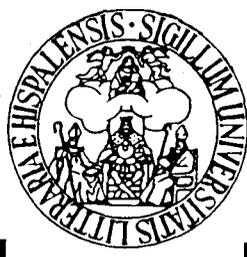


1168373

7/718



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Departamento de Química Inorgánica

Instituto de Investigaciones Químicas

(Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja)

ESTUDIO DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE Mo Y U

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARÍA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 27 número 342 del libro
correspondiente. 27 FEB 1999

Sevilla,

El Jefe del Negociado de Tesis.

Mª del Mar Conejo Argandoña

Sevilla, 1999

ESTUDIO DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE Mo Y U

por

M^a del Mar Conejo Argandoña

Trabajo presentado para aspirar
al título de Doctor en Química
Sevilla, 1999



Fdo.: M^a del Mar Conejo Argandoña

Los Directores:



Luis J. Sánchez Fernández
Investigador Científico
(CSIC)



Ernesto Carmona Guzmán
Catedrático de Química Inorgánica
(Universidad de Sevilla)

Agradecimientos

Los cinco años de trabajo experimental que están tras estas páginas se desarrollaron a partes iguales primero en el Departamento de Química Inorgánica (Universidad de Sevilla) y más tarde en el Instituto de Investigaciones Químicas (Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja, CICIC). En estos años y lugares, muchas personas de muy diferentes ocupaciones y nacionalidades ayudaron en multitud de ocasiones a que el trabajo y el ambiente en el laboratorio fueran especialmente gratos. Vaya mi total gratitud y agradecimiento hacia ellos.

De manera especial quisiera agradecerle a Ernesto la ayuda y confianza depositadas sobre mí y el uranio, sin las cuales nunca hubiera "viajado" por las "tierras raras"; así como su total dedicación a la hora de elaborar esta memoria.

Quisiera dar también las gracias a :

- Luis por todo lo que me ha enseñado y por permitirme continuar la labor que Antonio Pizzano había empezado a desarrollar; y a éste último por la ayuda prestada.
- A Julian por compartir conmigo a "sus actínidos" e iniciarme en este campo de trabajo.
- A Pedro Pérez por "bailar" conmigo en el laboratorio y por los muchos cafés compartidos.
- A todos los miembros "fijos" del grupo de química organometálica: Agustín, Juan, Marga, Manolo y Pilar por todas las cosas que tantas veces me enseñaron.
- A todos los compañeros del grupo, pasados y presentes: Tomás, Jamie, M^a Carmen, Olivier, Soraya, Isaías, Luis Rey, Paco Montilla, Sara, Antonio Pastor, M^a Jesús, Jorge, Paco Martínez, Sabine, Itzia, Marianela, Celia, Diego y a todos los estudiantes alemanes, franceses e italianos que pasaron por Sevilla.
- A Dick (Profesor R.A. Andersen) por poner al servicio de mi química su mente y sus recursos.
- Al personal de administración, servicios, seguridad y mantenimiento, tanto de la Universidad como del CICIC.

- A los compañeros de los grupos de Productos Marinos y Carbohidratos, de los Institutos de Bioquímica y Materiales, y en especial a los chicos y chicas que "veranearon" el pasado agosto en esta "Isla".
- A Luz y Doris por ser como son y a Ricardo por los muchos kilómetros compartidos.
- A LEO porque nunca me dijo "no" a la hora de contar con su ayuda y experiencia.
- A "mis niños" (Rafa, Manuel y Andrés) por los cafés, latas, "chapolines", "tormentas" y horas de laboratorio vividas juntos.
- A Verónica y Murielle por ser más que amigas.
- A mis amigos de fuera del trabajo porque siempre conté con su apoyo.
- A las instituciones públicas y privadas (Junta de Andalucía, Ministerio de Educación y Ciencia e Iberdrola) por las becas concedidas para la realización de esta Tesis.
- Y por último, y no por ello menos especial, a mi familia, por las muchas horas de mi compañía que esta Tesis os ha robado, va por vosotros.

May.

ÍNDICE

Sumario.....	I
Consideraciones previas.....	VII
Acerca de la radioactividad del uranio y su uso en el laboratorio.....	IX
Lista de abreviaturas empleadas.....	XI

Capítulo I:

I.1 Introducción:

Consideraciones Generales.....	1
I.1.1 Complejos de tipo acil(isonitrilo) y su isomerización a los correspondientes derivados de iminoacil(carbonilo).....	3
I.1.2 Compuestos con interacción no clásica B-H-Mo de tres centros y dos electrones (3c-2e).....	9
I.1.3 Reducción de un ligando η^2 -acilo o η^2 -iminoacilo por adición intramolecular de un enlace B-H de un fragmento $H_2B(pz')_2$ coordinado a un átomo de molibdeno.....	16
I.1.4 Procesos de acoplamiento C-C por inserción migratoria, y de adición de B-H, observados en el curso de las reacciones de diversos complejos de dihaptoacilo y dihaptoiminoacilo de molibdeno con algunos isonitrilos.....	19

I.2 Materiales y Métodos Experimentales:

I.2.0 Reactivos y Técnicas empleadas.....	23
I.2.1 Complejos de tipo acil(isonitrilo) y su isomerización a los correspondientes derivados de iminoacil(carbonilo).....	25
I.2.2 Compuestos con interacción no clásica B-H-Mo de tres centros y dos electrones (3c-2e).....	31
I.2.3 Reducción de un ligando η^2 -acilo o η^2 -iminoacilo por adición intramolecular de un enlace B-H de un fragmento $H_2B(pz')_2$ coordinado a un átomo de molibdeno:	

I.2.3.1 Hidroboración de un ligando η^2 -acilo.....	37
I.2.3.2 Hidroboración de un ligando η^2 -acilo en presencia de PMe_3	40
I.2.3.3 Hidroboración de un ligando η^2 -iminoacilo.....	41
I.2.4 Procesos de acoplamiento C-C por inserción migratoria, y de adición de B-H, observados en el curso de las reacciones de diversos complejos de dihaptoacilo y dihaptoiminoacilo de molibdeno con algunos isonitrilos:	
I.2.4.1 Reacción de los acilos de composición $\text{Bp}'\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ con diversos isonitrilos.....	52
I.2.4.2 Reacción de los η^2 -iminoacilos $\text{Bp}'\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NR})\text{Me})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ con los isonitrilos CNXy y $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-p-OMe}$	55

I.3 Análisis de los Resultados:

I.3.1 Complejos de tipo acil(isonitrilo) y su isomerización a los correspondientes derivados de iminoacil(carbonilo).....	65
I.3.2 Compuestos con interacción no clásica B-H-Mo de tres centros y dos electrones ($3c\text{-}2e$).....	73
I.3.3 Adición intramolecular de un enlace B-H sobre un ligando dihaptoacilo o dihaptoiminoacilo unido a un átomo de molibdeno:	
I.3.3.1 Hidroboración de un ligando dihaptoacilo.....	85
I.3.3.2 Efecto de la adición de PMe_3 sobre la hidroboración del ligando acilo.....	90
I.3.3.3 Hidroboración de un ligando dihaptoiminoacilo.....	95
I.3.4 Procesos de acoplamiento C-C por inserción migratoria, y de adición de B-H, observados en el curso de las reacciones de diversos complejos de dihaptoacilo y dihaptoiminoacilo de molibdeno con algunos isonitrilos:	
I.3.4.1 Reacciones de los acilos de composición $\text{Bp}'\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ con diversos isonitrilos.....	99

I.3.4.2 Reacciones de los η^2 -iminoacilos de composición $BpMo(\eta^2-C(NR)Me)(CO)_2(PMe_3)$ con el isonitrilo CNR (R = Xy, $C_6H_4-p-OMe$).....	114
I.4 Referencias	119
Capítulo II:	
II.1. Introducción:	125
II.1.1 Metalocenos de composición Cp'_2UX_2	126
II.1.2 Metalocenos de composición $Cp'_2Cp''UX$	134
II.2 Materiales y Métodos Experimentales:	
II.2.0 Reactivos y Técnicas empleadas.....	137
II.2.1 Metalocenos de U(IV) de composición Cp'_2UX_2 ($Cp' = C_5Me_4H$, $C_5Me_4Bu^t$; X = halógeno).....	139
II.2.2 Reducción de los metalocenos $(C_5Me_4H)_2UX_2$ (X = Cl, I) con $LiBu^t$, en presencia del éter corona 12C4.....	142
II.2.3 Alquilos $(C_5Me_4H)_2U(CH_2SiMe_3)Cl$ y $(C_5Me_4H)_2UR_2$ (R = CH_3 , CH_2SiMe_3 , CH_2CMe_3). Reacción del compuesto $(C_5Me_4H)_2U(CH_2SiMe_3)Cl$ con CO.....	143
II.2.4 Compuestos de composición $(C_5Me_4H)_2Cp'UCl$ y $(C_5Me_4H)_2(C_5H_5)UR$	146
II.2.5 Otras preparaciones.....	148
II.3 Análisis de los Resultados:	
II.3.1 Metalocenos de U(IV) de composición Cp'_2UX_2 ($Cp' = C_5Me_4H$, $C_5Me_4Bu^t$; X = halógeno).....	159
II.3.2 Reducción de los metalocenos $(C_5Me_4H)_2UX_2$ (X = Cl, I) con $LiBu^t$, en presencia del éter corona 12C4.....	168
II.3.3 Alquilos de U(IV) de composición $(C_5Me_4H)_2U(CH_2SiMe_3)Cl$ y $(C_5Me_4H)_2UR_2$ (R = CH_3 , CH_2SiMe_3 , CH_2CMe_3). Reacción del compuesto $(C_5Me_4H)_2U(CH_2SiMe_3)Cl$ con el monóxido de carbono.....	171

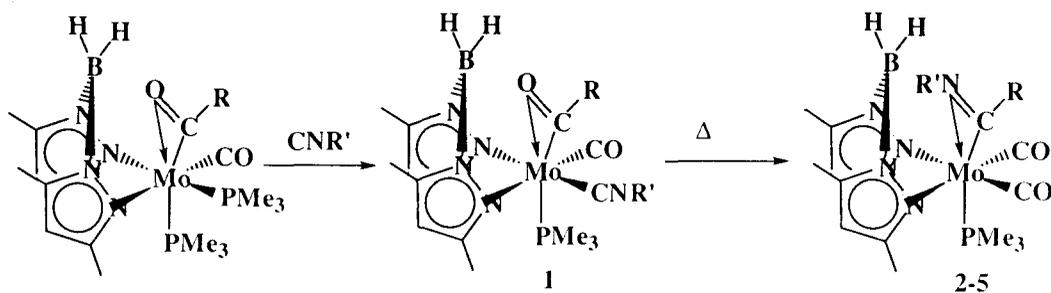
II.3.4 Metalocenos de U(IV) de composición $(C_5Me_4H)_2Cp'UCl$ ($Cp' = C_5H_5, C_5H_4Me, C_5H_4SiMe_3$). Derivados alquílicos $(C_5Me_4H)_2(C_5H_5)UR$ ($R = Me, Bu''$).....	188
II.4 Referencias.....	195
Capítulo III:	
III.1 Introducción:	
III.1.1 Consideraciones generales.....	199
III.1.2 Compuestos de tipo Cp'_3U y Cp'_3UL	200
III.1.3 El enlace en la agrupación Cp'_3U y en los aductos Cp'_3UL :.....	206
III.1.3.1 Los orbitales <i>f</i>	207
III.1.3.2 Interacciones $Cp'-U$ en los uranocenos Cp'_3U . Extensión a los aductos Cp'_3UL	214
III.2 Materiales y Métodos Experimentales	
III.2.0 Datos experimentales previos.....	223
III.2.1 Compuestos de composición $(C_5Me_4H)_3U(CNR)$	224
III.2.2 Síntesis del complejo cianurado de U(IV) $(C_5Me_4H)_3U(CN)$, (13).....	226
III.2.3 Síntesis del compuesto de tipo oxo de U(V) $(C_5Me_4H)_3U(O)$ (14).....	226
III.3 Análisis de los Resultados:	
III.3.1 Consideraciones Generales.....	229
III.3.2 Los aductos de isonitrilo, $(C_5Me_4H)_3U(CNR)$ 11 y 12. Algunos estudios adicionales del carbonilo $(C_5Me_4H)_3U(CO)$, 10.....	231
III.3.3 El compuesto de U(V) de tipo oxo $(C_5Me_4H)_3U(O)$, 14.....	248
III.4 Referencias.....	255
Conclusiones.....	261

SUMARIO

Esta Tesis tiene dos partes bien diferenciadas. En la primera (Capítulo I) se desarrolla el estudio de la reactividad de los ligandos η^2 -acilo y η^2 -iminoacilo coordinados a un átomo de Mo que está además unido a un grupo dihidrobis(pirazolil)borato, $H_2B(pz')_2$. La segunda (Capítulos II y III) describe la síntesis, la caracterización estructural y algunas propiedades químicas de diversos compuestos organometálicos de U(IV) (Capítulo II) y de U(III) (Capítulo III), entre los que se encuentran varios complejos de tipo bis(ciclopentadienilo), Cp'_2UX_2 ($X =$ halógeno, alquilo, etc.) y los aductos del metalloceno de uranio trivalente $(C_5Me_4H)_3U$ con diversos ligandos aceptores π .

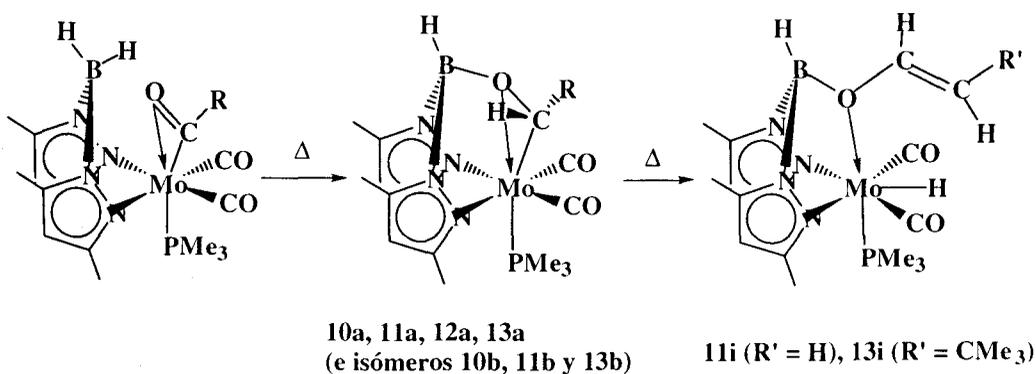
(A) El estudio de la reactividad de diversos complejos que poseen un átomo de molibdeno unido a un grupo dihidrobis(pirazolil)borato, $H_2B(pz')_2$, y que contienen además un ligando dihaptoacilo, $\overline{Mo-C(O)R}$, o dihaptoiminoacilo, $\overline{Mo-C(NR')R}$, revela la existencia de caminos alternativos de reacción y muestra además que la elección de uno u otro depende en muchos casos de la naturaleza de los coligandos que ocupan las restantes posiciones de la esfera de coordinación del metal. Se han investigado las siguientes transformaciones:

1. Isomerización de complejos de tipo η^2 -acil(isonitrilo), $[Mo](\eta^2-C(O)R)(CNR')$ a los correspondientes derivados de η^2 -iminoacil(carbonilo), $[Mo](\eta^2-C(NR')R)(CO)$, en un proceso que implica la desinserción del CO de la agrupación acilo para dar un alquilo heptacoordinado, $[Mo]R(CO)(CNR')$, el cual experimenta una inserción migratoria del isonitrilo que origina el producto η^2 -iminoacilo, de mayor estabilidad termodinámica. Se han obtenido así los nuevos compuestos **2-5**.



- $R = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $R' = \text{Xy}$, $\text{Bp}' = \text{Bp}^*$; (1) (acilo)
 $R = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $R' = \text{Xy}$, $\text{Bp}' = \text{Bp}^*$; (2) (iminoacilo)
 $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{Xy}$, $\text{Bp}' = \text{Bp}$, (3); $R' = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$, $\text{Bp}' = \text{Bp}$, (4); $\text{Bp}' = \text{Bp}^*$, (5)

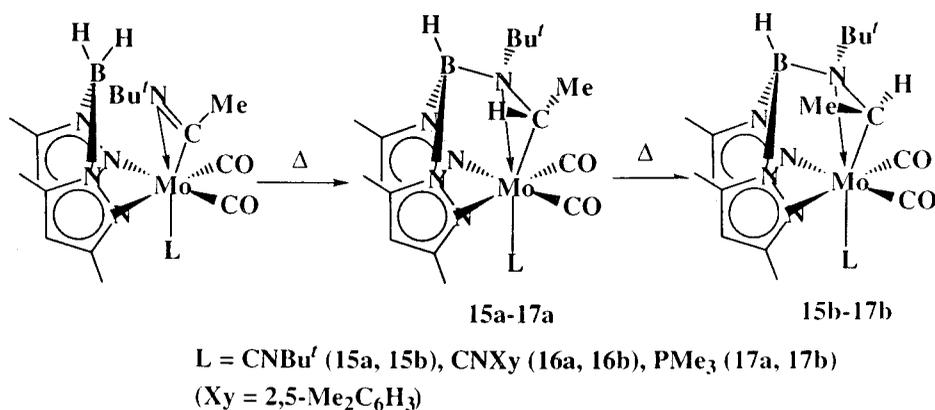
2. Reducción del ligando dihapto acilo coordinado mediante una reacción de hidrobioración intramolecular en la que participa uno de los enlaces B-H del ligando $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}')_2$. Esta reacción da lugar a los compuestos **10-13** que pueden existir en tres formas isómeras **a**, **i** y **b**. Los **a** se formulan como el producto de la adición *syn* del enlace B-H a la función $>\text{C}=\text{O}$ y pueden experimentar una reacción de eliminación $\beta\text{-H}$ que origina hidruros de la misma composición (isómeros **i**), que al parecer son intermedios entre los **a** y los estereoisómeros **b**, siendo estos últimos desemejantes de los **a** en la configuración del átomo de C del ligando acilo funcionalizado.



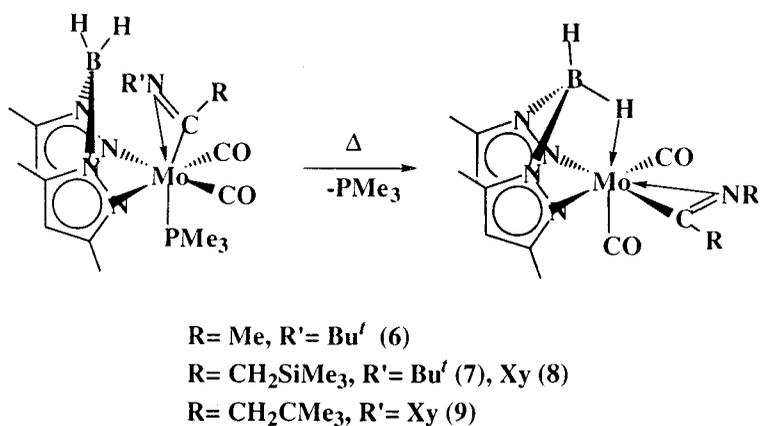
- $\text{Bp}' = \text{Bp}$, $R = \text{Me}$ (10a, 10b), $R = \text{CH}_2\text{CMe}_3$ (12a)
 $\text{Bp}' = \text{Bp}^*$, $R = \text{Me}$ (11a, 11i, 11b), $R = \text{CH}_2\text{CMe}_3$ (13a, 13i, 13b)

3. Reducción análoga de un ligando dihaptoiminoacilo coordinado. Se originan de esta manera los complejos **15-17** que existen también en dos formas isómeras, **a** y **b**.

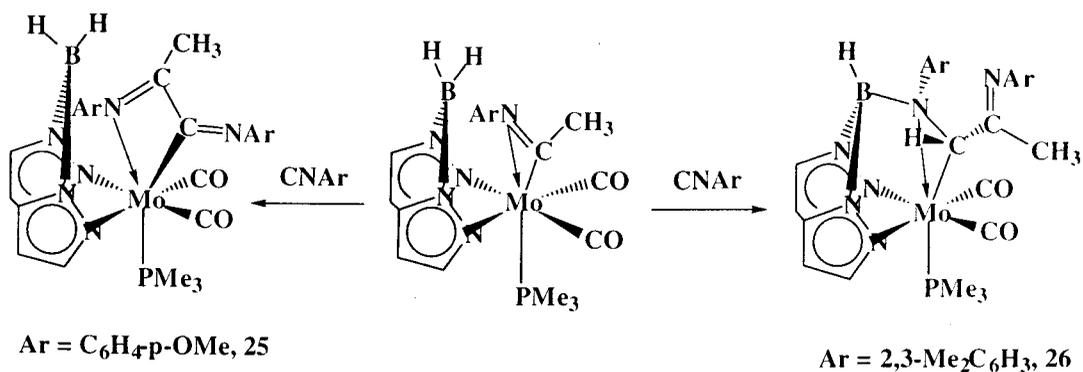
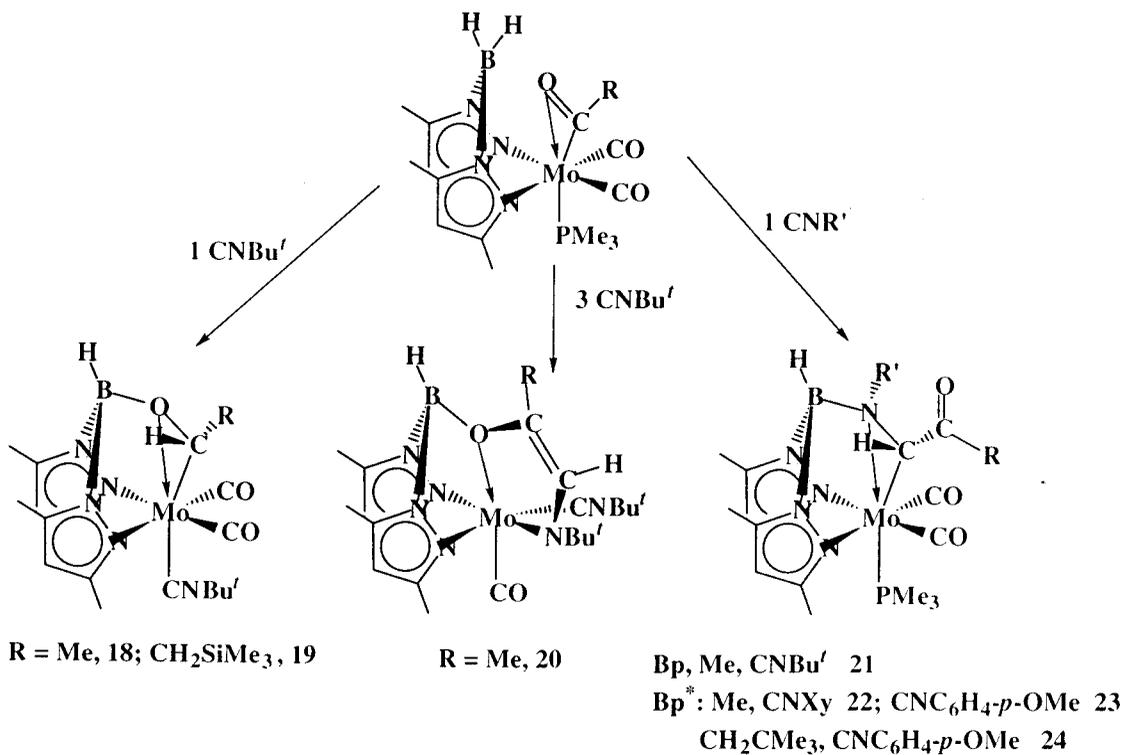
análogas a las antes mencionadas. Resulta interesante destacar que los compuestos de



composición $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}')_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NR}')\text{R})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ disponen de un camino alternativo de reacción que consiste en la pérdida del ligando PMe_3 . La insaturación que esta disociación origina en el átomo de Mo se compensa mediante una interacción no clásica Mo-H-B (compuestos 6-9).



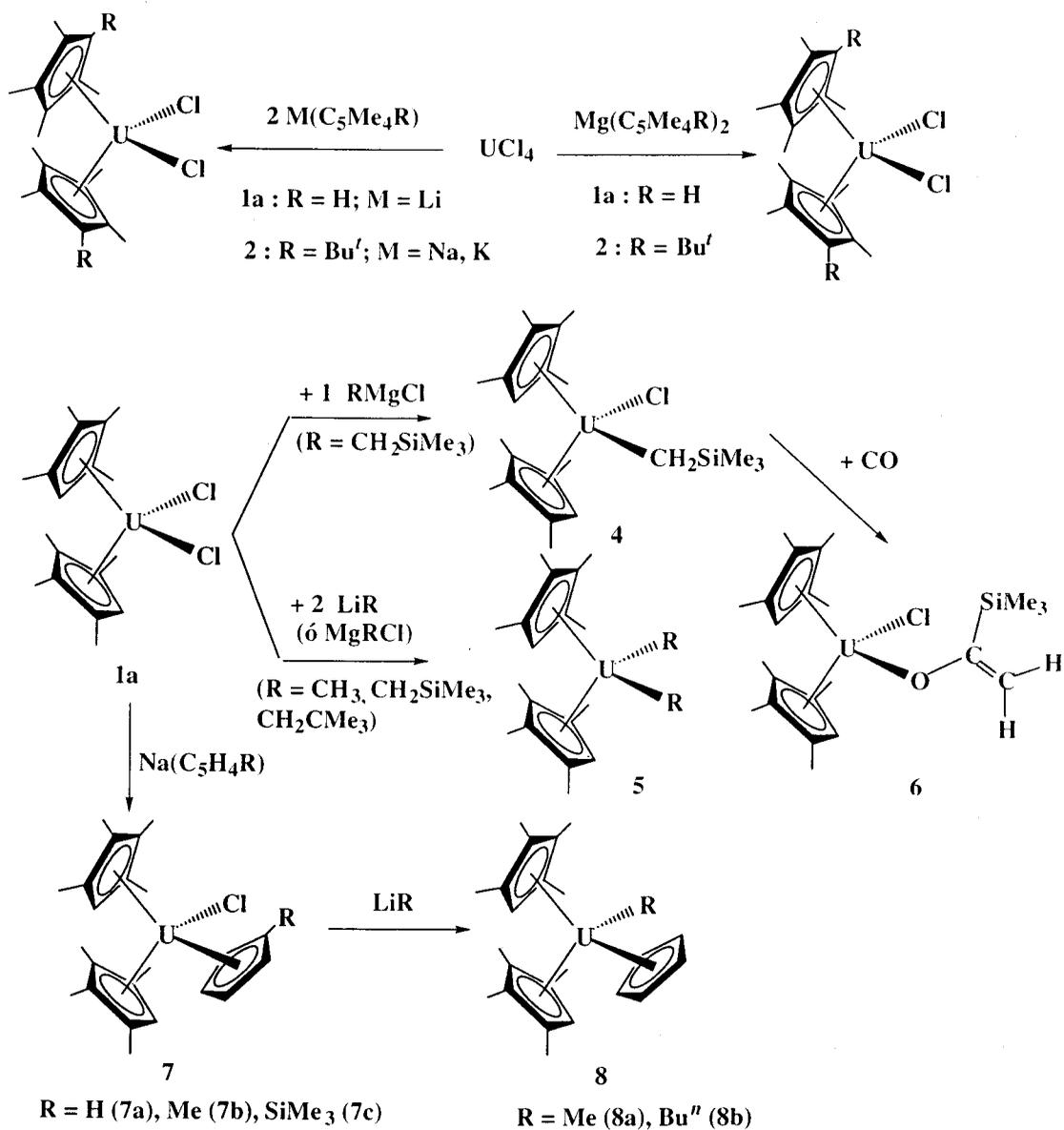
4. Transformaciones análogas a algunas de las anteriores y otras de formación de enlaces C-C, observadas durante el curso de las reacciones de los complejos de tipo $[\text{Mo}](\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})$ y $[\text{Mo}](\eta^2\text{-C}(\text{NR}')\text{R})$ con algunos isonitrilos. Los procesos de este tipo han dado lugar a los compuestos 19-24 y 25-26, según se ilustra en los esquemas adjuntos.



(B)

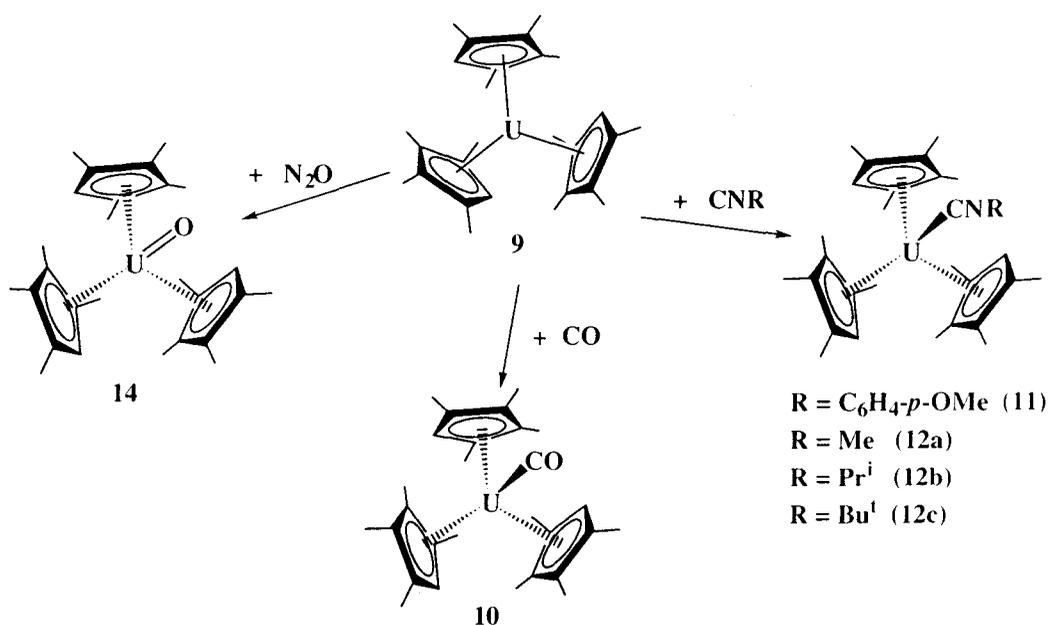
1. La reacción del cloruro de UCl_4 con las sales de los metales alcalinos Li , Na o K , o con la del alcalinotérreo magnesio, de los ligandos de tipo ciclopentadienilo $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ y $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}'$ (es decir, MCp' o MgCp'_2) da lugar a los derivados de bis(ciclopentadienilo) $\text{Cp}'_2\text{UCl}_2$, los cuales experimentan con facilidad reacciones de metátesis para dar otros halocomplejos $\text{Cp}'_2\text{UX}_2$. Se han obtenido también algunos alquilos $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$, **4**, y $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UR}_2$, **5**, ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{CMe}_3$) y se ha investigado la carbonilación del primero de estos para dar el complejo

de enolato $(C_5Me_4H)_2U(Cl)(OC(SiMe_3)=CH_2)$, **6**. En este mismo campo de trabajo se han obtenido compuestos mixtos de dos ligandos Cp' diferentes, $(C_5Me_4H)_2(Cp')UX$, para $X = Cl$ o grupo alquilo y $Cp' = C_5H_5$, $C_5H_4(Me)$, $C_5H_4(SiMe_3)$ (compuestos **7-8**).



2. El átomo de uranio del compuesto $(C_5Me_4H)_3U$, **9**, preparado con anterioridad por nuestro grupo de trabajo, posee una significativa, y en principio insospechada, capacidad para actuar como donador de densidad electrónica pi desde sus orbitales 5f de

la simetría apropiada. Se ha investigado el comportamiento dinámico en disolución de su aducto de CO, $(C_5Me_4H)_3U(CO)$, **10**, asimismo obtenido previamente por nosotros, y se han preparado sus isotopómeros $(C_5Me_4H)_3U(^{13}CO)$ y $(C_5Me_4H)_3U(C^{18}O)$, este último de manera involuntaria, y por causa de la presencia de aproximadamente un 10% de $C^{18}O$ en la muestra de ^{13}CO utilizada. Se han obtenido y caracterizado también los aductos $(C_5Me_4H)_3U(CNR)$ de diversos isonitrilos aromáticos y alifáticos (compuestos **11** y **12** respectivamente), y se ha preparado un complejo de U(V) de tipo oxo, monómero, de composición $(C_5Me_4H)_3U(O)$.



CONSIDERACIONES PREVIAS

Como se indicó en el Sumario, los trabajos de investigación que se describen y discuten en esta Memoria se han estructurado en dos grandes capítulos de contenido dispar: en el primero se estudian diversos compuestos organometálicos de un elemento de transición *d*, el molibdeno, mientras que el segundo, que en realidad está compuesto por dos, supone una incursión en determinados campos de la química organometálica de un elemento de transición interna, el actínido uranio.

La primera parte es continuación de una línea clásica de nuestro grupo, ya que como se verá en su momento, describe la génesis, la reactividad y las características estructurales de una familia de compuestos de molibdeno que poseen un ligando acilo o iminoacilo en la esfera de coordinación del metal. El segundo, en cambio, aborda por primera vez en una Tesis Doctoral de nuestro grupo el estudio de la química organometálica del elemento uranio. Como se explicará en su momento, los trabajos en este área suponen la prolongación y extensión de la importante labor desarrollada por el Dr. Julian S. Parry, investigador postdoctoral en nuestro grupo de trabajo durante el período 1993- 95 e iniciador de esta línea de investigación, y se traducen en la síntesis y caracterización estructural de diversos compuestos organometálicos de uranio tri y tetravalente, la mayoría de los cuales contiene dos o tres ligandos tetrametilciclopentadienilo. Al comienzo de los apartados I.1 (Mo), II.1 y III.1 (U) se especifican con la concreción suficiente los objetivos de cada uno de estos capítulos.

