalización desde una mezcla $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4/1), en forma de agujas de color naranja. Rend. 75%.

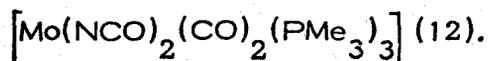
Bis(tiocianato)dicarboniltris(trimetilfosfina)molibdeno(II),



Se adicionan 0,90g. (2mmoles.) de $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$, (8), disueltos en 35 ml. de THF, sobre 2g. (24mmoles.) de KSCN anhidro. Después de agitar la mezcla a la temperatura ambiente durante 10h., se centrifuga, se evapora casi a sequedad y se añaden 20-25ml. de éter etílico, obteniéndose un sólido de aspecto gomoso y color verde-amarillento que

se transforma en un polvo amarillo microcristalino después de unos minutos de agitación. Se separa este sólido de la disolución etérea por decantación y se recristaliza desde EtOH/CH₂Cl₂ (3/1), a -30°C, obteniéndose en forma de cristales de color amarillo-verdoso (0,72g., 1,4 mmoles., 70%).

Bis(cianato)dicarboniltris(trimetilfosfina)molibdeno(II),

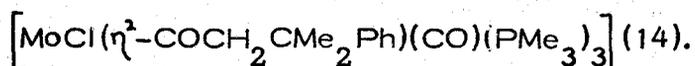


Se añaden 0,90g. (2mmoles.) de (8), disueltos en 35ml. de THF, sobre 1,60g. (20mmoles.) de KOCN anhidro y se agita la mezcla durante 2,5h. a la temperatura ambiente, obteniéndose una disolución de color amarillo-verdoso que se evapora a sequedad. El residuo se extrae con 45ml. de Et₂O, se centrifuga, se concentra hasta 20ml. y se enfría a -30°C durante una noche, obteniéndose 0,60g. (1,3mmoles., 65%) del compuesto (12), en forma de cristales amarillo-verdosos.

Clorodihapto(trimetilsililmetilcarbonil)carboniltris(trimetilfosfina)molibdeno(II), $\left[\text{MoCl}(\eta^2\text{COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3 \right] \text{ (13).}$

A una suspensión de (8) (0,90g., 2mmoles.) en éter etílico (35ml.) se le añaden 2,2ml. (2mmoles.) de una disolución 0,92M de Me₃SiCH₂MgCl en Et₂O y 0,2ml. (2mmoles.) de trimetilfosfina; la mezcla se agita, a la temperatura ambiente, durante 5h., al término de las cuales se evapora a sequedad, se extrae el residuo con 35ml. de éter de petróleo, se centrifuga y se concentra hasta la aparición de los primeros cristales; se añade entonces la cantidad estrictamente necesaria de Et₂O para redissolver el sólido y se enfría la disolución a -30°C durante una noche, obteniéndose cristales de color naranja del compuesto (13) (0,55g., 1,1mmoles., 55%).

Clorodihapto(neofilcarbonil)carboniltris(trimetilfosfina)molibdeno(II),



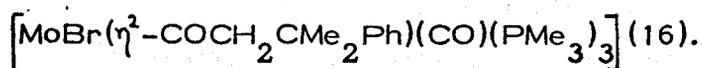
Este complejo se obtiene de manera completamente análoga a la anteriormente descrita para (13), usando $\text{PhMe}_2\text{CCH}_2\text{MgCl}$ en vez de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$. Rend. 50%.

Bromodihapto(trimetilsililmetilcarbonil)carboniltris(trimetilfosfina)molibdeno(II), $\left[\text{MoBr}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3 \right] (15).$

La reacción del complejo (9) con $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ (1equiv.), en presencia de PMe_3 (1equiv.), conduce a (15) con un rendimiento del 45%.

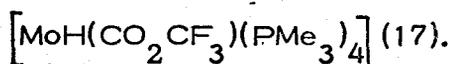
Asimismo, este compuesto se puede obtener por metátesis del derivado análogo de cloro, (13), con KBr , en THF, a 50°C y un tiempo de reacción de 7h.

Bromodihapto(neofilcarbonil) carboniltris(trimetilfosfina)molibdeno(II),



La metátesis del cloro-neofil derivado (14) con KBr , o la reacción del complejo $\left[\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3 \right]$, (9), con un exceso, (1:5), del Grignard de neofilo, $\text{PhMe}_2\text{CCH}_2\text{MgCl}$, en presencia de trimetilfosfina (1equiv.), conducen al bromo-neofil dihaptoacilo con rendimientos del 60 y del 45%, respectivamente. Es importante señalar que la reacción de (9) con $\text{PhMe}_2\text{CCH}_2\text{MgCl}$ tiene solamente lugar si se emplea un gran exceso del reactivo de Grignard.

Hidrurotrifluoroacetatotetrakis(trimetilfosfina)molibdeno(II),



Una disolución de 0,46g. (1mmol.) de $\text{trans-}\left[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4 \right]$, (3), en 10ml. de tolueno, enfriada a -20°C , se hace reaccionar con 1,6ml. de una disolución 0,65M de CF_3COOH en tolueno (1mmol. de ácido).

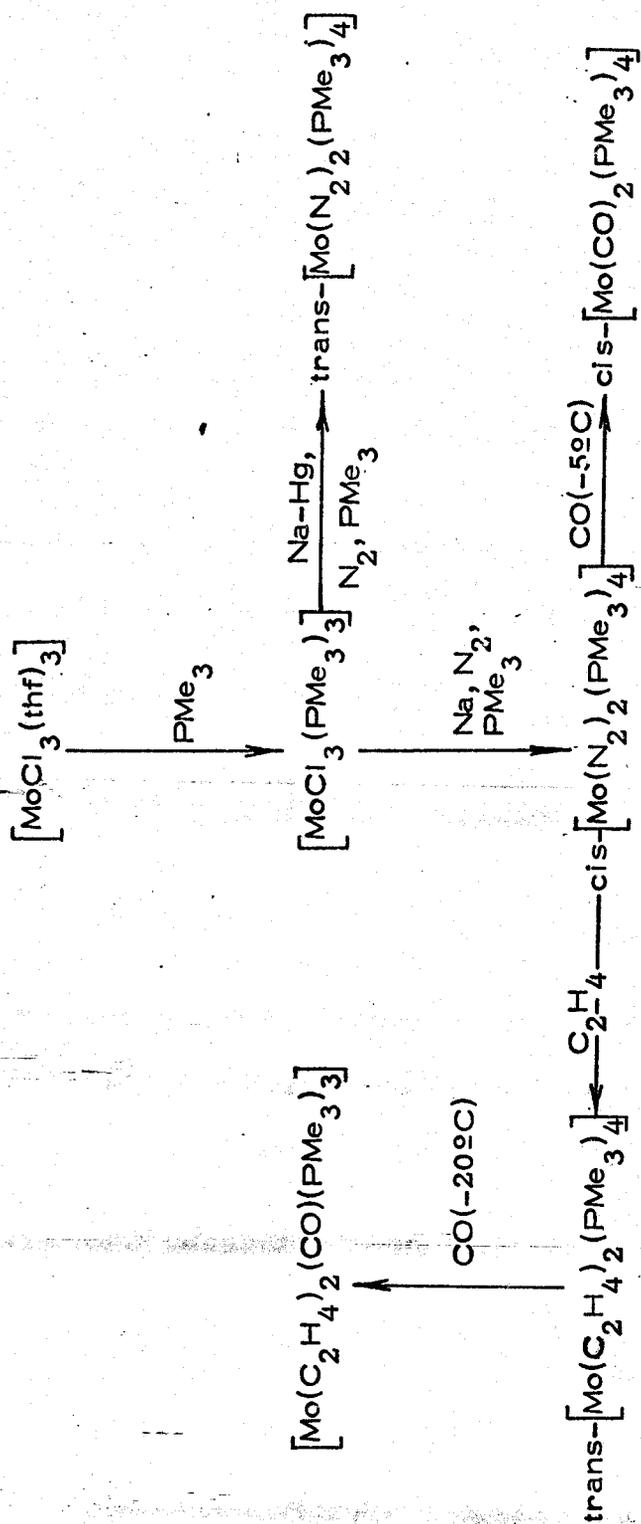
Después de agitar durante 10min. a esta temperatura se retira el baño frío, adquiriendo la mezcla color rojo intenso. Se agita durante 30min. a la temperatura ambiente, se evapora la disolución a sequedad; se extrae el residuo con 30ml. de éter de petróleo y se centrifuga, resultando una disolución de color rojo muy intenso que, por concentración hasta un volumen de 5-10ml. y enfriamiento a -30°C produce, en unas horas, cristales de color rojo-violeta del compuesto (17) (0,19g., 0,4mmoles., 40%).

III. - RESULTADOS Y DISCUSION

III.1 Compuestos de molibdeno en estado de oxidación cero

Como se ha indicado con anterioridad, en esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización química y espectroscópica de compuestos de coordinación y organometálicos de molibdeno en estados de oxidación cero y dos. En la presente sección se considerarán las características más significativas de los compuestos de Mo(0), mientras que los de Mo(II) se describirán en la III.2.

El estudio de los derivados de Mo(0) se iniciará por los complejos de dinitrógeno cis- y trans- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$, sintetizados según se muestra en el Esquema 3, en el que también se han recogido las reacciones que conducen a los restantes complejos de Mo(0) estudiados.



Esquema 3. Reacciones de preparación de los complejos de Mo(0) estudiados en esta Tesis

III. 1. 1. Bis(dinitrógeno) complejos: cis- y trans-bis(dinitrógeno)tetrakis(trimetilfosfina)molibdeno(0)

Preparación. - La reacción del compuesto triclorotris(tetrahidrofurano)-molibdeno(III) con un exceso de PMe_3 , en THF, permite el aislamiento de un sólido de color amarillo-verdoso identificado como $[\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3]^{42}$. Cuando este compuesto, disuelto en THF, se hace reaccionar con sodio finamente dividido, se observa ocasionalmente un cambio de color desde el amarillo inicial al verde intenso y finalmente a marrón-rojizo, pudiendo aislarse de la suspensión resultante el complejo cis- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$, en forma de sólido cristalino de color amarillo. Este compuesto es soluble en disolventes orgánicos poco polares y se altera inmediatamente en contacto con el oxígeno o con el vapor de agua atmosféricos, tanto en disolución como en estado sólido.

Los rendimientos con que se obtiene este complejo mejoran de forma apreciable si se añade PMe_3 a la mezcla de reacción, aproximadamente 10-15 min. después de iniciada la misma. Debe cuidarse, no obstante, que la cantidad de fosfina añadida sea del orden de 0.70-0.85mmoles./mmol. de compuesto de partida, puesto que cantidades superiores conducen a una drástica disminución del rendimiento. Este hecho, aunque común en la preparación de este tipo de compuestos, es difícil de racionalizar². En el caso que nos ocupa puede interpretarse considerando que en presencia de un exceso de PMe_3 se forma $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$, que no se reduce en las condiciones en que tiene lugar la reacción.

El tipo de reductor empleado en la síntesis de compuestos de dinitrógeno suele tener una gran importancia, no sólo en el rendimiento del proceso, sino también en la naturaleza del producto de la reacción. Así, si se utiliza amalgama de sodio en lugar de dispersión de este metal como agente reductor, se obtiene el isómero trans- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$, que puede aislarse en forma de sólido cristalino de color rojo-anaranjado, mucho más estable que el isómero cis- respecto a la acción del O_2 y del vapor de agua atmosféricos. En la Tabla 1 se comparan algunas pro-

iedades de estos dos compuestos.

Tabla 1. Algunas propiedades de los complejos cis- y trans- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$

Isómero	Color	Solubilidad	Reactividad frente al O_2 y al H_2O (v.)
cis-	amarillo	muy soluble en éter de petróleo, Et_2O , C_6H_6 , tolueno, etc.	se oxida e hidroliza instantáneamente
trans-	naranja	insoluble en éter de petróleo. Soluble en Et_2O , C_6H_6 , tolueno, etc.	estable al aire durante varias horas

Ambos derivados son solubles en disolventes orgánicos poco polares, pero mientras que el isómero trans- es prácticamente insoluble en éter de petróleo, el cis- es extremadamente soluble en las mismas condiciones, y sólo puede cristalizarse por enfriamiento de disoluciones concentradas a temperaturas muy bajas. Los dos complejos se han caracterizado mediante determinaciones analíticas y estudios de espectroscopía vibracional y de resonancia magnética nuclear de protón. En el caso del isómero trans- se han efectuado, además, medidas de su masa molecular, mediante crioscopia en benceno. Los resultados se recogen en la Tabla 2, en la que también se incluyen los correspondientes a otros derivados de Mo(0) investigados en esta Tesis y que se describirán más adelante.

Espectros de Infrarrojo y de RMN(^1H). En las figuras 6 y 7 se muestran los espectros de IR de los isómeros cis- y trans- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$, respectivamente. Como puede observarse, el del isómero cis- exhibe dos absorciones muy intensas a 2000 y 1930cm^{-1} , atribuibles, respectivamente, a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los

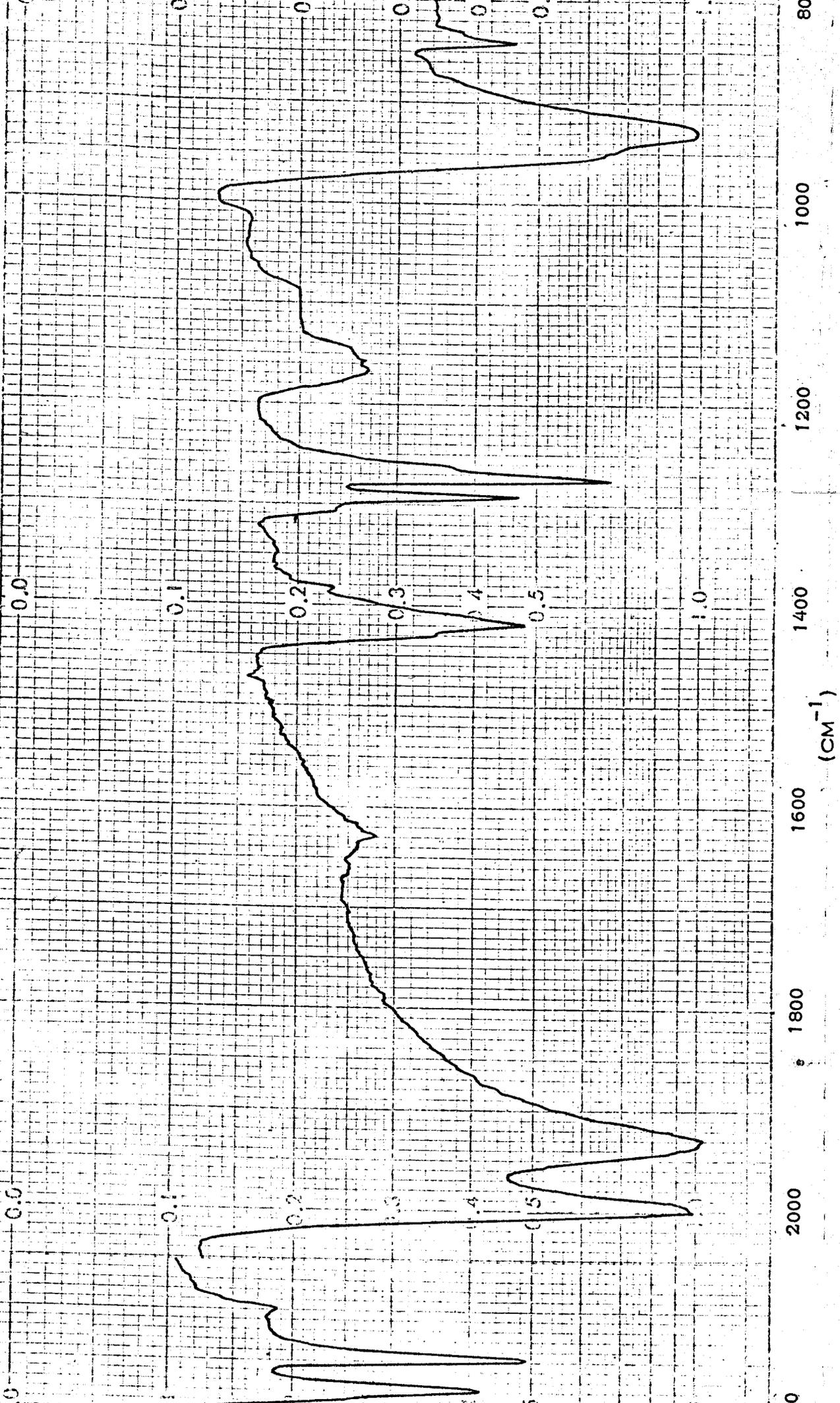


Fig. 6.- Espectro de infrarrojo del complejo cis-[Mo(N₂)₂(PMe₃)₄], (en KBr).

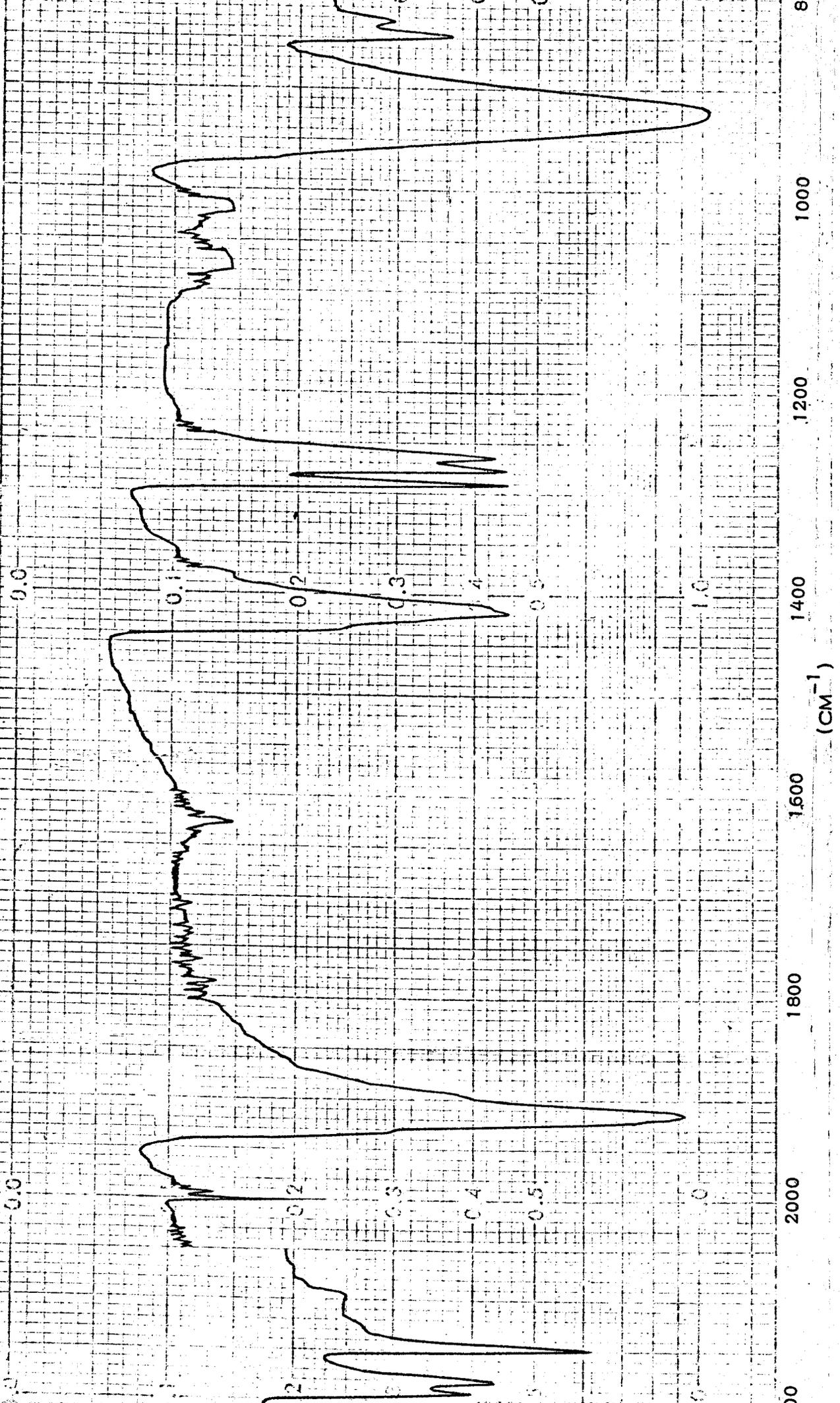


Fig. 7.- Espectro de infrarrojo (en KBr) del complejo *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$.