La mayor parte de los resultados obtenidos durante la realización de esta Tesis Doctoral están hasta el presente inéditos y se publicarán en el transcurso de los próximos meses. Algunos han visto ya la luz o se publicarán en breve:

1.- "Reactivity studies of η^2 -acyl complexes of molybdenum. Kinetics of η^2 -acyl to η^2 -iminoacyl isomerization in their reactions with isocyanides". *J. Chem. Soc., Dalton*

Trans.,1996, 3687.

2.- "U(III) and Th(III) Derivatives of the Tetramethylcyclopentadienyl Ligand". *Chem. Eur. J.*, enviado para su publicación. Esta publicación se efectúa en colaboración con el grupo del Profesor R.A. Andersen, de la Universidad de California en Berkeley, puesto que además de nuestros resultados incluye los de dicho grupo sobre otros metallocenos de U(III) y sus aductos con isonitrilos.

Nueve de los compuestos que se describen en esta Memoria se han caracterizado estructuralmente en el estado sólido mediante difracción de rayos X. Tales estudios se han realizado de manera independiente a nuestro trabajo por lo que deseamos dejar constancia de nuestro agradecimiento a los investigadores que los han llevado a cabo: Doctores Angeles Monge, Caridad Ruiz y Enrique Gutiérrez del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) ; Doctora Madeleine Schultz de la Universidad de California en Berkeley (UCB); Doctor Pedro Valerga de la Universidad de Cádiz (UCA) y Doctores Simon Coles y Michael B. Hursthouse de la Universidad de Wales en Cardiff (UCW).

<u>Compuesto (pág.)</u>	<u>Procedencia de los datos</u>
Mo: 6 (82)	ICMM
14a (92)	ICMM
20 (106)	ICMM
22 (113)	ICMM
U: 1a (166)	UCA
2 (167)	UCA
7b (190)	UCW
11 (236)	UCB
13 (238)	UCB

Acerca de la radioactividad del Uranio y su uso en el laboratorio

El uranio fue detectado por primera vez en el mineral denominado pecblenda en el año 1789 por Klaproth, si bien fue Péligré, en 1841, el primero que aisló dicho elemento en su forma metálica. Hasta el año 1896 el uranio permaneció como un elemento más de la Tabla Periódica formulada por Mendeleev en 1872. Fue en aquel año cuando Henri Becquerel descubrió sus propiedades radioactivas. A pesar de la trascendencia de este descubrimiento, la importancia del uranio no fue firmemente establecida hasta el descubrimiento de la fisión nuclear en 1938 por Otto Hahn y Fritz Strassmann.

En la naturaleza, el uranio se encuentra como una mezcla de tres isótopos, ^{238}U (99.27%), ^{235}U (0.72%) y ^{234}U (>0.01%), cuyas vidas medias respecto a la emisión natural de partículas α son respectivamente $4.47 \cdot 10^9$, $7.04 \cdot 10^8$ y $2.45 \cdot 10^5$ años. De los tres, el más importante es el isótopo ^{235}U , el cual, como es bien sabido, experimenta la fisión nuclear por la acción de neutrones lentos, con liberación de cantidades ingentes de energía. El isótopo ^{238}U se usa principalmente como materia prima para obtener, mediante bombardeo de neutrones, otros isótopos más pesados (^{239}U) que proporcionan Pu, el combustible principal de las centrales nucleares.

El Consejo de Seguridad Nuclear, dependiente del Ministerio de Industria, de acuerdo con el Reglamento de Instalaciones Nucleares y Radiactivas, aprobado por Decreto 2869/1972, de 21 de Julio, clasificó los principales radionucleótidos, en función de su radiotoxicidad relativa. En dicha clasificación (BOE, 37; 12-2-92) tanto el U empobrecido, como el isótopo ^{238}U , son considerados como de la más baja radiotoxicidad. Los óxidos de uranio que se encuentran en el comercio, empleados frecuentemente como material de partida para el desarrollo de la química de este elemento, tienen un contenido muy bajo de ^{235}U .

A modo de comentario informativo de referencia, la radiación natural de la mayoría de los isótopos del Pu, puede ser apantallada por una simple hoja de papel. Esta observación puede servir para evaluar lo que una capa de vidrio de un matraz puede hacer con la mucho más débil radiación emitida por el menos activo de los isótopos del uranio (^{238}U). No obstante lo anterior, se han extremado las precauciones experimentales, trabajando siempre en una vitrina provista de un tiro muy eficaz, con guantes y procurando reducir los residuos generados, los cuales se han procesado de manera independiente al resto de los producidos en el laboratorio.

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

(A) Abreviaturas generales:

- α indicador de posición de un átomo o grupo (primera) respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia.
- β indicador de posición de un átomo o grupo (segunda) respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia.
- Bp dihidrobis(1-pirazolil)borato, $H_2B(pz)_2$
- Bp* dihidrobis(3,5-dimetil-pirazolil)borato, $H_2B(pz^*)_2$
- Bp' Bp o Bp*
- Buⁿ $CH_3CH_2CH_2CH_2$, radical *n*-butilo
- Bu^t $(CH_3)_3C$, radical *terc*-butilo
- CNR isonitrilo orgánico
- Cp ciclopentadienilo, $(C_5H_5)^-$
- Cp* pentametilciclopentadienilo, $(C_5Me_5)^-$
- Cp' ciclopentadienilo en general, con o sin sustituyentes
- Cy ciclohexilo, *c*- C_6H_{11}
- dmpe dimetilfosfinaetano, $(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2$
- Et grupo etilo, CH_3CH_2
- Et₂O éter etílico (dietil-éter), $(CH_3CH_2)_2O$
- 12C4 éter corona 12, 4; $-(CH_2CH_2O)_4-$
- η indicador de la hapticidad de un ligando
- γ indicador de posición de un átomo o grupo (tercera) respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia.
- k_{obs} constante de velocidad observada para un determinado proceso
- Me grupo metilo, CH_3
- μ indicador de la posición de determinado ligando actuando de puente entre dos

átomos, grupos etc.

ORTEP tipo de representación de datos cristalográficos (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program)

Ph grupo fenilo, C_6H_5

pz anillo de 1-pirazolilo, $(C_3N_2H_3)^-$

pz* anillo de 3,5-dimetil-pirazolilo, $(Me_2C_3N_2H_1)^-$

pz' pz o pz*

R radical o grupo orgánico

$t_{1/2}$ vida media de una especie o proceso

THF tetrahidrofurano, C_4H_8O

Tp hidrottris(1-pirazolil)borato, $HB(pz)_3$

Tp* hidrottris(3,5-dimetil-pirazolil)borato, $HB(pz^*)_3$

Tp' Tp o Tp*

ν (ó $\bar{\nu}$) frecuencia (o número de onda) de tensión de un determinado enlace

Xy 2,6-dimetilfenilo; $2,6-Me_2C_6H_3$

(B) Abreviaturas empleadas para resonancia magnética nuclear (RMN):

c cuartete

ca cuartete ancho

δ desplazamiento químico en ppm

d doblete

da doblete ancho

dcd doble cuartete de doblete

dd doble doblete

$\Delta\nu_{1/2}$ anchura media de una banda espectral

HMBC experimento de correlación 1H - ^{13}C a largo alcance (Heteronuclear Multiple-Bond Coherence)

HMQC	experimento de correlación ^1H - ^{13}C a corto alcance (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence)
$^nJ_{AB}$	constante de acoplamiento (en Hz) entre los núcleos A y B separados por n enlaces
NOE	experimento de acoplamiento entre átomos próximos en el espacio (Nuclear Overhauser Effect)
ppm	partes por millón
s	singlete
sa	singlete ancho
t	triplete
T_1	tiempo de relajación longitudinal

CAPÍTULO I

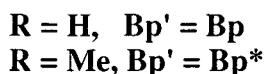
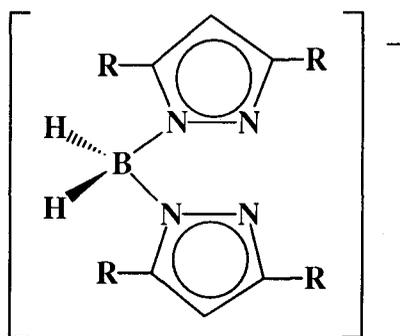
I.1 INTRODUCCIÓN

CONSIDERACIONES GENERALES

Las reacciones de inserción migratoria constituyen en su conjunto una de las transformaciones de mayor relevancia de la Química Organometálica. Las más importantes entre ellas son con toda probabilidad las que implican a los enlaces M-H o M-C, y a algunas moléculas insaturadas tales como el monóxido de carbono, CO, las olefinas, $>C=C<$, o los isonitrilos orgánicos, CNR.

Desde hace muchos años nuestro grupo de investigación concentra una parte de su actividad en el estudio de algunas de estas transformaciones. Dentro de la que se desarrolla con los elementos del grupo 6, Mo y W, estos trabajos tienen como finalidad el conocimiento de los factores que gobiernan la inserción migratoria del CO y de los isonitrilos en los enlaces M-C.

El primer Capítulo de esta Tesis Doctoral supone una contribución adicional a esta línea de trabajo, ya que analiza la reactividad química de diversos complejos de Mo que contienen ligandos acilo e iminoacilo. Todos ellos poseen además un ligando auxiliar de naturaleza bidentada de tipo dihidrobis(pirazolil)borato, $(H_2Bp')^-$ ($Bp' = Bp$,



Bp^*), el cual sirve en algunos casos sólo como soporte, por lo demás ocioso desde un punto de vista químico, del átomo metálico, permitiendo que sobre la agrupación $[H_2Bp'Mo]$ tengan lugar diversas transformaciones químicas. En otros, sin embargo,

este ligando no desempeña un papel subsidiario de mero espectador sino que llega a constituirse en una parte esencial de la reactividad observada, participando a través de uno de sus enlaces B-H en diferentes reacciones de adición o en otros procesos alternativos.

Por razones de coherencia científica, a las que se añaden otras no menos importantes como las de facilitar su estudio y difusión mediante una exposición ordenada, se ha considerado procedente dividir este Capítulo en cuatro secciones:

- Reactividad de los ligandos acilo e iminoacilo en complejos de molibdeno que contienen además un grupo dihidrobis(pirazolil)borato.
- Compuestos con interacción no clásica B-H-Mo de tres centros y dos electrones (3c-2e).
- Reacciones de hidroboração de los ligandos η^2 -acilo y η^2 -iminoacilo.
- Reacciones de los acilos $Bp^*Mo(\eta^2-C(O)R)(CO)_2(PMe_3)$ e iminoacilo $Bp^*Mo(\eta^2-C(NR')R)(CO)_2(PMe_3)$ con isonitrilos.

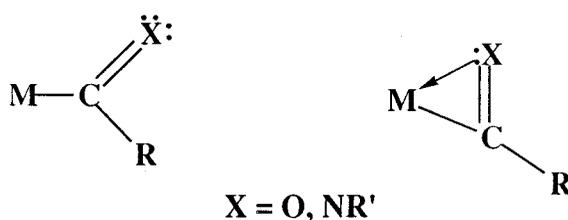
En los apartados siguientes de esta Tesis Doctoral se describen con detalle los estudios efectuados en cada una de estas líneas de trabajo.

I.1 INTRODUCCIÓN

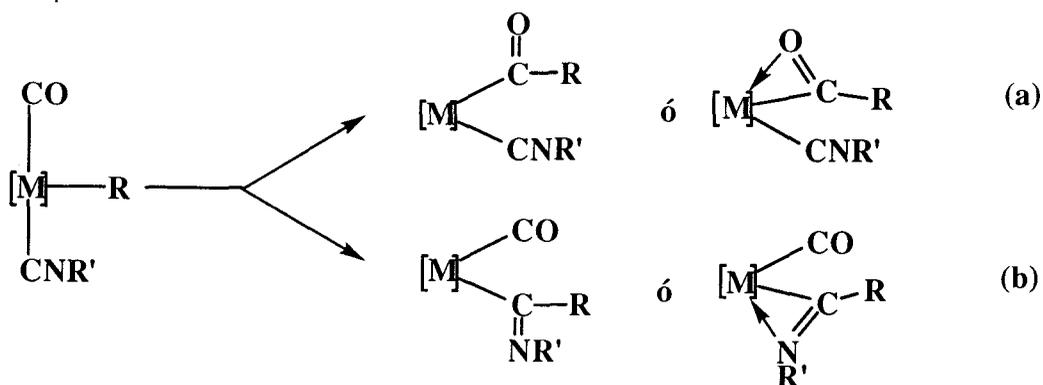
I.1.1 Complejos de tipo acil(isonitrilo) y su isomerización a los correspondientes derivados de iminoacil(carbonilo)

El monóxido de carbono (CO) y los isonitrilos orgánicos (CNR) son moléculas pseudoisoelectrónicas que poseen una gran importancia como ligandos en los complejos de los metales de transición. Su unión al metal se efectúa a través del átomo de C y tanto el uno como los otros poseen características similares de enlace, ya que se comportan como donadores σ y aceptores π . Su capacidad aceptora de densidad electrónica les permite estabilizar los estados de oxidación más bajos de los metales de transición, destacando sobremanera a este respecto el CO, ya que la facultad para la donación σ varía en el sentido $\text{CNR} > \text{CO}$, mientras que la acidez π lo hace en el sentido contrario, es decir, $\text{CO} > \text{CNR}$.^[1]

Estos ligandos insaturados tienen una gran facilidad para insertarse en los enlaces M-C y originan los correspondientes acilos (M-C(O)R) o iminoacilos (M-C(NR')R). Tanto unos como otros pueden presentar coordinación mono- o dihapto.



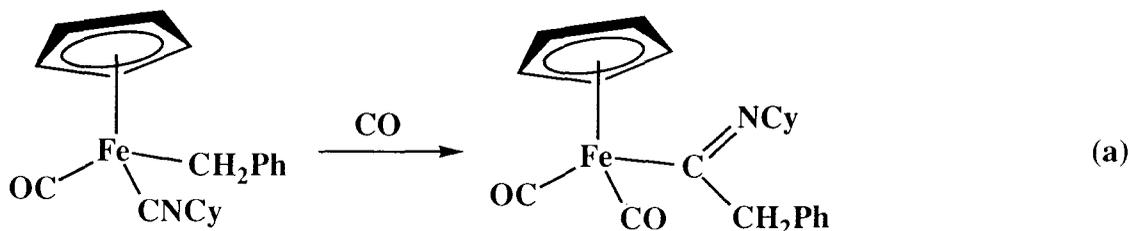
En el primer caso actúan como donadores de un electrón mientras que en el segundo ceden formalmente tres electrones al centro metálico. El proceso de inserción, además de ser una reacción fundamental en Química Organometálica,^[2] es de gran interés técnico, tanto en los procesos que transcurren de manera estequiométrica como en muchos catalíticos.

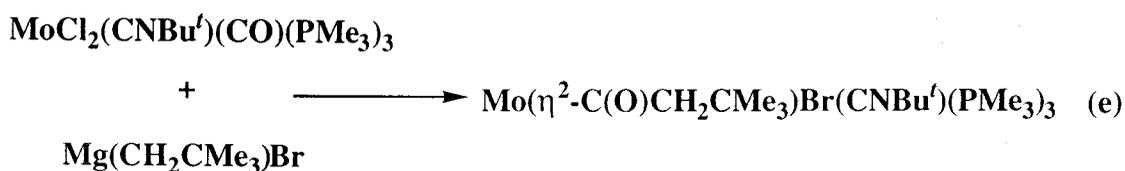
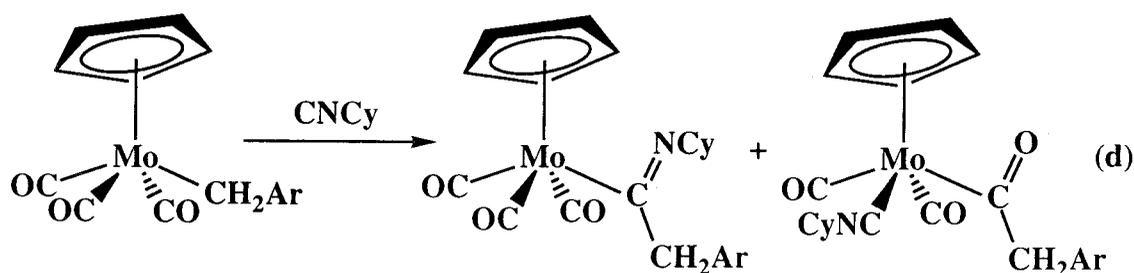
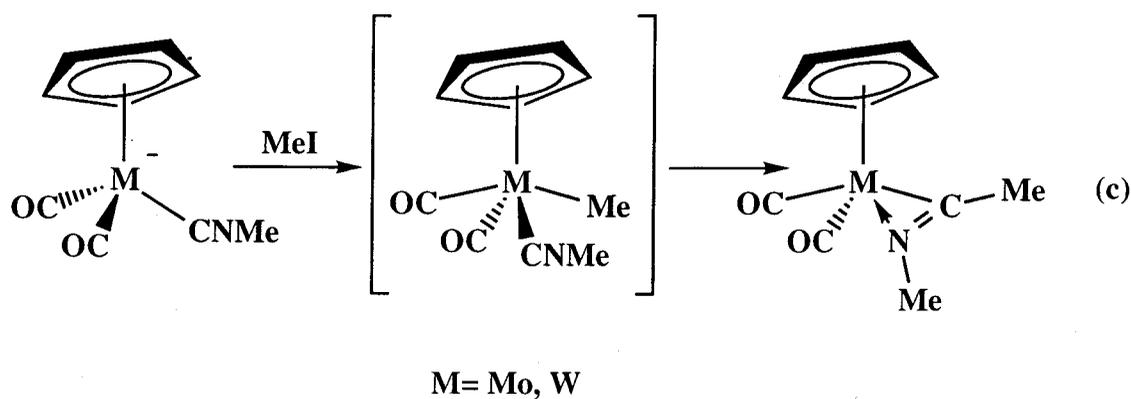


Esquema 1

Dada la similitud de estas moléculas (CO y CNR'), se han desarrollado algunos estudios para establecer la que participaría en el proceso de inserción cuando la migración del grupo alquilo pudiera tener lugar indistintamente a una u otra (Esquema 1).

Los estudios teóricos llevados a cabo por Hoffman y colaboradores,^[3] con el sistema $Mn(Me)(CO)_4L$ ($L = CO$ o CNR'), han puesto de manifiesto que la formación del acilo está favorecida cinéticamente, mientras que desde el punto de vista termodinámico el iminoacilo es más estable. En la bibliografía se recogen muchos ejemplos de competencia entre ambos procesos emigratorios observándose en la mayoría de ellos coincidencia con las previsiones anteriormente citadas.^[4] (Esquema 2; ecuaciones a, b y c)



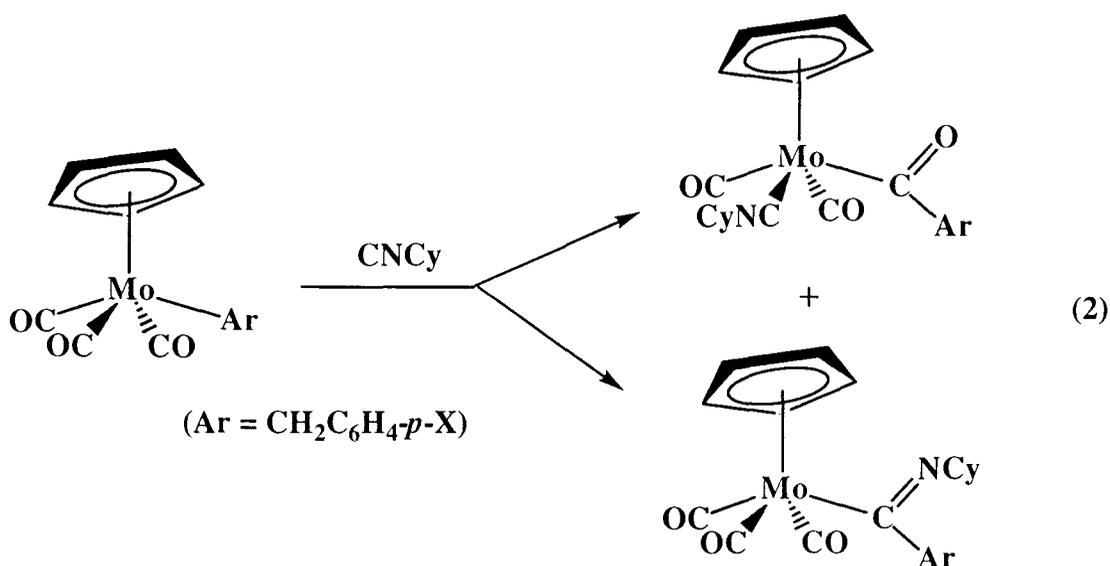
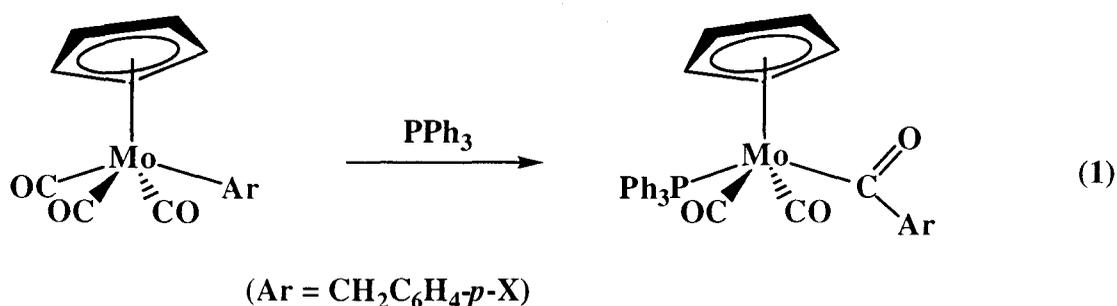


Esquema 2

Sin embargo, en algunos ejemplos ya descritos el único producto que se aísla es el acilo, mientras que en otros se forman las dos especies.^[5,6] (Esquema 2; ecuaciones d y e)

De forma general, se observó que en estas reacciones de inserción migratoria existe una importante influencia de las características electrónicas y estéricas del fragmento isonitrilo y del sustituyente R unido al metal,^[7] de tal manera que cuanto mayor es el carácter aceptor del grupo alquilo o arilo, su tendencia a emigrar a un ligando CO o CNR' es menor. Un ejemplo límite en este sentido lo constituyen los grupos perfluoroalquilo, que no experimentan por lo general la reacción de inserción, y que sin embargo se descarbonilan con gran facilidad en los correspondientes acilos.^[8]

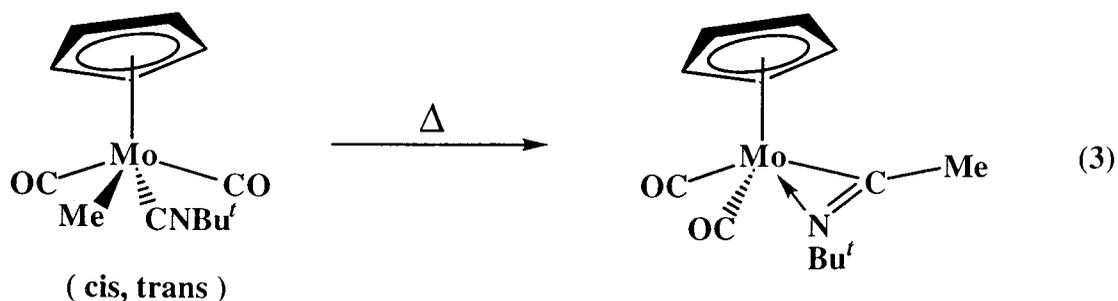
Por otra parte, en los complejos de formulación $\text{CpMo}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-X})(\text{CO})_3$ se ha observado que el tratamiento con PPh_3 conduce a los correspondientes acilos^[9] (Ecuación 1), mientras que en la interacción con CNCy (Cy= ciclohexilo), la naturaleza del grupo X determina la proporción de iminoacilo frente a la de acilo,^[5] aumentando ésta al hacerlo el carácter aceptor de X. (Ecuación 2)



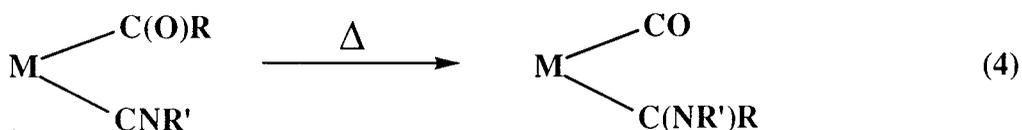
La preferencia por la estructura de acilo o iminoacilo depende también de las características estéricas del ligando isonitrilo. Así, si la reacción indicada en la ecuación 2 se realiza con CNBu' o CNXy , ($\text{Xy} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$), más voluminosos que el CNCy , sólo se forma el acilo.

Los metales que presentan una importante deficiencia electrónica (por ejemplo los elementos de los primeros grupos de las series de transición, los lantánidos y los actínidos) prefieren habitualmente la coordinación dihapto de la agrupación acilo o

iminoacilo. Como ya se ha indicado, esta coordinación es más favorable en los iminoacilos, probablemente por su mayor estabilidad termodinámica, y de hecho los complejos que contienen ligandos CO y CNR coordinados al mismo átomo metálico experimentan de forma casi general la inserción del isonitrilo en el enlace metal-alquilo.^[4a,10] (Ecuación 3 y ecuaciones a, b y c del Esquema 1)



A modo de corolario puede decirse que el análisis global de los datos que ya existen en la bibliografía especializada indica que el complejo de iminoacilo es termodinámicamente más estable que su análogo de acilo, aunque los factores cinéticos pueden favorecer, como por otra parte es lógico pensar, la formación del complejo que contiene al ligando acilo. A pesar de ello y hasta donde alcanzan nuestros conocimientos, el único sistema experimental que corrobora estos supuestos e ilustra la isomerización irreversible de un complejo de tipo $M(C(O)R)(CNR')$ a otro de naturaleza $M(C(NR')R)(CO)$ es el $Bp'Mo(\eta^2-C(O)R)(CNR')(CO)(PMe_3)$, desarrollado por nuestro grupo de trabajo^[11] (Ecuación 4). Con el objeto de obtener información más detallada



sobre el mecanismo de este, en nuestra opinión interesante proceso, se ha investigado con detalle la influencia en el mismo del ligando CNR' utilizado.^[12] En el presente apartado se describen la síntesis de diversos complejos de tipo acil(isonitrilo) e

iminoacil(carbonilo), y los estudios cinéticos necesarios para la propuesta mecanicista que se efectúa.

I.1.2 Compuestos con interacción no clásica B-H-Mo de tres centros y dos electrones (3c-2e)

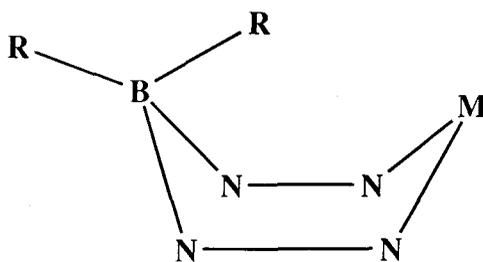
El anión tetrahidroborato (BH_4^-) se comporta normalmente como un agente reductor y como tal, es un reactivo ampliamente utilizado desde hace muchos años en numerosos procesos químicos.^[13] Los complejos estables de los metales de transición que contienen al ligando (BH_4^-) se pueden considerar como modelos de las especies intermedias de aquellas reacciones en las que este anión actúa como agente reductor.^[14]

La química de los aniones del tipo (BR_4^-), resultantes de la sustitución de uno o más átomos de hidrógeno del (BH_4^-) por diversos fragmentos orgánicos R, presenta notables diferencias con respecto a la del anión del que provienen. Ello se debe en gran medida a los efectos estéricos y electrónicos derivados de los grupos R. Entre estos compuestos, deben destacarse por su importancia, y por su estrecha relación con el contenido de la presente Tesis Doctoral, los aniones del tipo poli(pirazolil)borato: $\text{H}_n\text{B}(\text{pz}')_{(4-n)}$ ($n = 0-4$, pz' = anillo de pirazolilo con o sin sustituyentes), que constituyen una clase muy especial de ligandos en la química de la coordinación y en la organometálica.^[15] Se conocen muchos complejos de estos ligandos con la mayoría de los elementos metálicos, tanto de transición, como de las series *s* y *p*, los cuales presentan a menudo estructuras poco frecuentes.^[15]

Entre los diferentes ligandos de tipo poli(pirazolil)borato, los de composición $[\text{HB}(\text{pz}')_3]^-$ (en adelante Tp') han sido objeto de numerosos estudios durante los últimos años. Por contra, aquéllos que contienen al anión $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz}')_2]^-$ (Bp') han recibido, comparativamente, mucha menos atención. Ello se debe, en parte, a las mayores posibilidades de coordinación que cabe esperar en principio del ligando Tp' (tridentado) en comparación con el Bp' (bidentado). En la mayoría de los complejos que contienen al ligando Bp', éste se coordina al centro metálico a través de dos átomos de nitrógeno, uno de cada anillo de pirazolilo, es decir, actúa como ligando bidentado, donador de tres electrones. Se conocen, sin embargo, numerosos complejos en los que el ligando Bp' se

une también al metal a través de una interacción de tres centros M-H-B. Esta modalidad de enlace implica en un sentido formal que el ligando Bp' ceda cinco electrones y ocupe tres posiciones de la esfera de coordinación del átomo metálico.

Es importante señalar, que esta interacción llega a ser posible debido a la peculiar conformación de bote (Estructura I) que adoptan con frecuencia los ligandos $R_2B(pz')_2$ ($R = H$ ó alquilo) al coordinarse a un átomo metálico, conformación que permite la aproximación del sustituyente R colocado en la posición pseudoaxial al átomo del metal. Según la naturaleza del sustituyente R, se puede producir una interacción de tipo M-H-B ($R = H$) o M-H-C ($R =$ alquilo).



(I)

Las características de este enlace de tres centros y dos electrones se pueden contemplar desde dos puntos de vista:

- Interacción de "tipo banana", bien conocida en los boranos.^[16] (Figura 1)
- Interacción agóstica, similar a la que se observa entre un átomo metálico y un enlace C-H en una gran variedad de compuestos que incluyen a diversos alquilos, alquilidenos, polienilos, etc.^[17,18]

La segunda opción parece estar mas próxima a nuestro caso. En ella, se considera que el enlace consta de dos componentes: una de tipo σ , con donación de densidad electrónica desde el orbital enlazante $\sigma_{(CH)}$ a un orbital vacío del centro metálico, y otra de tipo π , con donación desde un orbital ocupado del metal a un orbital de antienlace $\sigma^*_{(CH)}$. (Figura 2)

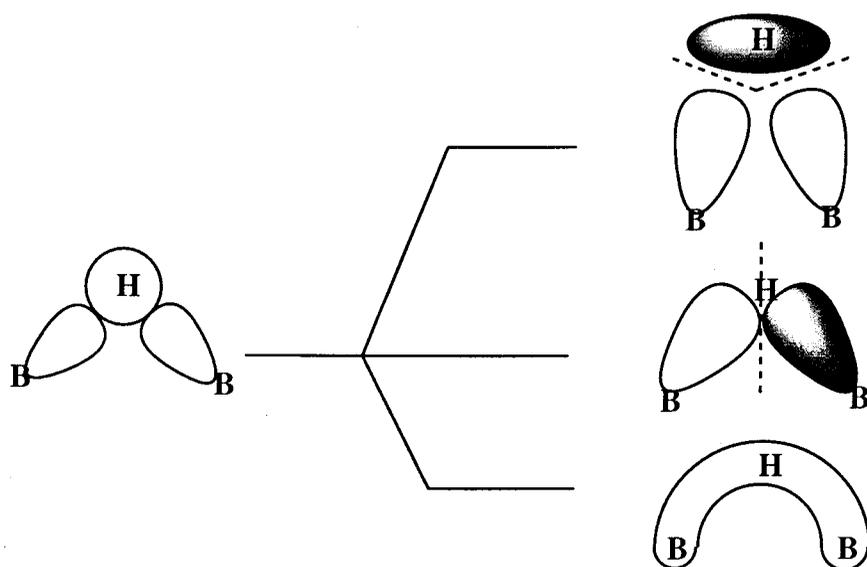


Figura 1

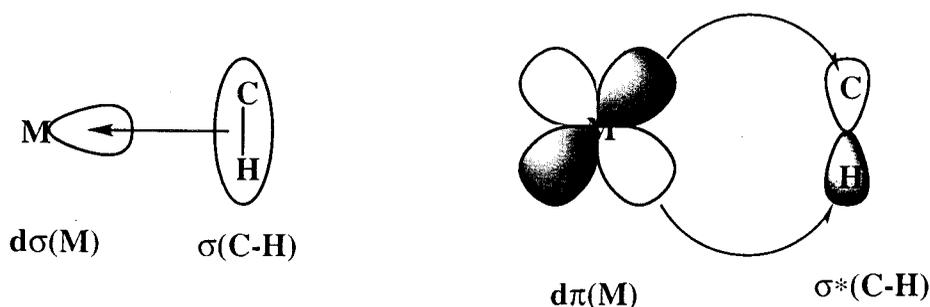
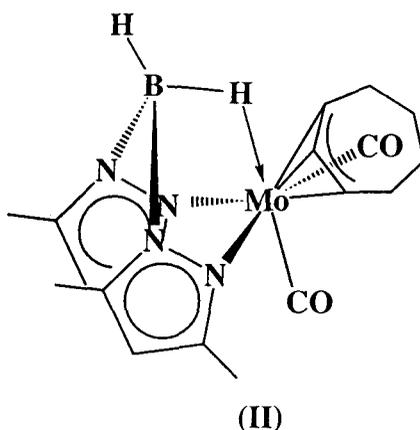
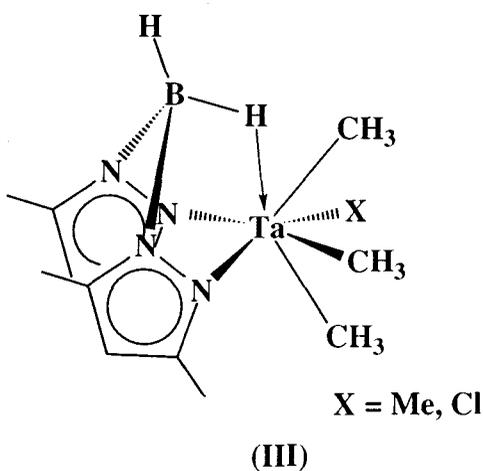


Figura 2

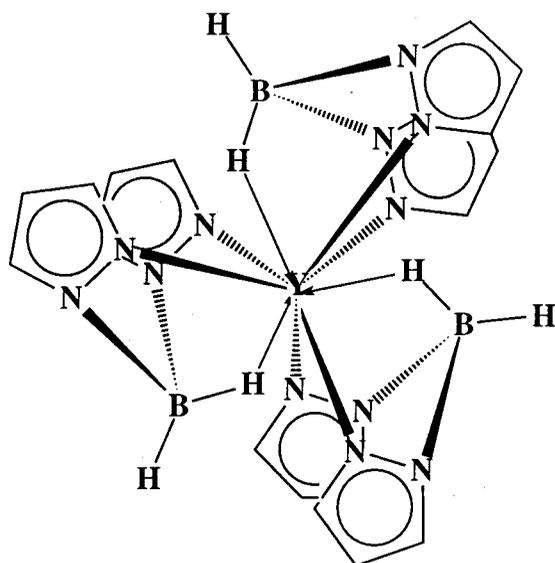
Los primeros ejemplos descritos en la bibliografía en los que el ligando $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)$, (Bp^*) presenta este tipo de enlace fueron los complejos de composición $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)]\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{pz}^* = 3,5\text{-dimetil pirazolilo}$), ($\text{L} = \text{C}_3\text{H}_5$ o C_7H_7).^[19,20] La donación formal al metal de los dos electrones del orbital enlazante que se extiende sobre el grupo Mo-H-B permite que el átomo de Mo alcance así una configuración efectiva de 18 electrones (Estructura II). En el derivado análogo de C_3H_5 se observó también esta interacción.



En la actualidad se conocen bastantes ejemplos de compuestos en los que, gracias a esta unión adicional, los ligandos Bp' se comportan como tridentados.^[21] A veces forman compuestos con estructuras próximas a las que se observan con los ligandos Tp'. Así, se conocen los derivados heptacoordinados $LTaMe_3Cl$ y $LTaMe_4$ tanto para $L = Bp'$ como Tp' , (Estructura III).^[22]

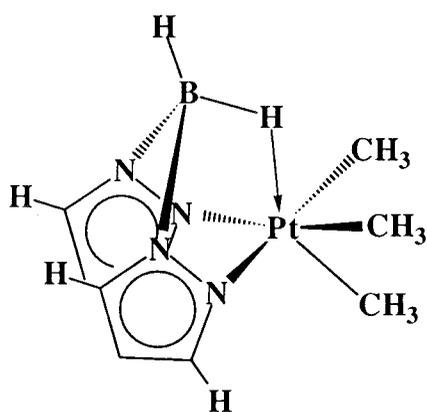


Se han descrito también en la bibliografía otros compuestos en los que se presenta esta interacción no clásica, entre los que pueden mencionarse el $[H(\mu-H)B(pz)_2]CpZrCl_2$ ^[23] y los complejos de Y, Sm, Er y Tb de composición $[H(\mu-H)B(pz)_2]_3 M$.^[24,25,26] El complejo de Y tiene la estructura IV, según se desprende de los resultados de un análisis de rayos X.

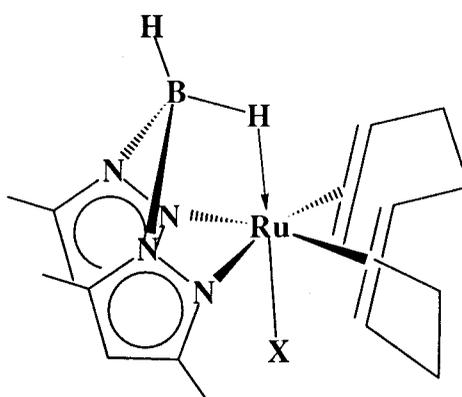


(IV)

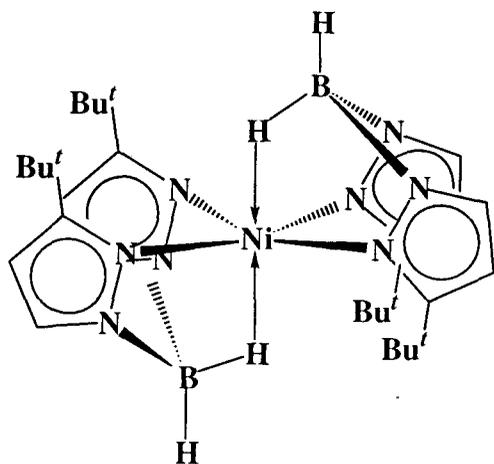
Además de los complejos anteriores que contienen átomos de los metales de los primeros grupos de las series transición y de la serie lantánida, se conocen también algunos ejemplos derivados de los metales de transición más electronegativos. Las estructuras V-VIII son buenos ejemplos representativos de complejos de Pt,^[27] Ru,^[28] Ni^[29] y Cu.^[30]



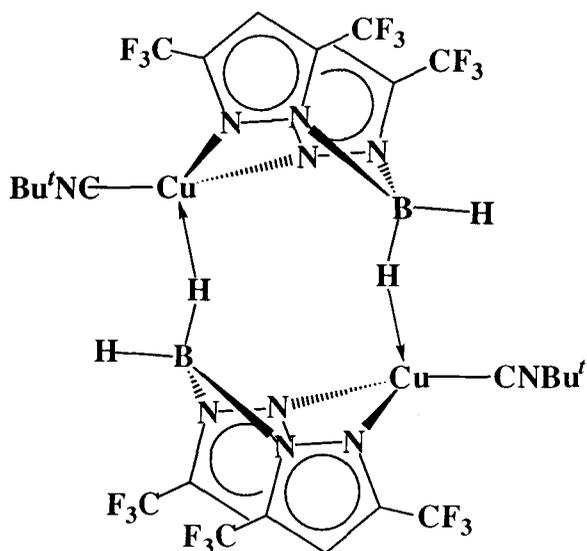
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

El enlace M-H-B es, en la mayor parte de los casos descritos en la bibliografía, bastante inerte y compite favorablemente frente a la coordinación del CO, de las olefinas o de otros reactivos nucleófilos débiles. Por el contrario, se desplaza fácilmente por acción de los reactivos más nucleófilos como la trimetilfosfina, los isonitrilos o el pirazolilo.^[27]

La mayor parte de los compuestos de esta clase ya descritos se han caracterizado mediante difracción de rayos X, demostrándose de manera irrefutable la existencia de la interacción de tres centros y dos electrones M-H-B. La observación de una longitud del enlace M-B de aproximadamente 2.9 Å y de una importante distorsión en el anillo BN₄M que forma el quelato indican claramente la existencia de dicha interacción.^[31] En el espectro de IR, estas especies presentan las vibraciones de tensión correspondientes a los enlaces B-H en los rangos 2530-2480 cm⁻¹ (B-H terminal) y 2280-2010 cm⁻¹ (B-H puente). La posición de esta última banda revela la esperada disminución de la fuerza de enlace B-H puente como consecuencia de la interacción M-H-B y es una característica general de estos compuestos. La espectroscopía de RMN de ¹¹B suele ser también una técnica de utilidad para detectar la presencia de esta interacción. En general, la señal correspondiente aparece a campo algo más alto que en

los compuestos similares que contienen a los ligandos Bp' coordinados según el modo clásico (por ejemplo δ -10.5 ppm en $[\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz})_2]\text{CpZrCl}_2$ y δ -8.3 ppm en $[\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz})_2]\text{CpZr}(\text{CNBu}')\text{Cl}_2$ ^[23]), pero las evidencias más concretas proceden de los valores de las constantes $^1\text{H}\text{-}^{11}\text{B}$. Así en los compuestos de Y que presentan esta interacción^[12] se observa un doblete de dobletes en el espectro de ^{11}B , con valores de $^1J_{\text{BH}}$ comprendidos en los intervalos 120-95 y 88-76 Hz. La constante de acoplamiento mayor es típica de un grupo B-H terminal, mientras que la más pequeña es característica de la agrupación B-H-M. Debido al acoplamiento cuadropolar y a determinados efectos en el modo de relajación de los núcleos de boro, la consecución de una buena resolución espectral requiere a veces el registro de los espectros de RMN de ^{11}B a temperaturas superiores a la ambiente. Este fenómeno es muy común en la aplicación de las técnicas de RMN de ^{11}B .^[32]

El mismo inconveniente se observa también al registrar los espectros de RMN de ^1H de estos compuestos. El cuartete característico que presentan los protones acoplados al átomo de boro (^{11}B , $I = 3/2$, 80.42%) es casi siempre muy ancho, y en algunos casos se confunde con la línea base del espectro de tal modo que ni siquiera llega a observarse. La resolución de estos espectros suele asimismo mejorar muy apreciablemente cuando se registran a temperaturas más altas. Aunque no hay muchos datos en la bibliografía, se espera que la resonancia del protón que participa en el enlace M-H-B aparezca a campo mucho más alto en comparación con los valores que corresponden a un grupo B-H terminal. En los compuestos sintetizados en esta tesis la resonancia del protón M-H-B aparece próxima a 0 ppm, con una diferencia de casi 4 ppm con respecto a la que corresponde al protón B-H terminal.

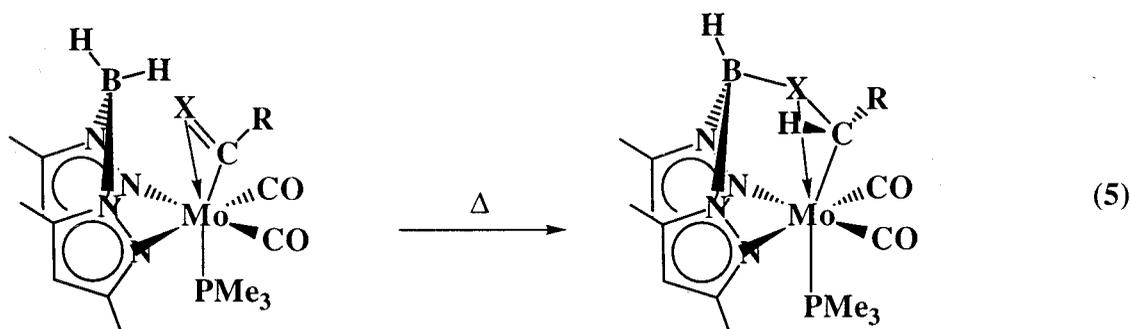
I.1.3 Reducción de un ligando η^2 -acilo o η^2 -iminoacilo por adición intramolecular de un enlace B-H de un fragmento $H_2B(pz')_2$ coordinado a un átomo de molibdeno

La reducción de un ligando acilo coordinado es una de las etapas elementales que componen el ciclo catalítico de algunas transformaciones en las que participa el monóxido de carbono tales como la hidroformilación de alquenos o el proceso Fischer-Tropsch.^[2a,33] Además de estas y otras reacciones catalíticas, se conocen numerosos procesos químicos estequiométricos que requieren la reducción de un grupo [M]-C(O)R. El agente reductor es, con frecuencia, el dihidrógeno aunque en otros casos se puede emplear un silano o estannano, HMR_3 , un borano, " HBR_2 " u otro reactivo hidrogenado, incluyendo un hidruro complejo de un metal de transición.^[34,35,36]

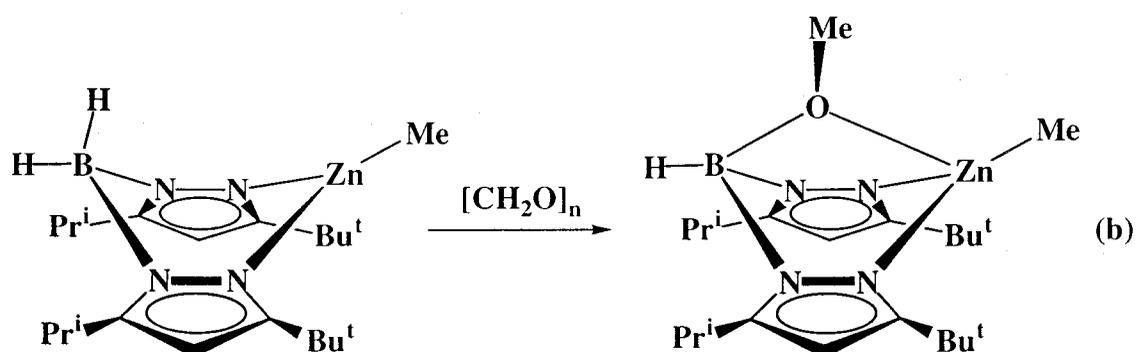
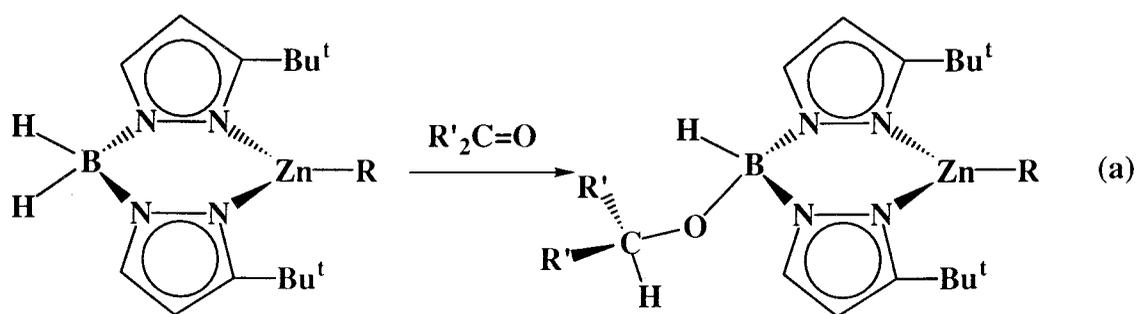
Cuando la fuente que proporciona el hidrógeno necesario para efectuar la reducción es un fragmento B-H, la transformación es de hecho una *hidroboración*, reacción que como es bien sabido posee una enorme importancia en síntesis orgánica.^[37] Aunque se conocen muchos agentes de hidroboración, en esencia son de dos tipos:^[38] boranos, HBR_2 , e hidrobóratos, HBR_3^- , representando R a un átomo de H o un radical orgánico. En general esta transformación no requiere el concurso de un catalizador pero en los últimos años se han abordado con éxito sistemas poco reactivos en las condiciones ordinarias que pueden, no obstante, hidroborarse usando como catalizadores complejos apropiados de los metales de transición, no sólo *d* sino también *f*.^[34,37b,39-42]

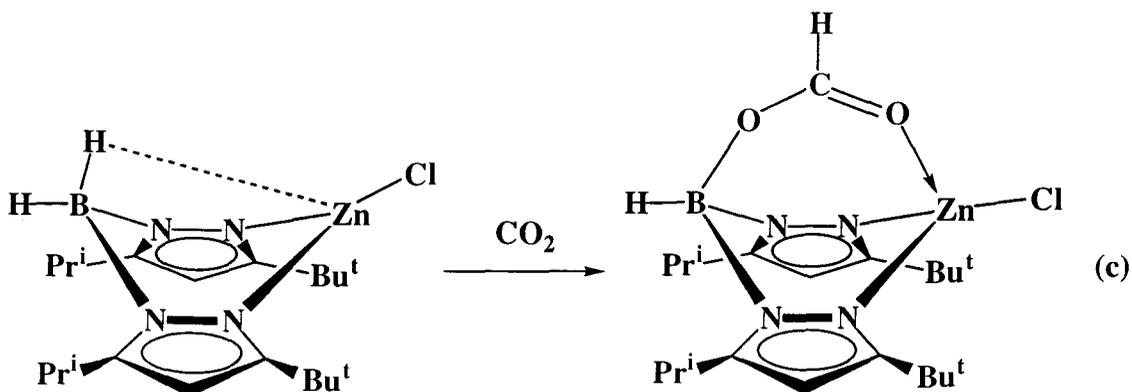
Los ligandos hidropoli(pirazolil)borato, y de modo especial los dihidrobis(pirazolil)borato, $H_2B(pz')_2$, pueden en principio actuar como agentes hidroborantes, merced a la existencia en sus moléculas de dos enlaces B-H. A pesar de esta capacidad potencial se conocen muy pocos casos en los que tal reactividad se haya verificado de manera experimental. Uno de ellos, el primero del que tenemos conocimiento, data de 1979, y corresponde a la reducción, mediante los complejos

$M^{II}[H_2B(pz)_2]_2$ ($M = Co, Ni$ y otros),^[43] de la ciclohexanona y la ciclohexen-3-ona. Aparte de estos resultados, con anterioridad a nuestros propios estudios (Ecuación 5) en este campo,^[11b,44] precursores en el tiempo de los trabajos que bajo el epígrafe arriba enunciado se describen en esta Memoria, sólo se había descrito en la bibliografía la adición a algunas cetonas^[45] de uno de los enlaces B-H del ligando $H_2B(3-Bu^t pz)_2$,



coordinado al átomo de Zn en diversos complejos de composición $[H_2B(3-Bu^t pz)_2]ZnR$ (Esquema 3(a)). En el transcurso de nuestro trabajo, los mismos autores





Esquema 3

han investigado otros sistemas relacionados con el anterior y conseguido la adición de uno de los enlaces B-H a una molécula de formaldehído,^[46a] benzofenona o tiobenzofenona^[46b] o dióxido de carbono.^[46c] Algunas de estas reacciones se recogen en el esquema anterior. También en fechas recientes se ha propuesto una adición B-H similar sobre un fragmento $[W]-\eta^2-C(S)R$.^[46d] En este caso, sin embargo, no existe evidencia experimental alguna que apoye tal hipótesis, basada tan sólo en nuestros propios resultados preliminares obtenidos con los complejos de dihaptoacilo y dihaptoiminoacilo de molibdeno.^[44]

I.1.4 Procesos de acoplamiento C-C por inserción migratoria, y de adición B-H, observados en el curso de las reacciones de diversos complejos de dihaptoacilo y dihaptoiminoacilo de molibdeno con algunos isonitrilos

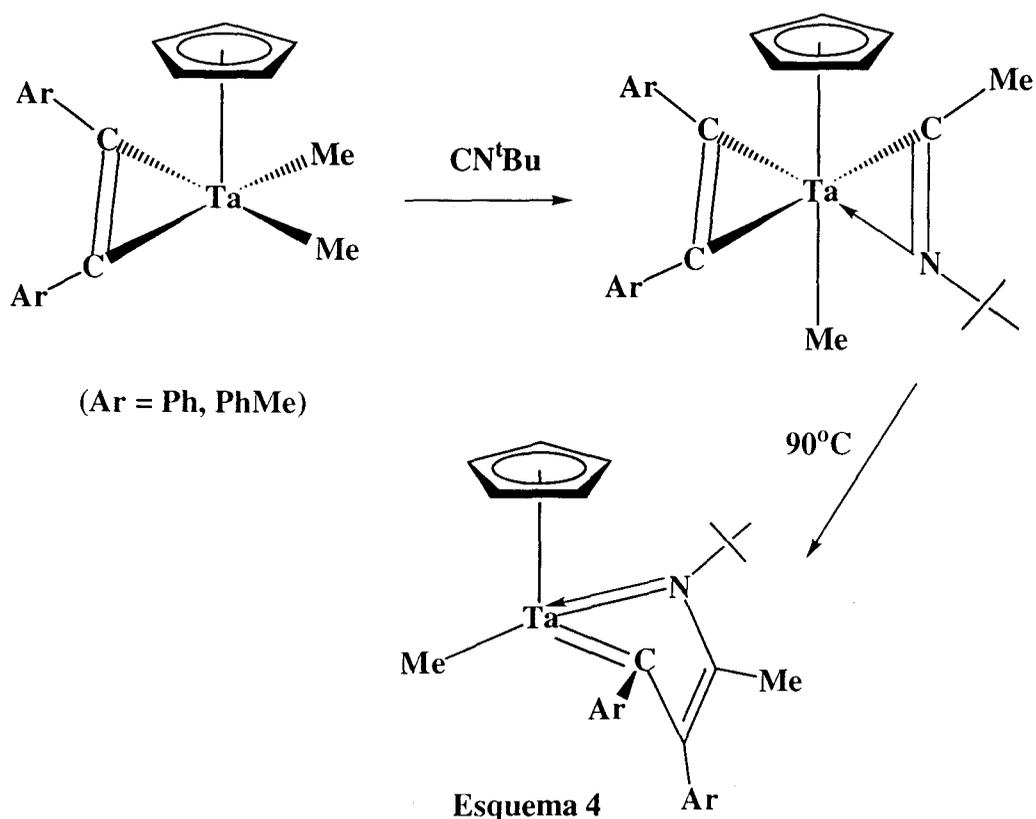
La importancia de la reacción de inserción migratoria del CO en los enlaces M-C a la que ya se ha hecho alusión, ha motivado la realización de numerosos estudios análogos basados en los isonitrilos orgánicos, CNR, cuyas moléculas son isoelectrónicas con la del CO y exhiben además características de enlace similares a las de ésta.[7,8,47,48] los dos procesos guardan numerosas relaciones entre sí, el mecanismo que para ambos se propone es similar y los productos de las transformaciones son asimismo análogos: acilos e iminoacilos, respectivamente, que, como ya se ha indicado, pueden coordinarse al átomo metálico en la forma monohapto o en la dihapto. Pero



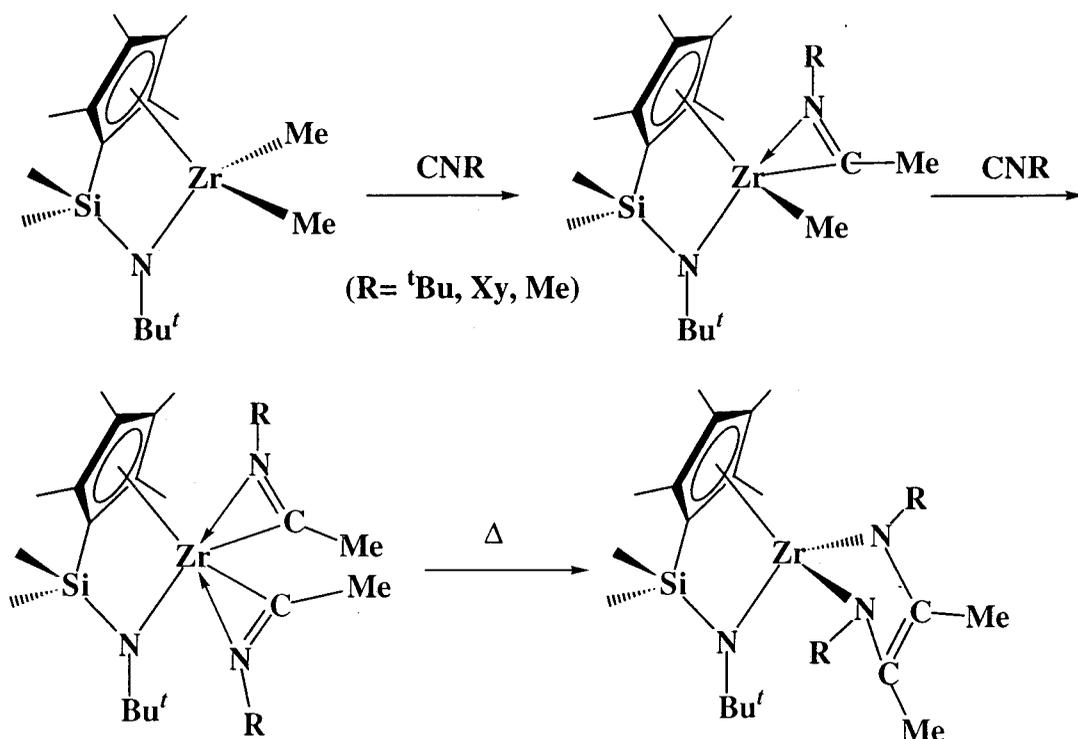
además de estas similitudes existen también diferencias importantes. La tendencia a la inserción emigratoria es mayor para los isonitrilos que para el monóxido de carbono e igualmente el modo de coordinación dihapto es más común en los iminoacilos que en los acilos, probablemente por razones termodinámicas. La inserción doble o triple no se conoce para el CO, aunque la función M-C(O)-C(O)R se puede preparar mediante otros procedimientos, pero resulta, en cambio, muy frecuente para los isonitrilos,[49] hasta el punto que el mecanismo propuesto para la polimerización catalítica de estas moléculas insaturadas implica la inserción de un isonitrilo coordinado en una cadena propagadora de naturaleza de iminoacilo.[49] Esta tendencia a la inserción de los isonitrilos (simple o múltiple) es un aspecto de especial relevancia en el contexto de esta sección de la presente Memoria, como también lo es la circunstancia de que la reacción opuesta a la inserción, es decir la desinserción, ocurre con gran facilidad en los acilos y en muy raras

ocasiones en los iminoacilos.[50]

Se conocen muchas reacciones en las que un ligando iminoacilo se acopla con un fragmento orgánico u organometálico insaturado, con formación de enlaces C-C. En el esquema 4 se muestra la formación de un complejo de Ta que contiene un alquino

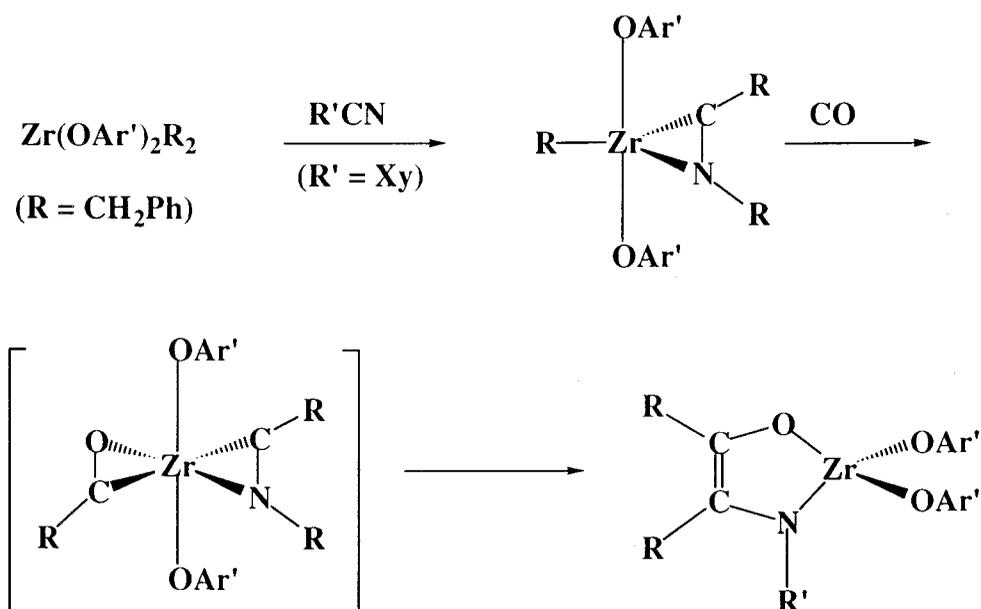


Ar-C≡C-Ar coordinado y un ligando η^2 -C(NBu^t)Me, los cuales se acoplan al calentar a 90°C, originando un heterometalaciclo.[51] Petersen y colaboradores han estudiado diversos sistemas de esta clase[52,53] en los que ocurren acoplamientos similares. El Esquema 5 recoge el acoplamiento de dos ligandos dihaptoiminoacilo unidos a un átomo de circonio para originar un circonaciclo de cinco miembros. Como en otros compuestos similares los átomos de N de tipo amido forman enlaces múltiples con el metal.[52] Además de estos y de otros casos análogos se conocen algunos ejemplos muy recientes de reacciones de acoplamiento que implican a las moléculas de CO y CNR, o a la de los ligandos que resultan de su inserción en los enlaces M-C.[54]



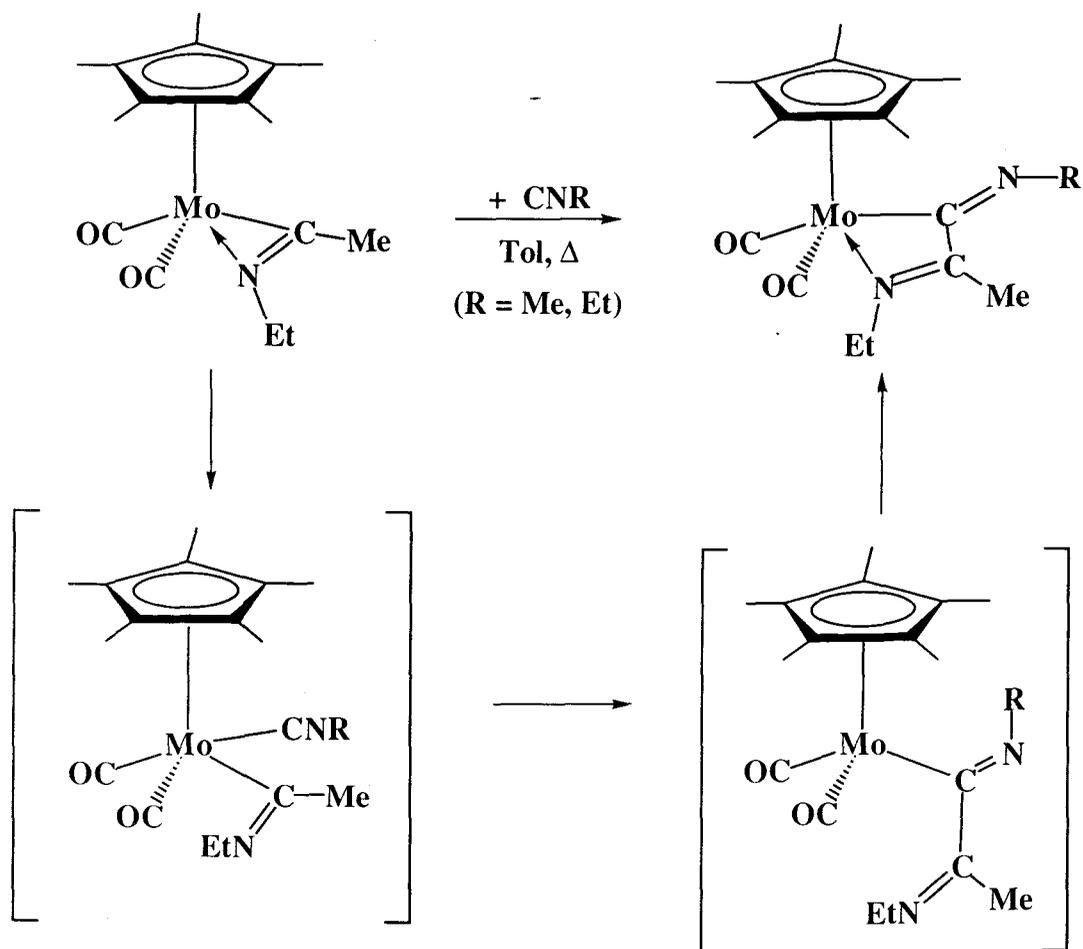
Esquema 5

Los ligandos dihaptoacilo pueden acoplarse de manera similar,^[55] pero se conocen además ensamblajes mixtos de un ligando dihaptoacilo y otro dihaptoiminoacilo,^[56] como el que se representa en el Esquema 6.



Esquema 6

Por último en esta, obligadamente breve sección introductoria, se considera de interés la mención de los estudios recientes de Filippou^[57] en los que se hace referencia a la inserción formal de una molécula de isonitrilo CNR (Esquema 7) en un fragmento



Esquema 7

[Mo]- η^2 -C(NEt)Me. El mecanismo propuesto implica un cambio de la coordinación dihapto de este ligando a la monhapto, seguido de la inserción migratoria del CNR en el enlace [Mo]-C(NEt)Me. La especie insaturada que resulta se estabiliza gracias a la coordinación de uno de los átomos de nitrógeno imínicos, el que permite la formación de un anillo de cuatro miembros, más favorable que el de tres que resultaría de la unión del otro átomo de nitrógeno.

I.2 MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

I.2 MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

I.2.0 Reactivos y Técnicas empleados

Los compuestos sintetizados en este Capítulo han sido preparados bajo condiciones anaerobias siguiendo las técnicas de Schlenk.^[1] Los disolventes se han utilizado recién destilados, anhidros y desoxigenados. La fracción de éter de petróleo utilizada tiene su punto de ebullición entre 40 y 60°C. Los disolventes deuterados empleados se destilaron también sobre agentes desecantes para eliminar la humedad y se desoxigenaron posteriormente.