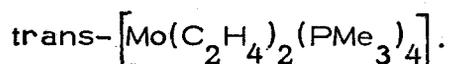
triples enlaces N-N. Estos modos normales tienen simetrías A_1 y B_1 , respectivamente, en el grupo puntual C_{2v} , y corresponden a vibraciones activas en el infrarrojo, en buena concordancia con los resultados experimentales. El espectro del complejo trans- presenta una absorción intensa a 1915cm^{-1} y otra muy débil a 2000cm^{-1} . La primera puede atribuirse a la vibración de tensión asimétrica de los enlaces nitrógeno-nitrógeno (de simetría A_{2u} en el grupo puntual D_{4h}) y la segunda a la vibración de tensión simétrica de los mismos enlaces (A_{1g}). La pequeña intensidad de esta última banda se debe a su carácter inactivo en IR, y el hecho, por otra parte común a la mayoría de los complejos de este tipo, de que sea detectable, puede atribuirse a que la simetría molecular sea inferior a D_{4h} , como consecuencia de la naturaleza ligeramente angular de la agrupación $\text{N}_2\text{-Mo-N}_2$ o de los efectos de sitio en el cristal.

Los espectros de RMN de los dos compuestos se representan en la figura 8. El del isómero cis- muestra dos señales complejas de igual intensidad a δ 1,4 y 1,2, correspondientes a los dos tipos de grupos metil-fosfina presentes en la molécula, mientras que el del isómero trans- consiste en una banda relativamente ancha, centrada a δ 1,5. Aunque estos espectros son menos informativos que los de infrarrojo, están, al igual que ellos, en buena concordancia con las formulaciones propuestas.

El isómero cis- posee una reactividad muy elevada, por lo que sus propiedades químicas se han estudiado con preferencia a las del trans-. En los apartados siguientes se describirán las reacciones de este compuesto que conducen a otros derivados de Mo(0).

III. 1. 2. Complejos con etileno coordinado

III. 1. 2. 1. trans-bis(etileno)tetrakis (trimetilfosfina)molibdeno(0),



a) Síntesis y caracterización espectroscópica.- Si se hace pasar etile-

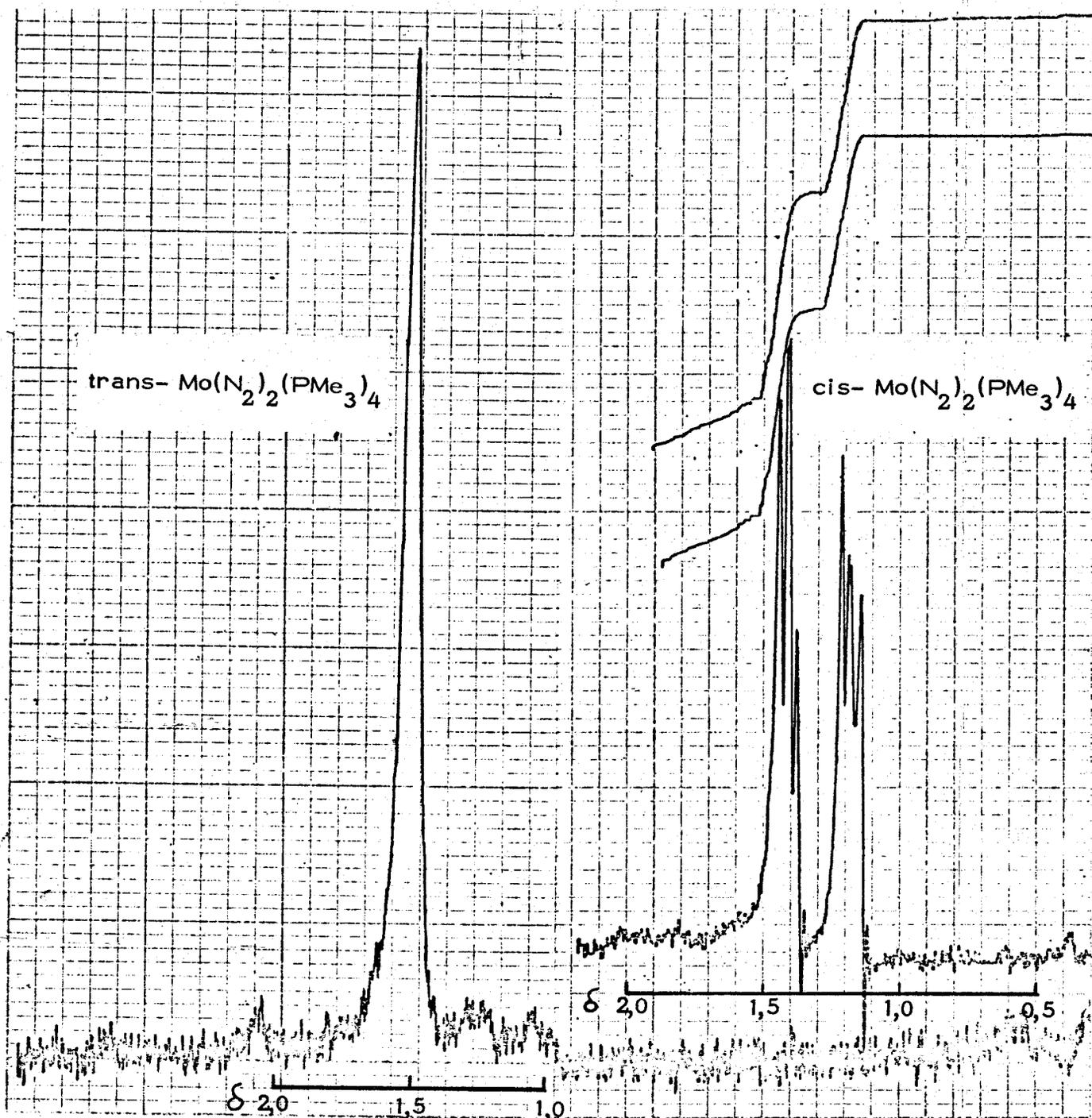


Fig. 8.- Espectros de RMN(^1H) de los compuestos cis- y $\text{trans-}[\text{Mo(N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$.

no durante 3h, a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica, a través de una disolución del compuesto $\text{cis-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$ en éter de petróleo, el color cambia de amarillo a marrón, y de la suspensión resultante se puede aislar, en condiciones determinadas, un sólido cristalino de color ámbar, muy sensible al aire, para el que los datos analíticos y espectroscópicos sugieren la formulación $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$.

El espectro de IR de esta sustancia (fig. 9) muestra a 3020cm^{-1} la absorción correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces C-H de la olefina coordinada. La banda intensa que aparece a 920cm^{-1} puede asignarse a la vibración de tensión asimétrica de los enlaces P-C del ligando fosfina coordinado. Resulta difícil la localización en el espectro de la absorción correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces C-C del etileno coordinado; cabe esperar, sin embargo, que dicha absorción sea poco intensa, y podría, además, quedar enmascarada por la banda, originada por el nujol, que aparece centrada a 1460cm^{-1} . El espectro de RMN de este compuesto (fig. 10) presenta la resonancia de los átomos de hidrógeno de las moléculas de etileno a $\delta 1,4$, en forma de absorción ancha, no resuelta, y la de los grupos metil-fosfina a $\delta 1,0$ (singulete algo ancho). La razón de las intensidades de estas dos señales es muy próxima al valor de 8:36 que cabe esperar en teoría para este compuesto.

En la figura 11 se muestra la estructura molecular de este complejo, resultado de los estudios de difracción de rayos X realizados por el Prof. J. L. Atwood, de la Universidad de Alabama. La molécula es esencialmente octaédrica, con las moléculas de etileno en disposición oblicua, una respecto a la otra, y eclipsada en relación a los vectores $\text{trans-P-Mo-P}^{10, 11}$. Esta preferencia conformacional se ha predicho sobre la base de cálculos teóricos cuantitativos^{12, 13}. Los cuatro átomos de fósforo se encuentran, prácticamente, en un mismo plano, siendo la distancia media Mo-P de $2,49\text{Å}$. Ambas moléculas de etileno están enlazadas simétricamente al átomo de molibdeno, y la distancia media del doble enlace C-C es de $1,40\text{Å}$ ($0,06\text{Å}$ más larga que en el etileno libre).

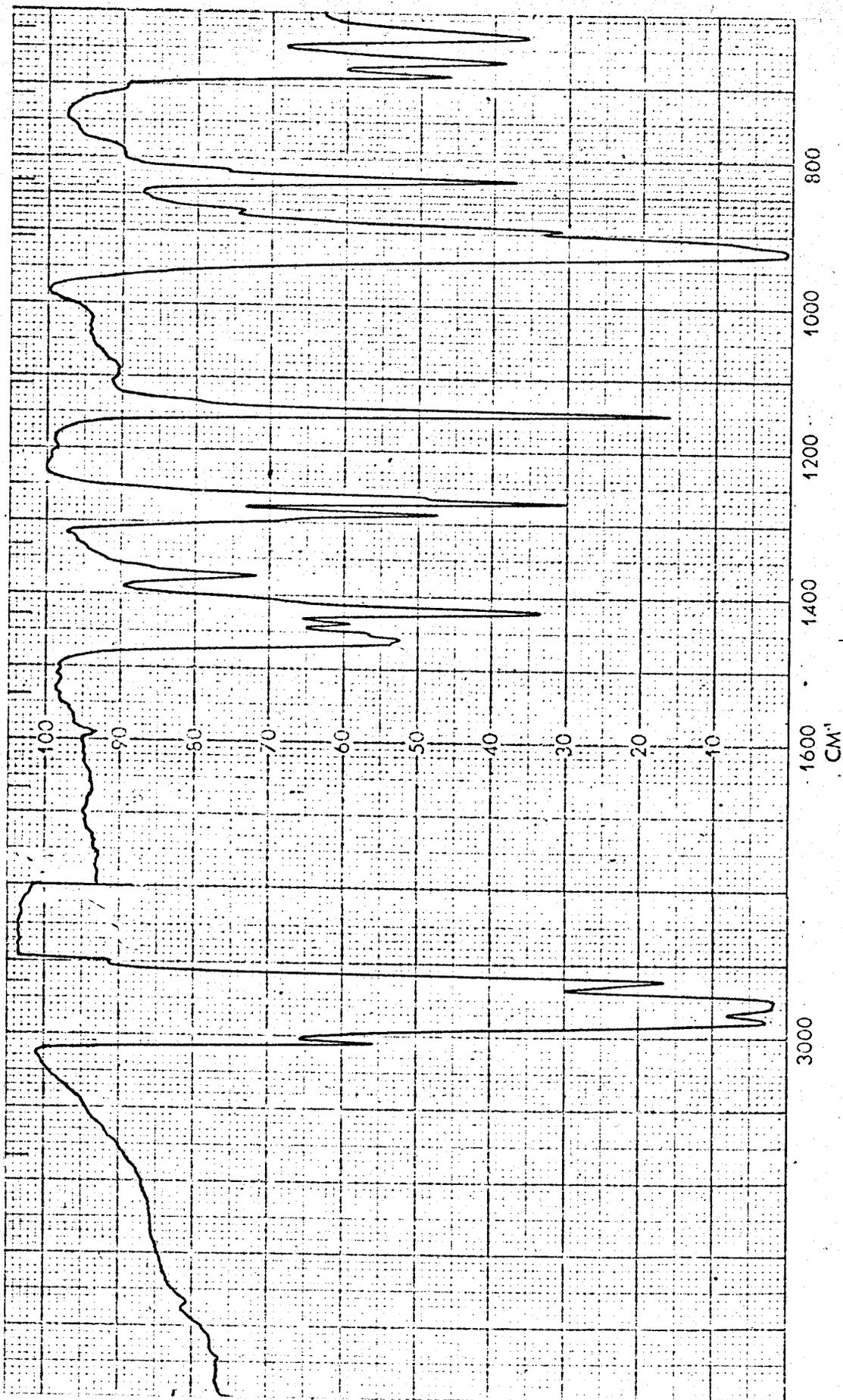


Fig. 9.- Espectro de Infrarrojo (en nujol) del compuesto $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$.

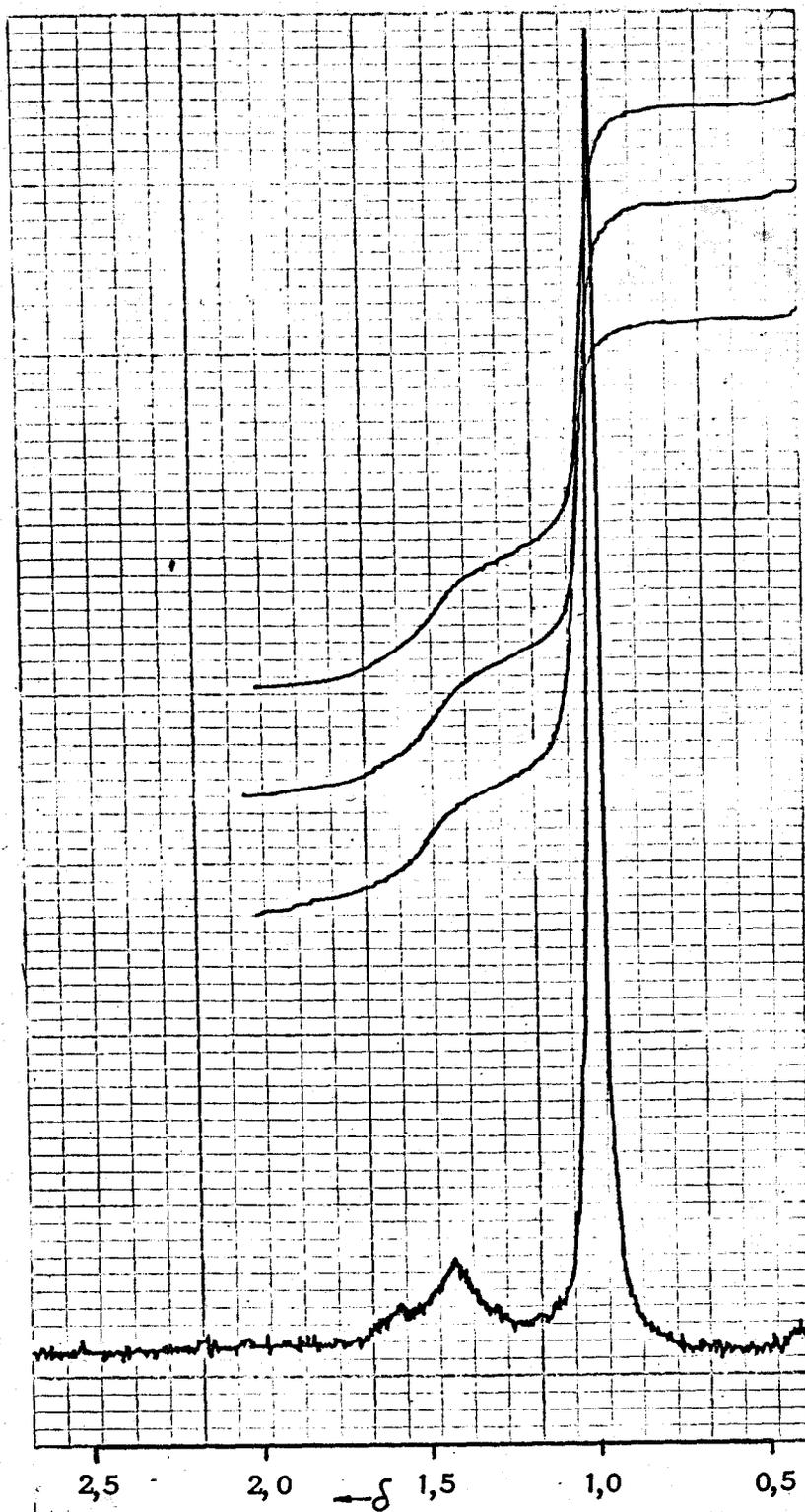


Fig. 10.- Espectro de RMN(^1H) del complejo
 $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$.

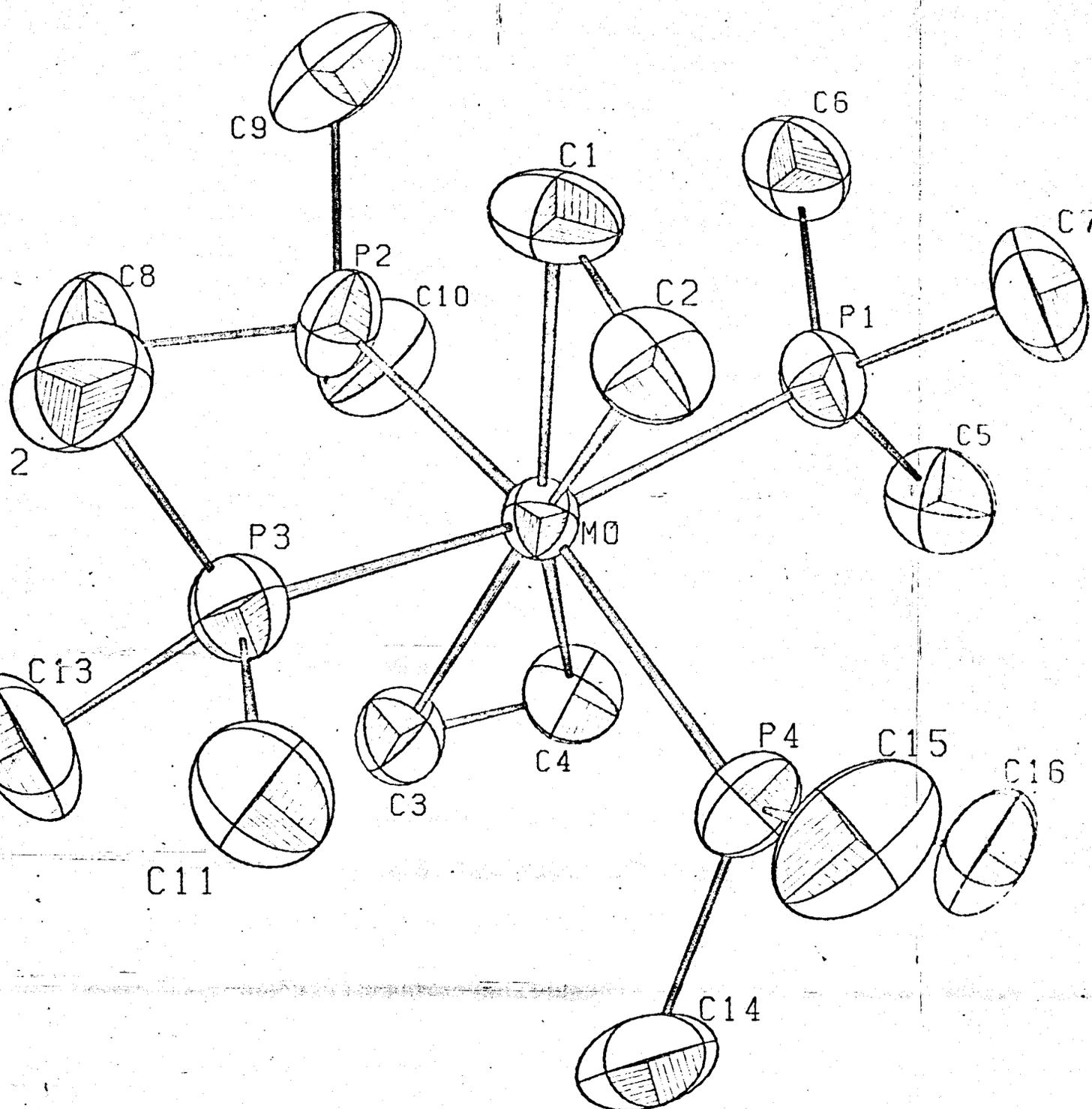
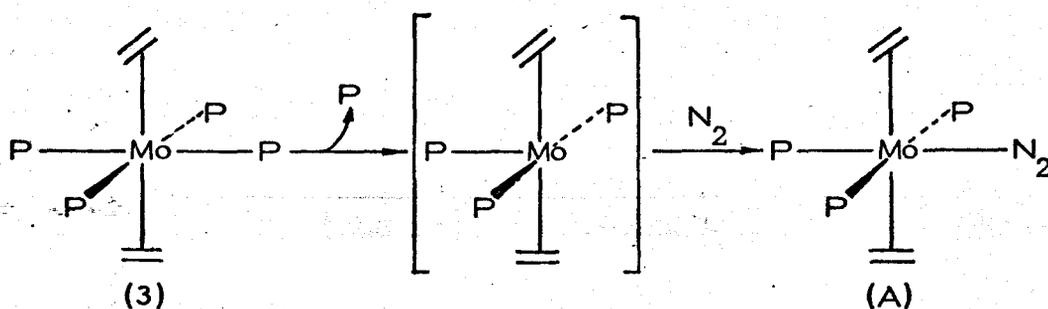


Fig. 11.- Estructura molecular de $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$.

b) Disociación. - Los espectros de infrarrojo de las disoluciones del complejo de etileno (3) que acabamos de describir, en éter de petróleo y benceno, en atmósfera de nitrógeno, presentan siempre una absorción aguda, de intensidad media, a 2070cm^{-1} , que desaparece al reemplazar el nitrógeno por helio. Diversos datos experimentales, obtenidos durante la realización de esta Tesis, permiten asignar dicha absorción a la vibración de tensión $\nu(\text{N-N})$ en la especie $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_3]$, cuya formación a partir de (3) podría ocurrir por disociación espontánea de trimetilfosfina y coordinación subsiguiente de dinitrógeno al átomo de molibdeno de la especie pentacoordinada resultante, en un proceso del tipo indicado en la siguiente ecuación:

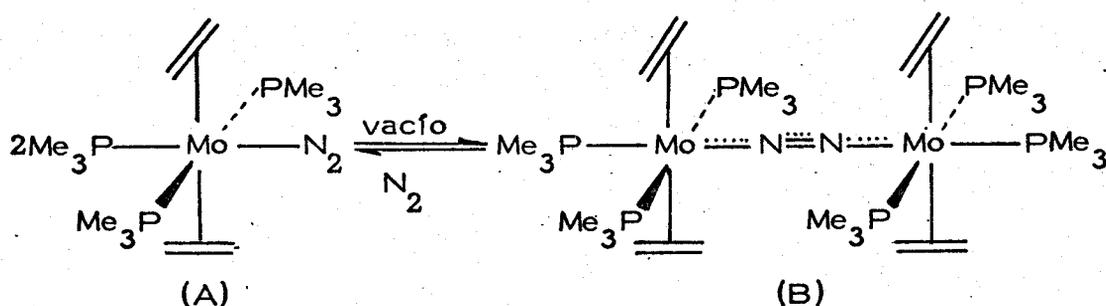


Las medidas del peso molecular del compuesto (3), realizadas por crioscopia en benceno, conducen sistemáticamente a valores más bajos del esperado, y este hecho pone claramente de manifiesto la existencia de procesos de disociación parcial en disolución. Las citadas medidas se han llevado a cabo tanto en atmósfera de N_2 como en atmósfera de He, obteniéndose para el peso molecular valores de 264 y 369, respectivamente, en comparación con un valor teórico de 456. El grado de disociación en helio es, por tanto, menor que en N_2 , lo que está de acuerdo con las observaciones anteriores.

El mencionado proceso de disociación puede resultar en principio sor-

prendente, dada la relativa facilidad de sustitución de los ligandos olefina que se observa en la mayoría de los compuestos de este tipo. Debe tenerse en cuenta sin embargo que, como consecuencia del marcado carácter donador de la trimetilfosfina y de la relativamente baja capacidad aceptora π del etileno, la densidad de carga electrónica sobre el átomo de molibdeno debe ser muy elevada, lo que explicaría la facilidad de disociación de un ligando PMe_3 y su sustitución por N_2 , de menor capacidad donadora σ y mayor aceptora π .

Si se burbujea N_2 a través de una disolución de (3) en éter de petróleo durante 4h. y después se evapora mediante vacío parte del disolvente, precipita un sólido cristalino, de color amarillo brillante, que se redissuelve inmediatamente al readmitir la atmósfera de nitrógeno en el interior del matraz. Este proceso es reversible y puede repetirse un número elevado de veces. Aunque los datos espectroscópicos de que se dispone hasta el momento no aportan una información decisiva (los espectros de IR y $\text{RMN-}^1\text{H}$ son prácticamente idénticos a los de (3)) y resulta muy difícil preparar muestras de alta pureza para análisis elemental y estudios cristalográficos, determinadas observaciones sugieren que este compuesto podría ser una especie dimérica de composición $[\{\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_3\}_2\text{N}_2]$ (B), insoluble en éter de petróleo y que en consecuencia precipitaría al disminuir la concentración de dinitrógeno en el medio:

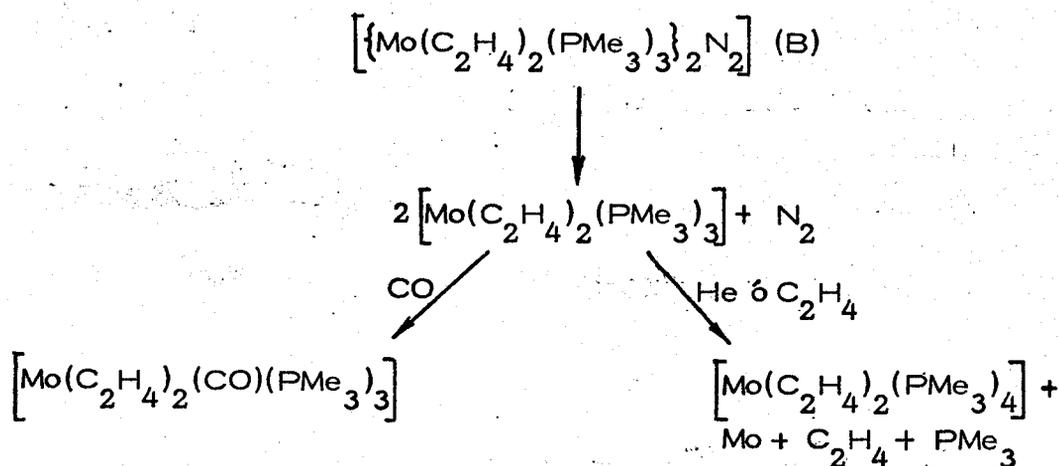


El elevado valor de ν (N-N) en el complejo (A), 2070 cm^{-1} , está de acuerdo con la labilidad del enlace Mo-N₂ en este compuesto⁴³.

Por otra parte, el aislamiento del carbonil derivado

$[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ (4), por reacción de (3) con monóxido de carbono, en condiciones muy suaves, está asimismo de acuerdo con la formación de (A) y con la estructura y composición que se proponen para este compuesto.

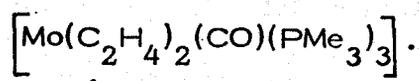
Cuando el dímero (B) se disuelve en éter de petróleo, en atmósfera de helio o de etileno, se forma molibdeno metálico, que se insolubiliza como un polvo negro muy finamente dividido, y una disolución de la que es posible obtener cristales del complejo $\text{trans}-[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$, (3). Sin embargo, si la disolución de (B) se lleva a cabo en presencia de monóxido de carbono, en condiciones apropiadas, se aísla el compuesto $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$. Estos resultados podrían explicarse según el siguiente esquema de reacción:



El compuesto dimérico (B) se disociaría para dar lugar a N₂ y a la especie pentacoordinada de 16 electrones $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_3]$. En

ausencia de dinitrógeno o de otro ligando adecuado, esta última se descompondría, con producción de molibdeno elemental, etileno y trimetilfosfina, mientras que en atmósfera de N_2 se convertiría en (A) (el cual se transformaría en (B) al eliminar N_2 mediante vacío) y, en atmósfera de CO, en el compuesto $[Mo(C_2H_4)_2(CO)(PMe_3)_3]$. La síntesis y las características espectroscópicas y estructurales de este carbonil-complejo se describen en el apartado siguiente.

III. 1. 2. 2. Carbonilbis(etileno)tris(trimetilfosfina)molibdeno(0),



a) Síntesis y caracterización espectroscópica. - Si se hace reaccionar el compuesto (3), $trans-[Mo(C_2H_4)_2(PMe_3)_4]$, con monóxido de carbono, en condiciones estrictamente controladas (el tiempo de contacto no debe ser superior a 5min.; no debe burbujearse el gas a través de la disolución de (3), sino mantener ésta, enfriada a $-20^\circ C$, en atmósfera de CO), se observa la desaparición de la banda de $2070cm^{-1}$ del espectro de IR en disolución, que muestra en cambio una banda, mucho más intensa que la anterior, a $1870cm^{-1}$ (fig. 12). Por centrifugación, concentración a presión reducida y enfriamiento de esta disolución, se obtienen cristales incoloros, moderadamente estables al aire, de un sólido identificado como $[Mo(C_2H_4)_2(CO)(PMe_3)_3]$ (4). El espectro de IR de este compuesto (dispersión en nujol) presenta dos absorciones poco intensas a 3020 y $3060cm^{-1}$, atribuibles a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H del etileno coordinado, y una banda muy intensa a $1860cm^{-1}$, correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O del grupo carbonilo. Esta frecuencia corresponde prácticamente al límite común a las regiones características de los grupos carbonilo terminales y puente (en los primeros $\nu(C-O)$ aparece en el rango $1860-2125cm^{-1}$, y en los segundos entre 1700 y $1860cm^{-1}$). El bajo valor de dicha frecuencia es nuevamente indicativo de la elevada densidad de carga electrónica que existe sobre

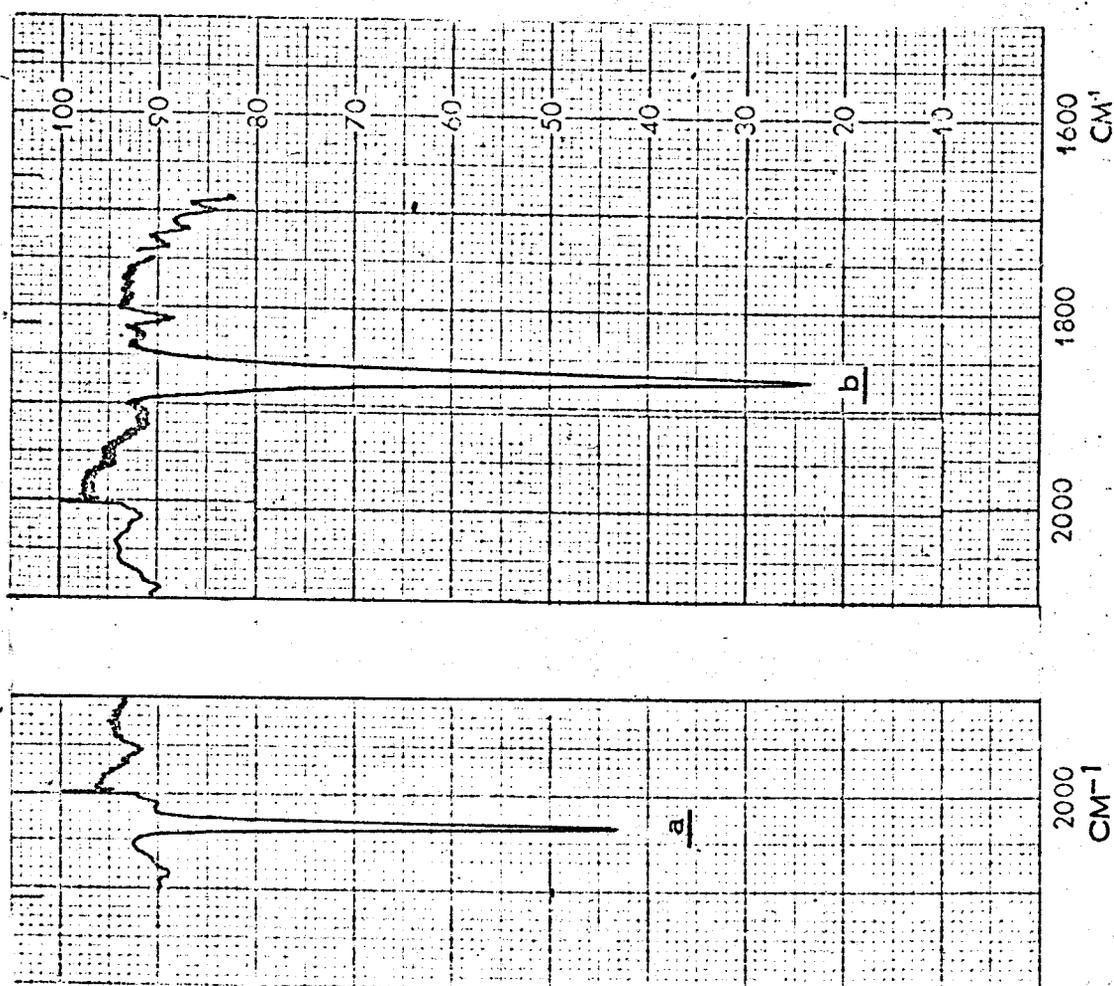
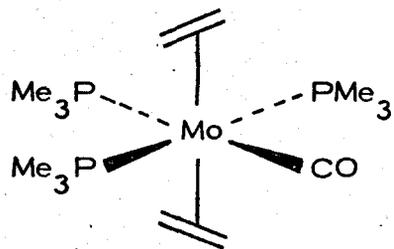


Fig. 12.- Reacción de $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$ con CO, en éter de petróleo:
 a) antes de pasar CO (γN_2 de $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_3]$);
 b) después de 2 min. de contacto con CO (γCO de $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$)

el átomo de molibdeno en este tipo de compuestos, según se comentó en una sección anterior. La elevada capacidad aceptora π del ligando monóxido de carbono permite disminuir de forma efectiva dicha densidad de carga, por retrodonación $d_{\pi}(\text{Mo}) \rightarrow \pi^*(\text{CO})$, lo que se traduce en una disminución del orden de enlace C-O y, en consecuencia, de la frecuencia de la vibración de tensión del mencionado enlace. La absorción de 1485cm^{-1} puede asignarse a $\nu(\text{C-C})$ en la olefina coordinada, mientras que la de 935cm^{-1} debe corresponder esencialmente a las tensiones de los enlaces P-C de los ligandos fosfina.

El espectro de RMN(^1H) de este compuesto (fig. 13), registrado en C_6H_6 , a 35°C , muestra la señal correspondiente a los átomos de hidrógeno de las moléculas de etileno en forma de banda ancha, centrada a $\delta 1,8$, con una intensidad relativa correspondiente a 8H (deducida por comparación con las señales de los grupos metil-fosfina). Los ligandos trimetilfosfina originan un triplete y un doblete centrados, respectivamente, a 1,1 y 0,8 p.p.m., con intensidades relativas que corresponden a 18 y 9 protones. Este tipo de espectro se presenta con frecuencia en compuestos que contienen tres ligandos fosfina, $\text{PMe}_x\text{R}_{3-x}$ ($x=1, 2, 3$), y puede interpretarse considerando una disposición meridional de dichos grupos, es decir, suponiendo que dos de los ligandos fosfina ocupan posiciones mutuamente trans- y que el tercero se sitúa en cis- respecto a los anteriores:



Los dos primeros, químicamente equivalentes, originarían un "triplete de acoplamiento virtual", mientras que la fosfina restante (en trans-respecto al grupo carbonilo) daría lugar a un doblete de separación

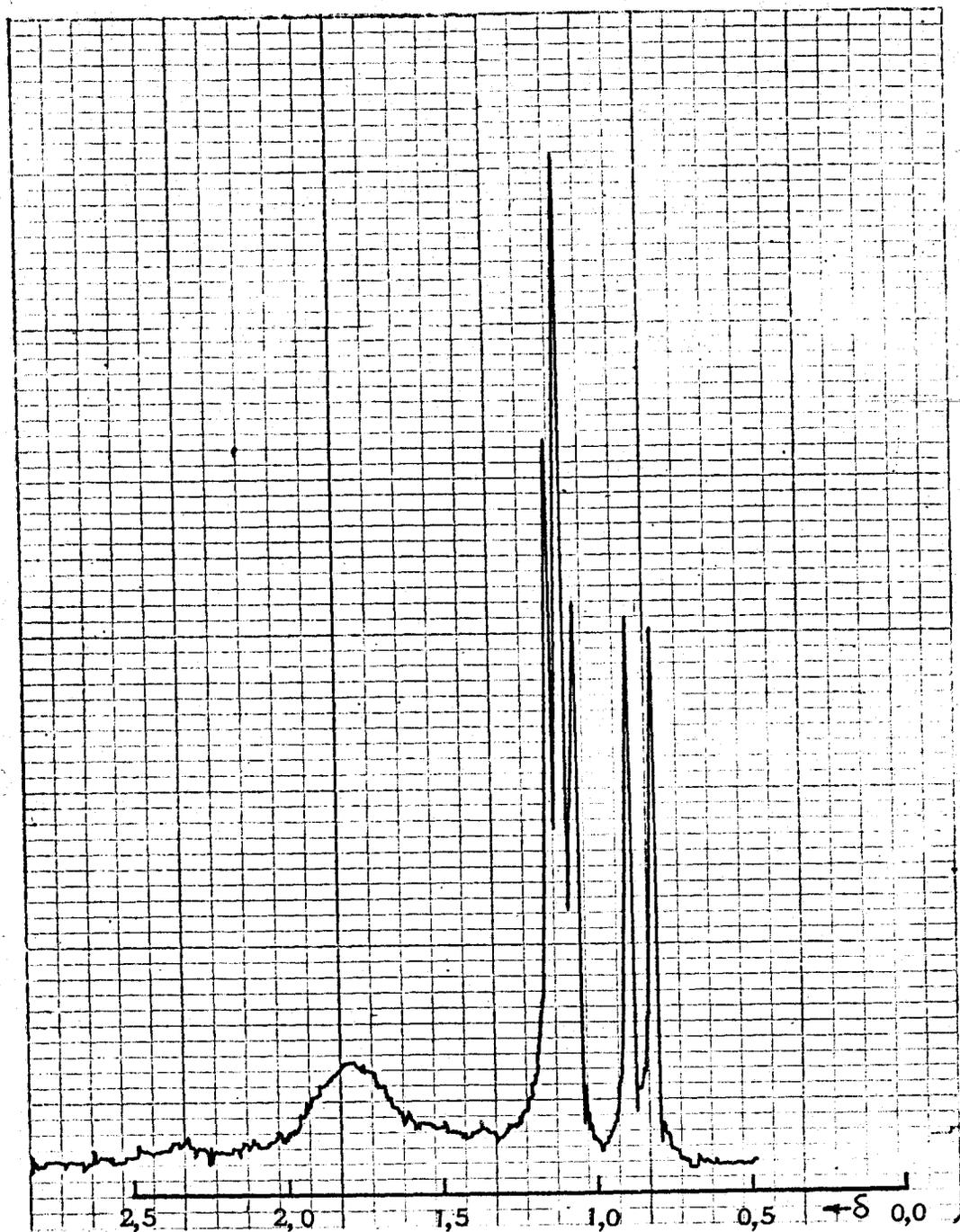


Fig. 13.- Espectro de RMN(^1H) de $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$.