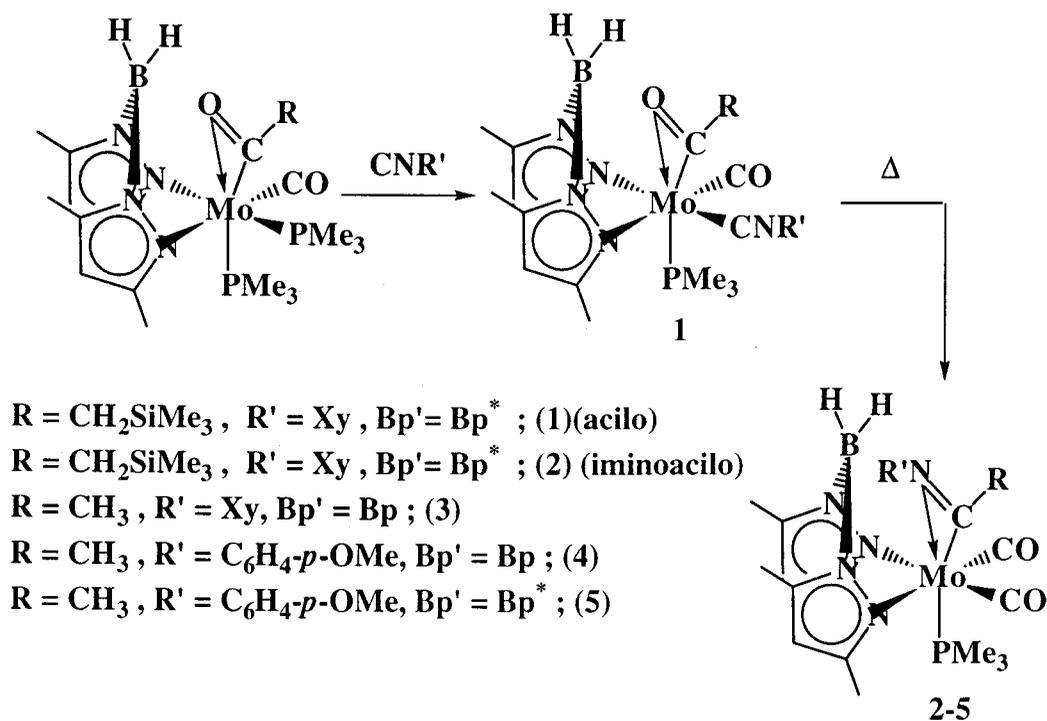
Los ligandos trimetilfosfina,^[2] CNR (R = Bu^t y CNC₆H₄-*p*-OMe),^[3] dihidrobis(pirazolil)borato de potasio,^[4] dihidrobis(3,5-dimetilpirazolil)borato de potasio^[5] y dideuterurobis(3,5-dimetilpirazolil)borato de sodio^[6] se prepararon mediante los procedimientos descritos en la bibliografía, al igual que se hizo^[7] con los siguientes compuestos de Mo, usados como materiales de partida: Bp'Mo(η^2 -C(O)R)(CO)₂(PMe₃), Bp*Mo(η^2 -C(NR')R)(CO)₂(PMe₃), Bp'Mo(η^2 -C(O)R)(CO)(PMe₃)₂, Bp*Mo(η^2 -C(O)R)(CO)(CNR')(PMe₃) y Mo(η^2 -C(O)R)Cl(CO)PMe₃.

Los análisis elementales de los nuevos compuestos sintetizados en este Capítulo se han realizado en el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sevilla. Los espectros de IR se han registrado en un espectrómetro Perkin-Elmer FT-16PC y los de resonancia magnética nuclear en los espectrómetros Bruker AMX (300 y 500 MHz). Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ¹¹B y de ³¹P se han determinado con respecto al NaBH₄ (disuelto en CD₃COCD₃) y al H₃PO₄ (85%) como referencia externa, respectivamente. Los de ¹H y ¹³C están referenciados con respecto al tetrametilsilano, usando las señales de resonancia de ¹H y ¹³C del disolvente empleado en cada caso como referencia interna.

- [1'] D.F. Shriver, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, Editorial: Willey, Interscience, **1986**.
- [2'] (a) W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. and React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **1974**, *4*, 194. (b) M.L. Luetkens, A.P. Sattelberger, H.H. Murray, J.D. Basil, J.P. Fackler, *Inorg. Synth.*, **1990**, *26*, 7.
- [3'] (a) G.W. Gokel, R.P. Widera, W.P. Weber, *Organic Syntheses*, **1988**, *VI*, 232. (b) I. Ugi, P. Meyr, *Chem. Ber.*, **1960**, *93*, 239.
- [4'] S. Trofimenko, *Inorg. Synth.*, **1970**, *12*, 99.
- [5'] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 3170.
- [6'] D.L. Reger, J.A. Lindemann, L. Lebioda, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1890.
- [7'] (a) E. Carmona, L. Sánchez, J.M. Marín, M.L. Poveda, J.L. Atwood, R.D. Priester, R.D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3214. (b) A. Pizzano, *Tesis Doctoral*, **1994**.

I.2.1 Complejos de tipo acil(isonitrilo) y su isomerización a los correspondientes derivados de iminoacil(carbonilo)

Síntesis de los complejos 1- 5



Se disuelven en tetrahidrofurano (~ 40 ml), 0.26 g (0.51 mmol) del complejo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ y 0.15 g (0.61 mmol) de KBp^* . La mezcla se agita durante 3 horas a la temperatura ambiente, tras lo cual el espectro de IR de una muestra alícuota indica que el material de partida se ha transformado completamente en el compuesto $\text{Bp}^* \text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$. Se enfría a 0°C la disolución y se le añaden 0.07 g de CNXy (0.51 mmol), disueltos en THF (10 ml). El color cambia rápidamente de rojo-anaranjado a amarillo. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo se extrae, a 0°C , con una mezcla de éter etílico/éter de petróleo (1/1); al filtrar y concentrar hasta aproximadamente una quinta parte del volumen inicial, el compuesto cristaliza en forma de agujas amarillas. (Rdto.= 55%)

Bp*Mo(η^2 -C(NXy)CH₂SiMe₃)(CO)₂(PMe₃) (2)

Si la reacción anterior se trabaja a la temperatura ambiente en lugar de a 0°C se obtiene este compuesto. La conversión del acilo en el iminoacilo se siguió mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear, a 297 K en C₆D₆, observándose una conversión completa, con cinética de primer orden y una constante de velocidad de $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

BpMo(η^2 -C(NXy)CH₃)(CO)₂(PMe₃) (3)

0.12 g (0.26 mmol) del acilo BpMo(η^2 -C(O)CH₃)(CO)(PMe₃)₂ se disuelven en 40 ml de THF a la temperatura ambiente y se tratan con una disolución de 0.035 g (0.26 mmol) de CNXy en 10 ml de THF. La mezcla resultante se agita durante 2 horas a 60°C. El disolvente se elimina bajo presión reducida y se extrae el residuo con éter etílico/éter de petróleo (1/1). Después de centrifugar y enfriar a -35°C se obtienen cristales de color rojo en forma de agujas. (Rdto.= 50%)

BpMo(η^2 -C(NC₆H₄-*p*-OMe)CH₃)(CO)₂(PMe₃) (4)

Se obtiene igual que el compuesto anterior, por reacción del acetilo con el isonitrilo correspondiente a la temperatura ambiente, durante 20 horas. El compuesto se obtiene en forma de cristales de color marrón- anaranjado. (Rdto.= 62%)

Bp*Mo(η^2 -C(NC₆H₄-*p*-OMe)CH₃)(CO)₂(PMe₃) (5)

Este compuesto se obtiene por hidrólisis del enlace C-Si, durante la reacción del acilo BpMo(η^2 -C(O)CH₂SiMe₃)(CO)(PMe₃)₂ (generado in situ) con el isonitrilo CNC₆H₄-*p*-OMe : 0.26 g (0.52 mmol) de Mo(η^2 -C(O)CH₂SiMe₃)Cl(CO)(PMe₃)₃ y 0.15 g (0.63 mmol) de KBp*, se disuelven en 35 ml de THF. Tras 3 horas de agitación a la temperatura ambiente se enfría la disolución a 0°C y se añaden sobre ella 0.07 g (0.52 mmol) del isonitrilo, previamente disuelto en THF (10 ml) y enfriado a 0°C. La mezcla cambia instantáneamente de color, desde el rojo al amarillo. Se agita durante 30

minutos, se lleva a sequedad y se disuelve en éter etílico/éter de petróleo (1/1), se filtra, se concentra y se guarda a -35°C . Después de dos días a dicha temperatura, se pueden aislar cristales de color amarillo oscuro (Rdto.= 62%). El compuesto se recrystaliza desde éter de petróleo para su análisis y caracterización espectroscópica.

Estudios cinéticos de la isomerización del dihaptoacilo $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CNR}')(\text{CO})(\text{PMe}_3)$ ($\text{R}' = \text{Bu}'$ o CNXy) en el correspondiente iminoacilo $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NR}')\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$.

En ambos casos, la desaparición del isómero acílico fue seguida por espectroscopía de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN durante un período aproximado de cuatro vidas medias. Las dos reacciones producen el iminoacilo como único isómero detectado. Todos los experimentos se realizaron por duplicado. En uno típico, una disolución del acilo con CNXy en C_6D_6 (alrededor de $0.08 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) fue transferida bajo atmósfera de nitrógeno a un tubo de RMN de 5 mm, el cual se congeló y evacuó de componentes gaseosos. Para evitar posibles interferencias de una referencia interna, se introdujo en el tubo de RMN un capilar que contenía una disolución de PPh_3 en acetona (alrededor de $0.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) y se empleó como referencia externa. El tubo se selló y se colocó en una sonda de RMN a 24°C (incertidumbre en la medida $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$), registrándose sus espectros de resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en un espectrómetro Bruker AMX-500. En cada experimento la adquisición de los datos se hizo usando un tiempo de espera de aproximadamente cinco veces el tiempo de relajación (T_1) más largo de los núcleos de ^{31}P presentes.

Tabla I.1 Datos analíticos, de IR y de RMN de ^{11}B de los compuestos 1- 5.

	%C	Análisis*		Disolución	IR nujol	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN (C_6D_6)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (C_6D_6)
		%H	%N				
Bp*Mo(η^2-C(O)CH₂SiMe₃)(CO)(CNXy)PMe₃ (1)	51.9 (51.8)	6.7 (6.9)	10.6 (10.8)	2032(CN) 1818(CO) 1558(COR) (THF)	2422(BH) 2038(CN) 1810(CO) 1560(COR) 958(PMe ₃)	26.5 (sa)	11.2 (s)
Bp*Mo(η^2-C(NXy)CH₂SiMe₃)(CO)₂PMe₃ (2)	51.6 (51.8)	7.1 (6.9)	10.6 (10.8)		2474, 2418(BH ₂) 1936(CO) 1816, 1798(CO) 1684(CN) 1540(pz*) 956(PMe ₃)	32.9 (sa)	1.4 (s)
BpMo(η^2-C(NXy)CH₃)(CO)₂PMe₃ (3)	48.0 (48.4)	5.5 (5.6)	12.9 (13.4)		1932(CO) 1800(CO) 1696(CN)	32.0 (sa)	3.2 (s)
BpMo(η^2-C(NC₆H₄-<i>p</i>-OMe)CH₃)(CO)₂PMe₃ (4)	45.7 (45.9)	5.3 (5.2)	13.7 (13.4)	1936(CO) 1824(CO) (THF)	1937(CO) 1816(CO) 1720(CN)	31.7 (sa)	4.0 (s)
Bp*Mo(η^2-C(NC₆H₄-<i>p</i>-OMe)CH₃)(CO)₂PMe₃ (5)	49.9 (49.7)	5.6 (6.0)	12.2 (12.1)		2442(BH) 1912(CO) 1818(CO) 1700(CN) 950(PMe ₃)	26.8 (sa)	7.6 (s)

* Valores calculados entre paréntesis.

Tabla I.2 Datos de RMN de ^1H de los compuestos 1- 5.⁽¹⁾

	PMe ₃	R	R'	Bp'
Bp*Mo ($\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3$)(CO)(CNXy)PMe ₃ (1)	1.31 (d, $J_{\text{HP}}=8.7$ Hz)	0.28 (s, CH ₂ SiMe ₃) 2.96 (d, $J_{\text{HH}}=12.7$ Hz, CH _A H _B SiMe ₃) 3.76 (d, $J_{\text{HH}}=12.7$ Hz, CH _A H _B SiMe ₃)	2.25 (s, 2CH ₃) 6.75 (sistema AB ₂ , CH)	2.20, 2.30, 2.34, 2.60 (s, CH ₃) 5.64, 5.73 (s, CH) 4.0 (sa, H ₂ B)
Bp*Mo ($\eta^2\text{-C(NXy)CH}_2\text{SiMe}_3$)(CO) ₂ PMe ₃ (2)	0.62 (d, $J_{\text{HP}}=8.3$ Hz)	0.05 (s, CH ₂ SiMe ₃) 3.10 (s, CH ₂ SiMe ₃)	2.21 (s, 2CH ₃) 6.78 (sistema AB ₂ , CH)	2.08, 2.51 (s, 2CH ₃) 5.70 (s, 2CH)
BpMo ($\eta^2\text{-C(NXy)CH}_3$)(CO) ₂ PMe ₃ (3)	0.87 (d, $J_{\text{HP}}=8.6$ Hz)	2.34 (s, CH ₃)	1.63 (s, 2CH ₃) 6.75 (sistema AB ₂ , CH)	5.87 (t, $J_{\text{HH}}=2$ Hz, CH) 7.52, 7.55 (d, $J_{\text{HH}}=2$ Hz, 2CH) 3.85 (da, $J_{\text{HB}}=115$ Hz, H ₂ B)
BpMo ($\eta^2\text{-C(NC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe)CH}_3$)(CO) ₂ PMe ₃ (4)	1.10 (d, $J_{\text{HP}}=8.6$ Hz)	2.65 (s, CH ₃)	3.10 (s, CH ₃ O- p-C ₆ H ₄) 6.17, 6.44 (sistema A ₂ X ₂ , 2CH)	5.91 (d, $J_{\text{HH}}=2.1$ Hz, 2CH) 7.45, 7.65 (d, $J_{\text{HH}}=2.1$ Hz, CH) 4.06 (sa, H ₂ B)
Bp*Mo ($\eta^2\text{-C(NC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe)CH}_3$)(CO) ₂ PMe ₃ (5)	1.40 (d, $J_{\text{HP}}=8.7$ Hz)	2.93 (s, CH ₃)	3.10 (s, CH ₃ O- p-C ₆ H ₄) 6.17, 6.42 (sistema A ₂ X ₂ , 2CH)	2.01, 2.37 (s, 2CH ₃) 5.65 (s, 2CH)

(1) En C₆D₆.

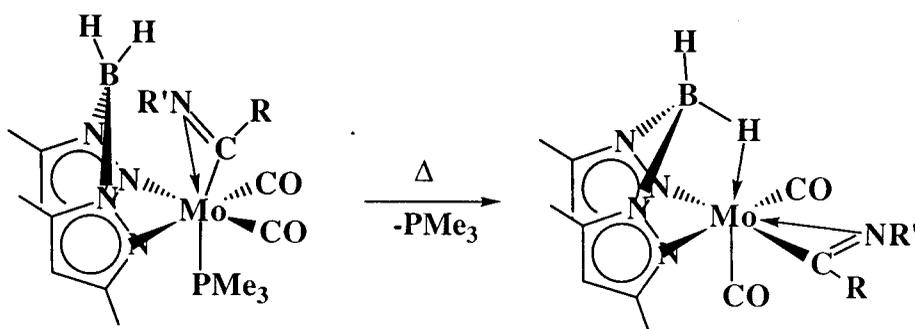
Tabla I.3 Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1-5**.(1)

	PMe ₃	R	R'	C(X)R ⁽²⁾ (X= O,NR')	Bp'	CO ⁽²⁾
Bp*Mo(η²-C(O)CH₂SiMe₃)(CO)(CNXy)PMe₃ (1)	17.1 (d, <i>J</i> _{CP} = 29 Hz)	-0.6 (s, CH ₂ SiMe ₃) 39.0 (s, CH ₂ SiMe ₃)	18.6 (s, 2CH ₃) 126.0 (s, CH) 129.3 (s, 2CH) 132.6 (s, 2C- CH ₃)		12.8, 12.9, 14.8, 14.9 (s, CH ₃) 105.9, 106.3 (s, CH) 143.0, 143.4, 150.4, 150.8 (s,C-CH ₃)	
Bp*Mo(η²-C(NXy)CH₂SiMe₃)(CO)₂PMe₃ (2)	16.0 (d, <i>J</i> _{CP} = 23 Hz)	-0.7 (s, CH ₂ SiMe ₃) 28.7 (s, CH ₂ SiMe ₃)	18.4 (s, 2CH ₃) 124.9 (s, CH) 129.0 (s, 2CH) 130.1 (s, 2C- CH ₃)	204.8 (d, <i>J</i> _{CP} = 12 Hz)	13.6, 16.6 (s, 2CH ₃) 106.9 (s, 2CH) 145.7, 151.7 (s, 2C-CH ₃)	240.0 (d, <i>J</i> _{CP} = 18 Hz)
BpMo(η²-C(NXy)CH₃)(CO)₂PMe₃ (3)	16.1 (d, <i>J</i> _{CP} = 25 Hz)	21.3 (s, CH ₃)	17.6 (s, 2CH ₃) 125.2 (s, CH) 128.0 (s, 2CH) 130.2 (s, 2C- CH ₃)	206.7 (d, <i>J</i> _{CP} =11 Hz)	104.7 (s, 2CH) 136.4 (s, 2CH) 143.9 (s, 2CH)	234.8 (d, <i>J</i> _{CP} = 17 Hz)
BpMo(η²-C(NC₆H₄-<i>p</i>-OMe)CH₃)(CO)₂PMe₃ (4)	16.7 (d, <i>J</i> _{CP} = 27 Hz)	21.3 (s, CH ₃)	54.4 (s, CH ₃ O- <i>p</i> -C ₆ H ₄) 114.3, 123.2 (s, 2CH) 132.2 (s, <i>C</i> _{ipso}) 157.7 (s, <i>C</i> _{para})	202.2 (d, <i>J</i> _{CP} = 12 Hz)	104.7 (s, 2CH) 136.1 (s, 2CH) 143.7 (s, 2CH)	236.1 (d, <i>J</i> _{CP} = 19 Hz)
Bp*Mo(η²-C(NC₆H₄-<i>p</i>-OMe)CH₃)(CO)₂PMe₃ (5)	17.7 (d, <i>J</i> _{CP} = 28 Hz)	23.2 (s, CH ₃)	54.3 (s, CH ₃ O- <i>p</i> -C ₆ H ₄) 114.6, 122.6 (s, 2CH) 131.8 (d, <i>J</i> _{CP} = 6 Hz, <i>C</i> _{ipso}) 157.0 (s, <i>C</i> _{para})	205.5 (d, <i>J</i> _{CP} = 8 Hz)	13.0, 14.5 (s, 2CH ₃) 105.8 (s, 2CH) 143.2, 149.8, (s, 2C-CH ₃)	235.8 (d, <i>J</i> _{CP} = 20 Hz)

(1) En C₆D₆. (2) Para el compuesto Mo(η²-C(O)CH₂SiMe₃)Bp*(CO)(CNXy)PMe₃ (**1**), no fue posible localizar las señales correspondientes al CO, al C(X)R y al CNXy.

I.2.2 Compuestos con interacción no clásica B-H-Mo de tres centros y dos electrones (3c-2e)

Síntesis de los Complejos 6-9



R= Me, R'= Bu' (6)

R= CH₂SiMe₃, R'= Bu' (7), Xy (8)

R= CH₂CMe₃, R'= Xy (9)

De los compuestos que se describen en este apartado el **8** se ha caracterizado sólo mediante espectroscopía de RMN mientras que el **6**, el **7** y el **9** se han caracterizado mediante técnicas analíticas y espectroscópicas, confirmándose la estructura que se propone para los mismos mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal (realizado de una manera independiente a este trabajo por las doctoras Angeles Monge y Caridad Ruiz del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid) llevado a cabo con el primero de ellos. El compuesto **9** se ha obtenido como subproducto con muy bajo rendimiento.

Como todos ellos tienen propiedades similares y consideramos que su caracterización es inequívoca, no se ha estimado procedente, habida cuenta de los precedentes bibliográficos que ya existen sobre este modo de interacción M-H-B, insistir en su estudio aislando el compuesto **8** y mejorando el procedimiento de síntesis del **9**.



150 mg (0.28 mmol) del complejo de iminoacilo $Bp^*Mo(\eta^2-C(NBu^t)CH_3)(CO)_2(PMe_3)$, se disuelven bajo atmósfera de nitrógeno en 45 ml de tolueno y la disolución se calienta, a 110°C, durante tres horas. El vacío se renueva periódicamente (aproximadamente cada 20 min) apreciándose un cambio de color desde el naranja inicial al rojo rubí. Terminado el calentamiento se evapora el disolvente mediante presión reducida y el residuo se extrae con una mezcla de éter etílico/éter de petróleo (3/1); tras centrifugar, concentrar y enfriar a -30°C durante una noche, se obtienen cristales rojos. (Rdto.= 70%)

Se obtuvieron monocristales aptos para difracción de rayos X de una posterior recristalización en éter etílico.



Se obtiene por igual procedimiento, a partir del correspondiente iminoacilo, salvo que en este caso el calentamiento se efectúa a 100°C, durante 10 h y la cristalización se realiza desde éter de petróleo únicamente. (Rdto.= 43%)



Este compuesto se obtiene de la evolución espontánea, durante un período de 3-4 horas, del compuesto $Bp^*Mo(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(CO)(CNXy)(PMe_3)$ disuelto en C_6D_6 , en un tubo de RMN sellado bajo vacío. De la correspondiente cristalización de la muestra en éter de petróleo, se obtiene el compuesto de la segunda fracción de cristalización (cristales granates). La primera cristalización produce el compuesto $Bp^*Mo(\eta^2-C(NXy)CH_2SiMe_3)(CO)_2(PMe_3)$, preparado en nuestro laboratorio con anterioridad.



Este compuesto se forma en pequeña proporción durante la calefacción del complejo acílico $Bp^*Mo(\eta^2-C(O)CH_2CMe_3)(CO)(CNXy)(PMe_3)$: el compuesto anterior se

calienta en THF durante 20 h a 60°C; tras evaporar el disolvente bajo vacío, se lava el residuo con éter de petróleo y se obtiene un sólido de color azul. Este sólido se trata con éter etílico y a -20°C se obtienen cristales azules del compuesto $[\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\eta^2\text{-HC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})(\text{CNXy})(\text{PMe}_3)$ (Rdto.= 44%). De las aguas madres se aíslan cristales naranjas del compuesto deseado. (Rdto.= 4%)

Tabla I.4 Datos analíticos, de IR y de RMN de ^{11}B de los compuestos **6-9**.

	Análisis*			Disolución	IR nujol	^{11}B -RMN(1)
	%C	%H	%N			
$\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NBu}^t)\text{CH}_3)(\text{CO})_2$ (6)	47.5 (47.7)	6.1 (6.2)	15.6 (15.5)	1956(CO) 1808(CO) (tolueno)	2467(BH) 2050(BHMo) 1950(CO) 1850(CO) 1720(CN)	24.3 (sa) (ta, $J_{\text{HB}}=87$ Hz)
$\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NBu}^t)\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2$ (7) (C_7D_8)				1952(CO) 1818(CO) (eter de petróleo)	2468(BH) 2052(BHMo) 1930(CO) 1796(CO) 1710(CN)	24.0 (sa; -5°C) 29.0 (sa; 100°C) (dd, $J_{\text{HB}}=109, 88$ Hz; 100°C)
$\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NXy})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2$ (8)	51.6 (52.4)	6.3 (6.3)	11.7 (12.2)	1960(CO) 1810(CO) (THF)	2464(BH) 2045(BHMo) 1966(CO) 1800(CO) 1669(CN)	24.7 (sa) (dd, $J_{\text{HB}}=105, 84$ Hz; 60°C)
$\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NXy})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2$ (9)	55.9 (56.0)	6.3 (6.5)	12.6 (12.6)		2474(BH) 2038(BHMo) 1908(CO) 1800(CO) 1668(CN)	25.0 (sa)

* Valores calculados entre paréntesis. (1) En C_6D_6 salvo indicación de otro disolvente.

Tabla I.5 Datos de RMN de ^1H de los compuestos 6-9.⁽¹⁾

	R	R'	Bp*	B-H-Mo
$\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NBu}^t)\text{CH}_3)(\text{CO})_2$ (6)	2.31 (s, CH_3)	0.93 (s, CMe_3)	1.93, 2.07, 2.41, 2.51 (s, CH_3) 5.43, 5.58 (s, CH) 3.69 (ca, $J_{\text{HB}}=118$ Hz, HB)	-0.69 (ca, $J_{\text{HB}}=100$ Hz)
$\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NBu}^t)\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2$ (7) (C_7D_8 , -5°C)	0.18 (s, CH_2SiMe_3) 2.80 (d, $J_{\text{HH}}=11.2$ Hz, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{SiMe}_3$) 3.20 (d, $J_{\text{HH}}=11.2$ Hz, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{SiMe}_3$)	1.19 (s, CMe_3)	2.02, 2.18, 2.52, 2.65 (s, CH_3) 5.47, 5.65 (s, CH) 3.93 (sa, HB)	-0.78 (sa)
$\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NBu}^t)\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2$ (7) (C_7D_8 , 100°C)	0.09 (s, CH_2SiMe_3) 2.99 (s, CH_2SiMe_3)	1.14 (s, CMe_3)	2.00, 2.34 (s, CH_3) 5.47 (s, CH) 3.45 (ca, $J_{\text{HB}}=118$ Hz, HB)	-0.97 (ca, $J_{\text{HB}}=87$ Hz)
$\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NXy})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2$ (8)	0.30 (s, CH_2SiMe_3) 2.39 (d, $J_{\text{HH}}=10.5$ Hz, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{SiMe}_3$) 3.13 (d, $J_{\text{HH}}=10.5$ Hz, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{SiMe}_3$)	1.64, 2.12 (s, CH_3) 6.87 (sistema AB_2 , CH)	1.95, 1.98, 2.07, 2.12 (s, CH_3) 5.43, 5.45 (s, CH) 3.80 (sa, HB)	-0.2 (ca)
$\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NXy})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2$ (9)	2.54 (d, $J_{\text{HH}}=11.5$ Hz, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{CMe}_3$) 3.12 (d, $J_{\text{HH}}=11.5$ Hz, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{CMe}_3$)	1.59, 2.02 (s, CH_3) 6.85 (sistema AB_2 , CH)	1.94, 1.96, 2.08, 2.42 (s, CH_3) 5.44, 5.45 (s, CH) 3.80 (ca, $J_{\text{HB}}=136$ Hz, HB)	-0.25 (ca, $J_{\text{HB}}=86$ Hz)

(1) En C_6D_6 salvo indicación de otro disolvente.

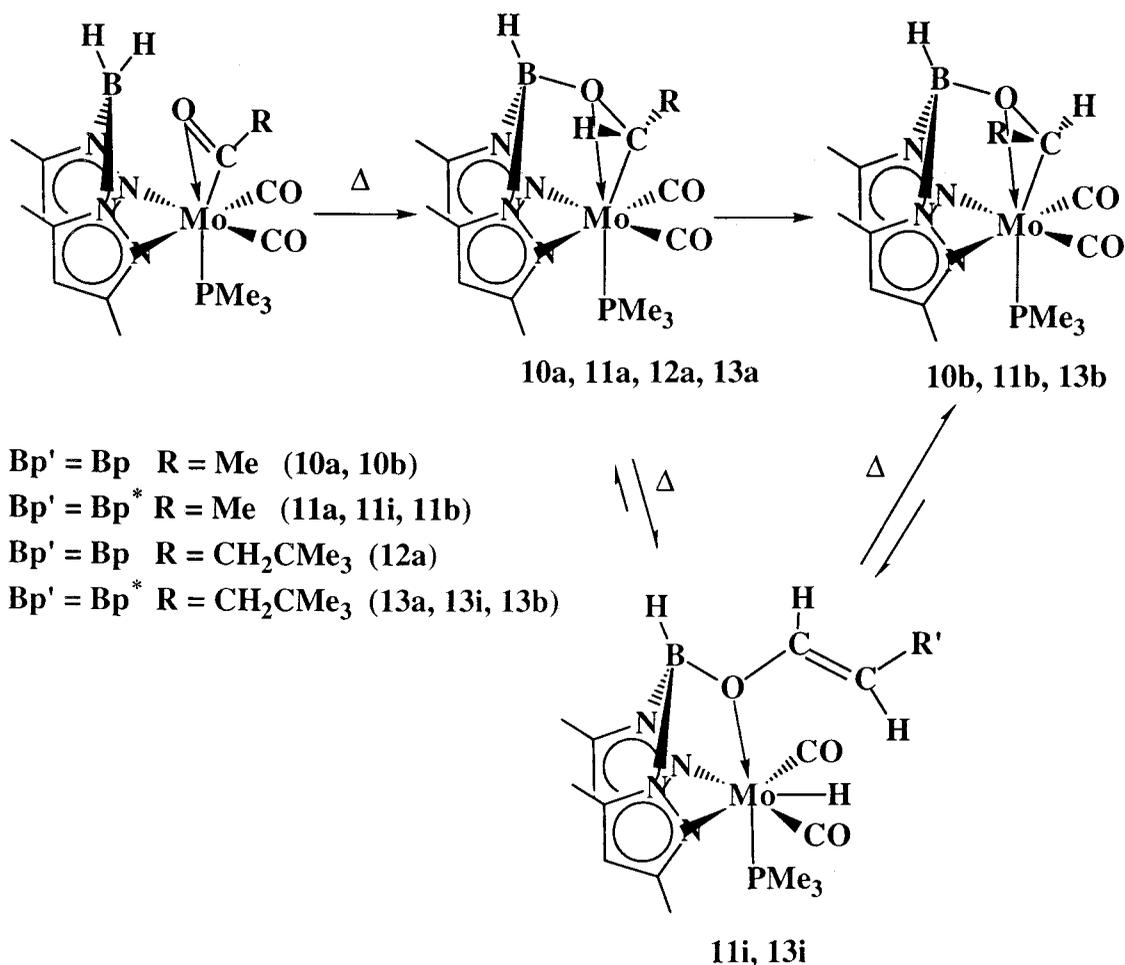
Tabla I.6 Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **6-9**.⁽¹⁾

	R ⁽²⁾	R'	Bp*	CO(2)	C(NR')R(2)
H(μ-H)B(pz*)₂Mo(η²-C(NBu^t)CH₃)(CO)₂ (6)	20.3 (s)	28.5 (s, CMe ₃) 58.6 (s, CMe ₃)	10.5 (s, 2CH ₃) 13.9, 14.3 (s, CH ₃) 105.2, 105.3 (s, CH) 143.4, 144.1, 151.2, 151.4 (s, C-CH ₃)	249.7 (s) 239.4 (s)	202.1 (s)
H(μ-H)B(pz*)₂Mo(η²-C(NBu^t)CH₂SiMe₃)(CO)₂ (7) (C ₇ D ₈ , -5°C)	28.1 (s, CH ₂ SiMe ₃) (J _{CH} = 124 Hz) -0.9 (s, CH ₂ SiMe ₃)	29.2 (s, CMe ₃) 58.7 (s, CMe ₃)	10.8 (s, 2CH ₃) 14.1, 14.7 (s, CH ₃) 105.4, 105.5 (s, CH) 143.3, 144.3, 151.1, 151.4 (s, C-CH ₃)	242.2 (s) 250.2 (s)	200.5 (s)
H(μ-H)B(pz*)₂Mo(η²-C(NBu^t)CH₂SiMe₃)(CO)₂ (7) (C ₇ D ₈ , 100°C)	28.7 (s, CH ₂ SiMe ₃) -0.7 (s, CH ₂ SiMe ₃)	29.4 (s, CMe ₃) 58.6 (s, CMe ₃)	10.4, 13.8 (s, 2CH ₃) 105.3 (s, 2CH) 144.0, 151.6 (s, 2C-CH ₃)	(posible coalescencia)	201.9 (s)
H(μ-H)B(pz*)₂Mo(η²-C(NXy)CH₂SiMe₃)(CO)₂ (8)	29.7 (s, CH ₂ SiMe ₃) 1.02 (s, CH ₂ SiMe ₃)	10.6, 18.4 (s, CH ₃) 125.8 (s, 2CH) 129.0 (s, CH) 133.3, 140.6 (s, C-CH ₃)	10.33, 12.4, 13.8, 16.7 (s, CH ₃) 105.8, 104.9 (s, CH) 143.1, 143.7, 152.1, 151.3 (s, C-CH ₃)	239.0 (s) 248.4 (s) (J _{CH} = 4.5 Hz)	215.8 (s) (t, J _{CH} = 7.5 Hz)
H(μ-H)B(pz*)₂Mo(η²-C(NXy)CH₂CMe₃)(CO)₂ (9)	48.1 (s, CH ₂ CMe ₃) (J _{CH} = 129 Hz) 32.7 (s, CH ₂ CMe ₃) 29.8 (s, CH ₂ CMe ₃)	16.5, 18.2 (s, CH ₃) 126.0 (s, 2CH) 128.9 (s, CH) 128.8 (s, C _{ipso}) 132.8, 140.4 (s, C-CH ₃)	10.3, 10.5, 12.4, 13.7 (s, CH ₃) 105.0, 105.8 (s, CH) 143.2, 143.8, 151.3, 152.1 (s, C-CH ₃)	239.9 (s) 249.4 (s) (J _{CH} = 5 Hz)	217.0 (s) (t, J _{CH} = 7 Hz)

(1) En C₆D₆ salvo indicación de otro disolvente. (2) Valor de las J_{CH} procedentes del ^{13}C -RMN.

I.2.3 Adición intramolecular de un enlace B-H a ligandos dihaptoacilo o dihaptoiminoacilo

I.2.3.1 Hidroboración de un ligando η^2 -acilo



Se han estudiado reacciones de este tipo haciendo uso de cuatro complejos estrechamente relacionados entre sí, que se diferencian en la naturaleza del ligando Bp' (Bp o Bp^*) y en la del radical R del grupo dihaptoacilo (Me , CH_2CMe_3). Para facilitar el reconocimiento de los nuevos compuestos se han enumerado de la forma siguiente: Bp , Me : **10**; Bp^* , Me : **11**; Bp , CH_2CMe_3 : **12** y Bp^* , CH_2CMe_3 : **13**. La reacción origina un primer producto de hidroboración que se designa en todos los casos con la letra **a**, el cual evoluciona con el tiempo hasta el correspondiente estereoisómero **b**. La

conversión de un tipo de producto en el otro parece ocurrir a través de un tercer isómero (un complejo de tipo hidruro, [Mo]-H) que, en un caso (Bp^* , CH_2CMe_3 , **13i**) se ha aislado y caracterizado analíticamente y espectroscópicamente, y en otro (Bp^* , Me; **11i**) se ha identificado sólo mediante datos espectroscópicos. Estas últimas especies se denotan con la letra **i** (de *intermedio*). El esquema anterior recoge la síntesis y la fórmula estructural de estas especies, de las que la **11b** había sido preparada con anterioridad por nuestro grupo de trabajo.

Preparación de los isómeros **10a** y **10b** (Bp , Me)

Una disolución del dihaptoacilo de partida en tolueno (0.110 g, 0.26 mmol; 20 ml) se calienta a 100°C, durante 2 horas y a continuación se evapora el disolvente mediante la aplicación del vacío y se extrae el residuo con éter de petróleo/éter etílico (2/1). Tras centrifugar, se concentra la disolución y se enfría a -30°C; 12 horas más tarde se recogen cristales de color marrón-rojizo del compuesto **10a** con un rendimiento del 40 %.

190 mg (0.45 mmol) de este compuesto se disuelven en 40 ml de tolueno y la disolución rojiza que se obtiene se calienta a 100°C durante 10 horas. Tras este período de tiempo se lleva a sequedad y se extrae con una mezcla 1/2 de éter de petróleo/éter etílico. La disolución naranja que resulta origina una primera fracción cristalina del material de partida, pero de las aguas madres se aíslan cristales de color naranja con forma de prisma del isómero **10b** puro. El rendimiento es del 16 %.

Isómeros **11a**, **11i** y **11b** (Bp^* , Me)

El calentamiento del complejo de acetilo, $Bp^*Mo(\eta^2-COMe)(CO)_2PMe_3$, origina una mezcla de compuestos análogos a los anteriormente descritos. En este caso sólo pudo aislarse mediante cristalización el isómero **11b** que había sido caracterizado previamente por nuestro grupo de trabajo. Los otros dos isómeros se identificaron mediante espectroscopía de RMN (Tablas I.7, I.8 e I.9). Los estudios realizados

empleando distintos disolventes, y temperaturas y tiempos de reacción variables indican que la proporción de equilibrio, alcanzada en tolueno al cabo de 2h a 110°C, es aproximadamente 1(**11a**) : 1(**11i**) : 4(**11b**).

Síntesis del complejo **12a** (Bp, CH₂CMe₃)

En un tubo de RMN se introducen 20 mg (0.042 mmol) del acilo BpMo(η^2 -C(O)CH₂CMe₃)(CO)₂(PMe₃) disueltos en 0.6 ml de tolueno deuterado. Se sella el tubo a vacío y se calienta a 90°C. El seguimiento mediante RMN del calentamiento permite comprobar que pasadas 3 horas el producto mayoritario es el isómero **12a**, quedando todavía sin reaccionar parte del material de partida y observándose además una pequeña cantidad del hidruro complejo intermedio **12i** (δ -4.14 ppm, doblete, J_{HP} = 70.2 Hz). Al cabo de 18 horas desaparece todo el material de partida , y sólo se detecta el compuesto **12a**. El calentamiento adicional durante tres días a 90°C no produjo cambio alguno. La disolución del tubo de RMN se recuperó, se llevó a sequedad y se extrajo con éter de petróleo. Al concentrar y enfriar se obtuvo un sólido cristalino naranja del compuesto deseado.

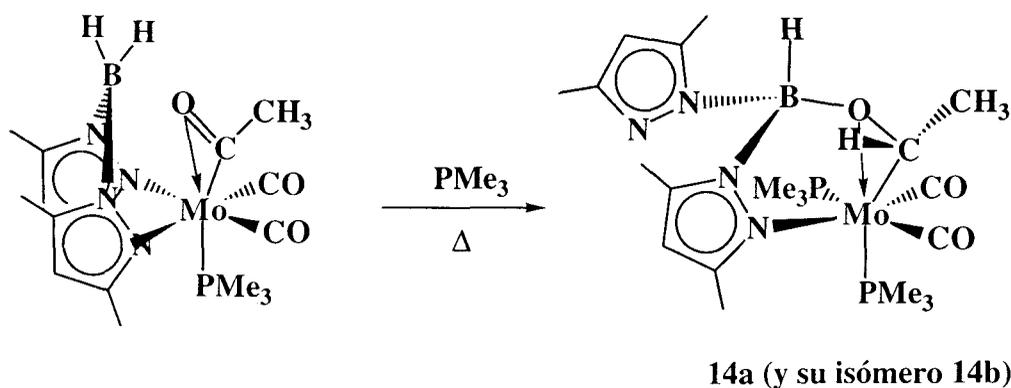
Síntesis de los compuestos **13a**, **13i** y **13b** (Bp*, CH₂CMe₃)

Una muestra de 164 mg (0.31 mmol) del acilo Bp*Mo(η^2 -C(O)CH₂CMe₃)(CO)₂(PMe₃) se disuelve en 35 ml de THF y se calienta a 60°C (bajo N₂) durante 8.5 horas. Al finalizar este período se evapora el disolvente hasta sequedad y se extrae el residuo con éter de petróleo (20 ml), se centrifuga, se concentra y se enfría a -30°C. Tras 48 h aparecen dos tipos de cristales: los de color naranja (23 %) corresponden al isómero **13b** y los azules (30 %) al isómero cinético **13a**. Se comprobó espectroscópicamente que el **13a** se transforma en el **13b** a través de una tercera especie **13i**. El **13b** se puede sintetizar como especie mayoritaria de la siguiente forma: Se disuelven en 35 ml de tolueno 110 mg (0.21 mmol) del acilo, y se calienta la disolución a 110°C durante 30 minutos. Se lleva a sequedad, se extrae el residuo con

éter de petróleo, se centrifuga, se concentra y se guarda a -30°C . Se obtienen así cristales anaranjados de este isómero puro.

La disolución que se obtiene después de separar este isómero, se enfría a -80°C y tras 12 horas se forma un sólido de color marrón claro que se caracteriza mediante IR y RMN como el hidruro complejo **13i**, producto intermedio en la conversión de los isómeros **13a** y **13b**. El compuesto se recrystaliza desde éter de petróleo y se obtiene como un polvo microcristalino, analítica y espectroscópicamente puro.

I.2.3.2 Hidroboración de un ligando η^2 -acilo en presencia de PMe_3



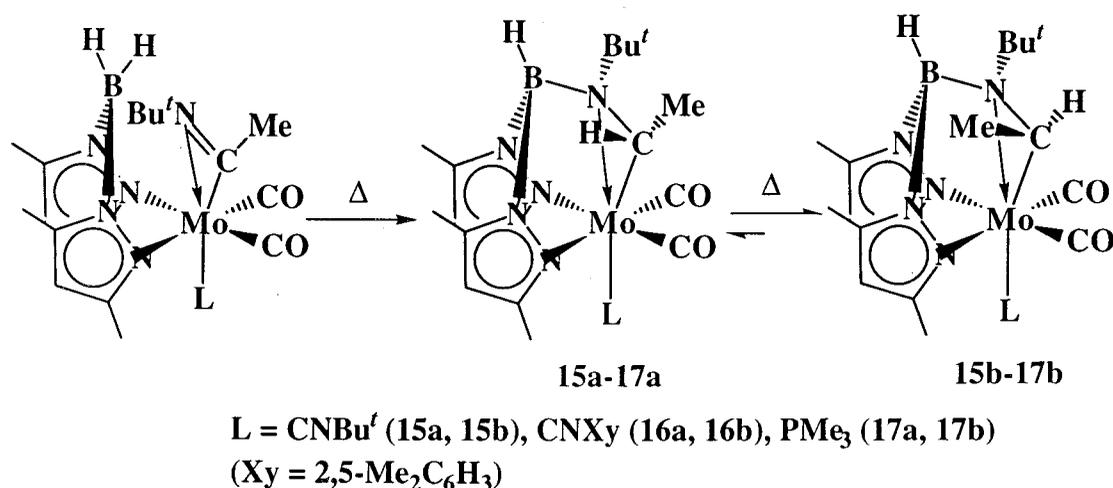
Cuando se calientan, en presencia de PMe_3 libre, las disoluciones del acilo $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ en acetona o tolueno se obtienen diferentes productos en función del tiempo de calefacción. Así en trabajos previos se había comprobado que el calentamiento a 40°C durante 2 horas de las disoluciones toluénicas de dicho acilo, en presencia de 10 equivalentes de fosfina, permite el aislamiento de un producto, **14a**, fruto de la adición *syn* de un enlace B-H y de la sustitución mediante un ligando PMe_3 de uno de los anillos de pz^* coordinados.

Cuando el producto **14a**, previamente aislado, se calienta a 45°C en acetona deuterada se observa en primer lugar la aparición del correspondiente isómero *anti* **14b**, y posteriormente la pérdida por parte de cada uno de ellos de un ligando con formación

de los correspondientes compuestos **11a** y **11b**. Finalmente y tal vez acelerado por la presencia de PMe_3 en el medio tiene también lugar un proceso de descomposición que origina el complejo $\text{cis-Mo(CO)}_2(\text{PMe}_3)_4$.

Dada la complejidad de las muestras resultantes del calentamiento, sólo se ha podido aislar el isómero **14a**, habiéndose caracterizado el **14b** mediante técnicas de RMN.

I.2.3.3 Hidroboración de un ligando η^2 -iminoacilo



En este apartado se describen los resultados concernientes a la hidroboración del ligando dihaptoiminoacilo, $\eta^2\text{-C(NBu}'\text{)Me}$, unido al átomo de Mo de diversos complejos análogos, todos los cuales contienen además un ligando Bp^* y dos grupos CO en el plano ecuatorial (perpendicular al eje del enlace $\text{Mo-}\eta^2\text{-iminoacilo}$), diferenciándose en la naturaleza del ligando L, en trans con respecto al iminoacilo. Cuando dicho ligando es el CNBu' o el CNXy , se obtienen los correspondientes productos de la adición B-H en dos formas isómeras, **a** (cinética) y **b** (termodinámica). Se ha obtenido también el compuesto **17b** ($L = \text{PMe}_3$) a partir del **17a** que ya había sido preparado por nuestro grupo.

Síntesis de los compuestos **15a** y **15b** (L = CNBu^t)

Se disuelven 160 mg (0.30 mmol) del iminoacilo Bp^{*}Mo(η²-C(NBu^t)CH₃)(CO)₂(PMe₃) en 25 ml de THF, se enfría la disolución a -30°C y se trata, a esta temperatura, con 0.30 mmol (0.30 ml de una disolución 1M en THF) del isonitrilo de *tert*-butilo. La mezcla se agita durante 45 minutos en el baño frío y posteriormente durante 12 horas a la temperatura ambiente, llevándose seguidamente a sequedad. El residuo se extrae con una mezcla 1/1 de éter etílico y éter de petróleo (30 ml), se filtra y se concentra el volumen de la disolución de color rojo rubí que resulta hasta aproximadamente la mitad. Al enfriar a -30°C se obtienen cristales de color rojo rubí con un rendimiento del 50%. Este compuesto se puede obtener también a partir del complejo H(μ-H)B(pz^{*})₂Mo(η²-C(NBu^t)CH₃)(CO)₂ por reacción con la cantidad equivalente de CNBu^t, (THF, 20°C, 4h) o mediante el tratamiento del complejo Bp^{*}Mo(η²-C(NBu^t)CH₃)(CO)₂(PMe₃) con tres equivalentes de CNBu^t a la temperatura ambiente, en tolueno. En este último caso se forma además el compuesto $[\overline{\text{HB}(\text{pz}^*)_2}\text{Mo}[\eta^2\text{-O-C}(\text{Me})=\text{C}(\text{H})\text{-N}(\text{Bu}^t)](\text{CO})(\text{CNBu}^t)]$ **20** que se describirá en una sección posterior.

La calefacción de esta especie **15a**, durante 2 días, en benceno deuterado, a 80°C, en un tubo de RMN sellado bajo vacío, determina su transformación completa en el isómero **15b** que se diferencia del primero en la disposición espacial del átomo de hidrógeno y del grupo metilo de la función iminoacilo hidroborada (HC(NBu^t)CH₃). La disolución investigada mediante RMN se trasvasa a un tubo de Schlenk, se evapora el disolvente bajo presión reducida y se extrae el sólido que resulta con 10 ml de éter etílico/éter de petróleo (1:1). El tratamiento habitual del residuo origina cristales de color naranja del isómero **15b** con rendimientos prácticamente cuantitativos.

Preparación de los compuestos **16a** y **16b**

Estas especies se preparan siguiendo procedimientos similares a los que se acaban de describir. La síntesis del isómero **16a** requiere 0.5 h a -30°C, 1 h a 0°C y 1.5 h a 20°C

(sólido cristalino de color rojo oscuro, casi negro; rendimiento del 44%) mientras que para el **16b** se necesitan 7 días a 60°C, en C₆D₆, para que la conversión sea completa (cristales de color violeta rojizo).

Síntesis del compuesto 17b

Se prepara a partir del **17a**^[11] por calentamiento de sus disoluciones en THF o tolueno a 60°C durante 48 h, aislándose como un sólido cristalino de color naranja con un rendimiento aproximado del 90%.

Tabla I.7 Datos analíticos, de IR y de RMN de ^{11}B y ^{31}P de los compuestos **10** - **14**. (1)

	%C	Análisis*		%N	IR Disolución	nujol	^{11}B -RMN	^{31}P -RMN
(10a) (R = Me, Bp' = Bp)	37.4 (37.3)	4.6 (4.8)		13.3 (13.4)	1922(CO) 1812(CO) (THF)	2488(BH) 1930(CO) 1800(CO) 938PMe ₃	39.9 (sa) (d, $J_{\text{HB}} = 122$ Hz)	4.1 (s)
(12a) (R = CH ₂ CMe ₃ , Bp' = Bp) (C ₇ D ₈)	43.1 (43.0)	5.9 (5.9)		11.8 (11.8)	1920(CO) 1812(CO) (THF)	2452(BH) 1910(CO) 1794(CO) 944PMe ₃	39.9 (sa) (d, $J_{\text{HB}} = 90$ Hz)	3.7 (s)
(13a) (R = CH ₂ CMe ₃ , Bp' = Bp*)	48.4 (47.6)	6.9 (6.8)		10.6 (10.6)		2484(BH) 1930(CO) 1794(CO) 1540(pz) 942(PMe ₃)	37.0 (sa)	1.2 (s)
(13b) (R = CH ₂ CMe ₃ , Bp' = Bp*)	48.4 (47.6)	7.1 (6.8)		10.5 (10.6)	1918(CO) 1809(CO) (THF)	2477(BH) 1917(CO) 1802(CO) 1540(pz) 942(PMe ₃)	37.0 (sa)	-5.4 (s)
(13i) (R = CH ₂ CMe ₃ , Bp' = Bp*)	47.1 (47.6)	6.7 (6.8)		10.7 (10.6)		2484(BH) 1926(CO) 1802(CO) 1853(Mo-H) 1669(C=C)	37.0 (sa)	18.7 (s)

* Valores calculados entre paréntesis. (1) En C₆D₆ salvo otra indicación.

El compuesto **10b** presenta bandas en el espectro de IR a 2415 (BH), 1900 y 1790 (CO) y 925 (PMe₃) cm⁻¹. En su espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ aparece una señal a 43.2 ppm mientras que en el de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un triplete a δ 1.1. Por su parte, los isómeros **11a** y **11i** presentan una señal a 1.9 y 17.3 ppm, respectivamente en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Para el isómero **14b** el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta dos dobletes a δ -4.4 y 6.9 con una $J_{\text{PP}} = 40$ Hz.

Tabla I.8 Datos de RMN de ^1H de los compuestos **10 - 14**.⁽¹⁾

	R	H-C(O)R ⁽²⁾	PMe ₃	Bp'
(10a) (R = CH ₃ , Bp' = Bp)	2.14 (dd, $J_{\text{HH}}= 5$ Hz, $J_{\text{HP}}= 1.1$ Hz, CH ₃)	3.96 (c, $J_{\text{HH}}= 5$ Hz)	1.20 (d, $J_{\text{HP}}= 7.9$ Hz)	5.80, 5.90 (t, $J_{\text{HH}}= 2$ Hz, CH) 7.06, 7.35, 7.42, 7.46 (d, $J_{\text{HH}}= 2.0$ Hz, CH) 4.5 (c.a., $J_{\text{HB}}= 111$ Hz, HB)
(10b) (R = CH ₃ , Bp' = Bp)	1.28 (dd, $J_{\text{HH}}= 5.6$ Hz, $J_{\text{HP}}= 1.1$ Hz, CH ₃)	4.94 (c, $J_{\text{HH}}= 5.6$ Hz)	0.44 (d, $J_{\text{HP}}= 7.8$ Hz)	5.72, 5.79 (t, $J_{\text{HH}}= 2.1$ Hz, CH) 7.07, 7.24, 7.32, 8.06 (d, $J_{\text{HH}}= 2.1$ Hz, CH) 3.8 (s.a., HB)
(11a) (R = CH ₃ , Bp' = Bp*) (C ₇ D ₈)	1.95 (d, $J_{\text{HH}}= 5.1$ Hz, CH ₃)	4.22 (dd, $J_{\text{HP}}= 13.2$ Hz, $J_{\text{HH}}= 5.1$ Hz)	1.07 (d, $J_{\text{HP}}= 7.5$ Hz)	1.77, 2.12, 2.17, 2.30 (s, CH ₃) 5.40, 5.41 (s, CH)
(11i) (R = CH ₃ , Bp' = Bp*) (C ₇ D ₈)	4.05 (dd, $J_{\text{HH}}= 6.4, 1.3$ Hz, CH=CH ₂) 4.66 (dd, $J_{\text{HH}}= 14.0, 1.3$ Hz, CH=CH _A H _B) 6.52 (dd, $J_{\text{HH}}= 14.0, 6.4$ Hz, CH=CH _A H _B)	-4.55 (d, $J_{\text{HP}}= 71.6$ Hz)	1.08 (d, $J_{\text{HP}}= 8.3$ Hz)	2.08 (s, 2CH ₃) 2.5 (s.a., 2CH ₃ , fluxional) 5.45 (s, 2CH)
(12a) (R = CH ₂ CMe ₃ , Bp' = Bp) (C ₇ D ₈)	0.94 (s, CH ₂ CMe ₃) 2.24 (dd, $J_{\text{HH}}= 14.6, 9.4$ Hz, CH _A H _B CMe ₃) 2.55 (d, $J_{\text{HH}}= 14.6$ Hz, CH _A H _B CMe ₃)	4.08 (d, $J_{\text{HHA}}= 9.4$ Hz)	1.26 (d, $J_{\text{HP}}= 7.9$ Hz)	5.81, 5.90 (t, $J_{\text{HH}}= 2$ Hz, CH) 7.07, 7.38, 7.41, 7.50 (d, $J_{\text{HH}}= 2.0$ Hz, CH) 4.6 (d.a., $J_{\text{HB}}= 200$ Hz, HB)

(1) En C₆D₆ salvo otra indicación. (2) La señal que se consigna en esta columna corresponde a la función M-H en el caso de los complejos de hidruro **11i** y **13i**.

Tabla 1.8 Datos de RMN de ^1H de los compuestos **10 - 14**.⁽¹⁾ (Continuación)

	R	H-C(O)R ⁽²⁾	PMe ₃	Bp'
(13a) (R = CH ₂ CMe ₃ , Bp' = Bp*)	1.06 (s, CH ₂ CMe ₃) 2.11 (d, J _{HH} =14.5 Hz, CH _A H _B CMe ₃) 2.34 (dd, J _{HH} = 14.5, 9.4 Hz, CH _A H _B CMe ₃)	4.45 (dd, J _{HHB} = 9.4 Hz, J _{HP} = 12.8 Hz)	1.10 (d, J _{HP} = 7.6 Hz)	1.7, 2.09, 2.15, 2.37 (s, CH ₃) 5.34, 5.41 (s, CH) 4.77 (s.a., HB)
(13b) (R = CH ₂ CMe ₃ , Bp' = Bp*)	0.94 (s, CH ₂ CMe ₃) 2.34 (dd, J _{HH} = 14.5, 9.4 Hz, CH _A H _B CMe ₃) 2.67 (d, J _{HH} =14.5 Hz, CH _A H _B CMe ₃)	4.15 (d, J _{HH_A} = 9.4 Hz)	1.36 (d, J _{HP} = 7.3 Hz)	1.93, 2.14, 2.14, 2.20 (s, CH ₃) 5.52, 5.56 (s, CH) 4.70 (c.a., J _{HB} = 120 Hz, HB)
(13i) (R = CH ₂ CMe ₃ , Bp' = Bp*)	0.98 (s, CH ₂ CMe ₃) 5.39 (d, J _{HH} = 12.6 Hz, CH=CH(CMe ₃)) 6.48 (d, J _{HH} = 12.6 Hz, CH=C(CMe ₃))	-4.47 (d, J _{HP} = 71 Hz, HMO)	1.10 (d, J _{HP} = 8.6 Hz)	2.09 (s, 2CH ₃) 2.31, 2.65 (s.a., CH ₃) 5.20 (s, 2CH) 4.70 (c.a., J _{HB} = 121 Hz, HB)
(14b) (R = CH ₃ , Bp' = Bp*)	1.92 (d, J _{HH} = 4.9 Hz, CH ₃)	5.00 (dq, J _{HH} = 4.9 Hz, J _{HP} = 25.5, 1.4 Hz)	1.01 (d, J _{HP} = 7.9 Hz) 1.06 (d, J _{HP} = 7.5 Hz)	1.78, 1.90, 2.37, 2.56 (s, CH ₃) 5.63, 5.94 (s, CH)

(1) En C₆D₆ salvo otra indicación. (2) La señal que se consigna en esta columna corresponde a la función M-H en el caso de los complejos de hidruro 11i y 13i.

Tabla I.9 Datos de RMN de ^{13}C de los compuestos **10 - 14**.⁽¹⁾

	R	HC(O)R	PMe ₃	Bp'	CO
(10a) (R = CH ₃ , Bp' = Bp)	24.2 (s, CH ₃)	92.5 (d, $J_{\text{CP}}= 10$ Hz) (d, $J_{\text{CH}}= 171$ Hz)	17.5 (d, $J_{\text{CP}}= 24.7$ Hz)	105.5, 105.3 (s, CH) 133.6, 132.7 (s, CH) 142.4, 141.9 (s, CH)	226.1 (d, $J_{\text{CP}}= 7.7$ Hz) 231.5 (d, $J_{\text{CP}}= 20.4$ Hz)
(10b) (R = CH ₃ , Bp' = Bp)	21.7 (s, CH ₃)	86.4 (d, $J_{\text{CP}}= 9$ Hz)	14.9 (d, $J_{\text{CP}}= 23.0$ Hz)	104.5, 104.7 (s, CH) 135.4, 140.0 (s, CH) 143.8, 145.8 (s, CH)	226.8 (d, $J_{\text{CP}}= 8.9$ Hz) 231.2 (d, $J_{\text{CP}}= 22.2$ Hz)
(11a) (R = CH ₃ , Bp' = Bp*) (C ₇ D ₈)	24.4 (s, CH ₃)	90.3 (s) (dd, $J_{\text{CH}}= 164, 7$ Hz)	19.1 (d, $J_{\text{CP}}= 26$ Hz)	11.5, 11.9, 14.3, 14.4 (s, CH ₃) 105.3, 105.7 (s, CH) 142.5, 144.4, 149.7, 152.0 (s, C-CH ₃)	229.6 (d, $J_{\text{CP}}= 9$ Hz) 255.6 (d, $J_{\text{CP}}= 24$ Hz)
(11i) (R = CH ₃ , Bp' = Bp*) (C ₇ D ₈)	93.7 (s, CH=CH ₂) (dd, $J_{\text{CH}}= 159, 11$ Hz)	151.8 (s) (dd, $J_{\text{CH}}= 183, 6$ Hz)	20.0 (d, $J_{\text{CP}}= 25$ Hz)	11.4, (s, 2CH ₃) 11.7, (s, 2CH ₃) 105.5 (s, 2CH) 150.4, 151.6 (sa, 2C-CH ₃)	228.0 (s.a.) 232.9 (s.a.)
(12a) (R = CH ₂ CMe ₃ , Bp' = Bp) (C ₇ D ₈)	29.7 (s, CH ₂ CMe ₃) 33.1 (s, CH ₂ CMe ₃) 52.1 (s, CH ₂ CMe ₃)	94.1 (d, $J_{\text{CP}}= 10$ Hz) (dd, $J_{\text{CH}}= 167, 7$ Hz)	17.8 (d, $J_{\text{CP}}= 24.7$ Hz)	105.6, 105.9 (s, CH) 133.7, 132.8 (s, CH) 142.3, 142.6 (s, CH)	226.1 (d, $J_{\text{CP}}= 8$ Hz) 232.1 (d, $J_{\text{CP}}= 20.7$ Hz)
(13a) (R = CH ₂ CMe ₃ , Bp' = Bp*)	29.7 (s, CH ₂ CMe ₃) 33.4 (s, CH ₂ CMe ₃) 52.6 (s, CH ₂ CMe ₃)	92.1 (d, $J_{\text{CP}}= 28$ Hz)	19.0 (d, $J_{\text{CP}}= 25$ Hz)	11.5, 12.0, 14.4, 14.6 (s, CH ₃) 105.5, 105.7 (s, CH) 142.5, 144.4, 150.0, 152.0 (s, C-CH ₃)	230.0 (d, $J_{\text{CP}}= 9$ Hz) 255.9 (d, $J_{\text{CP}}= 23$ Hz)

(1) En C₆D₆ salvo otra indicación.

Tabla I.9 Datos de RMN de ^{13}C de los compuestos **10 - 14**.⁽¹⁾ (Continuación)

	R	HC(O)R	PMe ₃	Bp'	CO
(13b) (R = CH ₂ CMe ₃ , Bp' = Bp*)	29.5 (s, CH ₂ CMe ₃) 32.8 (s, CH ₂ CMe ₃) 53.0 (s, CH ₂ CMe ₃) (dd, J _{CH} = 130, 4 Hz)	93.7 (d, J _{CP} = 10 Hz) (dd, J _{CH} = 168, 9 Hz)	19.6 (d, J _{CP} = 24 Hz)	11.5, 12.1, 14.6, 15.1 (s, CH ₃) 105.6, 105.9 (s, CH) 143.7, 144.2, 150.4, 150.6 (s, C-CH ₃)	226.5 (d, J _{CP} = 8 Hz) 230.6 (d, J _{CP} = 20 Hz)
(13i) (R = CH ₂ CMe ₃ , Bp' = Bp*)	30.0 (s, CH=CH(CMe ₃)) 30.6 (s, CH=CH(CMe ₃)) 123.9 (s, CH=CH(CMe ₃)) (d, J _{CH} = 150.4, Hz)	144.1 (s, CH=CHCMe ₃) (d, J _{CH} = 181 Hz)	20.1 (d, J _{CP} = 20 Hz)	11.5, 14.8, (s, 2CH ₃) 105.6 (s, 2CH) 142.5 (s, 2C-CH ₃) 150.6, 151.6 (s.a, C-CH ₃)	228.5 (sa) 232.5 (sa)
(14b) (R = CH ₃ , Bp' = Bp*)	26.3 (s, CH ₃)	77.6 (d, J _{CP} = 21 Hz) (dd, J _{CH} = 167, 6 Hz)	15.8 (d, J _{CP} = 21 Hz) 18.7 (d, J _{CP} = 26 Hz)	11.3, 12.0, 14.4, 14.8 (s, CH ₃) 105.0, 106.3 (s, CH) 144.2, 144.9, 146.6, 148.0 (s, C-CH ₃)	

(1) En C₆D₆ salvo otra indicación.

Tabla I.10 Datos analíticos, de IR y de RMN de ^{11}B de los compuestos **15** - **17**.

	Análisis*			IR		^{11}B -RMN (C_6D_6)
	%C	%H	%N	Disolución	nujol	
(15a) (L = CNBu ^t)	51.5 (51.5)	7.1 (6.9)	16.1 (15.7)	2120(CN) 1906(CO) 1804(CO) (THF)	2486(BH) 2128(CN) 1896(CO) 1788(CO)	34.0 (sa)
(15b) (L = CNBu ^t)				2114(CN) 1914(CO) 1824(CO) (Et ₂ O)	2484(BH) 2110(CN) 1906(CO) 1786(CO)	33 (sa) (da, $J_{\text{BH}} = 87$ Hz)
(16a) (L = CNXy)	55.5 (55.5)	6.1 (6.3)	14.4 (14.4)	2066(CN) 1906(CO) 1812(CO) (THF)	2474(BH) 2068(CN) 1902(CO) 1802(CO)	34.0 (sa)
(16b) (L = CNXy)				2066(CN) 1914(CO) 1820(CO) (Et ₂ O)	2460(BH) 2070(CN) 1904(CO) 1802(CO)	33.0 (sa)
(17b) ⁽¹⁾ (L = PMe ₃)	48.4 (47.6)	7.1 (6.9)	13.2 (13.2)		2478(BH) 1892(CO) 1778(CO)	32.6 (sa) (da, $J_{\text{BH}} = 112$ Hz)

* Valores calculados entre paréntesis. (1) Singlete en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) a δ 11.9.

Tabla I.11 Datos de RMN de ^1H (C_6D_6) de los compuestos 15- 17.

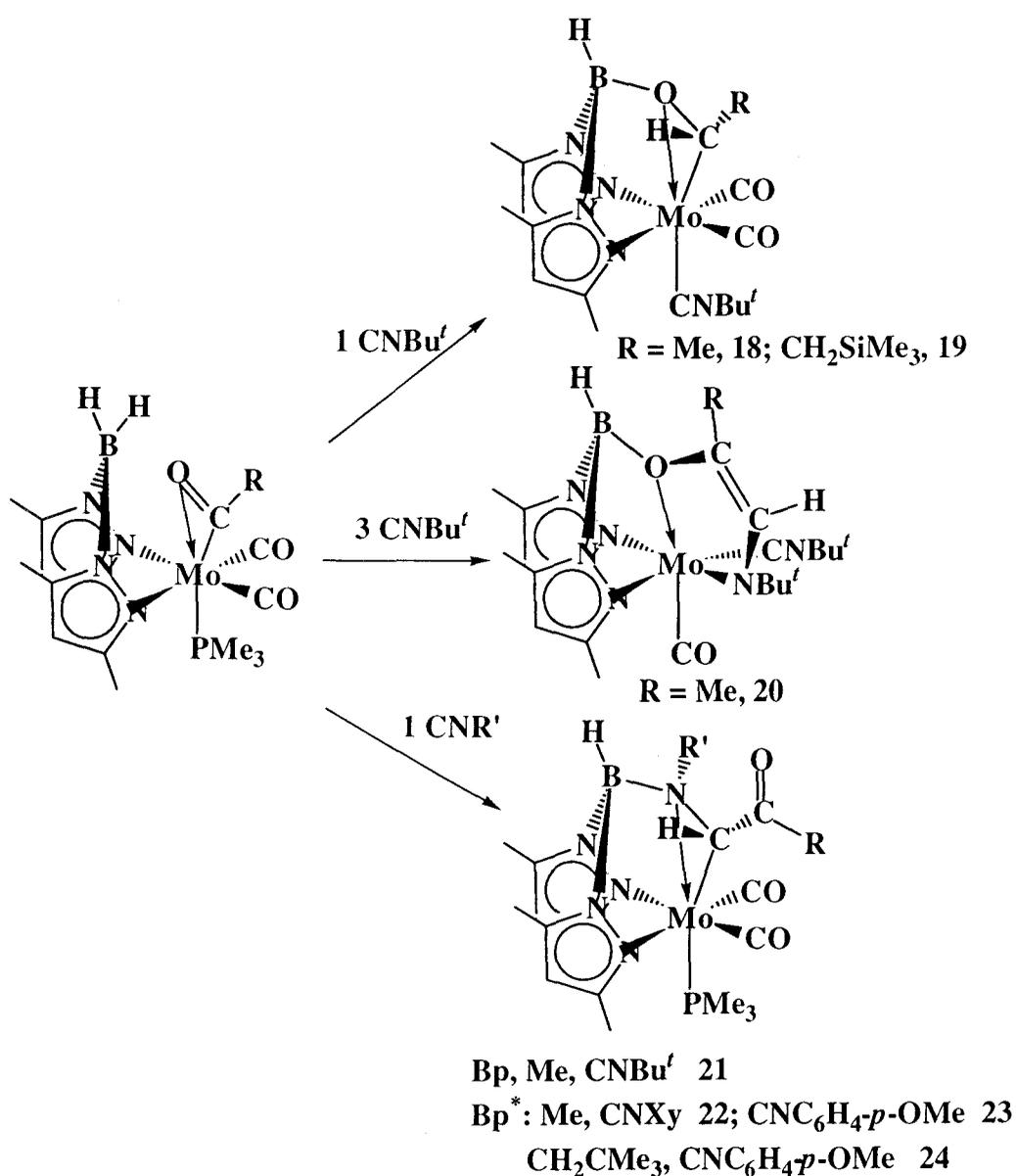
	R	H-C(NR')R	R'	X	Bp*
(15a) (L = CNBu ^t)	2.16 (d, $J_{\text{HH}}=6.2$ Hz, CH_3)	3.22 (c, $J_{\text{HH}}=6.2$ Hz)	1.34 (s, CNCMe_3)	1.03 (s, CMe_3)	2.07, 2.15, 2.18, 2.43 (s, CH_3) 5.51, 5.52 (s, CH) 4.35 (c.a., $J_{\text{HB}}=132$ Hz, HB)
(15b) (L = CNBu ^t)	0.95 (d, $J_{\text{HH}}=6.7$ Hz, CH_3)	4.47 (c, $J_{\text{HH}}=6.7$ Hz)	1.17 (s, CNCMe_3)	1.03 (s, CMe_3)	2.10, 2.14, 2.16, 2.40 (s, CH_3) 5.52, 5.57 (s, CH) 4.35 (c.a., $J_{\text{HB}}=120$ Hz, HB)
(16a) (L = CNXy)	2.19 (d, $J_{\text{HH}}=6.2$ Hz, CH_3)	3.40 (c, $J_{\text{HH}}=6.2$ Hz)	1.34 (s, CNCMe_3)	2.32 (s, 2CH_3) 6.68 (sistema AB ₂ , CH)	2.05, 2.13, 2.16, 2.36 (s, CH_3) 5.49, 5.56 (s, CH) 4.39 (c.a., $J_{\text{HB}}=125$ Hz, HB)
(16b) (L = CNXy)	0.96 (d, $J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, CH_3)	4.62 (c, $J_{\text{HH}}=6.6$ Hz)	1.16 (s, CNCMe_3)	2.32 (s, 2CH_3) 6.67 (sistema AB ₂ , CH)	2.07, 2.12, 2.15, 2.33 (s, CH_3) 5.50, 5.53 (s, CH) 4.35 (c.a., $J_{\text{HB}}=125$ Hz, HB)
(17b) (L = P Me_3)	0.86 (dd, $J_{\text{HH}}=6.7$ Hz, $J_{\text{HP}}=0.7$ Hz, CH_3)	$J_{\text{HH}}=4.40$ (c, 6.7 Hz)	1.13 (s, CNCMe_3)	1.34 (d, $J_{\text{HP}}=6.3$ Hz, P Me_3)	1.91, 2.06, 2.13, 2.22 (s, CH_3) 5.54, 5.60 (s, CH)

Tabla I.12 Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de los compuestos **15 - 17**.