Igual a $2J_{P-H}$. Los argumentos teóricos que conducen a esta interpretación se pueden resumir como sigue:

Si se prescinde de los grupos C_2H_4 y se consideran exclusivamente los ligandos fosfina, el sistema de spin sería del tipo $[X_9AA'X'_9][BY_9]$, donde A y A' representan a los núcleos de fósforo en posición trans-, X y X' a los protones a ellos asociados y B e Y a los núcleos de fósforo e hidrógeno, respectivamente, del grupo PMe_3 en cis- respecto a los anteriores. Este sistema de spin, muy complejo, puede simplificarse a uno de tipo $X_9AA'X'_9$ y a un segundo BY_9 , si se supone que $J_{AB} = J_{A'B} = 0$. Los protones Y del sistema BY_9 deben en consecuencia originar un doblete de separación igual a J_{BY} (es decir, J_{PH}), como efectivamente sucede. El valor encontrado para J_{PH} es de 4,7 Hz. Para los sistemas de tipo $X_nAA'X'_n$, Harris⁴⁴ ha llevado a cabo un estudio detallado, suponiendo que los núcleos A y X tienen spines nucleares $I_A = I_X = 1/2$, que $J_{XX'} = 0$ y que las diferencias entre los desplazamientos químicos de los núcleos A y X son muy elevadas en comparación con las magnitudes de las distintas constantes de acoplamiento del sistema, $J_{AA'}$, $J_{AX} (=J_{AX'})$ y $J_{AX'} (=J_{A'X})$. Los cálculos de Harris ponen de manifiesto la existencia de dos casos límite (además de diversos intermedios), que conducen a "espectros aparentemente simples":

A) si $|J_{AA'}| \gg |J_{AX} - J_{AX'}|$, resulta, aproximadamente, un espectro de tipo A_2X_{2n} , y la parte X del mismo es un triplete con relación de intensidades 1:2:1. Este sería obviamente el caso si $J_{AX} = J_{AX'}$, es decir, si $|J_{AX} - J_{AX'}| (=L)$ fuera cero, pero es importante reseñar que no es necesario que L sea estrictamente cero.

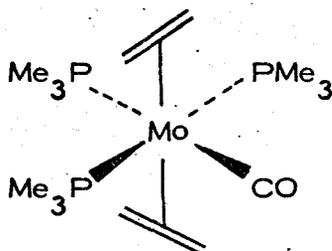
B) Si $J_{AA'}$ es próxima a cero, se obtiene un espectro de tipo X_nAM , en cuyo caso, la parte X sería un doblete de dobletes. Si, como ocurre con frecuencia, la constante de acoplamiento a larga distancia $J_{AX'}$ es muy pequeña comparada con la de corta distancia J_{AX} , la situación real se aproxima a la de dos sistemas AX_n no acoplados, y la parte X del espectro se convierte en un doblete de separación J_{AX} . Jenkins y Shaw⁴⁵

aplicaron por primera vez este efecto al estudio de la estereoquímica molecular de complejos de metales de transición, encontrando que, en compuestos con dos ligandos $\text{PMe}_x\text{R}_{3-x}$ en posiciones trans-, los grupos metilo originan un triplete en el espectro de RMN de ^1H , mientras que si tales ligandos se disponen en cis-, dicha señal aparece en forma de doblete. La presencia de dobletes y tripletes en los espectros de RMN de complejos que contienen dos ligandos fosfina en posiciones cis- y trans-, respectivamente, tiene su origen en las diferencias entre los valores de las constantes de acoplamiento $J_{\text{PP}}(\text{trans-})$ y $J_{\text{PP}}(\text{cis-})$.

Aun cuando existen algunas excepciones⁴⁶, en la mayoría de los casos conocidos $J_{\text{PP}}(\text{trans-})$ es mucho mayor que $J_{\text{PP}}(\text{cis-})$. De acuerdo con esto, el triplete y el doblete que aparecen a δ 1,1 y 0,8, respectivamente, en el espectro del complejo $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$, pueden atribuirse a las resonancias de los grupos metil-fosfina en trans- (triplete, 18H) y en cis- (doblete, 9H). La separación entre los dos picos del doblete es de 4,7Hz., y corresponde, como se ha indicado con anterioridad, a $^2J_{\text{PH}}(\text{cis-})$, mientras que la separación entre los picos del "triplete de acoplamiento virtual", denominada generalmente constante de acoplamiento aparente, es de 2,8Hz., y corresponde a

$$1/2 |J_{\text{PH}} + J_{\text{PH}}|.$$

Las observaciones anteriores y la aparición de la resonancia de los átomos de hidrógeno de las moléculas de etileno como una sola señal ancha y no resuelta, debido al acoplamiento con los núcleos de fósforo, permiten asignar disposición mer- para los ligandos fosfina y trans- para los grupos etileno:



Los estudios de difracción de rayos X, llevados a cabo por el Prof. Atwood, de la Universidad de Alabama, confirman esta disposición de los ligandos alrededor del átomo de molibdeno. Como puede observarse en la figura 14, el complejo $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$, al igual que el $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$ (fig. 11), tiene geometría esencialmente octaédrica. Los tres átomos de fósforo y el átomo de carbono del grupo carbonilo se disponen en el plano ecuatorial, mientras que las moléculas de etileno ocupan posiciones axiales y se unen de forma simétrica al átomo de molibdeno, manteniendo conformación oblicua una respecto a la otra y eclipsando los vectores trans P-Mo-P y trans P-Mo-C. Los dos enlaces Mo-P en trans- son esencialmente equivalentes, con una longitud media de 2,486 Å, mientras que el tercer enlace Mo-P es apreciablemente más largo que los anteriores (2,561 Å). En el compuesto $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$, las cuatro distancias Mo-P son prácticamente iguales, con un valor medio de 2,491 Å. Cabe, por tanto, concluir que la sustitución de un ligando fosfina por un grupo carbonilo no afecta a los dos enlaces Mo-P situados en cis- respecto al grupo entrante, pero produce un importante alargamiento (0,075 Å) en el enlace Mo-P que ocupa la posición trans-. Este no es un hecho inesperado, dado el fuerte efecto trans- característico de la molécula de monóxido de carbono.

En lo que respecta a las uniones molibdeno-olefina, las diferencias en las longitudes medias de los enlaces Mo-C y C-C en los compuestos (3) y (4) no constituyen una base suficiente para realizar un estudio comparativo de la magnitud de la interacción entre el metal y el etileno en ambos complejos. Cabe esperar sin embargo, en primera aproximación, una más baja interacción de tipo $d_{\pi}(\text{Mo}) \rightarrow \pi^*(\text{C}_2\text{H}_4)$ en el carbonil-derivado, (4), que en la diolefina de partida, (3), y, en consecuencia, un mayor valor para la frecuencia de la vibración de tensión del doble enlace C-C en (4) que en (3). En el primero, dicha banda aparece a 1485 cm^{-1} , mientras que en el segundo no puede observarse,

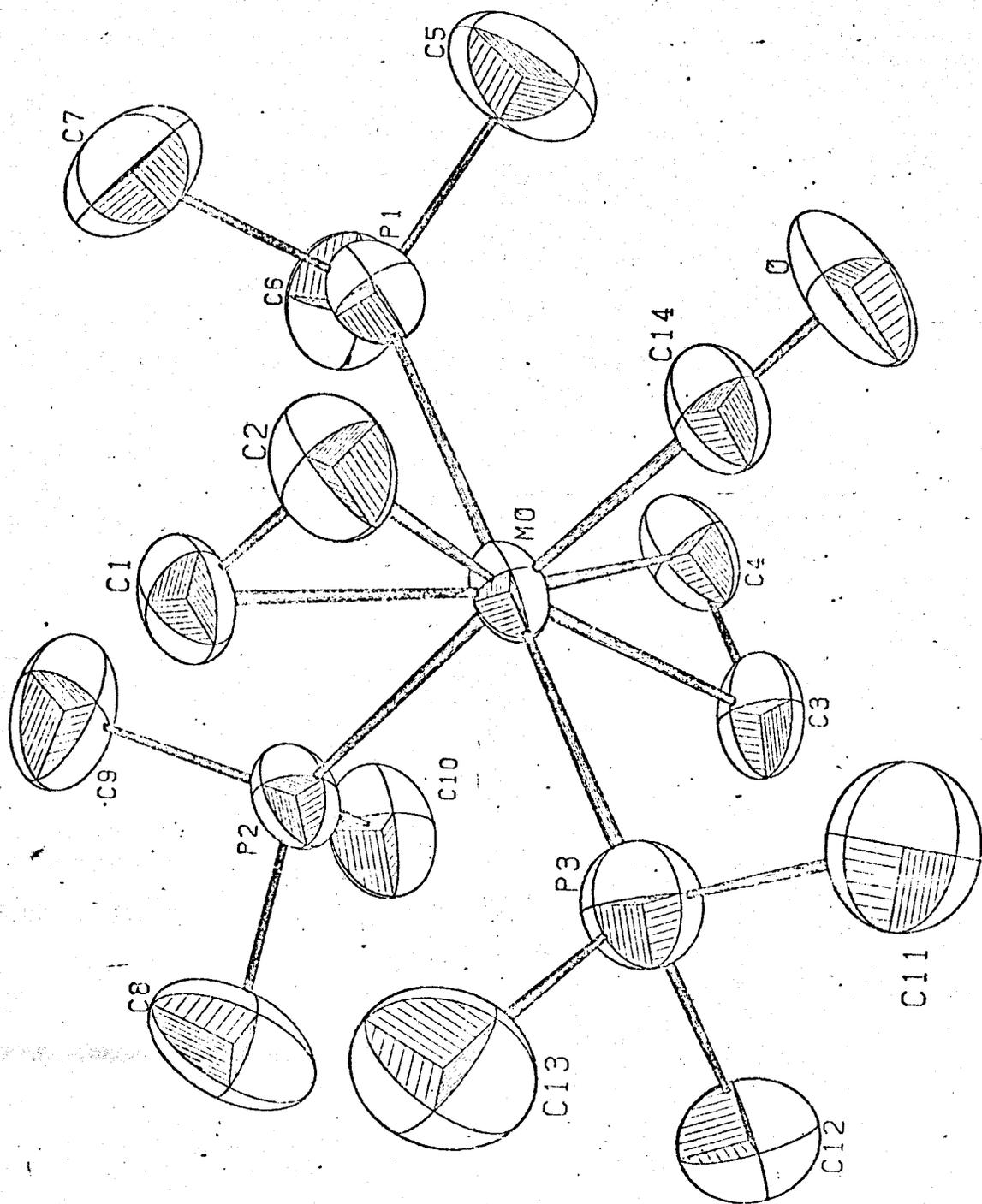


Fig. 14.- Estructura molecular de $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$.

debido, probablemente, a que queda enmascarada por la banda, correspondiente al nujol, centrada a 1460 cm^{-1} .

III. 1. 3. Reacción de cis- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$, (1), con monóxido de carbono.

Si se burbujea monóxido de carbono a través de una disolución del compuesto (1) en éter de petróleo, enfriada a -30°C , durante 30 min., y después durante 2,5 h. a la temperatura ambiente, tiene lugar la sustitución de las moléculas de dinitrógeno por CO, y de la disolución resultante pueden aislarse cristales incoloros de cis- $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_4]$, identificado por comparación de su espectro de infrarrojo y punto de fusión con los descritos en la bibliografía⁴⁸.

Cuando la reacción se lleva a cabo a la temperatura ambiente, se forma una mezcla compleja de carbonilos, de composición

$[\text{Mo}(\text{CO})_x(\text{PMe}_3)_{6-x}]$ ($x=2, 3, 4$). Estos compuestos presentan solubilidades y volatilidades diferentes, pudiendo hacerse uso de estas diferencias para su separación e identificación. Si la mezcla de reacción, una vez finalizada esta, se evapora a sequedad mediante vacío y el residuo se sublima a la temperatura ambiente y presión de 10^{-1} mm. de Hg, se obtiene un sublimado compuesto por una mezcla de cis- y trans- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$, y mer- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$, mientras que la fracción menos volátil está constituida por cis- $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_4]$ y fac- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$ ⁴⁷⁻⁴⁹. Estos dos últimos compuestos se pueden separar fácilmente por cristalización fraccionada: si se utiliza la cantidad apropiada de éter de petróleo, puede cristalizarse exclusivamente el derivado cis- $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_4]$ por enfriamiento a 0°C .

III.2. Compuestos de molibdeno en estado de oxidación +2.

III.2.1. Complejos hexacoordinados: dihalógenotetrakis(trimetilfosfina) molibdeno(II), $[\text{MoX}_2(\text{PMe}_3)_4]$, (X=Cl, Br, I).

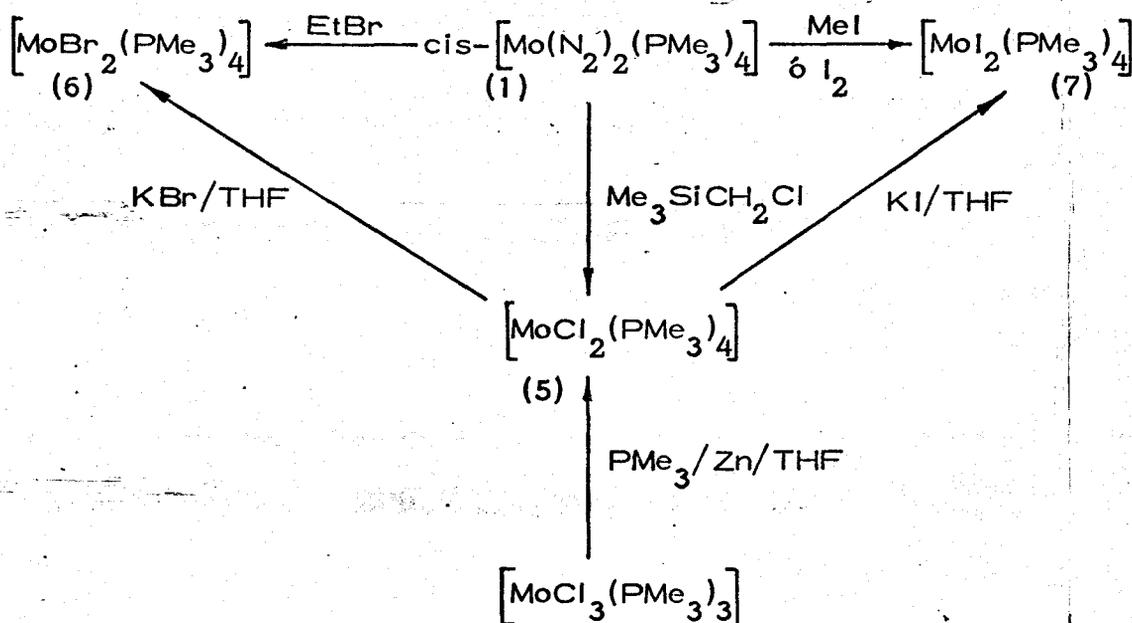
Entre las reacciones características de los compuestos que contienen dinitrógeno coordinado destacan, además de las de protonación, las que tienen lugar con haluros de alquilo o de acilo. Estas reacciones pueden conducir a la formación de enlaces nitrógeno-carbono, proceso que, en potencia, posee un indudable interés industrial.

Diversos grupos de investigadores, entre los cuales destacan de manera muy especial Chatt y colaboradores², han estudiado numerosas reacciones de este tipo y aislado una gran variedad de complejos en los que la molécula de dinitrógeno coordinada se ha transformado en un ligando organodiazenido, NNR , organohidrazido(2-), NNR_2 , etc. Sin embargo, estos estudios se han realizado con el complejo $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$, y otros similares que contienen ligandos fosfina quelatantes, mientras que las reacciones de haluros orgánicos con complejos de bis(dinitrógeno) de molibdeno y wolframio que contienen fosfinas terciarias monodentadas como coligandos han conducido en todos los casos a la destrucción completa de los complejos.

A la vista de estos resultados cabía esperar en principio que las reacciones del compuesto $\text{cis-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$ con haluros de alquilo no condujeran a complejos con ligandos organonitrogenados de los tipos antes mencionados, sino a productos de descomposición. Aunque, efectivamente, no ha sido posible el aislamiento de derivados organonitrogenados, los procesos no han dado lugar, en ninguno de los casos investigados, a la destrucción del complejo de partida.

La interacción de una disolución de $\text{cis-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$ en éter de petróleo con un exceso de MeI conduce, en un tiempo que varía entre

5 y 15 min., dependiendo de las condiciones de la reacción, a la insolubilización de un sólido microcristalino de color rojo. Las reacciones con bromuro de etilo, EtBr, y cloruro de trimetilsililmetilo, $\text{SiMe}_3(\text{CH}_2\text{Cl})$, originan los derivados análogos de bromo y cloro, respectivamente. Sobre la base de datos analíticos, de determinaciones del peso molecular mediante crioscopia en benceno y de medidas de susceptibilidad magnética, realizadas éstas mediante el método de resonancia magnética nuclear ideado por Evans⁵⁰, (Tabla 3), puede proponerse para estos compuestos formulación dihalógenotetrakis(trimetilfosfina)-molibdeno(II), $[\text{MoX}_2(\text{PMe}_3)_4]$. Las reacciones que conducen a los mismos se resumen en el esquema siguiente, en el que también se incluyen otros procedimientos de preparación que se comentarán más adelante:



Esquema 4. Reacciones de preparación y de interconversión de los complejos $[\text{MoX}_2(\text{PMe}_3)_4]$.

Los tres complejos presentan características similares, aunque la solubilidad disminuye muy marcadamente al aumentar el tamaño del halógeno. El derivado de cloro se descompone con relativa rapidez en con-

Tabla 3

Datos analíticos y espectroscópicos para compuestos de tipo $[\text{MoX}_2(\text{PMe}_3)_4]$ y $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$

[$\text{MoX}_2(\text{PMe}_3)_4$]	Color	Análisis(%) ^a			M ^{a, b}	IR(cm ⁻¹) ^c	$\frac{\text{RMND}^d}{\text{Me-P}}$	μ^e (M. B.)
		C	H	X				
(5) X=Cl	amarillo	31, 11 (30, 57)	7, 74 (7, 64)	14, 47 (15, 07)	452 (471)	930 ν_{as} (P-C)	-7, 5(a)	2, 75 (2, 83)
(6) Br	naranja	25, 97 (25, 73)	6, 37 (6, 48)	28, 70 (28, 53)	525 (560)	930 ν_{as} (P-C)	-8, 3(a)	2, 80 (2, 83)
(7) I	rojo	22, 34 (22, 02)	5, 57 (5, 50)	38, 70 (38, 80)	18, 80 (18, 93)	930 ν_{as} (P-C)	-8, 6(a)	e
[$\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$]								
(8) X=Cl	amarillo	29, 40 (29, 27)	5, 86 (5, 99)	15, 11 (15, 74)	476 (451)	1830, 1930 ν (C-O) 265 ν (Mo-Cl)	1, 5(c)	
(9) Br	naranja	24, 54 (24, 44)	5, 14 (5, 00)		537 (540)	1825, 1930 ν (C-O)	1, 6(c)	
(10) I	naranja	21, 07 (20, 83)	4, 27 (4, 26)			1840, 1940 ν (C-O)	1, 8(c)	
(11) NCS	amarillo	30, 64 (31, 45)	5, 33 (5, 44)	5, 62 ^f (5, 64)		1860, 1950 ν (C-O) 2060 ν (N-C)	1, 5(c)	
(12) NCO	amarillo	32, 89 (33, 62)	5, 70 (5, 81)	5, 81 ^f (6, 03)	433 (464)	1830, 1930 ν (C-O)	1, 2(c)	

^aValores calculados entre paréntesis ^bMediante crioscopia en benceno ^cEn nujol ^dValores de δ , en benceno, a 35°C;

^eseñal ancha, ^fseñal compleja ^gCompuesto demasiado insoluble ^h%N ⁱMediante el método de Evans.

tacto con el aire (10-20 min.), mientras que los de bromo y yodo son estables, en las mismas condiciones, durante algunas horas.

Los mencionados compuestos se pueden sintetizar, con rendimientos elevados, mediante un procedimiento distinto a la reacción de cis- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$ con un haluro de alquilo. Como se indicó en una sección anterior, la reacción del complejo $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ con un exceso de trimetilfosfina conduce al derivado $[\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3]$, el cual, por reducción con dispersión de sodio o amalgama del mismo metal, en THF, se transforma, respectivamente, en cis- o trans- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$. Sin embargo, si la reducción del tricloroderivado se lleva a cabo con Zn en polvo, activado previamente por calentamiento a 120-150°C, en presencia de un ligero exceso de trimetilfosfina, se obtiene $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ con un rendimiento superior al 60%. Las reacciones de metátesis de este compuesto, con KBr y KI, en THF, a la temperatura de ebullición, conducen, respectivamente, a los derivados de bromo y yodo, $[\text{MoBr}_2(\text{PMe}_3)_4]$ y $[\text{MoI}_2(\text{PMe}_3)_4]$, con rendimientos muy elevados. Los espectros de infrarrojo de los tres complejos son muy similares, siendo la banda más característica (figura 15) la que aparece a 930 cm^{-1} , que corresponde, esencialmente, a la vibración de tensión de los enlaces P-C de los ligandos fosfina coordinados.

Como era de esperar para especies de este tipo, los compuestos $[\text{MoX}_2(\text{PMe}_3)_4]$ son paramagnéticos. Los espectros de RMN de protón están constituidos por señales anchas, con desplazamientos químicos muy pronunciados (comprendidos entre δ -7,5 y -8,6) y son, en consecuencia, poco informativos, aunque la aparición de una sola banda podría, quizá, considerarse indicativa de disposición trans- de los átomos de halógeno; la evidencia no es, sin embargo, suficiente y no pueden hacerse asignaciones estereoquímicas inequívocas exclusivamente sobre esta base.

Los restantes datos experimentales disponibles tampoco permiten

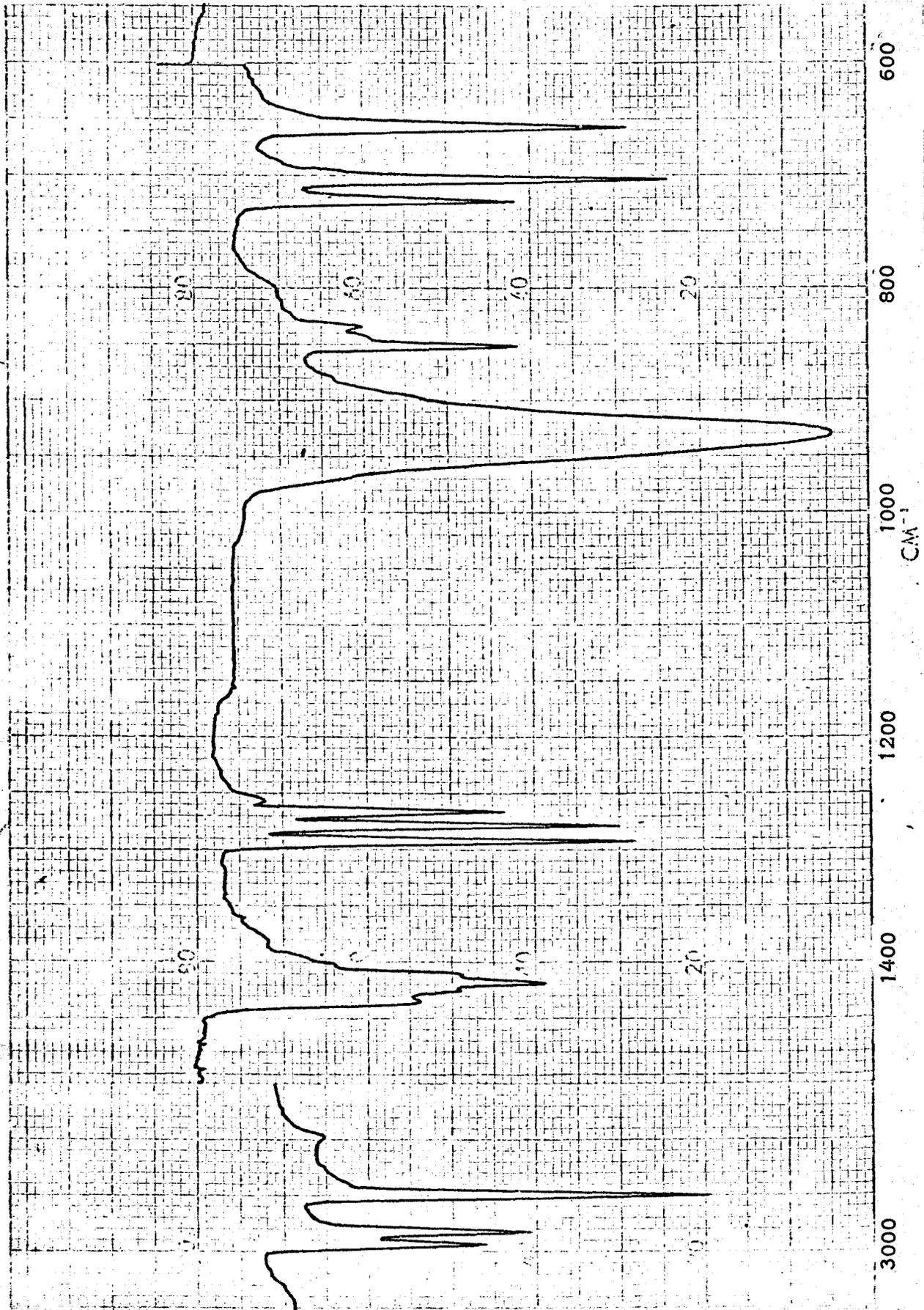


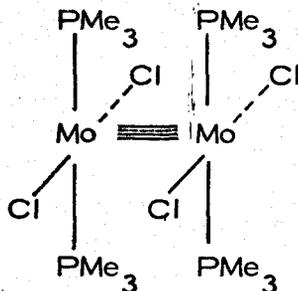
Fig. 15.- Espectro de infrarrojo (en KBr) del compuesto $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$.

diferenciar entre los isómeros cis- y trans-.

La determinación del momento magnético efectivo de un complejo por el método de Gouy requiere el empleo de una cantidad considerable de muestra en estado de fina división. Esta última circunstancia hace inviable dicho método en el caso de los complejos que nos ocupan, debido a la elevada reactividad de los mismos, en tales condiciones, frente al oxígeno y a la humedad. Por estas razones, la medida experimental del momento magnético se ha llevado a cabo mediante la técnica de RMN descrita por Evans. Los valores encontrados (Tabla 3) se ajustan muy bien a la formulación propuesta, para la que cabe esperar la existencia de dos electrones desapareados por átomo de molibdeno.

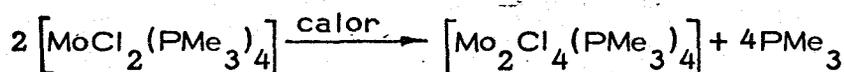
Con el fin de estudiar las propiedades químicas de las especies de composición $[\text{MoX}_2(\text{PMe}_3)_4]$, se han llevado a cabo diversas reacciones, utilizando dichos compuestos como productos de partida. Los intentos realizados para la reducción de los mismos a complejos de molibdeno(0), en diversas condiciones y haciendo uso de dispersión de Na, NaH o Na-Hg como agentes reductores, han resultado infructuosos, recuperándose inalterado el producto de partida después de agitar las mezclas correspondientes durante varias horas a la temperatura ambiente.

Cuando se calienta, a la temperatura de ebullición, una disolución de $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$, en tolueno, durante dos horas, tiene lugar un oscurecimiento gradual de la disolución inicial, de color amarillo, resultando al término de la reacción un intenso color azul, de cuya disolución puede aislarse, en condiciones apropiadas, un sólido cristalino de color azul muy oscuro. Datos de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear de protón permiten identificar a este compuesto como el dímero $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_3)_4]$, que contiene un enlace cuádruple entre los átomos de molibdeno. Las moléculas de trimetilfosfina son mutuamente trans-, dos a dos, lo mismo que los átomos de cloro:



Esta especie binuclear ha sido descrita recientemente en la bibliografía⁵¹, aunque su preparación ha sido llevada a cabo por un procedimiento diferente al anteriormente mencionado.

La formación de este compuesto, que puede representarse de una manera global mediante la reacción:



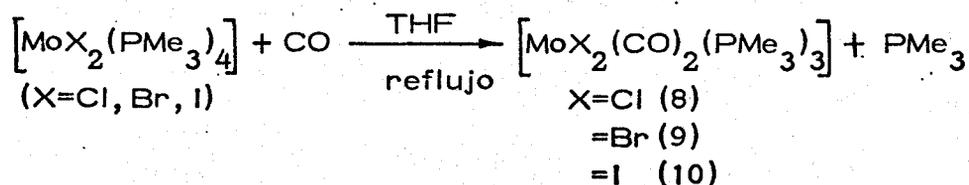
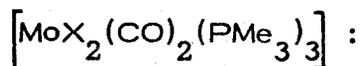
tiene también lugar por calentamiento del $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ en estado sólido, en un tubo sellado a vacío, a 150°C . Probablemente, la transformación ocurre inicialmente con pérdida de trimetilfosfina, originándose fragmentos " $\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ " muy reactivos, que podrían dimerizarse para formar, finalmente, la especie binuclear $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_3)_4]$.

III. 2. 2. Compuestos de composición: dihalógenodicarboniltris(trimetilfosfina)molibdeno(II), $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (X=Cl, Br, I, NCS, NCO).

Dado que los complejos $[\text{MoX}_2(\text{PMe}_3)_4]$ son especies de dieciséis electrones, cabe esperar que su comportamiento químico esté, en gran parte, orientado hacia la formación de compuestos en los que el átomo central posea un total de dieciocho electrones en la capa de valencia.

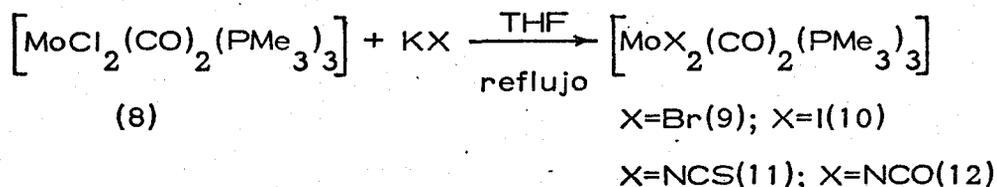
En efecto, aunque a la temperatura ambiente las disoluciones de

dichos complejos en tetrahidrofurano reaccionan muy lentamente con monóxido de carbono, a la temperatura de ebullición la reacción tiene lugar en un tiempo que varía entre 1,5h. y 2h., pudiéndose aislar de las disoluciones resultantes sólidos cristalinos de composición



Otros investigadores han aislado complejos de composición $\left[\text{MoX}_2(\text{CO})_n(\text{L})_{5-n} \right]$ (n=2,3), conteniendo fósfinas diferentes como ligandos, mediante procedimientos distintos al mencionado y con rendimientos muy inferiores al de éste. Dichos procedimientos se basan en la oxidación^{27,28} de compuestos $\left[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2 \right]$ (L=Ph₂PCH₂CH₂PPh₂, PEt₃ o PMe₂Ph) con la cantidad estequiométrica necesaria del halógeno o, alternativamente, en el tratamiento de especies de formulación $\left[\text{MoX}_2(\text{CO})_4 \right]$ con la cantidad requerida de fósfinas²⁸.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de cinco complejos heptacoordinados de molibdeno(II) de composición $\left[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3 \right]$, donde X=Cl, Br, I, NCS y NCO. Los derivados de cloro, bromo y yodo se han sintetizado por reacción de los correspondientes compuestos $\left[\text{MoX}_2(\text{PMe}_3)_4 \right]$ con CO, en THF y a la temperatura de ebullición, o por metátesis del derivado de cloro con KBr o KI. Este segundo procedimiento es el que ha sido utilizado para la obtención de los tiocianato y cianato-complejos:



Los nuevos complejos (8)-(12) son sólidos cristalinos de color amarillo o anaranjado, muy solubles en benceno y en tolueno, y en especial en disolventes más polares como diclorometano, tetrahidrofurano, etc. En general son sensibles al aire y se descomponen en períodos de tiempo relativamente cortos al estar en contacto con él.

Los valores de los pesos moleculares (Tabla 3) están de acuerdo con la formulación de estas sustancias como especies monoméricas en disolución.

Los espectros de IR de los compuestos (8)-(12) son muy semejantes, excepción hecha de las absorciones características de los grupos tiocianato y cianato en los derivados (11) y (12). En la figura 16 se muestra el espectro del tiocianato-complejo, $[\text{Mo}(\text{NCS})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$, y en la Tabla 3 se resumen los aspectos más importantes de los espectros de los cinco compuestos. En todos los casos se observan dos absorciones muy intensas entre 1825 y 1950 cm^{-1} , que pueden atribuirse a las vibraciones de tensión de los enlaces C-O de los grupos carbonilo terminales presentes en la molécula. Dada la especial geometría característica de especies heptacoordinadas de este tipo, la aparición de dos bandas en la región de tensión $\nu(\text{C-O})$ no constituye un argumento suficiente para atribuir disposición cis- a los grupos carbonilo. La banda intensa que corresponde fundamentalmente a $\nu(\text{P-C})$ de los ligandos trimetilfosfina coordinados, aparece en la región comprendida entre 940 y 960 cm^{-1} .

El espectro del complejo de tiocianato (fig. 16) presenta, además de las bandas anteriores, una absorción muy intensa a 2060 cm^{-1} , atribuible a la vibración de tensión del enlace C-N del grupo tiocianato coordinado al molibdeno, cuya posición sugiere que dicho grupo se une al metal a través del átomo de nitrógeno⁵²⁻⁵⁴. El doblete que aparece a 820 cm^{-1} se puede asignar a la vibración de tensión del enlace C-S.

En el espectro del cianato-complejo, $[\text{Mo}(\text{NCO})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$,

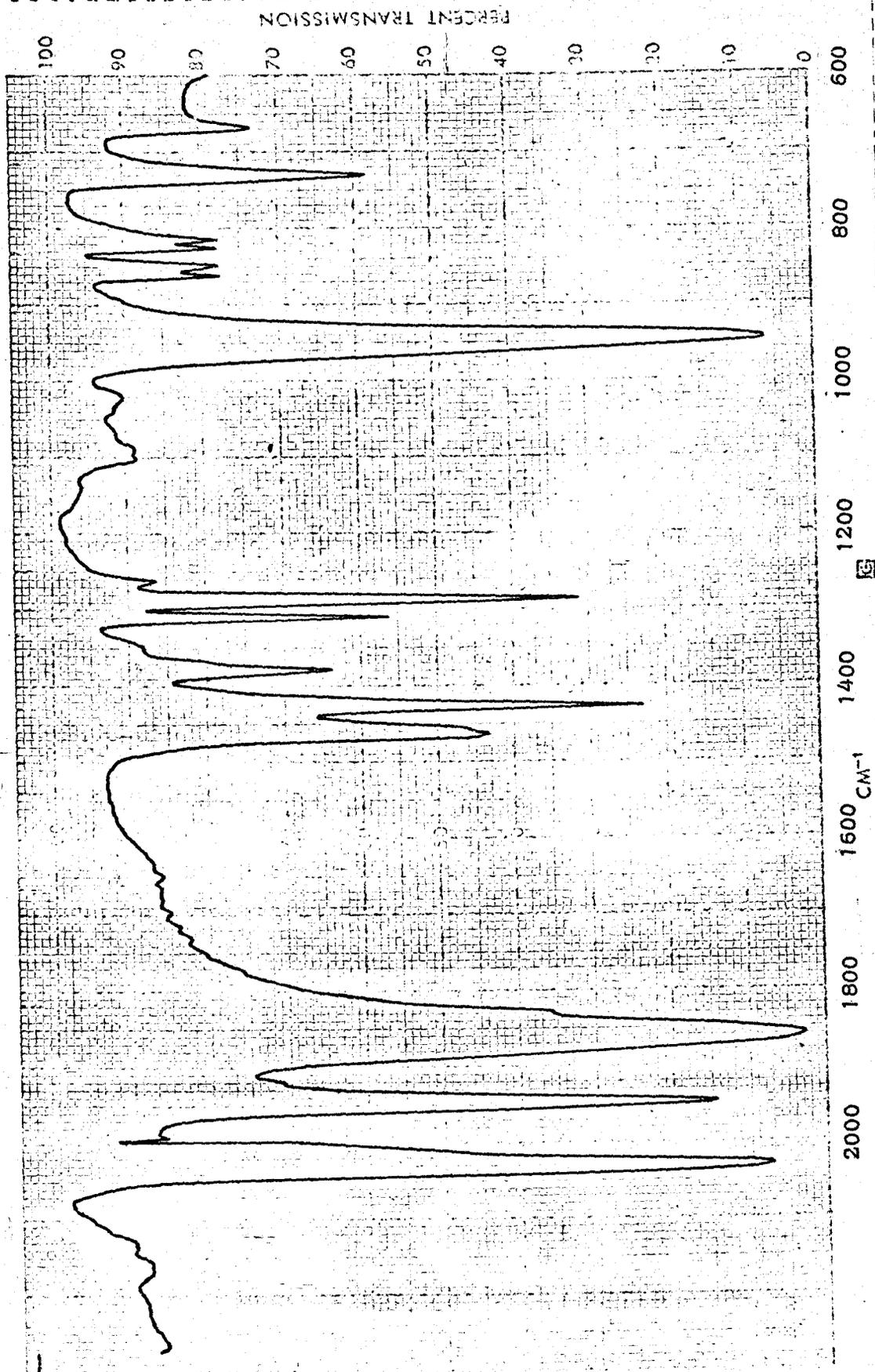


Fig. 16.- Espectro de infrarrojo del tiocianato-complejo $[\text{Mo}(\text{NCS})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$.

existe una banda muy intensa, centrada a 2225 cm^{-1} , que debe corresponder a la vibración de tensión del enlace C-N del grupo cianato, y dos picos de intensidad media, situados a 1325 y 1340 cm^{-1} , asignables a la vibración de tensión del enlace C-O de dicho grupo. La posición de este doblete y la de la banda a 2225 cm^{-1} se pueden tomar como indicativas de que la coordinación del ligando cianato al átomo de molibdeno ocurre a través del átomo de nitrógeno. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que los argumentos anteriores son sólo aproximados, y que no constituyen evidencia suficiente para postular, de manera inequívoca, el modo de coordinación de los mencionados ligandos. No obstante, si se tiene en cuenta que en la mayoría de los compuestos organometálicos (o relacionados con éstos) que contienen a estos ligandos, la unión al metal tiene lugar mediante el átomo de nitrógeno, y que en dichos compuestos las vibraciones de tensión de los enlaces C-N, C-S y C-O tienen valores semejantes a los encontrados para (11) y (12), parece razonable suponer una coordinación similar de los grupos NCS y NCO en estos últimos.