	R	HC(NR')R	R'	X	Bp*	CO
(15a) (L = CNBu ^t)	24.6 (s, CH ₃)	78.8 (s) (¹ J _{CH} = 166 Hz)	31.0 (s, CMe ₃) 63.2 (s, CMe ₃)	29.9 (s, CNCMe ₃) 57.2 (s, CNCMe ₃) 172.3 (s, CNCMe ₃)	11.6, 12.3, 13.9, 14.7 (s, CH ₃) 105.2, 105.4 (s, CH) 141.5, 143.6, 149.0, 151.0 (s, C-CH ₃)	226.9 (s) 232.7 (s)
(15b) (L = CNBu ^t)	18.0 (s, CH ₃)	76.5 (s) (¹ J _{CH} = 161.7 Hz)	29.3 (s, CMe ₃) 63.7 (s, CMe ₃)	29.9 (s, CNCMe ₃) 57.3 (s, CNCMe ₃) 173.1 (s, CNCMe ₃)	11.7, 12.1, 13.8, 14.6 (s, CH ₃) 105.0, 105.7 (s, CH) 141.2, 141.4, 149.2, 149.9 (s, C-CH ₃)	226.2 (s) 230.4 (s)
(16a) (L = CNXy)	24.5 (s, CH ₃)	81.3 (s) (¹ J _{CH} = 171 6 Hz)	30.9 (s, CMe ₃) 63.5 (s, CMe ₃)	18.8 (s, 2CH ₃) 127.6, 127.8 (s, 2CH) 128.7 (s, C _{ipso}) 134.4 (s, 2C-CH ₃) 188.5 (s, CNXy)	11.6, 12.3, 14.0, 14.7 (s, CH ₃) 105.3, 105.5 (s, CH) 141.7, 143.7, 149.2, 151.3 (s, C-CH ₃)	226.2 (s) 231.1 (s)
(16b) (L = CNXy)	18.2 (s, CH ₃)	78.7 (s) (¹ J _{CH} = 161.6 Hz)	29.3 (s, CMe ₃) 64.1 (s, CMe ₃)	18.8 (s, 2CH ₃) 127.6, 127.8 (s, 2CH) 134.4 (s, 2C-CH ₃) 188.9 (s, CNXy)	11.7, 12.1, 14.0, 14.7 (s, CH ₃) 105.2, 105.8 (s, CH) 141.3, 141.6, 149.4, 150.1 (s, C-CH ₃)	225.6 (s) 229.0 (s)
(17b) (L = PMe ₃)	17.2 (s, CH ₃)	75.7 (d, J _{CP} = 7 Hz) (¹ J _{CH} = 160 Hz)	24.2 (s, CMe ₃) 64.1 (s, CMe ₃)	19.2 (d, J _{CP} = 25 Hz)	11.9, 12.4, 14.8, 15.4 (s, CH ₃) 105.8, 106.5 (s, CH) 142.0, 142.5, 149.3, 149.7 (s, C-CH ₃)	228.0 (d, J _{CP} = 9 Hz) 231.1 (d, J _{CP} = 17 Hz)

I.2.4 Procesos de acoplamiento C-C por inserción migratoria, y de adición B-H, observados en el curso de las reacciones de diversos complejos de dihaptoacilo y dihaptoiminoacilo de molibdeno con algunos isonitrilos.

I.2.4.1 Reacción de los acilos de composición $Bp'Mo(\eta^2-C(O)R)(CO)_2(PMe_3)$ con diversos isonitrilos



Esta sección contiene los resultados obtenidos al estudiar la interacción de

diversos dihaptoacilos de composición $Bp'Mo(\eta^2-C(O)R)(CO)_2(PMe_3)$ ($Bp' = Bp, Bp^*$; $R = Me, CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3$) con distintos isonitrilos CNR' ($R' = Bu^t, Xy, C_6H_4-p-OMe$). Como se describirá a continuación, la adición de un equivalente de $CNBu^t$ a las disoluciones de los complejos $Bp^*Mo(\eta^2-C(O)R)(CO)_2(PMe_3)$ ($R = Me$ o CH_2SiMe_3) da lugar a productos en los que además de hidroborsarse la función $\eta^2-C(O)R$, se ha reemplazado el ligando PMe_3 por el isonitrilo [compuestos **18** (Me) y **19** (CH_2SiMe_3)]. Por su parte, el dihaptoacilo anterior, en su interacción con un exceso del mismo isonitrilo, origina el compuesto **20**, cuya formación requiere, al menos en un sentido formal, el acoplamiento de una molécula del isonitrilo con el ligando dihaptoacetilo, además de otras transformaciones. Finalmente en lo que concierne al empleo del $CNBu^t$, el tratamiento del dihaptoacetilo que contiene al ligando Bp sin sustituyentes con un equivalente de $CNBu^t$ permite el aislamiento del compuesto **21** que, también en un sentido formal se puede considerar derivado de la inserción del isonitrilo en el enlace Mo -acetilo, seguida de la hidroborcación del iminoacilo resultante. Esta misma reactividad se observa para los dihaptoacilos de Me y CH_2CMe_3 que contienen al grupo Bp^* frente a los isonitrilos $CNXy$ y $CNC_6H_4-p-OMe$ (compuestos **22-24** del esquema anterior).

Síntesis de los compuestos **18** y **19**

A una disolución del complejo $Bp^*Mo(\eta^2-C(O)CH_3)(CO)_2(PMe_3)$ en THF (150 mg; 0.32 mmol; 35 ml) enfriada a $0^\circ C$, se le añaden 0.32 mmol de $CNBu^t$ (0.32 ml de una disolución 1M en THF) y se agita a la temperatura ambiente durante una noche. El disolvente se evapora a sequedad, se disuelve el residuo en 30 ml de éter de petróleo, se centrifuga, se concentra hasta un volumen final de aproximadamente 5 ml, y se mantiene a $-30^\circ C$ durante dos días. Se aíslan cristales de color violeta del compuesto con un rendimiento del 62%. El compuesto análogo de CH_2SiMe_3 se prepara mediante un procedimiento similar y se aísla en forma de cristales de color rosado con un rendimiento del 50%.

Preparación del compuesto 20

Sobre una disolución de 130 mg (0.27 mmol) del compuesto $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Bp}^*(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ en 15 ml de tolueno, enfriada a 0°C , se adicionan 0.82 mmol de CNBu^t puro (93 μl). El color cambia progresivamente de amarillo a naranja y luego a rojo. Se deja que el baño alcance lentamente la temperatura ambiente y se agita durante el resto de la noche, se evapora el disolvente y se extrae el residuo con éter de petróleo. El posterior tratamiento de la disolución (filtración, concentración y enfriamiento a -30°C) proporciona cristales rojo-anaranjados del compuesto (Rdto.= 28%). El sólido se recrystalizó desde éter etílico, lográndose así monocristales útiles para estudios de difracción de rayos X.

De las aguas madres se obtiene un compuesto isómero del anterior, **15a**, que se forma junto con aquel en una proporción de 3:2 (primero respecto al segundo).

Síntesis de los compuestos 21-24

Sobre 100 mg (0.24 mmol) del compuesto $\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ disueltos en 20 ml de THF y enfriados a 0°C , se añaden 28 μl (0.24 mmol) de CNBu^t puro. Se observa un cambio de color progresivo de amarillo a naranja y finalmente a rojo, en un tiempo total de aproximadamente 3 horas. Tras comprobar mediante espectroscopía de IR que no queda material de partida la mezcla de reacción se procesa de la manera habitual, usándose para la extracción una mezcla de éter de petróleo/éter etílico (2/1). Después de enfriar durante dos días a -30°C se obtienen cristales de color rojo con un rendimiento del 30%.

De la siguiente fracción de cristalización se obtienen cristales granates del iminoacilo $\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{NBu}^t)\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$. (Rdto.= 53%)

Sobre una disolución de 0.5 mmol (0.24g) del compuesto $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ en 30 ml de THF, se agrega a 0°C otra disolución de (66.5 mg, 0.5 mmol; 5 ml de THF) de parametoxifenilisonitrilo. El color amarillo inicial se torna

miel-anaranjado. Se agita a la temperatura ambiente toda la noche. El posterior tratamiento de la reacción (evaporación, extracción con acetona/éter de petróleo (1/3), concentración y enfriamiento a -30°C) proporciona un sólido cristalino, de color violeta rosado con un rendimiento del 43%.

El compuesto **23** se prepara de forma análoga aunque la extracción y la posterior cristalización se realizan en éter de petróleo/acetona (2/1). De este compuesto se obtuvieron monocristales de color violeta oscuro, aptos para su estudio mediante difracción de rayos X. (Rdto.= 55%)

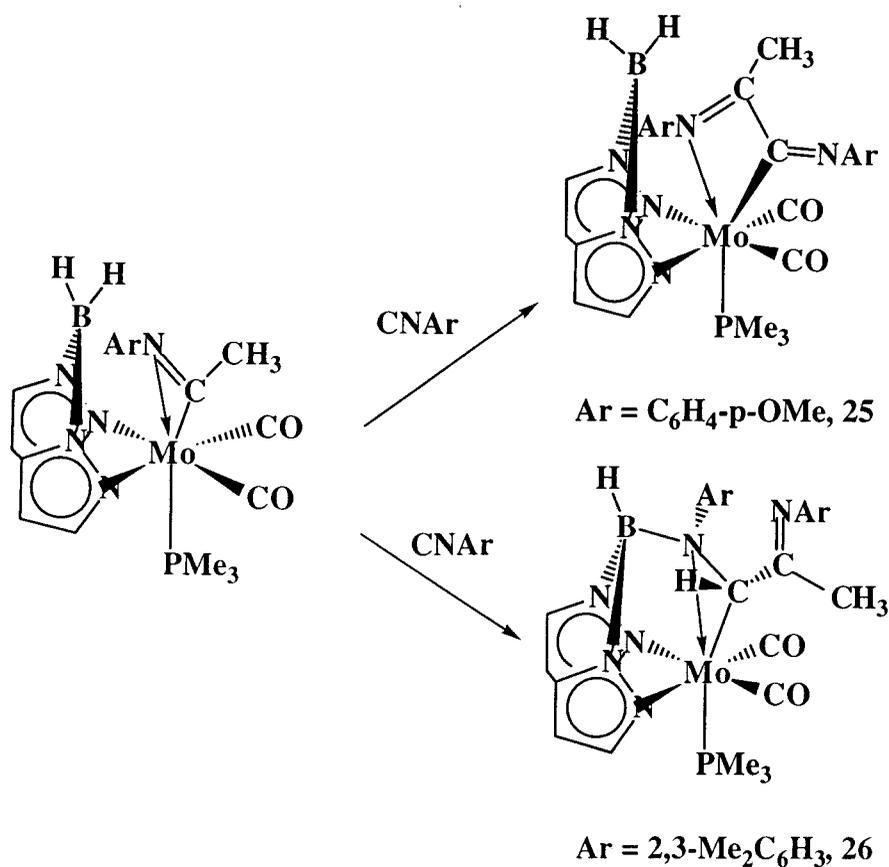
El compuesto **24**, es decir, el análogo de los anteriores que contiene $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$, se sintetiza asimismo de manera similar partiendo en este caso del compuesto $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ y extrayendo y cristalizando con éter etílico/éter de petróleo (1/1). (Rdto.= 40%)

I.2.4.2 Reacción de los η^2 -iminoacilos $\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{NR})\text{Me})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ con los isonitrilos CNXy y $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$

Síntesis de los compuestos

(a) **25**: Se disuelven en 35 ml de THF, 144 mg (0.28 mmol) del complejo de iminoacilo $\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ y se tratan con una disolución de $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$ (37 mg, 0.28 mmol, en 5 ml de THF). Se agita la mezcla durante una noche a la temperatura ambiente tras lo cual se evapora el disolvente bajo presión reducida y se extrae el residuo con una mezcla de éter de petróleo/éter etílico (1/1). La mezcla se centrifuga, y la disolución se concentra y enfría a -30°C . Se obtienen cristales de color morado del compuesto. (Rdto.= 22%)

Aunque de las aguas madres se recupera sólo material de partida, si se alarga el tiempo de reacción o se aumenta la temperatura, se obtienen únicamente productos de descomposición.



(b) **26**: Una mezcla de 0.233 g (0.48 mmol) de $\text{BpMo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ y 0.125 g de CNXy (0.96 mmol) se disuelve en tetrahidrofurano bajo atmósfera de nitrógeno, y se agita durante 7 horas a la temperatura ambiente. Después se lleva a sequedad y se extrae con éter de petróleo/éter etílico (2/1). Tras trabajar la disolución y enfriarla a -20°C se obtienen cristales de color violeta del compuesto buscado con un rendimiento del 26%. La segunda cristalización proporciona el compuesto de iminoacilo $\text{BpMo}(\eta^2\text{-C(NXy)CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ con un rendimiento del 10%.

Si la reacción se lleva a cabo en proporción molar 1:1 se obtiene el compuesto **26** con un 30% de rendimiento y de las aguas madres, el iminoacilo con un 26%.

También se consigue el compuesto **26** de la reacción del iminoacilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(NXy)CH}_3)\text{Bp}(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ con un equivalente del CNXy .

Tabla I.13 Datos anlíticos, de IR y de RMN de ^{11}B y ^{31}P de los compuestos 18 - 24.

	%C	Análisis*		IR		^{11}B -RMN(1)	^{31}P -RMN(1)
		%H	%N	Disolución	nujol		
(18) (R = Me)	48.1 (47.4)	6.3 (5.8)	14.2 (14.6)	2118(CN) 1930(CO) 1828(CO) (THF)	2502(BH) 2120(CN) 1924(CO) 1825(CO)	38 (sa)	
(19) (R = CH_2SiMe_3)				2116(CN) 1930(CO) 1836(CO) (THF)	2476(BH) 2115(CN) 1919(CO) 1801(CO)		
(20) (R = Me)	51.3 (51.5)	6.2 (6.9)	15.2 (15.7)	2108(CN) 1772(CN) 1538(C=C) (THF)	2478(BH) 2106(CN) 1750(CO) 1534(C=C)	36 (sa) (dd, $J_{\text{HB}} = 87$ Hz)	
(21) (Bp, Me, CNBu')				1930(CO) 1814(CO) (THF)	2473(BH) 1897(CO) 1799(CO) 1684 954(PMe ₃)	36.0 (sa)	-5.0 (s)
(22) (Bp*, Me, CNXy) (CD ₂ Cl ₂)	51.4 (51.6)	6.3 (6.1)	11.0 (11.6)	1932(CO) 1808(CO) (THF)	2476(BH) 1934(CO) 1806(CO) 1636	38.0 (sa) (d, $J_{\text{BH}} = 104$ Hz)	-10.8 (s)
(23) (Bp*, Me, CNC ₆ H ₄ -p-OMe) (CD ₂ Cl ₂)	49.9 (49.4)	6.0 (5.8)	10.7 (11.5)	1928(CO) 1808(CO) 1652 (THF)	2474(BH) 1922(CO) 1818(CO) 1640	36.3 (sa)	-13.1 (s)
(24) (Bp*, CH ₂ CMe ₃ , CNC ₆ H ₄ -p-OMe)	53.2 (52.5)	7.0 (6.5)	10.0 (10.6)		2484(BH) 1924(CO) 1796(CO) 1646	38.2 (sa)	-12.0 (s)

* Valores calculados entre paréntesis. (1) En C₆D₆ salvo indicación de otro disolvente.

Tabla I.14 Datos de RMN de ^1H de los compuestos **18 - 24**.⁽¹⁾

	PMe_3	R	R'	HC(X)R	Bp'
(18) (R = Me)		2.14 (d, $J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, CH_3)	1.06 (s, CMe_3)	4.16 (c, $J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, HC(O)R)	2.09, 2.13, 2.16, 2.32 (s, CH_3) 5.48, 5.55 (s, CH) 4.67 (c.a., $J_{\text{HB}} = 108$, HB)
(19) (R = CH_2SiMe_3)		0.02 (s, CH_2SiMe_3) 1.91 (dd, $J_{\text{HH}} = 14.4, 10.3$ Hz, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$) 2.20 (dd, $J_{\text{HH}} = 14.4, 1.7$ Hz, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$)	1.08 (s, CMe_3)	4.40 (dd, $J_{\text{HH}} = 10.3, 1.7$ Hz, HC(O)R)	2.14, 2.16, 2.19, 2.35 (s, CH_3) 5.49, 5.53 (s, CH)
(20) (R = Me)		1.68 (s, CMe_3) 1.80 (d, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, CH_3)	1.13 (s, CMe_3 , terminal)	6.44 (d, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, HC)	2.14, 2.17, 2.18, 2.70 (s, CH_3) 5.45, 5.72 (s, CH) 4.66 (s.a., HB)
(21) (Bp, Me, CNBu')	1.03 (d, $J_{\text{HP}} = 7.5$ Hz)	1.97 (s, CH_3)	1.18 (s, CMe_3)	4.5 (s)	5.76, 5.84 (t, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, CH) 6.61, 7.10 (d, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, CH) 7.28, 7.56 (d, $J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, CH)
(22) (Bp*, Me, CNXy) (CD_2Cl_2)	1.78 (d, $J_{\text{HP}} = 7.5$ Hz)	1.08 (s.a., CH_3)	2.35, 2.38 (s, 2CH_3) 6.78, 7.00 (d, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2CH_meta) 6.49 (t, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, CH_para)	4.04 (s)	1.85, 2.08, 2.10, 2.36 (s, CH_3) 5.83, 5.87 (s, CH) 3.95 (s.a., BH)

(1) En C_6D_6 salvo indicación de otro disolvente.

Tabla I.14 Datos de RMN de ^1H de los compuestos **18 - 24**.⁽¹⁾ (Continuación)

	PMe_3	R	R'	HC(X)R	Bp'
(23) (Bp*, Me, $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$) (CD_2Cl_2)	1.30 (d, ($J_{\text{HP}}=7.1$ Hz))	1.74 (s, CH_3)	3.11 (s, MeOPh-) 6.54 (2CH), 6.58, 7.15 (sistema AA'XX', CH)	4.15 (s)	1.80, 1.81, 2.11, 2.29 (s, CH_3) 5.55, 5.63 (s, CH) 4.25 (s.a., BH)
(24) (Bp*, CH_2CMe_3 , $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$)	1.75 (d, ($J_{\text{HP}}=7.2$ Hz))	0.89 (s, CH_2CMe_3) 1.74 (d, $J_{\text{HH}}=14.8$ Hz, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$) 2.16 (d, $J_{\text{HH}}=14.8$ Hz, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$)	3.74 (s, MeOPh-) 6.51 (s.a., 4CH)	3.54 (s)	2.00, 2.10, 2.33, 2.39 (s, CH_3) 5.79, 5.80 (s, CH)

(1) En C_6D_6 salvo indicación de otro disolvente.

Tabla I.15 Datos de RMN de ^{13}C de los compuestos **18 - 24**.⁽¹⁾

	PMe ₃	R	R'	C(H) ⁽²⁾	Bp'	CO
(18) (R = Me)		24.9 (s, CH ₃)	29.9 (s, CMe ₃) 58.2 (s, CMe ₃) 179.1 (s, CNCMe ₃)	92.1 (s) (dc, <i>J</i> _{HC} = 165, 7)	11.4, 11.9, 13.7, 14.3 (s, CH ₃) 105.0, 105.3 (s, CH) 143.2, 143.7 150.4, 150.5 (s, C-CH ₃)	224.5 (s) 229.3 (s)
(19) (R = CH ₂ SiMe ₃)		-1.6 (s, CH ₂ SiMe ₃) 29.5 (s, CH ₂ SiMe ₃)	29.9 (s, CMe ₃) 56.6 (s, CMe ₃)	95.5 (s)	11.3, 11.9, 13.8, 14.3 (s, CH ₃) 105.1, 105.4 (s, CH) 143.2, 143.8 150.4, 150.7 (s, C-CH ₃)	224.7 (s) 229.4 (s)
(20) (R = Me)		16.7 (s, CH ₃) 30.7 (s, CNCMe ₃) 57.3 (s, CNCMe ₃) 130.1 (s, HC)	32.2 (s, CNCMe ₃) 68.6 (s, CNCMe ₃) 188.2 (s.a., CNCMe ₃)	143.1 (s)	11.4, 11.7, 14.5, 15.1 (s, CH ₃) 105.0, 106.3 (s, CH) 142.9, 143.2 150.7, 153.6 (s, C-CH ₃)	248.1 (s)
(21) (Bp, Me, CNBu')	16.3 (d, <i>J</i> _{CP} = 24 Hz)	26.2 (s, CH ₃) 206.8 (s, C(O)CH ₃)	28.9 (s, CMe ₃) 62.4 (s, CMe ₃)	77.3 (d, <i>J</i> _{CP} = 6 Hz)	105.8 (s, 2CH) 132.2, 134.1 (s, CH) 140.5, 140.9 (s, CH)	229.0 (d, <i>J</i> _{CP} = 8 Hz) 244.7 (d, <i>J</i> _{CP} = 19 Hz)
(22) (Bp*, Me, CNXy) (CD ₂ Cl ₂)	19.6 (d, <i>J</i> _{CP} = 24 Hz)	25.7 (s.a., CH ₃) 200.3 (s.a., C(O)CH ₃)	16.9, 21.9 (s, CH ₃ Xy) 129.8, 130.7, 135.2 (s, CH) 125.8 (s, <i>Cipso</i>) 136.8, 147.2 (s, C- CH ₃)	87.3 (s.a.)	12.4, 12.7, 15.3, 16.2 (s, CH ₃) 107.1, 107.3 (s, CH) 145.2, 145.4 151.0, 151.2 (s, C-CH ₃)	227.4 (d, <i>J</i> _{CP} = 8 Hz) 233.6 (s.a.)

(1) En C₆D₆ salvo otra indicación.

Tabla I.15 Datos de RMN de ^{13}C de los compuestos **18 - 24**.⁽¹⁾(Continuación)

	PMe_3	R	R'	C(H) ⁽²⁾	Bp'	CO
(23) (Bp*, Me, $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$) (CD_2Cl_2)	19.0 (d, $J_{\text{CP}}= 22$ Hz)	27.6 (s, CH_3) 199.3 (s, C(O)CH_3)	54.3 (s, $\text{CH}_3\text{OPh-}$) 112.9, 114.1, 129.5, 133.8 (s, CH) 142.7 (s, <i>cipso</i>) 157.8 (s, C-OMe)	81.7 (d, $J_{\text{CP}}= 5$ Hz)	12.0, 12.2, 15.2, 15.7 (s, CH_3) 106.0, 106.6 (s, CH) 145.0, 145.6 150.9, 151.1 (s, C-CH_3)	227.5 (d, $J_{\text{CP}}= 8$ Hz) 236.1 (d, $J_{\text{CP}}= 20$ Hz)
(24) (Bp*, CH_2CMe_3 , $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$)	21.3 (d, $J_{\text{CP}}= 23$ Hz)	31.5 (s, CH_2CMe_3) 32.7 (s, CH_2CMe_3) 56.3 (s, CH_2CMe_3) 158.8 (s, $\text{C(O)CH}_2\text{CMe}_3$)	57.0 (s, $\text{CH}_3\text{OPh-}$) 114.0, 114.6, 128.7, 131.4 (s, CH) 145.0 (s, <i>cipso</i>) 202.4 (s, $\text{C}_{\text{para}}\text{-OMe}$)	76.7 (s)	14.0, 14.1, 17.0, 17.8 (s, CH_3) 107.8, 108.2 (s, CH) 147.4, 147.9 153.0, 153.4 (s, C-CH_3)	228.3 (d, $J_{\text{CP}}= 7$ Hz) 241.9 (d, $J_{\text{CP}}= 19$ Hz)

(1) En C_6D_6 salvo otra indicación.

Tabla I.16 Datos analíticos y de RMN de ^{11}B y de ^{31}P de los compuestos **25** - **26**.

	Análisis*			Disolución	IR nujol	^{11}B -RMN(1)	^{31}P -RMN(1)
	%C	%H	%N				
(25) (Ar = C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe)	51.44 (51.22)	5.60 (5.18)	12.48 (12.80)		2422(BH) 2293(BH) 1922(CO) 1830(CO) 1646(CN)		21.2(s)
(26) (Ar = 2, 3-Me ₂ C ₆ H ₃)				1941(CO) 1824(CO) (THF)	2477(BH) 1945(CO) 1793(CO) 1587(CN)	39 (sa)	-1.9 (s)

* Valores calculados entre paréntesis. (1) En C₆D₆.

Tabla I.17 Datos de RMN de ^1H de los compuestos **25** - **26**.⁽¹⁾

	PMe ₃	R	R'	C(H)	Bp
(25) (Ar = C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe)	1.04 (d, $J_{\text{HP}} = 9.4$ Hz)	2.02 (s, CH ₃)	3.11 (s, -OMe) 3.36 (s, -OMe) 5.40, 6.97 (4CH) 6.31, 7.55 (4CH)	No tiene	5.87 (t, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2CH) 7.43 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2CH) 7.86 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2CH)
(26) (Ar = 2, 3-Me ₂ C ₆ H ₃)	1.13 (d, $J_{\text{HP}} = 7.9$ Hz)	2.84 (s, CH ₃)	1.33, 2.17 (s, CH ₃) 1.94, 2.41 (s, CH ₃) 6.76, 6.91 (d, CH _{meta}) 6.83 (t, CH _{para}) 6.91, 6.99 (d, CH _{meta}) 6.84 (t, CH _{para})	4.76	5.26, 5.84 (t, CH) 6.99, 7.17 (d, CH) 7.33, 7.43 (d, CH) 4.20 (s.a., HB)

(1) En C₆D₆.

Tabla I.18 Datos de RMN de ^{13}C de los compuestos **25** -**26**.⁽¹⁾

	PMe ₃	R	R'	C(H)	Bp	CO
(25) (Ar = C ₆ H ₄ <i>p</i> -OMe)	17.0 (d, <i>J</i> _{CP} = 30 Hz)	13.3 (s, CH ₃)	54.3 (s, OMe) 113.2 121.9 (s, CH) 136.9 (s, <i>C</i> _{ipso}) 157.1 (s, C-OMe) 182.0 (s, CNR') (<i>c</i> , <i>J</i> _{CH} = 7 Hz,) 54.6 (s, OMe) 113.9 122.0 (s, CH) 145.7 (s, <i>C</i> _{ipso}) 157.6 (s, C-OMe) 185.7 (d, <i>J</i> _{CP} = 10 Hz, CNR')		105.3 (s, 2CH) 135.9 (s, 2CH) 143.1 (s, 2CH)	242.9 (d, <i>J</i> _{CP} = 27 Hz)
(26) (Ar = 2, 3-Me ₂ C ₆ H ₃)	16.6 (d, <i>J</i> _{CP} = 24 Hz)	23.5 (s, CH ₃)	18.6, 19.6 (s, CH ₃) 122.5, 128.1, 130.4 (s, CH) 126.0 (<i>C</i> _{ipso}) 135.5, 146.4 (s, C-CH ₃) 170.4 (s, C(CH ₃)NXy) (<i>c</i> , <i>J</i> _{CH} = 6Hz) 17.6, 19.1 (s, CH ₃) 125.9, 128.3, 130.5 (s, CH) 126.9 (<i>C</i> _{ipso}) 137.9, 149.0 (s, C-CH ₃)	88.3 (d, <i>J</i> _{CP} = 5 Hz) (<i>J</i> _{CH} = 17.7)	106.0, 106.2 (s, CH) 133.4, 134.0 (s, CH) 142.0, 142.2 (s, CH)	228.0 (d, <i>J</i> _{CP} = 8Hz)

(1) En C₆D₆.

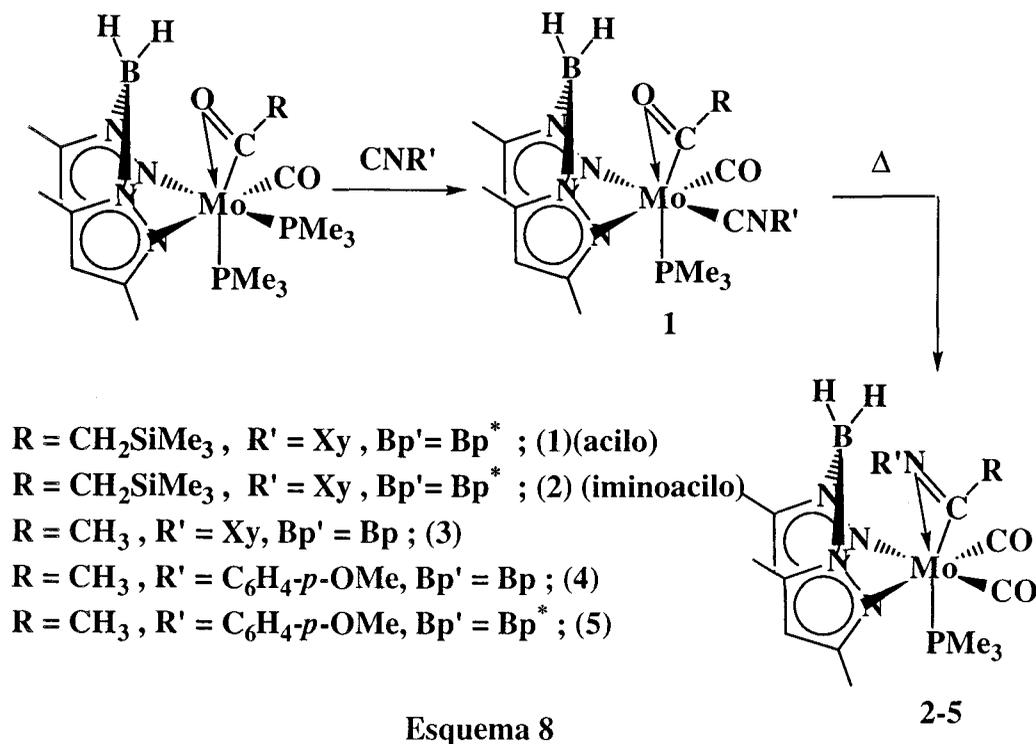
I.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

I.3.1 Complejos de tipo acil(isonitrilo) y su isomerización a los correspondientes derivados de iminoacil(carbonilo)

Como se ha referido en otro lugar, los complejos de los metales de transición que contienen un ligando acilo, $-C(O)R$, juegan un destacado papel en numerosas reacciones organometálicas.^[47a] Normalmente la coordinación bidentada es el modo de enlace preferido por los elementos de los primeros grupos de las series de transición,^[47a,58] incluido el δ ,^[59,60] y la unión $M-\eta^2-C(O)R$ suele ser de fuerza considerable y por ello, muchas de sus reacciones con las bases de Lewis tienen lugar con la sustitución de otros ligandos, sin que se altere el modo de coordinación del ligando acilo.^[61]

En algunos trabajos realizados recientemente en nuestro laboratorio se ha demostrado que la interacción de los complejos de η^2 -acilo $Bp'Mo(\eta^2-C(O)R)(CO)(PMe_3)_2$ con el $CNBU'$ conduce inicialmente, al desplazamiento de un ligando PMe_3 por el isonitrilo y que este proceso va seguido de la isomerización del compuesto a la especie η^2 -iminoacil(carbonilo) $Bp'Mo(\eta^2-C(NBU')R)(CO)_2(PMe_3)$, termodinámicamente más estable que la primera. Este estudio constituye el primer ejemplo bien documentado de una isomerización de este tipo y para una mejor comprensión del mismo, se ha extendido en esta Tesis, ampliándolo a otros isonitrilos que poseen propiedades electrónicas distintas y en consecuencia diferente capacidad migratoria.^[62] Los compuestos que se discuten contienen al ligando dihidro[bis(pirazolil) o bis(3,5-dimetilpirazolil)]borato, H_2Bpz' , con la coordinación bidentada habitual.^[31]

Los acilos de composición $Bp'Mo(\eta^2-C(O)R)(CO)(PMe_3)_2$ ($Bp' = Bp^*$, $R = CH_3$, CH_2SiMe_3 ; $Bp' = Bp$, $R = CH_3$) reaccionan con los isonitrilos, CNR' , dando inicialmente los compuestos de tipo $Bp'Mo(\eta^2-C(O)R)(CNR')(CO)(PMe_3)$ o directamente los de formulación $Bp'Mo(\eta^2-C(NR')R)(CO)_2(PMe_3)$. Así por ejemplo



todas las reacciones investigadas con los complejos de Bp y los isonitrilos CNR' ($R' = \text{Xy}$ o $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$) conducen (Esquema 8) al complejo η^2 -iminoacil di(carbonilo), sin que resulte posible aislar el isómero η^2 -acil(isonitrilo) ni siquiera cuando se procesa la mezcla de reacción a bajas temperaturas (-10°C). Estos resultados están de acuerdo con los encontrados en la interacción de los acilos dihapto con el CNBu^t , aunque en este caso, al ser el isonitrilo más voluminoso, se puede aislar el η^2 -acil(isonitrilo) intermedio.^[11] En lo que respecta a los complejos que contienen al ligando Bp^* , la interacción del $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, con los isonitrilos CNR' ($R' = \text{Xy}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$) también origina directamente los complejos de η^2 -iminoacil(carbonilo), mientras que el tratamiento del acilo de CH_2SiMe_3 , $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ con CNXy permite el aislamiento del esperado η^2 -acil(isonitrilo), $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CNXy})(\text{CO})(\text{PMe}_3)$. A partir de estos y otros resultados previamente obtenidos por nuestro grupo se puede concluir que la facilidad con la que los acilos $[\text{Mo}](\eta^2\text{-COR})(\text{CNR}')$ se transforman en los iminoacilos $[\text{Mo}](\eta^2\text{-C(NR')R})(\text{CO})$ varía en el orden: $\text{Bp} > \text{Bp}^*$ y $\text{Me} > \text{CH}_2\text{SiMe}_3$.^[44] La

isomerización se favorece, en consecuencia, al disminuir los requerimientos estéricos de los ligandos Bp' y R.