Finalmente, en el espectro del derivado de cloro, $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$, se observa una absorción relativamente débil a 265 cm^{-1} , que no está presente en los espectros de los derivados análogos de bromo y yodo y que podría asignarse a la vibración de tensión de los enlaces Mo-Cl.

Los espectros de RMN de los compuestos (8)-(12) son también muy similares, y no suministran mucha información, sobre todo en relación con la estereoquímica de estos complejos, pues están constituidos por señales muy complejas, resultantes, probablemente, de la superposición de otras más simples. Este hecho se debe, sin duda, en buena medida, al comportamiento fluxional característico de las especies heptacoordinadas. En efecto, las diferencias de energía entre las geometrías más estables para este número de coordinación, a saber, bipirámide pentagonal, octaedro con un átomo o grupo adicional sobre el centro

de una cara y prisma trigonal con un átomo o grupo adicional sobre el centro de una cara rectangular, son, en general, muy pequeñas, y puede, en consecuencia, existir en disolución un rápido intercambio entre uno y otro tipo de isómeros politópicos. La situación es de hecho mucho más compleja, puesto que para cada tipo de isómero politópico puede existir, en principio, un número elevado de isómeros geométricos.

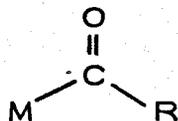
Los datos experimentales de que se dispone para los complejos $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ no son, en consecuencia, suficientes para efectuar asignaciones estereoquímicas concluyentes. La bibliografía relativa a especies heptacoordinadas de Mo(II) análogas a las descritas en esta Tesis no es muy abundante, si bien los estudios de difracción de rayos X realizados con los compuestos $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^{31b}$ y $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^{31a}$ han puesto de manifiesto que las moléculas correspondientes poseen geometría derivada de la octaédrica, con uno de los grupos carbonilo en una posición externa que se proyecta sobre el centro de una de las caras del octaedro.

Dado el indudable interés que presentan los estudios estructurales de complejos con número de coordinación siete, se pretende llevar a cabo en nuestro Departamento un estudio comparativo que incluya a los compuestos de molibdeno (8)-(12) y a los análogos de wolframio, que están siendo sintetizados y estudiados en la actualidad.

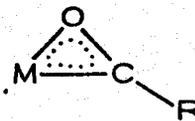
III. 2. 3. Dihaptoacilos de composición $[\text{MoX}(\eta^2\text{-COR})(\text{PMe}_3)_3(\text{CO})]$, (X=Cl, Br; R=Me₃SiCH₂, Me₂PhCCH₂).

Como se ha indicado en una sección anterior, los dihaptoacil-derivados de los metales de transición son compuestos de gran interés en la actualidad, que han sido objeto de numerosos estudios en los últimos cinco años. La presencia de ligandos dihapto-acilo se ha demostrado mediante técnicas de difracción de rayos X en complejos³² de elementos de

los Grupos IV, V y, muy recientemente, en algunos compuestos de rutenio³⁴, entre ellos $[\text{Ru}(\eta^2\text{-COCH}_3)\text{I}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$. Se conoce asimismo



acilo normal
o monohapto

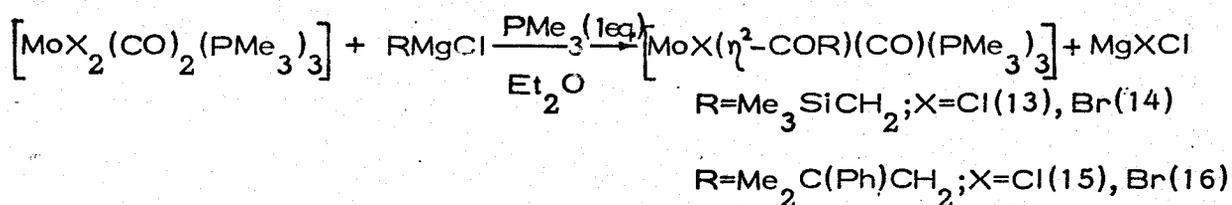


dihaptoacilo

un acilo dímero de molibdeno(II), $[\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]_2$, que se forma por interacción³⁷ de $[\text{MoCl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_3)]$ con monóxido de carbono. La reacción de inserción de CO en enlaces metal-carbono constituye el procedimiento más común para la síntesis de este tipo de compuestos, aunque, en ocasiones, se ha hecho uso de métodos alternativos, como es el caso de la adición oxidativa de haluros de alquilo, de arilo o de alquilmercurio a complejos carbonílicos.

Los dihaptoacil-derivados preparados en esta Tesis se han obtenido por un procedimiento diferente a los mencionados, consistente en la reacción de un halógenocarbonil-derivado de molibdeno(II) con un compuesto de Grignard, RMgX . Esta nueva ruta para la síntesis de acilos η^2 , no utilizada hasta ahora, podría, quizás, constituir un procedimiento preparativo de carácter general.

La interacción de los complejos dihalógenodicarboniltris(trimetilfosfina)molibdeno(II), $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), con reactivos de Grignard, RMgCl ($\text{R}=\text{Me}_3\text{SiCH}_2, \text{Me}_2\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2$), en éter etílico y en presencia de trimetilfosfina, conduce a sólidos cristalinos, para los que diversos datos analíticos y espectroscópicos que se discutirán más adelante permiten proponer la formulación $[\text{MoX}(\eta^2\text{-COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$:



Los rendimientos, en todos los casos, son próximos al 50%. Los derivados de bromo pueden también prepararse por metátesis de los cloroderivados correspondientes con KBr, en THF, a la temperatura de 40-50°C. Es preciso señalar que la reacción entre los compuestos $\left[\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3 \right]$ y Me₂C(Ph)CH₂MgCl solamente tiene lugar cuando se emplea un considerable exceso del reactivo de Grignard. Los datos analíticos y espectroscópicos correspondientes a los cuatro acilos η^2 - investigados se resumen en la Tabla 4.

Como se indicó anteriormente, estos complejos se aíslan en forma de sólidos cristalinos; son solubles en éter de petróleo y otros disolventes orgánicos no polares y existen en disolución como especies monoméricas, según se deduce de las determinaciones de pesos moleculares llevadas a cabo. Los derivados de bromo son más estables, tanto térmicamente como respecto a la oxidación y la hidrólisis, que los análogos de cloro; asimismo, los derivados de neofilo son más estables que los correspondientes de trimetilsililmetilo. Así, mientras que el compuesto (13), $\left[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3 \right]$, se descompone por exposición a la atmósfera durante unos minutos, el análogo de bromo y neofilo, (16), puede conservarse al aire durante varias horas sin que, aparentemente, se observe descomposición.

Espectros de IR y de RMN. - La vibración de tensión del enlace C-O del grupo carbonilo de ligandos acilo coordinados en la forma monohapto suele aparecer en la región comprendida entre 1690 y 1630 cm⁻¹; en los complejos que contienen grupos dihaptoacilo, la interacción π adicional entre el metal y el grupo acilo da lugar a una disminución del or-

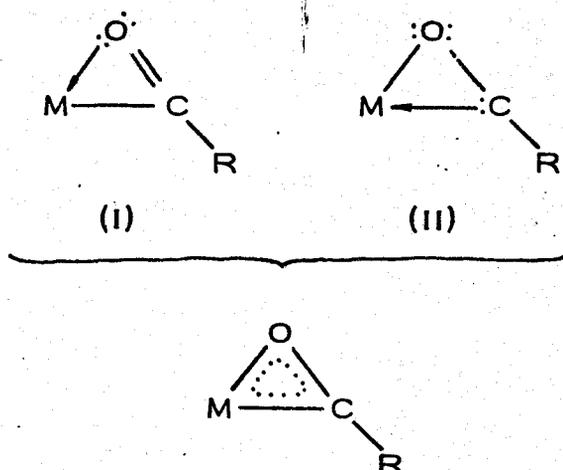
Tabla 4

Datos analíticos y espectroscópicos para compuestos de tipo $[\text{MoX}(\eta^3\text{-COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ y para el hidruro $[\text{MoH}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_3(\text{PMe}_3)_4]$

Color	Análisis (%) ^a			M ^{a, b}	IR (cm ⁻¹) ^c	RMN (H) ^d			
	C	H	P			P-Me	C-Me	Si-Me	Mo-COCH ₂
rojo	35, 97 (35, 82)	7, 65 (7, 56)	18, 08 (18, 51)	461 (502)	1810 \vee C-Oter 1505 \vee C-Oaci	1, 3d' 1, 2t	0, 3s	0, 3s	3, 1s
naranja	32, 98 (32, 90)	6, 96 (6, 94)	17, 06 (17, 00)		1820 \vee C-Oter 1490 \vee C-Oaci	1, 4 c' 1, 1	0, 2s	0, 2s	3, 0s
rojo	46, 98 (46, 11)	7, 78 (7, 68)	17, 49 (17, 87)		1795 \vee C-Oter 1520 \vee C-Oaci	1, 3d' 1, 0t	1, 6s		3, 8s
rojo	42, 56 (42, 49)	6, 86 (6, 74)	15, 33 (15, 68)	565 (593)	1795 \vee C-Oter 1520 \vee C-Oaci	1, 4 d' 1, 2t	1, 7s		3, 9s
rojo	31, 84 (32, 68)	6, 98 (7, 19)	23, 62 (24, 12)		1760 \vee Mo-H 1625 \vee COO	1, 4dc' 1, 1t			-8, 6

Valores calculados entre paréntesis ^b Mediante crioscópia en benceno ^c En nujol ^d Valores de δ , en benceno, a 35°C; s: singulete, doblete, t: triplete, dc: doblete con intensidad central, c': señal compleja (solapación de un doblete y un triplete), tt: triplete de triletes.

den del enlace C-O, que se traduce en un desplazamiento de la frecuen-



cia de la vibración de tensión de dicho enlace hacia regiones de menor energía, aproximadamente entre 1620 y 1470 cm^{-1} . En la figura 17 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{MoBr}(\eta^2\text{-COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$, (14). Como puede apreciarse, la vibración $\nu(\text{C-O}_{\text{acilo}})$ origina una banda de intensidad media, situada a 1505 cm^{-1} . A 1810 cm^{-1} se observa una absorción muy intensa que corresponde a $\nu(\text{C-O})$ del grupo carbonilo terminal, mientras que el doblete característico $1270, 1240\text{ cm}^{-1}$ y la banda de 930 cm^{-1} corresponden, respectivamente, a $\nu_{\text{as}}(\text{C-Si})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{P-C})$. Los otros tres acil-derivados presentan, como el complejo anterior, las absorciones debidas a los grupos alquilo y fosfina y las correspondientes a los grupos carbonilo terminal ($1815\text{-}1795\text{ cm}^{-1}$) y acílico ($1520\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$).

Los dihaptoacil-complejos $[\text{MoX}(\eta^2\text{-COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$ son compuestos diamagnéticos, según puede deducirse de la observación de sus espectros de RMN, los cuales están constituidos por señales agudas, bien resueltas, con desplazamientos químicos comprendidos dentro del rango esperado para este tipo de sustancias. En la figura 18 se muestra el correspondiente al complejo $[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$.

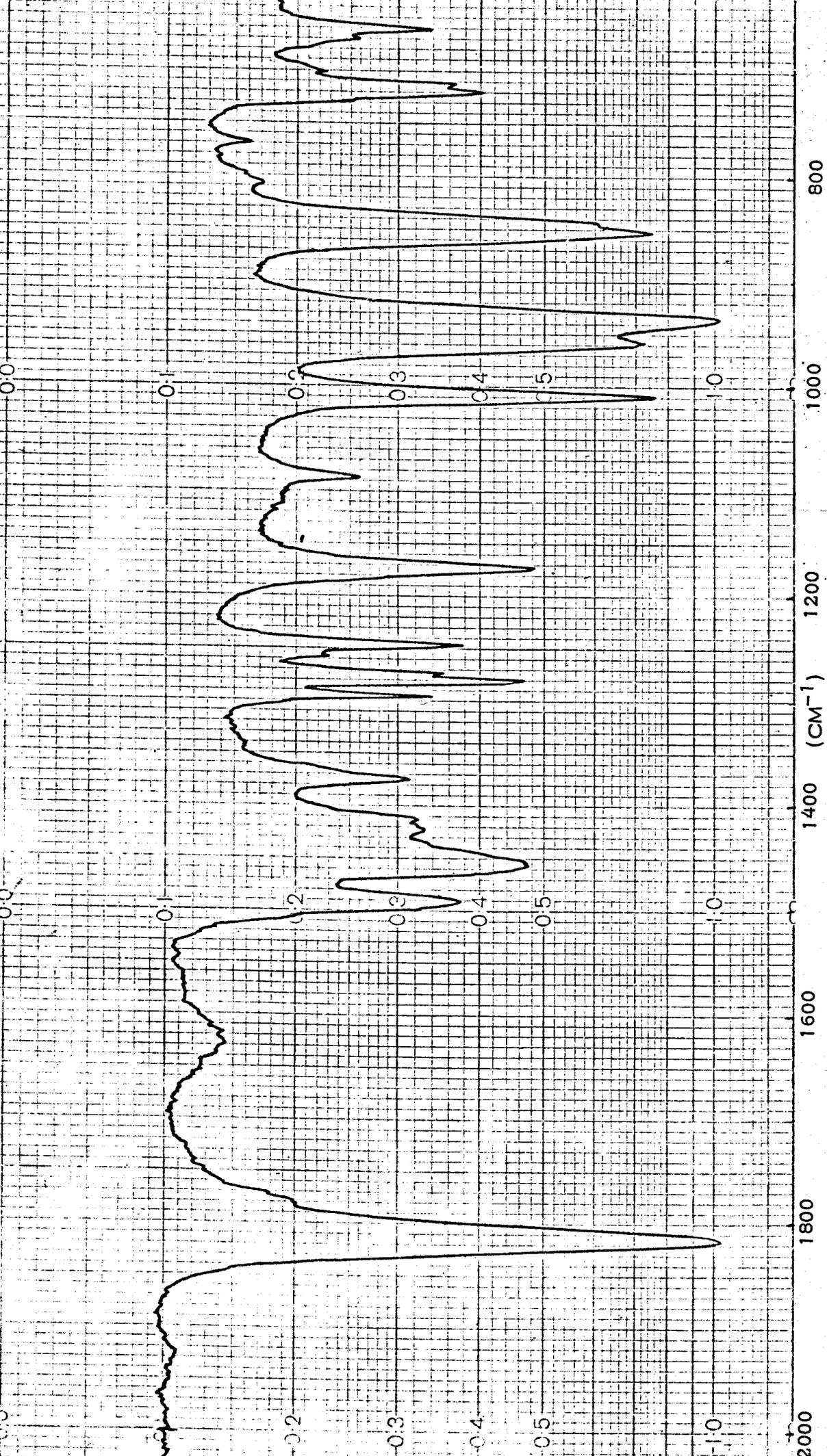


Fig. 17.- Espectro de Infrarrojo (en nujol) del compuesto $[\text{MoBr}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$.

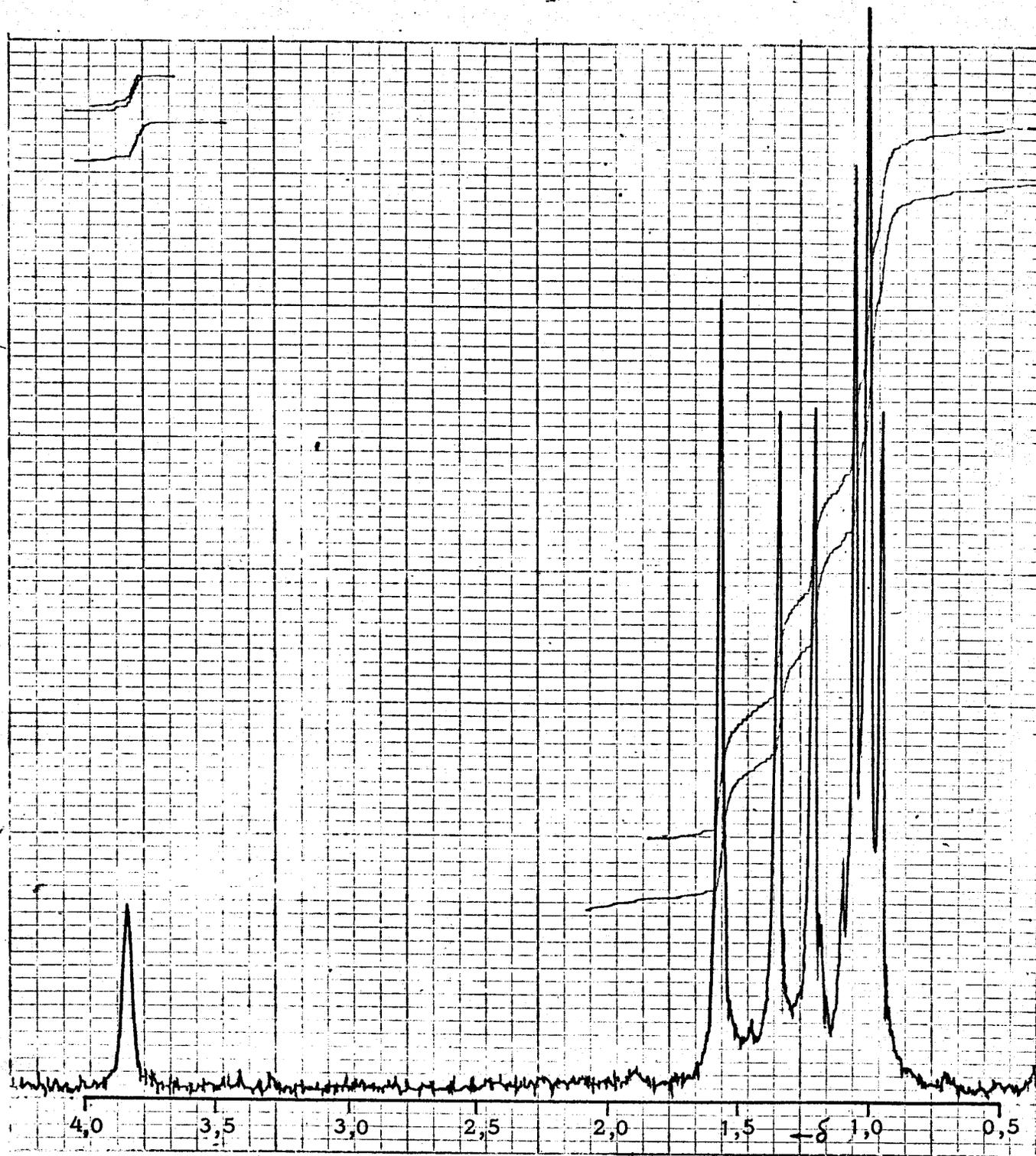


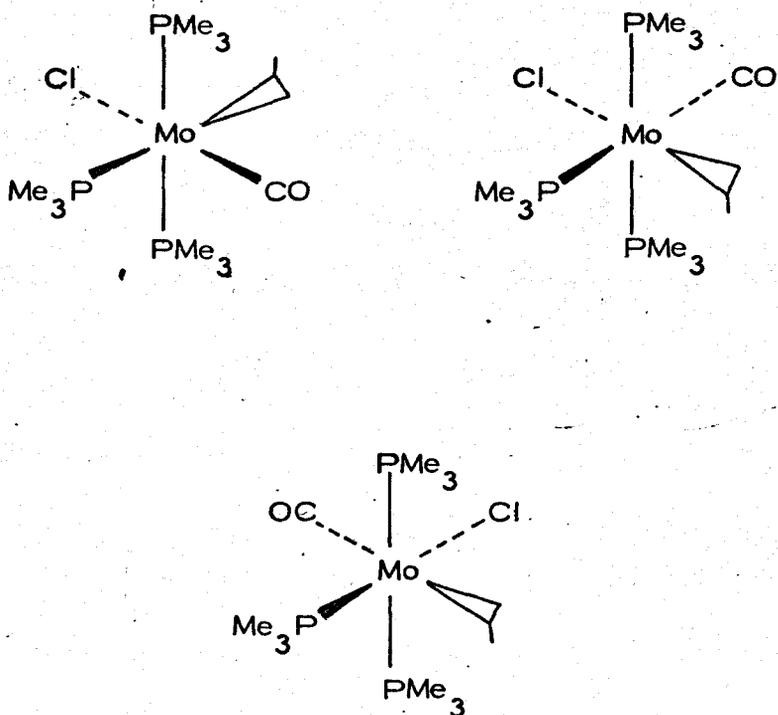
Fig. 18.- Espectro de RMN(^1H) de $[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$.

Como se discutió con anterioridad, el ligando dihaptoacilo se une al metal a través de los átomos de oxígeno y carbono, por lo que los compuestos (13)-(16) deben de considerarse especies heptacoordinadas. Sin embargo, como la distancia existente entre los átomos donadores de dicho grupo (próxima a 1,20 Å) es muy inferior a la que hay entre tales átomos en los ligandos bidentados usuales ($R_2NCH_2CH_2NR_2$, ($R=H, Me, etc.$), $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2, \dots$), el grupo dihaptoacilo se comporta, a todos los efectos, como si ocupara una sola posición de coordinación, de manera que los compuestos $[MoX(\eta^2-COR)(CO)(PMe_3)_3]$ pueden tomarse, en un sentido formal, como especies exacoordinadas. Este es un hecho de importancia decisiva en cuanto se refiere al comportamiento de estos complejos en disolución.

En la discusión de las especies heptacoordinadas de composición $[MoX_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ se puso de manifiesto la extraordinaria complejidad de sus espectros de resonancia magnética nuclear, debido a la posible existencia de un número elevado de isómeros politópicos y geométricos. Las especies exacoordinadas, en cambio, presentan estructuras rígidas en la mayoría de los casos conocidos, de modo que el estudio de sus espectros de RMN debe proporcionar información de gran interés en relación con la estereoquímica de los mismos. En efecto, para los cuatro complejos (13)-(16), los grupos metil-fosfina originan un doblete y un triplete con relación de intensidades 1:2. Como se discutió con detalle en el apartado III. 1. 2. 2, este hecho permite establecer una distribución meridional para los ligandos trimetilfosfina, es decir, dos moléculas de PMe_3 ocupan posiciones mutuamente trans- y la tercera se dispone en cis- con respecto a las anteriores. La señal correspondiente a los protones del grupo metileno del ligando acilo aparece en todos los casos en forma de singulete localizado entre los valores de δ 3,8 y 2,9. En la Tabla 4 se recogen otros datos de RMN correspondientes a estos complejos.

Así pues, los datos de infrarrojo y de RMN sugieren una geometría

octaédrica distorsionada para los $[\text{MoX}(\eta^2\text{-COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$, con disposición meridional de los ligandos fosfina, pero no permiten diferenciar entre las tres estructuras posibles que contienen la mencionada disposición mer- de las fosfinas:



A fin de determinar las características estructurales más importantes de estos compuestos, se solicitó al Prof. Atwood (de la Universidad de Alabama) la realización de un estudio de difracción de rayos X del cloro-trimetilsililmetil-derivado, $[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$. El resultado de dicho estudio se muestra en la figura 19. Como puede apreciarse, la molécula es esencialmente octaédrica, con los enlaces Mo-O(2), Mo-C(1), Mo-P(3) y Mo-Cl aproximadamente coplanares, y la unión Mo-C(2) situada ligeramente por encima de dicho plano. El grupo carbonilo terminal ocupa la posición trans- respecto al átomo de cloro, y los ligandos fosfina adoptan una distribución meridional, según se de-

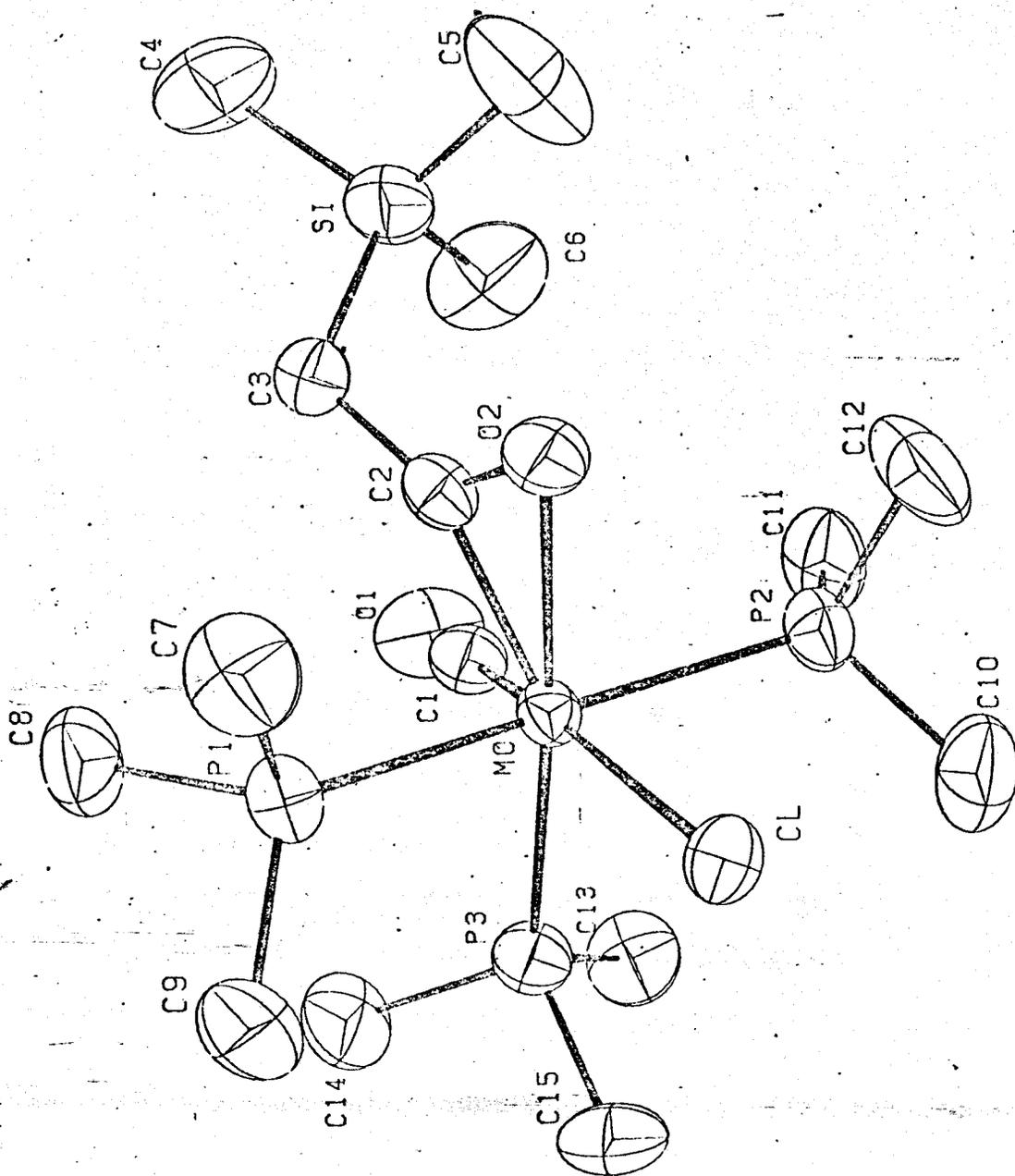


Fig. 19.- Estructura molecular de $[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$.

dujo del estudio de RMN.

La diferencia entre las distancias metal-oxígeno y metal-carbono del grupo dihaptoacilo se han utilizado como una medida cualitativa de la magnitud de la interacción entre el metal y el ligando COR, así como de las contribuciones relativas de las estructuras resonantes I y II (pag. 75). Los valores correspondientes a nuestro complejo y a otros descritos en la bibliografía se incluyen en la Tabla 5. La máxima diferencia en las distancias M-O y M-C corresponde al derivado de rutenio, $[\text{Ru}(\eta^2\text{-COCH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, para el que la interacción de tipo dihapto entre el metal y el ligando acilo debe ser relativamente débil. En cambio, en el compuesto de torio, $[\text{Th}(\text{Me}_5\text{C}_5)_2(\eta^2\text{-COCH}_2\text{Me}_3)\text{Cl}]$, el enlace Th-O es más corto que el Th-C, lo que indica una mayor contribución de la estructura resonante II y, por tanto, mayor carácter de oxycarbeno. De acuerdo con estas consideraciones, el complejo de rutenio se transforma reversiblemente, en disolución, en el metil-dicarbonyl-derivado, $[\text{Ru}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, mientras que el de torio experimenta una serie de reacciones características de especies oxycarbeno. El clorotrimetilsililmetil-derivado de molibdeno sintetizado en este trabajo presenta un comportamiento intermedio, aunque, a la vista de los datos incluidos en la Tabla 5, el carácter de oxycarbeno debe ser apreciable.

Tabla 5

Datos estructurales para dihaptoacil complejos

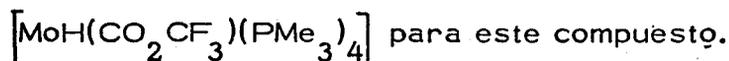
Compuesto	d(M-O)-d(M-C)/Å	$\nu(\text{C-O}_{ac.})/\text{cm}^{-1}$	Referencia
$[\text{TiCp}_2(\eta^2\text{-COCH}_3)\text{Cl}]$	0,12	1620	36
$[\text{ZrCp}_2(\eta^2\text{-COCH}_3)(\text{CH}_3)]$	0,09	1545	35
$[\text{V}(\eta^2\text{-COC}_3\text{Ph}_3\text{H}_2)(\text{CO})_3(\text{arphos})]$	0,23	—	33
$[\text{Ru}(\eta^2\text{-COCH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$	0,59	1599	34
$[\text{Th}(\text{Me}_5\text{C}_5)_2(\eta^2\text{-COCH}_2\text{Me}_3)\text{Cl}]$	-0,07	1469	39
$[\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]_2$	0,27	1585	37
$[\text{MoCl}(\eta^2\text{-CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$	0,30	1505	38
$[\text{WCl}(\eta^2\text{-CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$	0,30	1470	38

III. 2. 4. Hidrurotrifluoroacetatotetrakis(trimetilfosfina)molibdeno(II),
 $[\text{MoH}(\text{CO}_2\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)_4]$, (17).

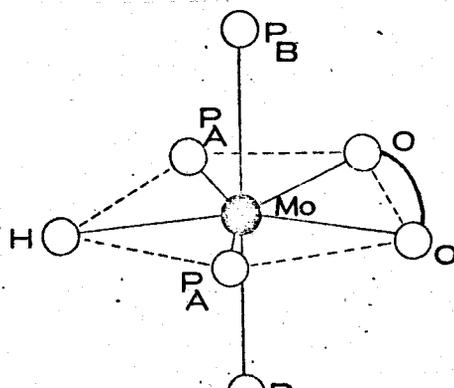
Con la intención de efectuar la protonación del compuesto trans- $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$, (3), de una manera similar a la descrita por Osborn¹⁰ para el derivado análogo de difenilfosfino-etano,

$[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$, se hizo reaccionar una disolución de CF_3COOH con otra de (3) en tolueno, a la temperatura de -20°C y con agitación. La mezcla se dejó calentar hasta la temperatura ambiente, resultando una disolución roja de la que se obtuvieron cristales de color rojo-violáceo. El espectro de infrarrojo de estos cristales (fig. 20) no presenta absorciones atribuibles a etileno coordinado, observándose en cambio, entre otras, una banda de intensidad media a 1760 cm^{-1} y otra muy intensa a 1625 cm^{-1} , que ponen de manifiesto, respectivamente, la existencia de un átomo de hidrógeno y de un grupo trifluoroacetato bidentado^{55, 56} unidos al átomo de molibdeno.

Estos datos, junto con los resultados del análisis elemental y otros que se comentarán más adelante, sugieren la formulación



El espectro de RMN (fig. 21), registrado en benceno, a 35°C , muestra, para los grupos metil-fosfina, un doblete con intensidad central apreciable a δ 1,4 y un triplete centrado a δ 1,1 ppm., además de una señal mucho más débil que las anteriores, que aparece en forma de triplete de tripletes centrado a $-8,6$ ppm. A partir de estos resultados puede proponerse estructura de bipirámide pentagonal para este complejo, con dos de los cuatro ligandos fosfina en las posiciones axiales:



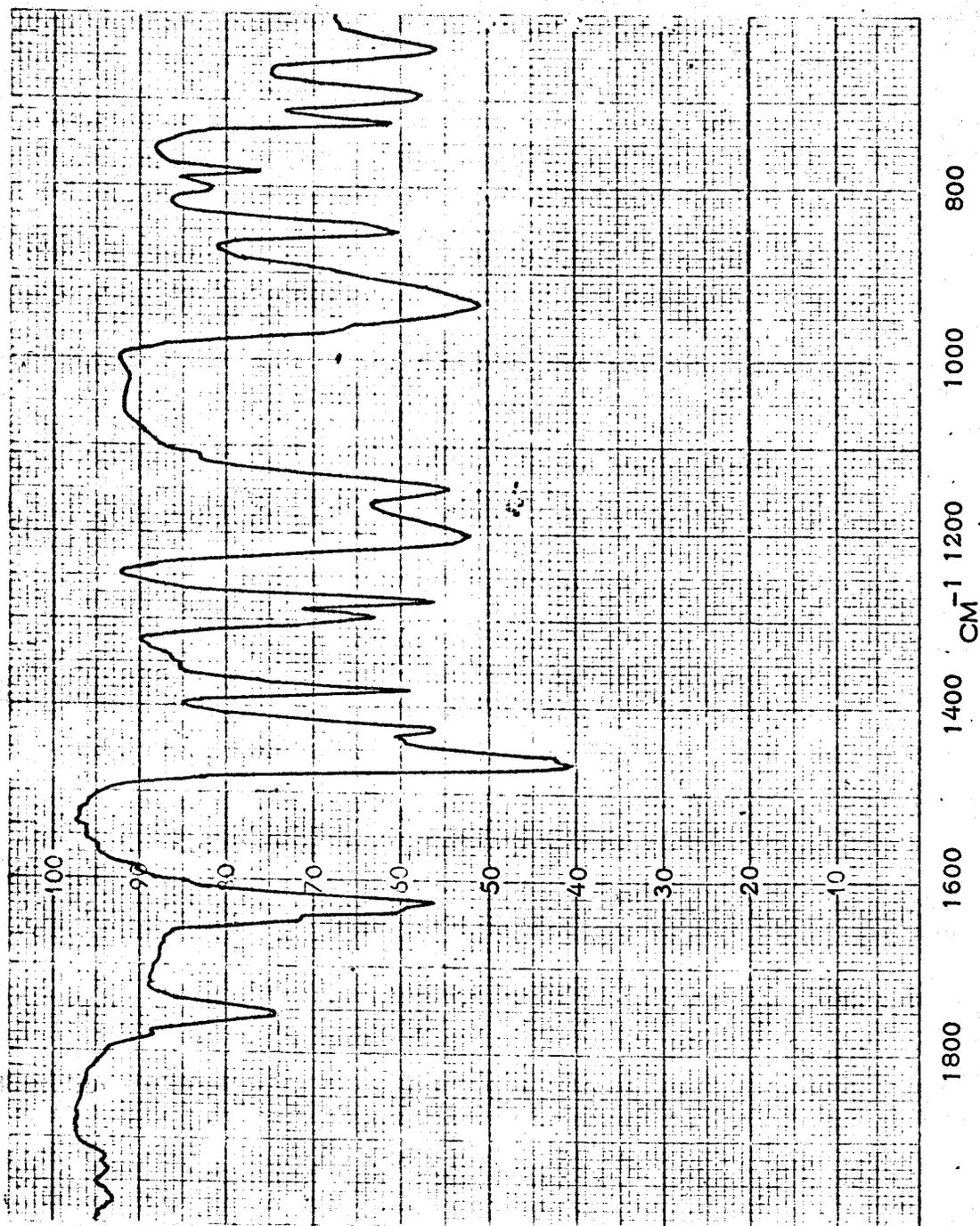


Fig. 20.- Espectro de infrarrojo(en nujol) de $[\text{MoH}(\text{CO}_2\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)_4]$.