Las reacciones que se resumen en el esquema 8 transcurren con rendimientos altos. Los nuevos compuestos se han cristalizado desde mezclas 1:1 de éter etílico: éter de petróleo y se han aislado como sólidos cristalinos de color rojo-anaranjado o amarillo. Todos ellos se han caracterizado espectroscópicamente (Tablas I.1, I.2 y I.3).

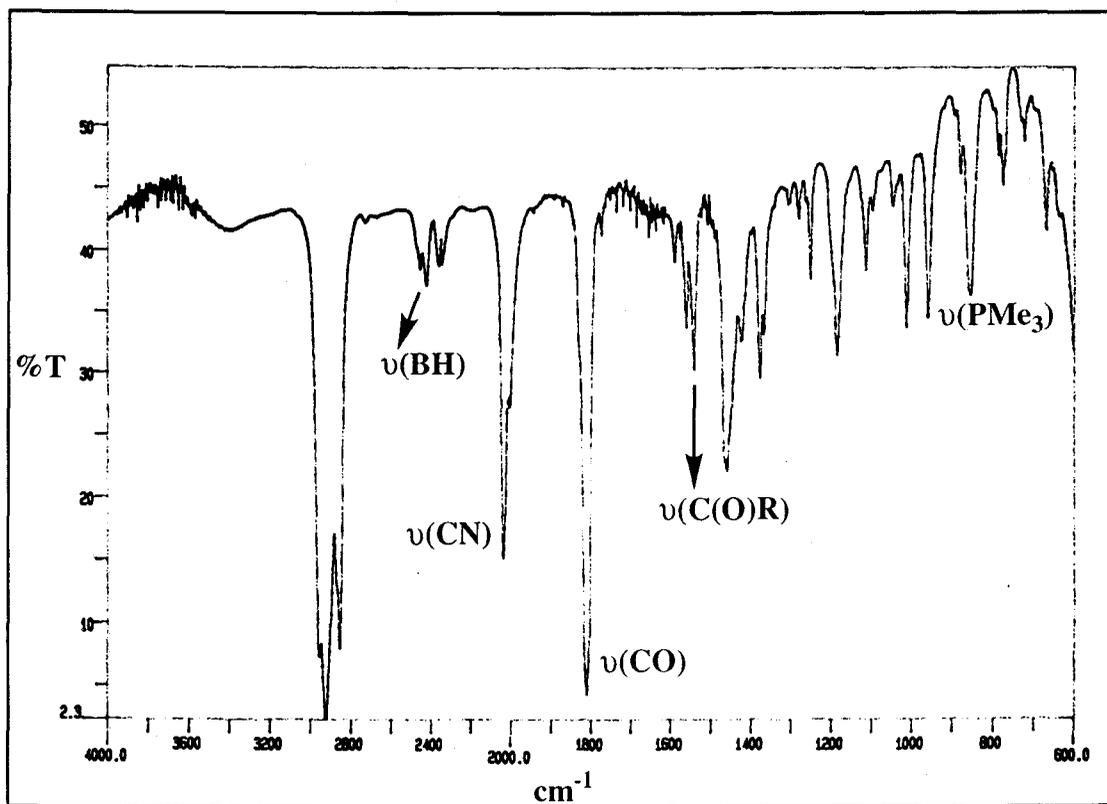


Figura 3: Espectro de IR de $Bp^*Mo(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(CNXy)(CO)(PMe_3)$ (1)

El espectro de IR del complejo **1**, es decir del acil(isonitrilo) $Bp^*Mo(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(CNXy)(CO)(PMe_3)$, muestra una banda de intensidad media a 1560 cm^{-1} , que corresponde a $\nu(CO)$ del ligando acilo. Dicha absorción aparece en la región esperada para este tipo de compuestos.^[47a]

En los compuestos de formulación $Bp^*Mo(\eta^2-C(O)R)(L)(CO)(PMe_3)$, el valor de $\nu(CO)_{acilo}$ depende de la capacidad donadora del grupo L, disminuyendo la frecuencia al aumentar la capacidad donadora de electrones del mismo. Así, para $L=$

CO, el rango encontrado es de 1600 a 1560 cm^{-1} ; para $L = \text{CNR}'$ 1580-1550 cm^{-1} ; y para $L = \text{PMe}_3$, 1500-1480 cm^{-1} . Esta variación refleja claramente el aumento en el mismo sentido de la retrodonación desde el centro metálico hacia el ligando acilo. Los valores de $\nu(\text{CO})$ para los grupos carbonilo terminales varían paralelamente: $L = \text{CO}$, 1940-1850; $L = \text{CNR}'$, 1810; $L = \text{PMe}_3$, 1775 cm^{-1} .

Por su parte, los complejos de tipo η^2 -iminoacilo se caracterizan por la presencia de dos bandas de IR intensas, que corresponden a los grupos CO terminales, en el intervalo comprendido entre 1940 y 1800 cm^{-1} , existiendo además una señal de intensidad media hacia 1700 cm^{-1} , asignable al ligando iminoacilo coordinado de manera dihapto.^[47a,63] Los valores de $\nu(\text{CO})$ encontrados para los grupos CO terminales de los complejos de η^2 -iminoacilo que aquí se discuten sugieren una mayor capacidad donadora de la función η^2 -acilo en comparación con la η^2 -iminoacilo.

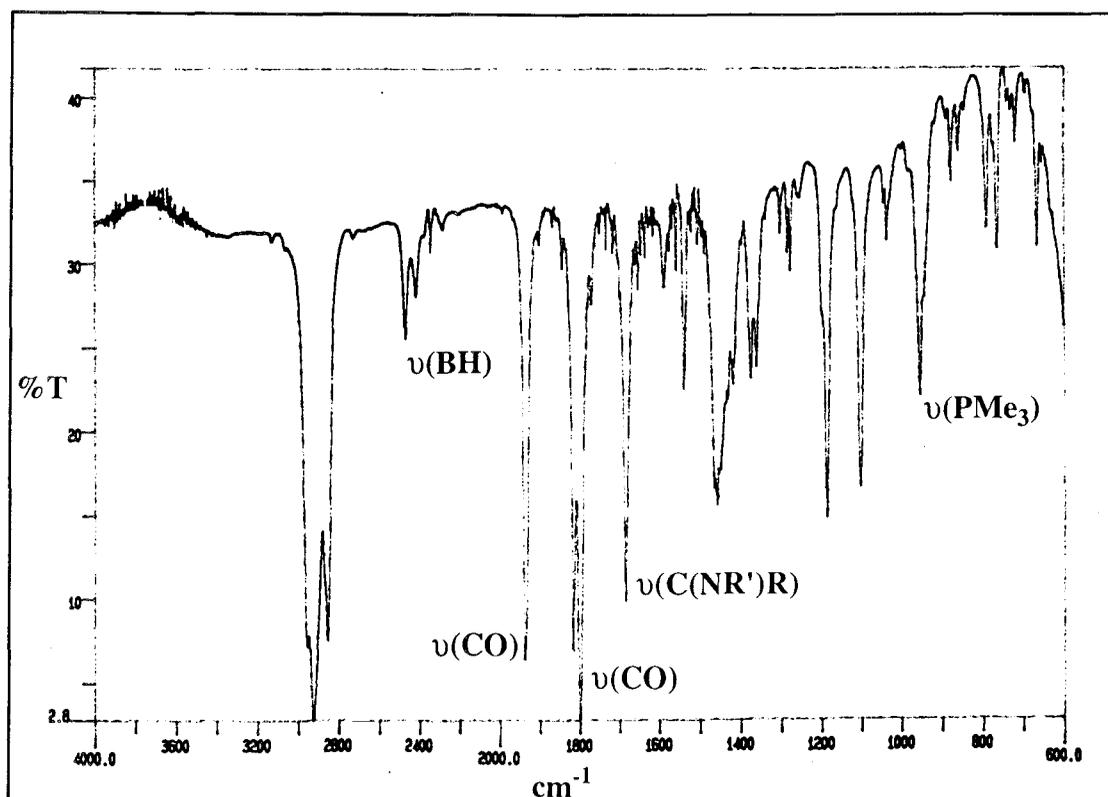


Figura 4: Espectro de IR de $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NXy})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ (2)

Los datos de RMN proporcionan información de gran interés en relación con la estructura de estos compuestos. Así, en los compuestos 2-5, el átomo de C del ligando iminoacilo resuena en el rango 202-207 ppm, perfectamente diferenciado del de 250-275 ppm, característico de la función η^2 -acilo en otros compuestos.

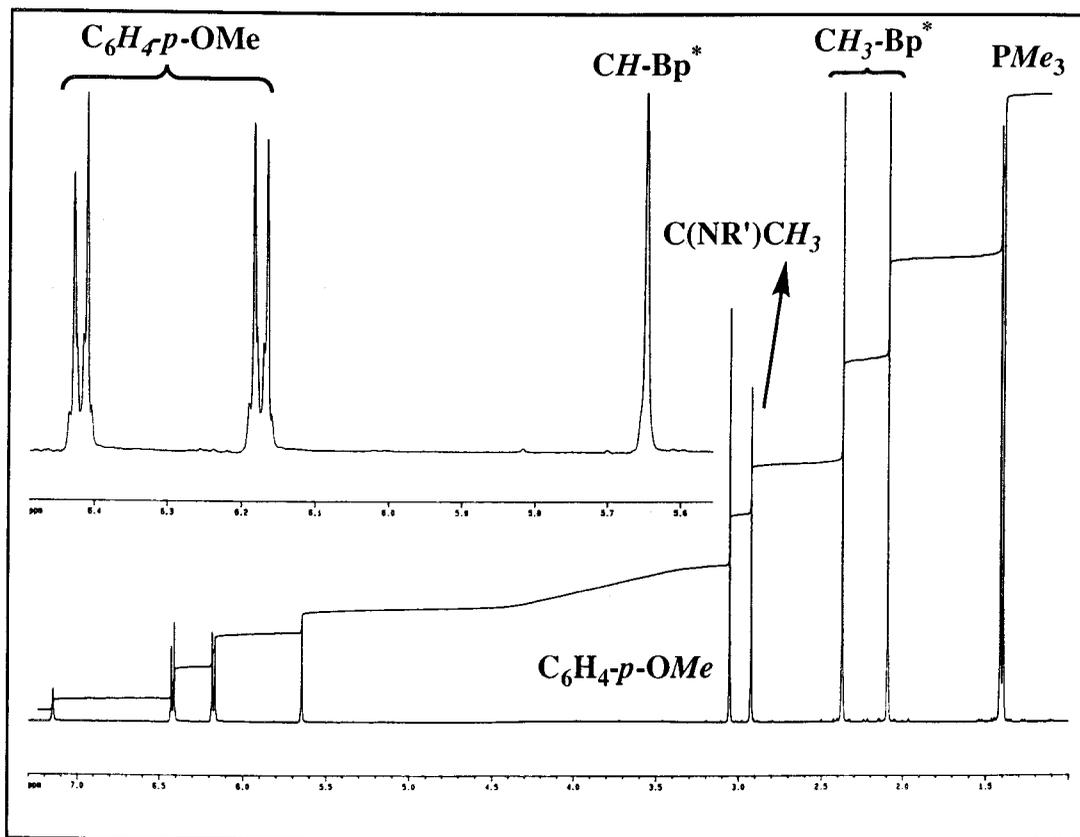


Figura 5 : Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ (5).

Tanto mediante RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ como con ayuda de los espectros de ^1H se aprecia que los complejos 2-5 poseen un plano de simetría efectivo que iguala a los anillos de pirazolilo del ligando Bp' y a los dos grupos carbonilo. Esto se debe probablemente a un proceso fluxional de baja energía de activación que permite la rotación parcial del fragmento iminoacilo.^[64] En el complejo de η^2 -acil-isonitrilo **1**, el ligando CNXy terminal impide la existencia de tal plano de simetría, y ello se refleja en la observación de señales diferentes para los dos anillos de pirazolilo del ligando Bp^* .

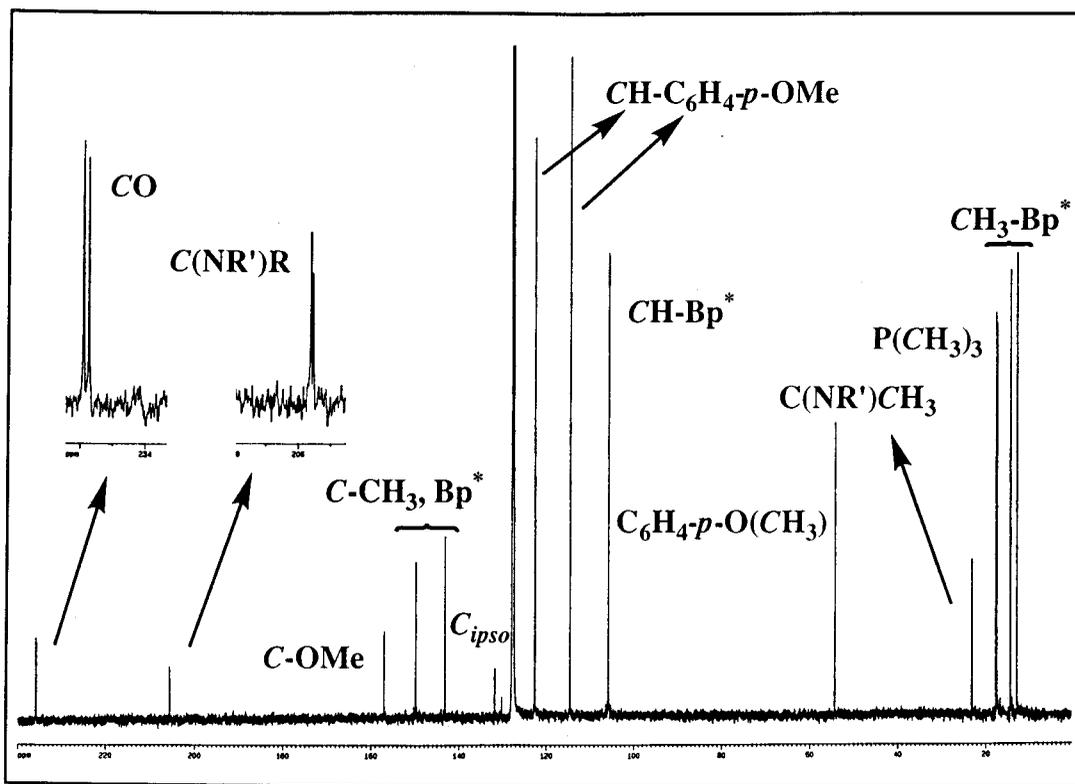


Figura 6: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ (5).

Como se ha indicado ya, el complejo de dihapto(acilo) **1**, $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CNXy})(\text{CO})(\text{PMe}_3)$, tiene una estabilidad moderada a la temperatura ambiente. De hecho, su transformación en el η^2 -iminoacilo correspondiente **2**, requiere un tiempo de reacción de varias horas ($t_{1/2} = 0.75$ h). Con el objeto de obtener información mecanicista sobre el proceso de isomerización, y en particular sobre la influencia del ligando isonitrilo sobre la velocidad de la reacción, se ha realizado un análisis cinético, que se ha extendido al complejo $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CNBu}^t)(\text{CO})(\text{PMe}_3)$, descrito previamente por nuestro grupo de trabajo. Ambos complejos contienen ligandos análogos en la esfera de coordinación del átomo de Mo y se diferencian únicamente en la naturaleza de la función isonitrilo, $\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,6}$ y CNBu^t , respectivamente. La elección de estos compuestos no fue en modo alguno casual, antes al contrario, estuvo determinada por la diferente capacidad del grupo isonitrilo para experimentar la reacción de inserción migratoria. Como es bien

sabido, el isonitrilo aromático tiene una mayor tendencia que el CNBu^t a participar en este tipo de transformaciones.[7,48,65]

Las dos reacciones transcurren a la temperatura ambiente con una velocidad que puede determinarse con facilidad mediante RMN de ³¹P{¹H}. Ambas siguen un comportamiento de primer orden durante un tiempo que resulta superior a cuatro veces sus respectivas vidas medias. Son, por otro lado, reacciones que evolucionan de manera limpia, sin originar productos secundarios que podrían complicar el análisis de los datos cinéticos. En la Figura 7 se representa gráficamente el ln(c/c₀) frente al tiempo. Del

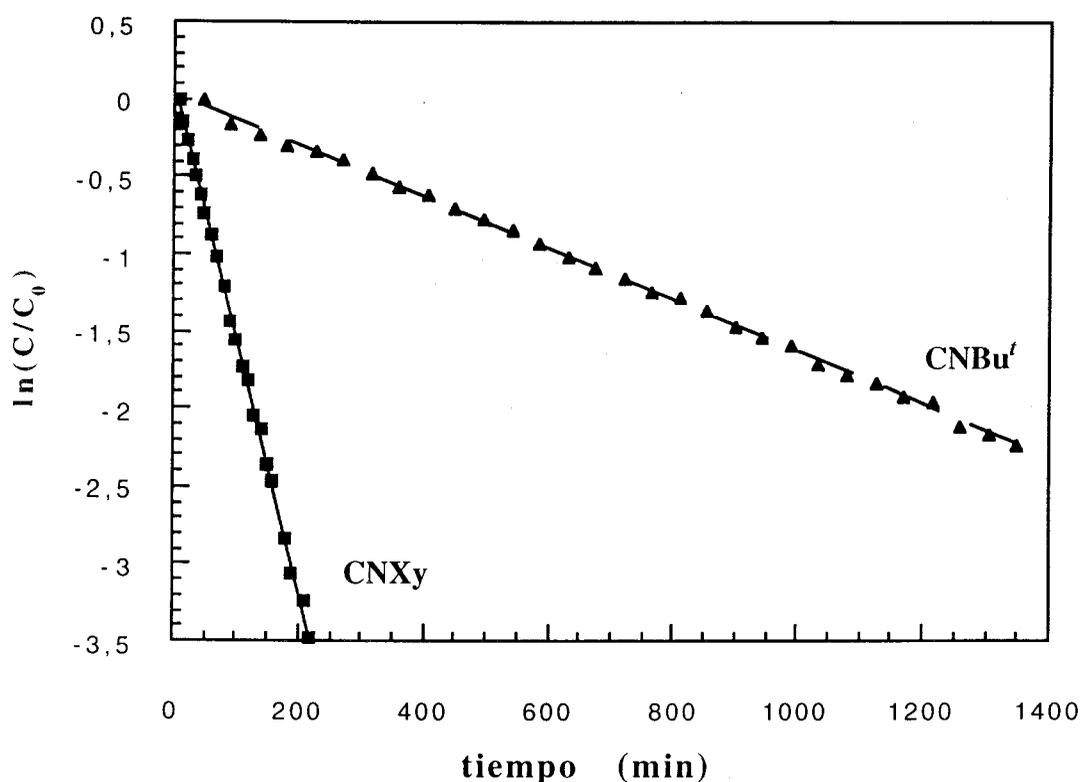
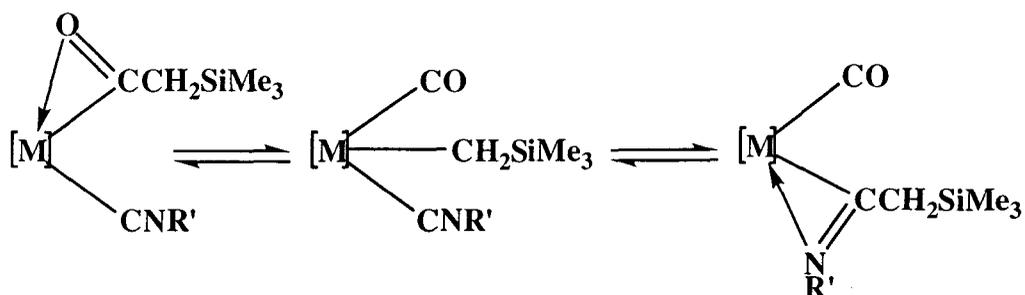


Figura 7: ln(c/c₀) frente al tiempo (min).

análisis de estos datos se deducen valores de $1.84 \cdot 10^{-3}$ y $1.60 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, para las constantes de velocidad. Como era de esperar, el CNC₆H₃Me₂-2,6 experimenta la reacción de inserción más rápidamente que el CNBu^t, pero la diferencia en el valor de k_{obs} es de tan sólo un orden de magnitud. Este hecho sugiere que la etapa que

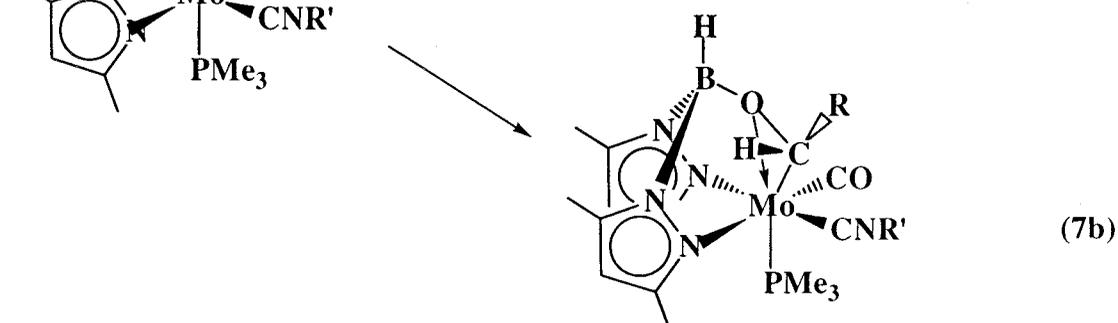
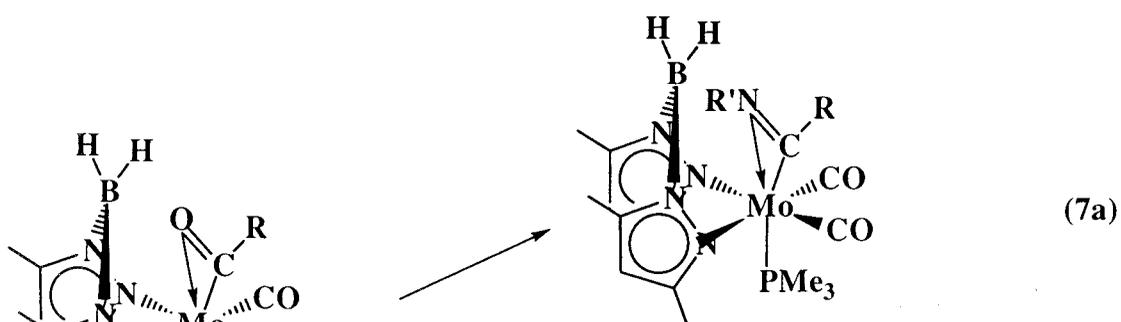
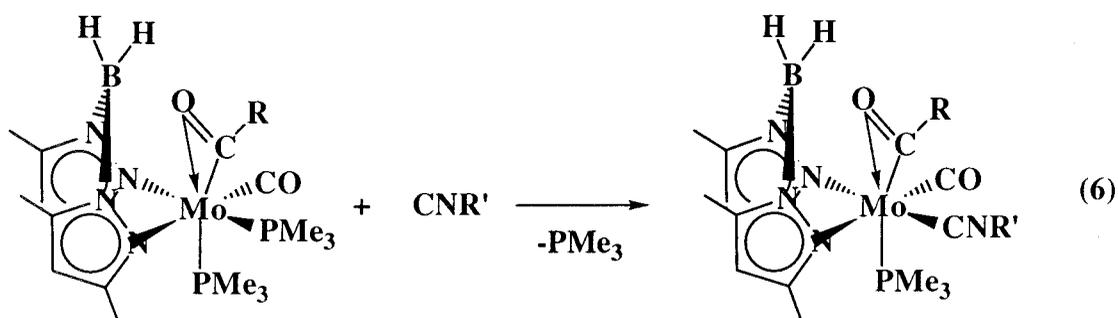


Esquema 9

determina la velocidad de la reacción es la que lleva consigo la desinserción del CO desde el acilo dihapto de partida, para dar un alquilo heptacoordinado intermedio. En este último existirían importantes efectos estéricos, derivados de los siete ligandos presentes y en consecuencia tendrían una gran propensión a la migración del grupo alquilo sobre la agrupación Mo-CNR', a fin de originar el producto final de la reacción, el iminoacilo Mo(η^2 -C(NR')R).

I.3.2 Compuestos con interacción no clásica B-H-Mo de tres centros y dos electrones (3c-2e)

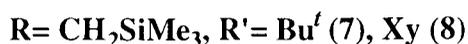
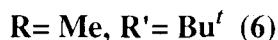
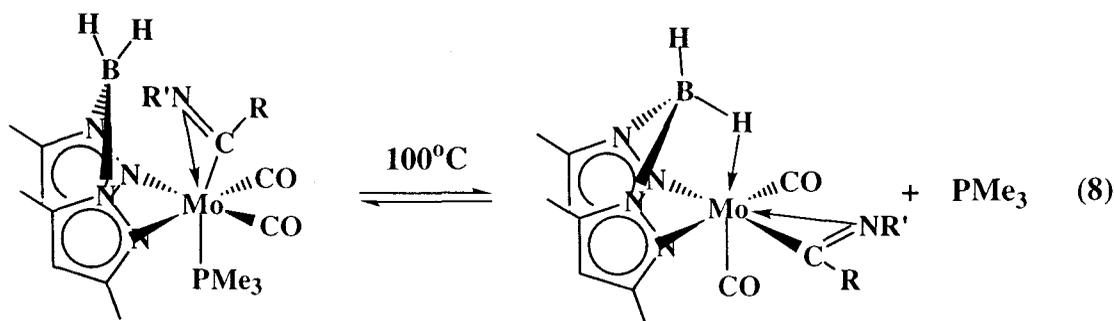
Con anterioridad a esta Tesis Doctoral se habían estudiado en nuestro laboratorio^[11b] las reacciones de los complejos de composición $Bp'Mo(\eta^2-C(O)R)(CO)(PMe_3)_2$ con diversos isonitrilos CNR' (Ecuación 6) que conducen a los compuestos $Bp'Mo(\eta^2-C(O)R)(CO)(CNR')(PMe_3)$, como resultado de la sustitución de un ligando PMe_3 por otro CNR' .



Bajo las condiciones de reacción apropiadas, estos últimos complejos originan fundamentalmente dos tipos de productos: los isómeros de iminoacilo, $Bp'Mo(\eta^2-$

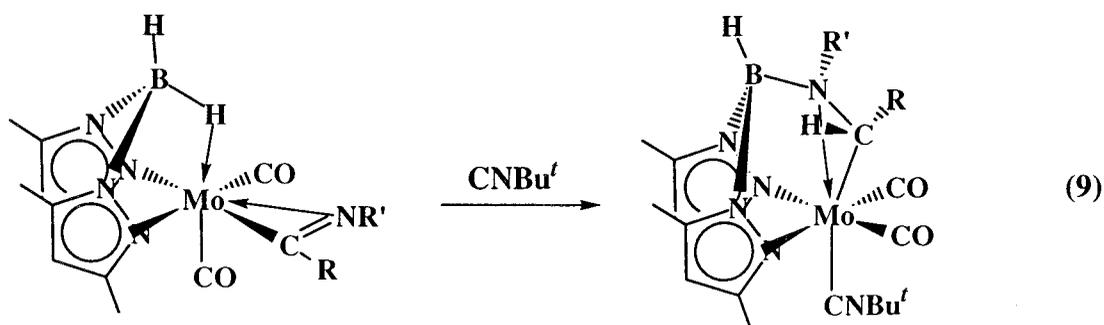
$C(NR')R(CO)_2(PMe_3)$ (Ecuación 7a, véase el apartado I.3.1) o los derivados hidroborados^[44] $[HB(pz')_2]Mo(\eta^2-HC(O)R)(CO)(CNR')(PMe_3)$ (Ecuación 7b). Las reacciones anteriores son relativamente selectivas, de tal manera que dependiendo de las condiciones de trabajo y de la naturaleza de los grupos Bp' , R y R' utilizados se puede conseguir la formación mayoritaria de una de estas clases de productos.

En las reacciones de los derivados de Bp^* , principalmente en las que se originan los complejos de iminoacilo, se detectaba mediante métodos espectroscópicos la existencia de pequeñas cantidades de un compuesto dicarbonilo cuyo RMN de ^{31}P no mostraba señal alguna. Las investigaciones que se han llevado a cabo durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral han permitido la síntesis, y la caracterización de estos compuestos que, como se discutirá a continuación presentan una interacción no clásica Mo-H-B de tres centros y dos electrones.

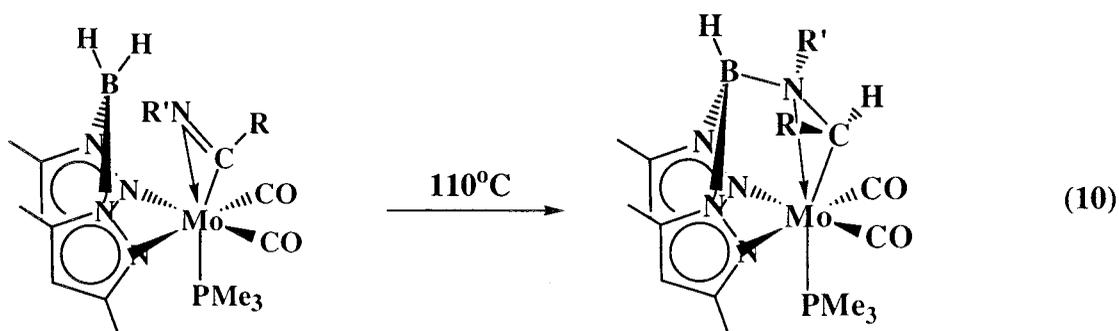


El procedimiento más adecuado para su generación consiste en el calentamiento a temperaturas relativamente elevadas ($\sim 100^\circ\text{C}$) de las disoluciones de los iminoacilos $Bp^*Mo(\eta^2-C(NR')R)(CO)_2(PMe_3)$. La pérdida del ligando PMe_3 se facilita mediante la aplicación intermitente del vacío sobre dichas disoluciones, mientras que la reacción contraria, es decir la interacción de los complejos **6-9** con la PMe_3 transcurre con facilidad y se traduce en la rápida formación de los iminoacilos de partida. Por el

contrario la adición de un equivalente de CNBu^t origina un tipo de complejo que contiene un ligando iminoacilo hidroborado $[\text{HB}(\text{pz}')_2]\text{Mo}(\eta^2\text{-HC}(\text{NR}')\text{R})(\text{CO})_2(\text{CNBu}^t)$ (ver apartado I.3.3.3).



En la práctica, y como se mencionó en la parte experimental, algunos de los compuestos 6-9 se han obtenido como productos secundarios en las reacciones de formación de los iminoacilos y/o del acilo hidroborado.



Los iminoacilos que se generan como se indica en la ecuación 8 se obtienen con rendimientos variables que dependen en gran medida de las condiciones utilizadas. En todos los casos debe mantenerse el vacío y controlarse cuidadosamente la temperatura, a fin de evitar la formación mayoritaria del compuesto que contiene un grupo iminoacilo hidroborado (Ecuación 10; apartado I.3.3.3). Los intentos que se han realizado para extender estos resultados a los iminoacilos análogos del ligando Bp, así como a los compuestos de composición $\text{Bp}'\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ que contienen un grupo acilo coordinado, han resultado infructuosos. La presencia de los ligandos Bp^*

e iminoacilo parece pues determinante.