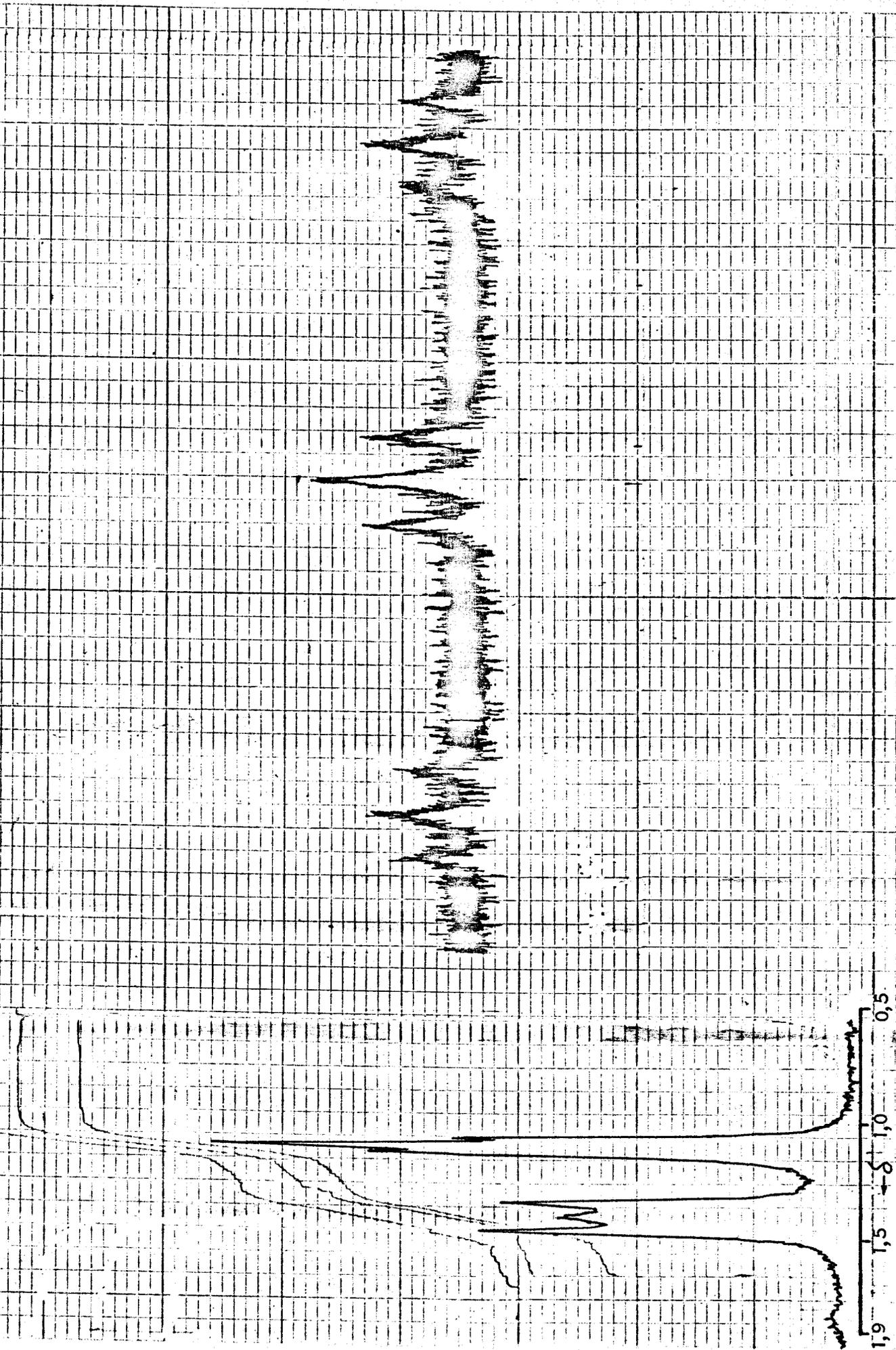


Fig. 21.- Espectro de RMN(^1H) del hidruro $[\text{MoH}(\text{CO}_2\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)_3]$.

Esta estructura es análoga a la encontrada por Muetterties⁵⁷ para el compuesto $[\text{MoH}(\text{CO}_2\text{CF}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_4]$.

El sistema de spin para los núcleos de fósforo y el de hidrógeno unido al metal es del tipo A_2B_2X , donde A representa a los núcleos de fósforo del plano ecuatorial, B a los axiales y X al protón. El triplete de tripletes observado a $-8,6$ ppm. constituye, por tanto, la parte X del espectro. La región en la que aparecen las señales de los grupos metil-fosfina se puede interpretar de forma aproximada haciendo uso de las siguientes consideraciones:

el sistema total de spin es muy complejo, $[\text{AX}_9]_2[\text{BY}_9]_2$, pero la forma relativamente simple del espectro permite simplificar la situación a dos sistemas de spin independientes, $[\text{AX}_9]_2$ y $[\text{BY}_9]_2$ (en realidad $X_9\text{AA}'X'_9$, $Y_9\text{BB}'Y'_9$). El triplete a $1,1$ ppm. es característico de sistemas de spin $\text{H}_n\text{PP}'\text{H}'_n$ con fuerte acoplamiento entre los núcleos de fósforo, y puede, por tanto, atribuirse a los núcleos de hidrógeno de los dos grupos trimetilfosfina situados en trans (P_B), mientras que el doblete con intensidad central que aparece a $\delta 1,4$ corresponde a un sistema del mismo tipo en el que la constante de acoplamiento entre los núcleos de fósforo es de magnitud intermedia, y puede por ello asignarse a los grupos fosfina P_A , localizados en el plano ecuatorial. El menor valor del ángulo P_AMoP_A , en comparación con el de 180°C que corresponde a la agrupación P_BMoP_B , debe ser responsable del menor valor de la constante de acoplamiento J_{PP} .

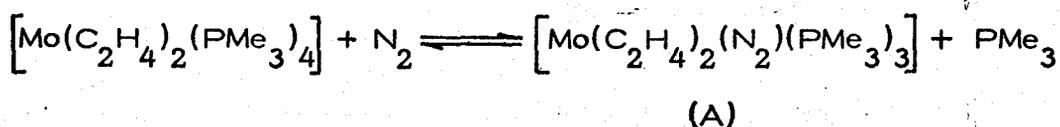
En la actualidad, y con objeto de confirmar las suposiciones anteriores, se está realizando, en el Departamento de Química de la Universidad de Alabama, por el mencionado Profesor J. L. Atwood, un estudio estructural de difracción de rayos X de este compuesto.

IV.- CONCLUSIONES

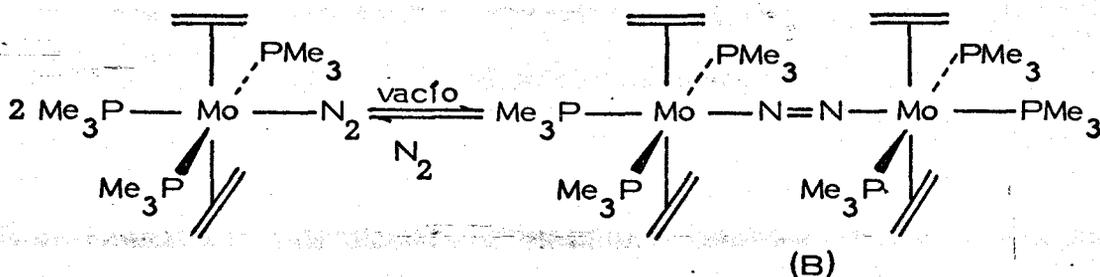
- 1.- De los dos isómeros cis- y trans- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$, preparados por reducción de $[\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3]$, en condiciones apropiadas, el cis- presenta una reactividad superior y constituye un excelente producto de partida para la síntesis de compuestos de coordinación y organometálicos de molibdeno en estados de oxidación cero y dos. El derivado trans- es más estable térmicamente y mucho menos reactivo.
- 2.- La reacción del complejo cis- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$ con etileno conduce al compuesto $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$, para el que los datos espectroscópicos sugieren geometría octaédrica, con las moléculas de olefina ocupando posiciones mutuamente trans-. Esta suposición se ha confirmado mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal realizados por el Prof. J. L. Atwood, de la Universidad de Alabama, que han puesto asimismo de manifiesto

que los enlaces C-C se disponen en conformación oblicua uno respecto al otro, y eclipsada respecto a las uniones trans P-Mo-P.

3. - Las determinaciones del peso molecular del compuesto trans- $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$, realizadas por crioscopía en benceno, en atmósfera de N_2 y de He, indican que, en disolución, tiene lugar la disociación parcial del mismo. Dicha disociación, consecuencia de la elevada densidad de carga electrónica que existe sobre el átomo de molibdeno, implica a uno de los ligandos fosfina y no a las moléculas de etileno, como en principio cabría esperar. El mencionado equilibrio de disociación podría representarse mediante la ecuación:



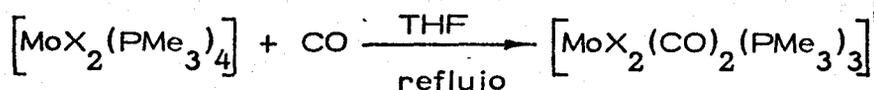
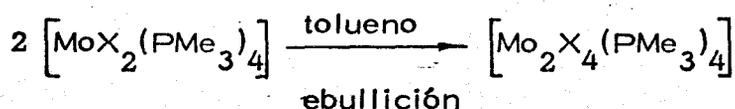
4. - El complejo (A) se transforma reversiblemente en una especie dimérica según un proceso del tipo indicado en la siguiente ecuación:



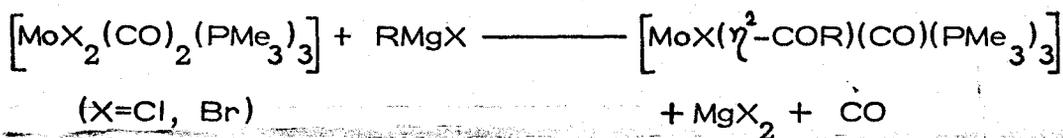
5. - La disociación de uno de los ligandos fosfina del complejo trans- $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$ se ha confirmado mediante el aislamiento y caracterización del carbonil-derivado $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$,

formado por interacción, en condiciones estrictamente controladas, del compuesto anterior con monóxido de carbono. El carbonilcomplejo es esencialmente isoestructural con el compuesto de partida.

6. - Las especies de 16 electrones $[\text{MoX}_2(\text{PMe}_3)_4]$ ($\text{X}=\text{halógeno}$), sintetizadas por reacción del complejo *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$ con haluros orgánicos, o por reducción del $[\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3]$ en condiciones adecuadas, constituyen materiales de partida de gran utilidad para la preparación de especies binucleares $[\text{Mo}_2\text{X}_4(\text{PMe}_3)_4]$ y mononucleares heptacoordinadas $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$:



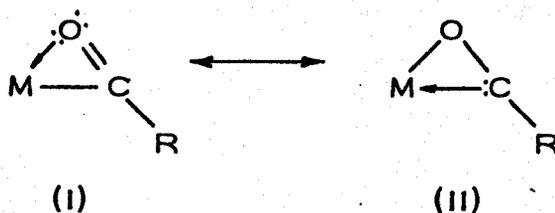
7. - Los derivados carbonílicos heptacoordinados proporcionan una nueva ruta de síntesis, no descrita ni utilizada previamente en la bibliografía, para los dihaptoacilos $[\text{MoX}(\eta^2\text{-COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$:



8. - Los datos espectroscópicos (IR y RMN) correspondientes a estos acilos η^2 - permiten proponer para los mismos geometría octaédrica distorsionada, con los ligandos fosfina dispuestos de forma meridional. A fin de diferenciar entre las tres estructuras

posibles en las que los ligandos fosfina poseen la mencionada estereoquímica, se llevó a cabo, por el Prof. J. L. Atwood, el análisis estructural de rayos X del compuesto $[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$, que puso de manifiesto las posiciones mutuamente trans- del grupo carbonilo terminal y el átomo de cloro.

9. - Los dihaptoacilos preparados en esta Tesis presentan la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O del ligando acilo en la región $1520\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$. El bajo valor de la frecuencia de esta absorción y los datos estructurales obtenidos para el complejo $[\text{MoCl}(\eta^2\text{-COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$, referentes a las distancias M-C y M-O y al ángulo M-C-O, ponen de manifiesto una importante contribución de la estructura resonante II y, en consecuencia, un apreciable carácter de oxícarbano para estos compuestos



10. - Se ha llevado a cabo la protonación del compuesto trans- $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$, con ácido trifluoroacético, a baja temperatura. Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para el producto de la reacción ponen de manifiesto la existencia de un átomo de hidrógeno unido al metal y de un grupo trifluoroacetato actuando como ligando bidentado. Sobre la base de dichos datos se propone para este hidruro complejo geometría de bipirámide pentagonal, con dos de las cuatro moléculas de trimetilfosfina en posiciones axiales y los dos átomos de oxígeno del ligando trifluoroacetato, las dos moléculas de trimetilfosfina restantes y el átomo de hidrógeno en el plano ecuatorial.

V. - BIBLIOGRAFIA

- 1) A. D. Allen y C. V. Senoff, *Chem. Commun.*, 621 (1965).
- 2) J. Chatt, J. R. Dilworth y R. L. Richards, *Chem. Rev.*, 78, 589 (1978).
- 3) J. M. Manríquez, R. D. Sanner, R. E. Marsh y J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 8351 (1976).
- 4) M. Hidai, K. Tominari y Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 110 (1972).
- 5) P. D. Chadwick, J. Chatt, R. H. Crabtree y R. L. Richards, *Chem. Commun.*, 351 (1975).
- 6) J. Chatt, G. A. Heath y R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2074 (1974).
- 7) B. Bell, J. Chatt y G. J. Leigh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2492 (1972).
- 8) T. A. George y R. A. Kovar, *Inorg. Chem.*, 20, 285 (1981).
- 9) J. Chatt, C. T. Kan, G. J. Leigh, C. J. Pickett y D. R. Stanley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2032 (1980).
- 10) J. W. Byrne, H. U. Blaser y J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3871 (1975).
- 11) J. W. Byrne, J. R. M. Kress, J. A. Osborn, L. Ricard y R. E. Weiss, *Chem. Commun.*, 662 (1977).
- 12) C. Bachmann, J. Demuyne y A. Veillard, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2366 (1978).
- 13) J. K. Burdett y T. A. Albright, *Inorg. Chem.*, 18, 2112 (1979).
- 14) J. Chatt, A. J. Pearman y R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1766 (1978).
- 15) T. Takahashi, Y. Mizobe, M. Sato, Y. Uchida y M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3405 (1979).

- 16) J. Chatt, A. J. Pearman y R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1852 (1977).
- 17) J. Chatt, G. A. Heath y G. J. Leigh, *Chem. Commun.*, 444 (1972).
- 18) J. Chatt, R. A. Head, G. J. Leigh y C. J. Pickett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1638 (1978).
- 19) R. A. Head y P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1150 (1980).
- 20) J. Lewis, R. S. Nyholm y P. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 2592 (1962).
- 21) M. W. Anker, J. Chatt, G. J. Leigh y A. G. Wedd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2639 (1975).
- 22) S. L. Hawthorne y R. C. Fay, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5268 (1979).
- 23) S. Datta, T. J. McNeese y S. S. Wreford, *Inorg. Chem.*, 16, 2661, (1977).
- 24) R. Hoffmann, B. F. Beier, E. L. Muetterties y A. R. Rossi, *Inorg. Chem.*, 16, 511 (1977).
- 25) H. B. Thompson y L. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, 7, 488 (1968).
- 26) J. R. Moss y B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)*, 595 (1970).
- 27) J. Lewis y R. Whyman, *J. Chem. Soc.*, 5486 (1965).
- 28) E. I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.*, 22, 1 (1977).
- 29) M. G. B. Drew, I. B. Tomkins y R. Colton, *Austral. J. Chem.*, 23, 2517 (1970). Referencia tomada de la anterior.
- 30) M. G. B. Drew y J. D. Wilkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 194 (1977).
- 31) a) M. G. B. Drew y J. D. Wilkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 557 (1977);
b) A. Mawby y G. E. Pringle, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 517 (1972).

- 32) J. P. Collman y L. S. Hegedus, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", University Science Books, Mill Valley, California 1980.
- 33) U. Franke y E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 165, 329 (1979).
- 34) W. R. Roper, G. E. Taylor, J. M. Waters y L. J. Wright, *J. Organometal. Chem.*, 182, C46 (1979).
- 35) G. Fachinetti, G. Fochi y C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1946 (1977).
- 36) G. Fachinetti, C. Floriani y H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2297 (1977).
- 37) E. Carmona Guzmán, G. Wilkinson, J. L. Atwood, R. D. Rogers, W. E. Hunter y M. J. Zarawotko, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 229 (1980).
- 38) E. Carmona, M. L. Poveda, J. M. Marín, J. L. Atwood y R. D. Rogers, enviado para publicación en *Chem. Commun.*
- 39) P. J. Fagan, J. M. Manríquez, T. J. Marks, V. W. Day, S. H. Vollmer y C. S. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5393 (1980).
- 40) D. F. Shriver, "The Manipulation of Air-sensitive Compounds", McGraw-Hill Book Company, New York 1969.
- 41) W. Wolfsberger y H. Schmidbaur, *Synth. and React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 4, 149 (1974).
- 42) J. L. Atwood, W. E. Hunter, E. Carmona Guzmán y G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 467 (1980).
- 43) G. J. Kubas, *Chem. Commun.*, 61 (1980).
- 44) R. K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42, 2275 (1964).
- 45) J. M. Jenkins y B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc.*, 279 (1963).
- 46) F. Ogilvie, R. J. Clark y J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, 8, 1904 (1969).

- 47) R. Mathieu y R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 9, 2030 (1970).
- 48) R. Poilblanc y M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1301 (1962).
- 49) J.M. Jenkins y J.G. Verkade, *Inorg. Chem.*, 6, 2250 (1967).
- 50) D.F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 2003 (1959).
- 51) R.A. Andersen, R.A. Jones y G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 446 (1978).
- 52) A.H. Norbury, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 17, 231 (1975).
- 53) K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd. Edition, J. Wiley and Sons, New York, 1978.
- 54) E. Maslowsky, "Vibrational Spectra of Organometallic Compounds", J. Wiley and Sons, New York, 1977.
- 55) G.S. Girolami, V.V. Mainz y R.A. Andersen, *Inorg. Chem.*, 19, 805 (1980).
- 56) G.R. Clark, T.J. Collins, K. Mardsen y W.R. Roper, *J. Organometal. Chem.*, 157, C23 (1978).
- 57) S.S. Wreford, J.K. Kouba, J.F. Kirner, E.L. Muetterties, I. Tavaniaepour y V.W. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1558 (1980).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

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

D. José Manuel Martín Elena
titulada: "Compuestos de coordinación y organometálicos de molibdeno en estados de oxidación bajo (0 y II)".

se acordó otorgarle la calificación de SOBRESALIENTE
CUM LAUDE

Sevilla, 13 de Julio 1981

El Vocal.

A Gómez Sanz

El Presidente.

[Signature]

El Vocal.

[Signature]

El Secretario.

F. Calderín

El Vocal.

[Signature]

El Decano.

[Signature]