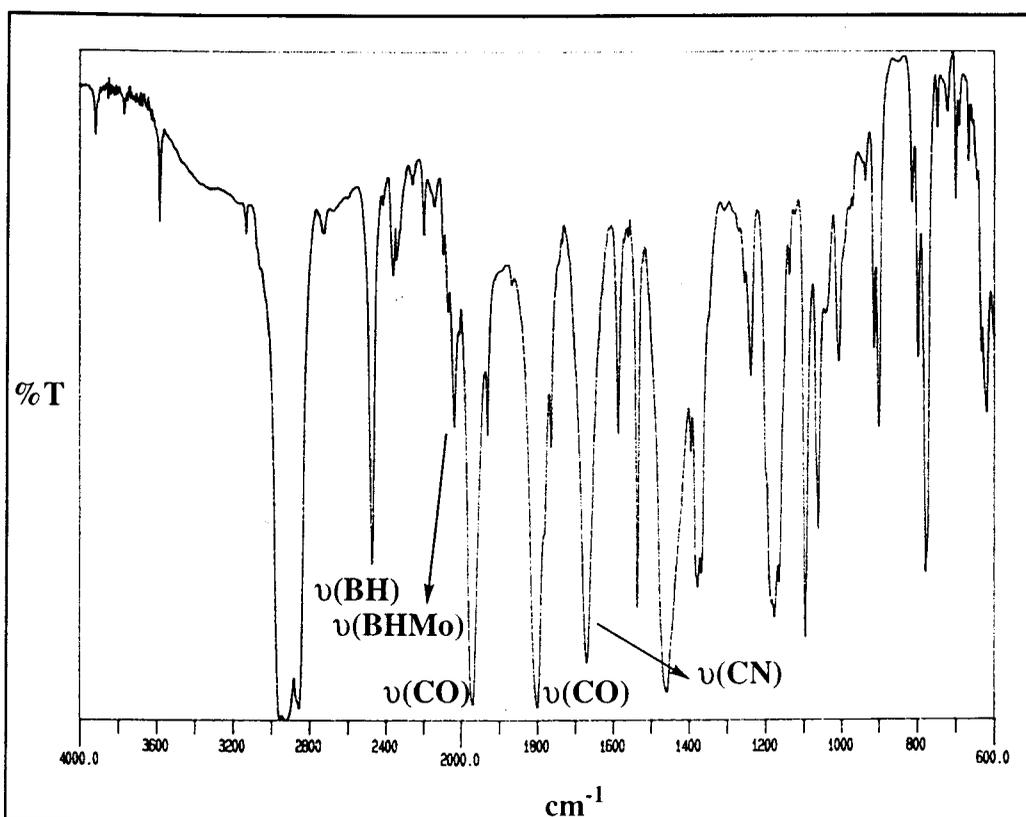


Figura 8: Espectro de IR de $\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NX}_y)\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2$ (9)

Los compuestos **6-9** son sólidos cristalinos de color rojo o anaranjado, diamagnéticos, solubles en los disolventes orgánicos comunes y estables bajo atmósfera inerte a la temperatura ambiente. Sus espectros de IR son muy similares entre sí y exhiben una única banda de intensidad media en las proximidades de 2470 cm^{-1} , debida a la vibración de tensión del enlace B-H terminal. Esta banda aparece escindida en varias líneas de diferente intensidad en el espectro de IR de los complejos análogos con ligandos $\eta^2\text{-H}_2\text{B}(\text{pz}^*)_2$, de acuerdo con las combinaciones de los modos normales de vibración correspondientes a la tensión de los enlaces B-H de un grupo BH_2 . Más significativa aún es la absorción, también de intensidad media, que aparece entre $2040\text{-}2060\text{ cm}^{-1}$ y que atestigua la existencia de un enlace no clásico M-H-B. Estos valores del número de onda correspondientes a las tensiones de los enlaces B-H (terminal y puente) de los complejos **6-9** son similares a los que se han observado en otros

compuestos con interacción M-H-B.^[21a,22,23] Como se muestra en la figura 8, además de las bandas anteriores, se observan otras dos intensas dentro de los rangos 1950-1900 cm^{-1} y 1850-1790 cm^{-1} , que corresponden a dos grupos carbonilo en posición cis, y otra absorción a 1720-1710 cm^{-1} ($\text{R}' = \text{Bu}'$) ó 1670 ($\text{R}' = \text{Xy}$) debida a la vibración de tensión del enlace C-N del ligando iminoacilo.

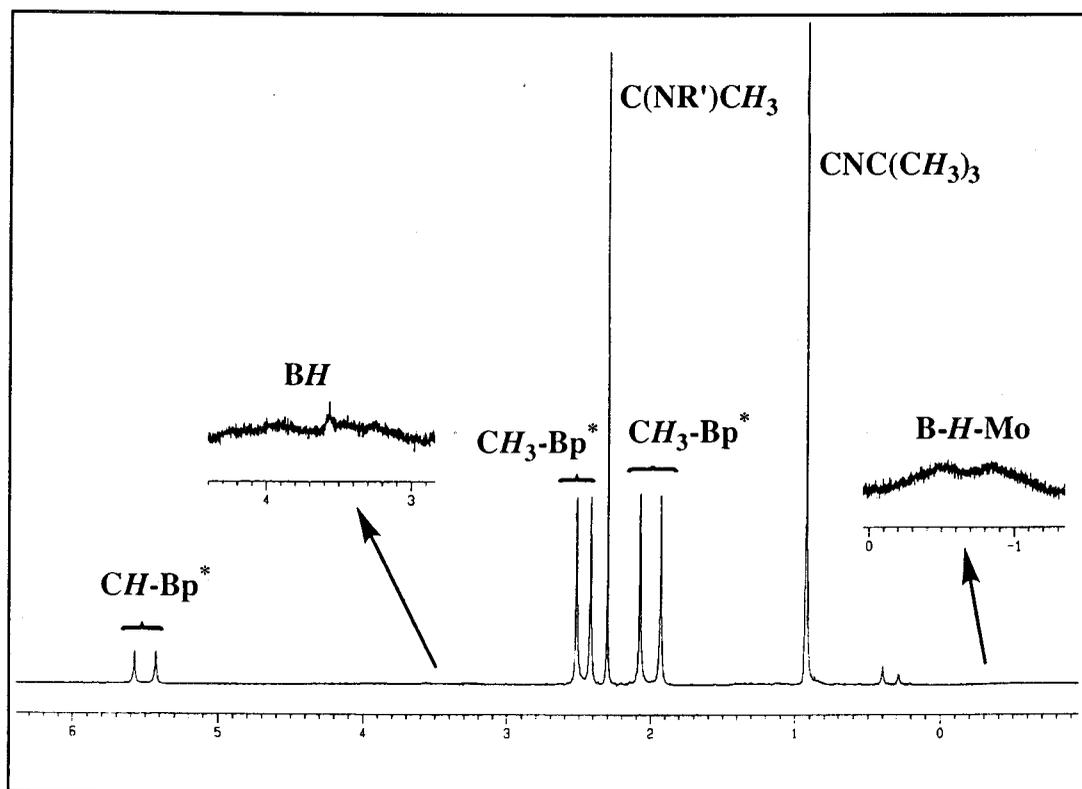


Figura 9: Espectro de RMN de ^1H de $\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NBu}')\text{CH}_3)(\text{CO})_2$ (6)

Los espectros de RMN de ^1H , ^{11}B , y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, de los compuestos **6-9**, cuyos parámetros más significativos se recogen en las tablas I.4, I.5 y I.6, están de acuerdo con la formulación propuesta. Los de ^1H y ^{13}C son de especial interés y presentan dos conjuntos de señales para los anillos de pirazol, revelando asimismo la existencia de dos grupos carbonilo no equivalentes y la naturaleza diastereotópica de los protones metilénicos de los derivados de CH_2SiMe_3 y CH_2CMe_3 . El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestra la señal del carbono iminoacílico $\text{C}(\text{NR}')\text{R}$ en la región 217-200

ppm, dentro del rango esperado para una coordinación dihapto de este grupo. En el espectro acoplado de ^{13}C , esta señal se escinde por acoplamiento con los protones en α del grupo R ($^2J_{\text{CH}} \approx 7$ Hz), mientras que la resonancia del núcleo de carbono 13 de uno de los grupos carbonilo (la que aparece a campo más bajo) se escinde en un doblete con una constante de acoplamiento $J_{\text{CH}} \approx 5$ Hz. Esta constante es característica de un acoplamiento a través de dos enlaces (2J) y revela la existencia de un átomo de H unido directamente al centro metálico (OC-Mo-H-B). La observación de sólo un acoplamiento de este tipo sugiere una disposición trans del protón agóstico con respecto al mencionado grupo carbonilo. Los estudios de RMN de 2D (HMQC y HMBC) llevados a cabo con el complejo **9** confirman la asignación de los acoplamientos C-H. La existencia de un enlace Mo-H-B en estos complejos se ve ampliamente corroborada en los espectros de RMN de ^1H y ^{11}B .

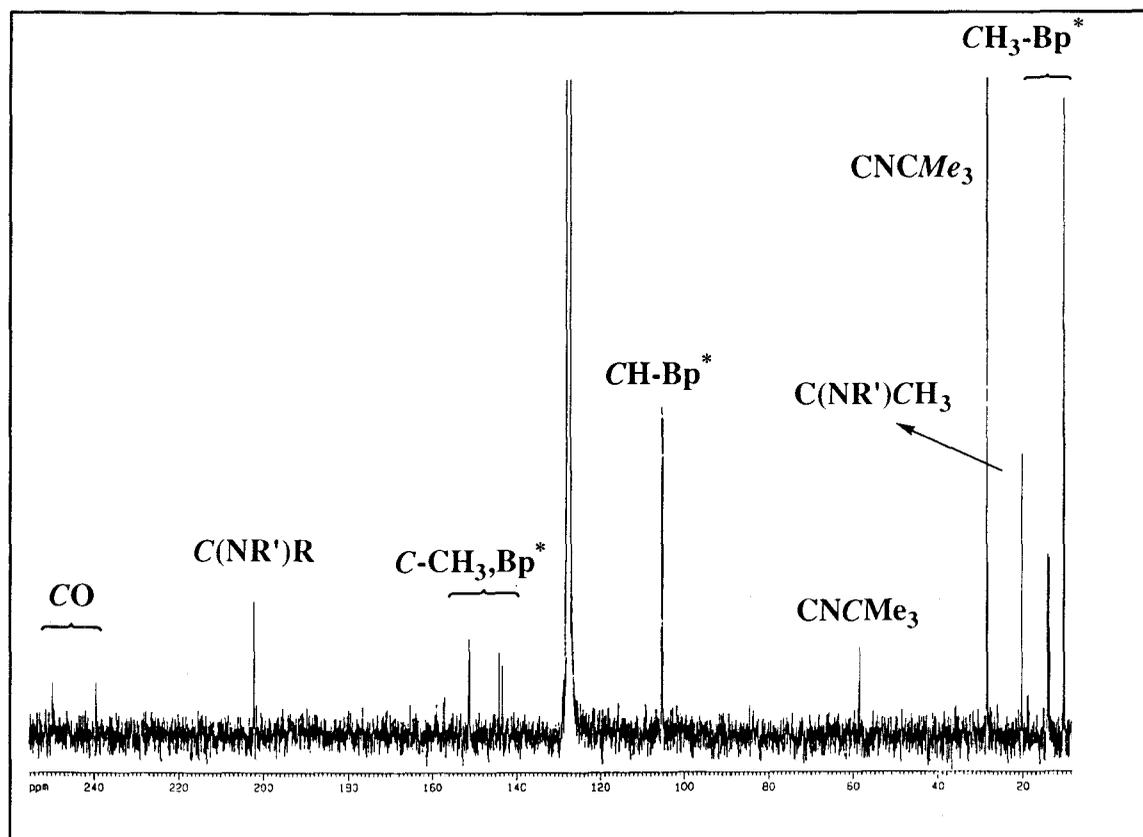


Figura 10: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NBu}^t)\text{CH}_3)(\text{CO})_2$ (**6**)

Tanto el valor de δ como la multiplicidad de la señal de resonancia que aparece en el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ son claramente indicativos de la existencia de dicha interacción. Se observan valores de δ de 24-25 ppm, es decir, a campo más alto que en los complejos $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NBu}^t)\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$, $\delta = 27$ ppm y $[\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\text{HC}(\text{X})\text{R})(\text{CO})_2\text{L}$, ($\text{X} = \text{O}$, NR' y $\text{L} = \text{PMe}_3$, CNR') $\delta = 34 - 40$ ppm (ver apartado I.3.3), en los que el ligando Bp^* no participa en una interacción de esta clase (Mo-B-H). En el espectro acoplado, la resonancia de ^{11}B se transforma en una señal mucho más ancha en la que resulta difícil apreciar los acoplamientos. No obstante, la multiplicidad de la señal se observa con claridad cuando los espectros se registran a temperaturas superiores a la ambiente. Así en los espectros de los compuestos **7** y **8** registrados a 100 y 60 °C respectivamente se detecta un doblete de dobletes (**7**, $J_{\text{BH}} = 109, 88$ Hz y **8**, $J_{\text{BH}} = 105, 84$ Hz) debido al acoplamiento con dos protones diferentes: el de un grupo B-H terminal y el agóstico del enlace Mo-H-B (valor de J_{BH} mas pequeño).

Los espectros de RMN de ^1H de los complejos **6-9** muestran igualmente evidencias muy concretas acerca de la existencia de una interacción Mo-H-B. Se distingue en ellos que los dos protones del grupo BH_2 originan sendas señales, con forma de pseudocuartetes o de cuartetos muy anchos, cuyos desplazamientos químicos varían muy poco de unos compuestos a otros (entre -0.97 y -0.20 ppm para la señal de resonancia debida al protón agóstico M-H-B y entre 3.69 y 3.93 ppm para la que corresponde al B-H terminal), es decir con una diferencia de aproximadamente 4 ppm entre ellas. Las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{HB}}$ son difíciles de medir con precisión debido a la anchura de la señal, pero dentro de un margen de error relativamente bajo, son prácticamente coincidentes con las $^1J_{\text{BH}}$ que se determinan a partir de los espectros de RMN de ^{11}B . En el espectro de ^1H del complejo **7** registrado a 100 °C (Figura 11) estas señales aparecen bastante bien resueltas, aunque no llegan a ser suficientemente agudas como para observar el acoplamiento internuclear $^1\text{H}-^1\text{H}$ del grupo BH_2 .

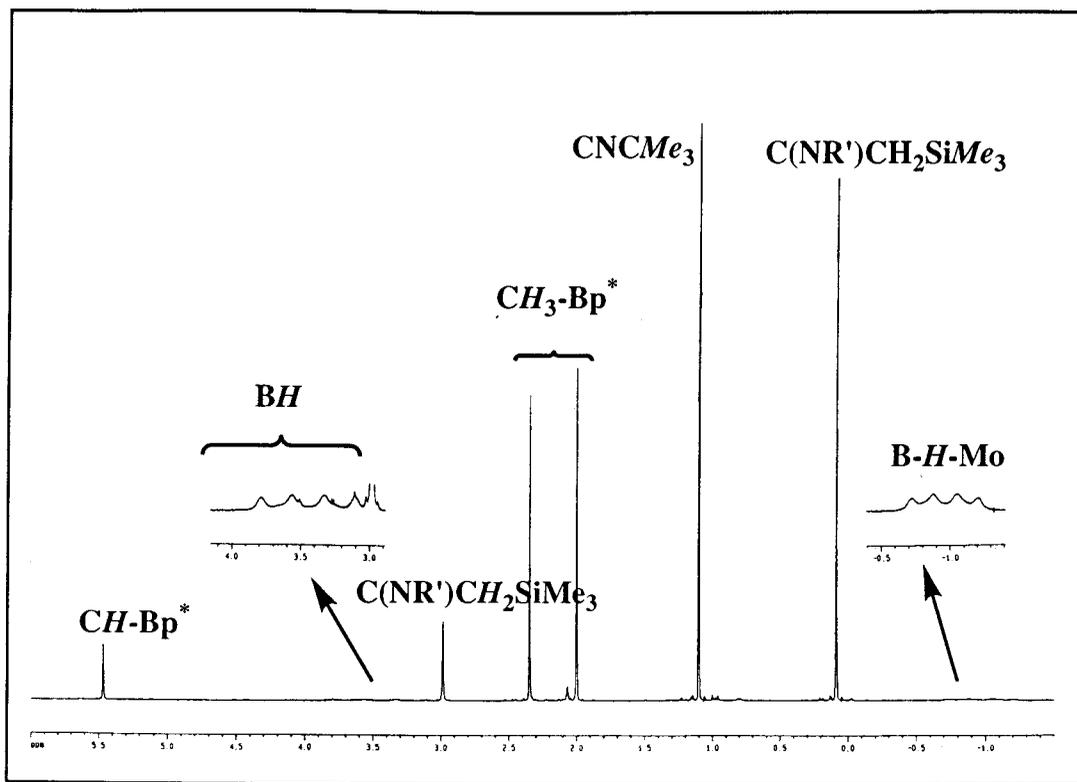


Figura 11: Espectro de RMN de ^1H (100°C) de $\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NBu}')\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2$ (7)

Existen pocos datos en la bibliografía sobre los valores del desplazamiento químico característicos de los átomos de hidrógeno que participan en las interacciones no clásicas de tipo M-H-B. En los compuestos de composición $\text{Cp}_2\text{Ti}[\eta^2\text{-HB}(\text{Et}_2)\text{NC}(\text{R})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$),^[66] dicho protón resuena a $\delta \approx -3.2$ ppm; mientras que en los complejos de Y(III) de fórmula $[\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz})_2]_3\text{Y}^{[24]}$ la señal correspondiente al átomo Y-H-B se detecta a -48°C en las proximidades de 3.57 ppm, con una diferencia de tan sólo 0.34 ppm con respecto a la del B-H terminal ($\delta = 3.91$ ppm). Este complejo es sin embargo fluxional, manifestándose en sus disoluciones un proceso dinámico que intercambia a los dos átomos de H de la unidad -BH_2 . Los datos de RMN, y también los de IR, parecen indicar que la interacción Y-H-B es muy débil y que el proceso que equilibra en disolución a los anillos de pirazolilo lleva consigo la ruptura de dicha interacción.

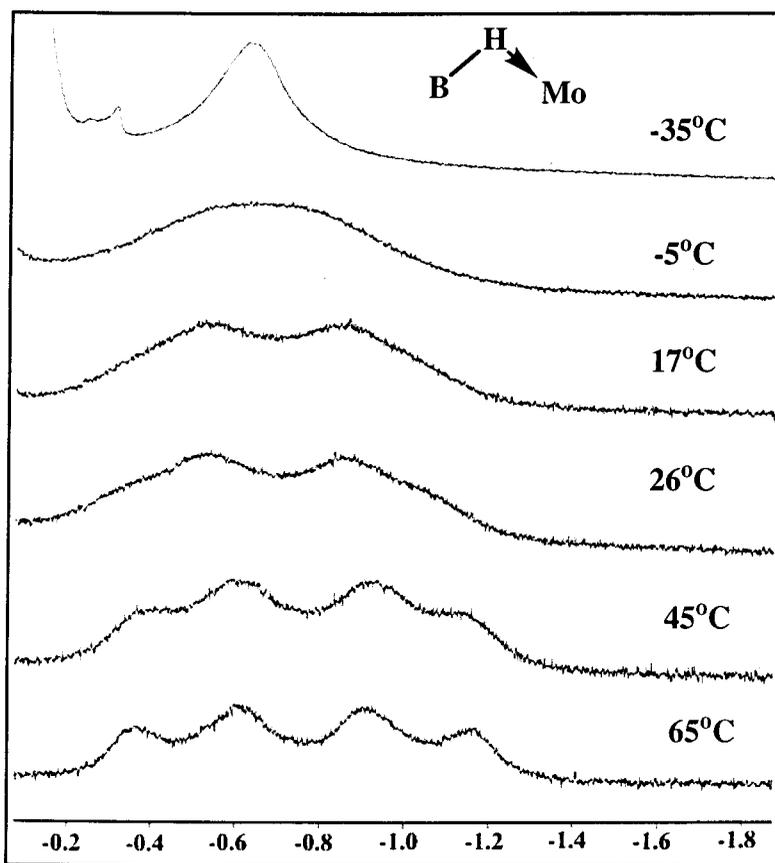


Figura 12: Espectro de RMN de ^1H (región de la agrupación Mo-H-B) de $\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NBU}^t)\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2$ (7)

Con objeto de obtener información adicional sobre el comportamiento en disolución de la interacción Mo-H-B en estos compuestos se ha llevado a cabo un estudio de RMN de ^1H a temperatura variable (desde -35 hasta 65 °C) del complejo **6**. En la figura 12 se representa la región de campo alto en la que aparece el protón agóstico. En el espectro registrado a más baja temperatura se observa una señal relativamente aguda ($\Delta\nu_{1/2} \approx 60$ Hz) a $\delta = -0.5$ ppm que corresponde a un núcleo de protio que no se acopla con el átomo de boro, (la señal no cambia al registrar el espectro de $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$). Esta observación no es inesperada, ya que cuando aumenta la viscosidad del disolvente (a temperaturas bajas) decrece el tiempo de relajación de los núcleos de boro y se desacopla (self-decoupled) de los de hidrógeno.^[67] Al aumentar la temperatura la señal se hace más ancha y se desplaza ligeramente hacia campo alto hasta que a 65 °C aparece ya $\delta = -0.8$ ppm el cuartete ancho típico del acoplamiento con

el núcleo de ^{11}B .

Estos datos parecen indicar que en el complejo **6** no existe ningún proceso fluxional que intercambie los protones del grupo BH_2 y que la interacción Mo-H-B se conserva esencialmente inalterada en todo el rango de temperaturas estudiado.

Con objeto de determinar en el estado sólido la estructura de alguno de los compuestos sintetizados en esta tesis que presentan la interacción Mo-H-B , se ha llevado a cabo, aunque de manera independiente, un estudio de difracción de rayos X de monocristal del derivado **6**.

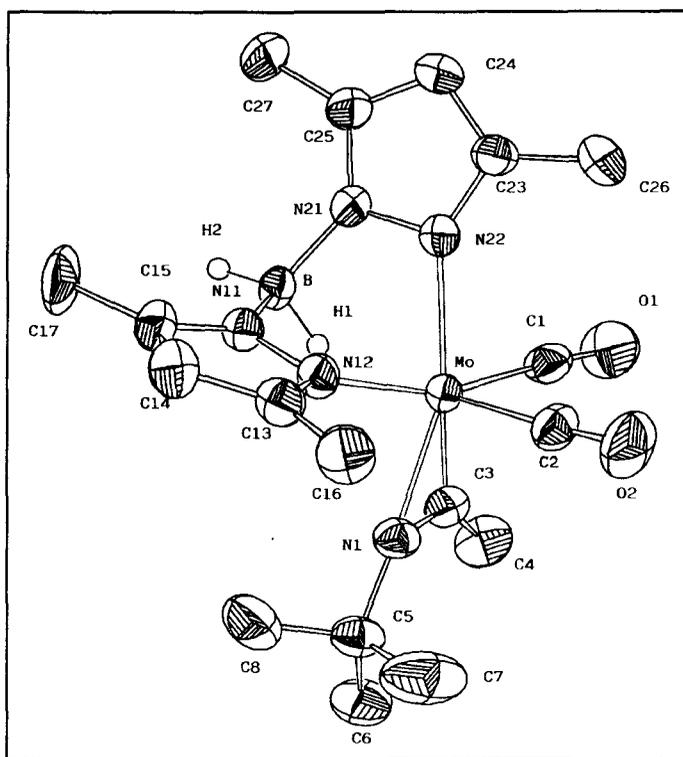


Figura 13: Perspectiva ORTEP del compuesto $\text{H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NBu}^t)\text{CH}_3)(\text{CO})_2$ (**6**)

Como se observa en la perspectiva ORTEP de la figura 13 este estudio ha permitido localizar al átomo de hidrógeno agóstico en la posición trans respecto a uno de los grupos carbonilo, en excelente acuerdo con las conclusiones deducidas del estudio de RMN antes descrito. La geometría de la molécula se puede describir como la de un octaedro distorsionado en el que el ligando iminoacilo, al que formalmente se le

asigna sólo una posición de coordinación, y el átomo de N22 de uno de los anillos de pirazol se encuentran en las posiciones apicales. El plano ecuatorial estaría definido por los dos grupos carbonilo en posición *cis*, el átomo de N12 del otro anillo de pirazol y el átomo de hidrógeno agóstico. Tanto las distancias B-H puente (1.10 Å) y Mo-H puente (2.19 Å) como el valor del ángulo Mo-H1-B [(113.62 (9.05)°)] están de acuerdo con la existencia de una interacción fuerte Mo-H-B.^[68] Las distancias y ángulos de enlace del ligando iminoacilo están dentro de lo esperado para este tipo de compuestos. Resulta interesante comparar la geometría de esta molécula con la que corresponde al complejo $\text{TpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})_2$.^[69] Con excepción de las diferencias típicas que existen entre los ligandos acilo e iminoacilo, coordinados, y de las asociadas con el cambio del átomo de N, en la posición que ocupa el tercer anillo de pirazol de ligando Tp, por el átomo de hidrógeno agóstico, la disposición del resto de los átomos coordinados al metal es muy parecida en las moléculas de los dos complejos. Por ejemplo, los valores del ángulo OC-Mo-CO son similares (80° en el compuesto **6** y 86° en el derivado de Tp). En estos dos complejos las diferencias entre los ligandos Tp y $\eta^3\text{-Bp}^*$ coordinados se pueden resumir en la siguiente tabla de parámetros:

	Complejos de Tp	Complejos de Bp*
Distancia Mo-N _{coordinado}	2.25, 2.14, 2.17 (Å)	2.26, 2.21 (Å)
Distancia Mo-H _{agóstico}		2.19 (Å)
Ángulos N-Mo-N	82, 82, 84 (°)	81 (°)
Ángulos N-Mo-H _{agóstico}		72, 71 (°)

La determinación de la estructura del complejo **6** demuestra que la coordinación adicional Mo-H-B del ligando Bp' puede dar lugar a complejos con características estructurales similares a las de los análogos de los ligandos Tp'. La mayor fuerza del

enlace M-N, en comparación con la de la interacción no clásica M-H-B debe, casi con toda probabilidad, conferir una mayor estabilidad termodinámica a los compuestos de Tp' que a los de Bp'. En cambio, parece verosímil que la labilidad de la unión M-H-B dote a estos últimos de una mayor reactividad al permitir el fácil acceso de las moléculas reaccionantes a la esfera de coordinación del metal.

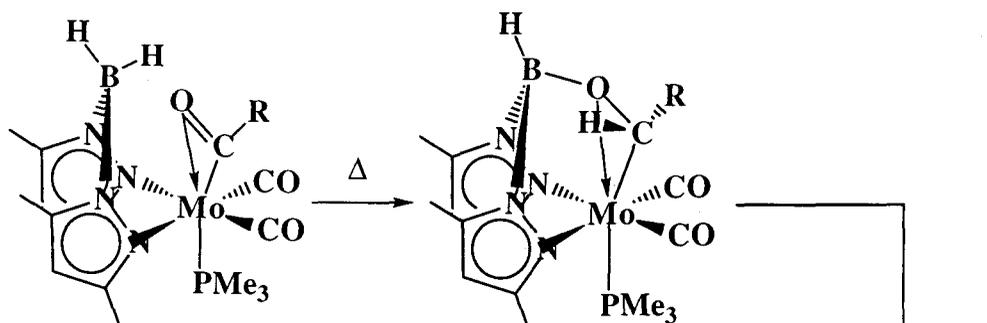
Cabe por último señalar que esta modalidad de enlace del ligando Bp', considerada poco usual hasta hace tan sólo unos años, puede ser más frecuente de lo que en un principio parecía. En particular, los complejos de Mo en estados de oxidación bajos que contienen a los ligandos Bp' presentan un comportamiento especial que tiende a favorecer la formación de una interacción de este tipo. A parte de los derivados $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)] \text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}^{[19]}$ y de los que se describen en este trabajo, se han preparado recientemente en nuestro laboratorio diversos complejos de composición $\text{Bp}^*\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)\text{L}$, ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{HC}\equiv\text{CR}$) en los que también se observa la presencia de una fuerte interacción Mo-H-B con el ligando Bp*.^[70]

I.3.3 Adición intramolecular de un enlace B-H sobre un ligando dihaptoacilo o dihaptoiminoacilo unido a un átomo de molibdeno

Como se ha puesto de manifiesto, los compuestos de composición $H_2B(pz')_2Mo(\eta^2-C(X)R)(CO)_2(PMe_3)$ ($X = O$ o NR'), y otros similares presentan una actividad química muy variada que incluye entre los posibles caminos de reacción la adición intramolecular de uno de los enlaces B-H sobre el fragmento η^2 -acilo ($X = O$) o η^2 -iminoacilo ($X = NR'$), para dar los correspondientes productos de hidroboração. En los apartados siguientes se describen y discuten con detalle los resultados obtenidos en este contexto.

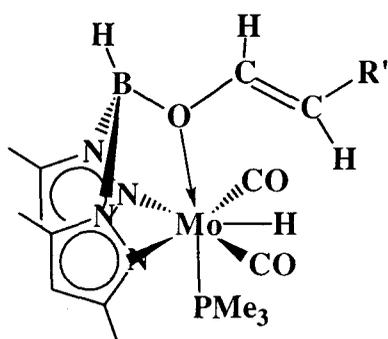
I.3.3.1 Hidroboração de un ligando dihaptoacilo

Los compuestos que sirven de base a este estudio tienen composición $H_2B(pz')_2Mo(\eta^2-C(O)R)(CO)_2(PMe_3)$ (Esquema 10), para $H_2B(pz')_2 = Bp$ o Bp^* y $R = Me$ o CH_2CMe_3 ($Bp, Me: 10$; $Bp^*, Me: 11$; $Bp, CH_2CMe_3: 12$; $Bp^*, CH_2CMe_3: 13$). El calentamiento de sus disoluciones en benceno o tolueno, a temperaturas próximas a $80^\circ C$, durante 2-3 h (complejos de Bp^*), o 18 h (derivados de Bp) origina con altos rendimientos una mezcla de compuestos que en algunos casos llega a estar constituida por tres especies isómeras. Como se muestra en el Esquema 10, el primer compuesto que parece formarse en cada caso se designa con la letra **a**, y se formula, por analogía con los estudios desarrollados con anterioridad por nuestro grupo en este campo,^[11] como el producto resultante de la adición *syn* intramolecular de uno de los enlaces B-H del ligando Bp' sobre el grupo acilo coordinado. Las especies de esta clase evolucionan con el tiempo y dan lugar a nuevos estereoisómeros designados mediante la letra **b**, de naturaleza probablemente semejante a los anteriores, que sin embargo no puede definirse de manera inequívoca sobre la base de los datos espectroscópicos registrados. Estos datos parecen estar de acuerdo con una estructura



10a, 11a, 12a, 13a
(e isómeros 10b, 11b y 13b)

- Bp' = Bp R = Me (10a, 10b)
 Bp' = Bp* R = Me (11a, 11i, 11b)
 Bp' = Bp R = CH₂CMe₃ (12a)
 Bp' = Bp* R = CH₂CMe₃ (13a, 13i, 13b)



11i (R' = H), 13i (R' = CMe₃)

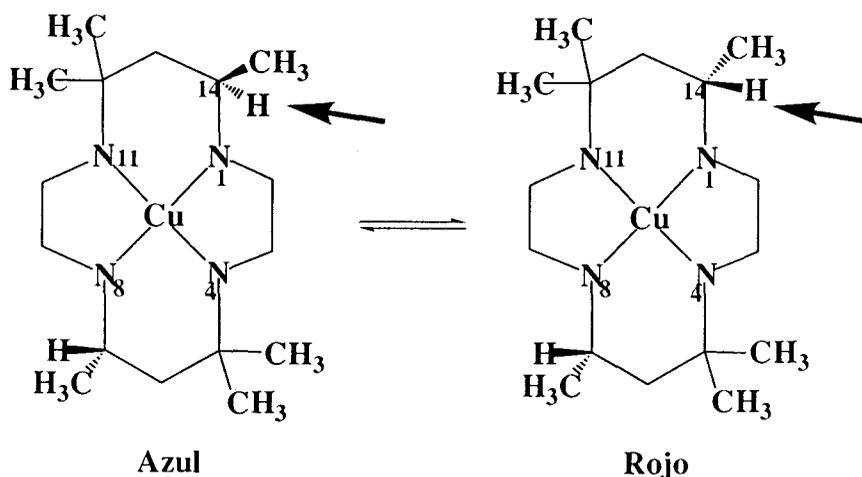
Esquema 10

análoga a la de los isómeros **a** aunque con la configuración opuesta del átomo de C del ligando acilo original, es decir, con una disposición *anti* de los átomos de B e H que se han adicionado, pero como no existe certeza suficiente al respecto, parece más razonable no efectuar por el momento una propuesta estructural definitiva. Ambas clases de isómeros se interconvierten a través de especies de un tercer tipo, cuya naturaleza es, no obstante, diferente (isómeros **i**) puesto que contienen un ligando hidruro que al menos en un sentido formal, deriva de una reacción de eliminación del átomo de H en beta del grupo acilo funcionalizado.

Los dihaptoacilos estudiados que contienen al ligando Bp* permiten la observación de los tres tipos de isómero, **a**, **b** e **i**, que en el caso particular de R = CH₂CMe₃ se han podido aislar en forma de sólidos cristalinos y caracterizar mediante las técnicas apropiadas (véase el apartado I.2.3 de la Parte Experimental, página 37). En

cambio el compuesto análogo de Bp y CH_2CMe_3 , **12**, sólo conduce al isómero **12a** (Rdto. 95%) aunque en los espectros de RMN de las disoluciones se detecta una serie de señales de muy poca intensidad que podrían corresponder al isómero **12i**. Finalmente, procede señalar que para los complejos de tipo hidruro **10i** y **12i**, parecen existir al menos dos isómeros.

Los compuestos de las clases anteriores que se han aislado son sólidos cristalinos, solubles en los disolventes orgánicos convencionales, y de estabilidad moderada, en el estado sólido, frente al oxígeno y la humedad. Hasta el presente no ha resultado posible obtener monocristales de una pareja de isómeros **a** y **b**, aunque se sigue insistiendo en ello, sobre todo con los compuestos **13a** y **13b**. Parece también apropiado señalar que mientras que los isómeros de tipo **b** tienen color naranja o rojo claro, los **a** poseen por lo general un color mucho más oscuro (púrpura, violeta o azul). El único hidruro aislado, el **13i**, es un sólido blanco. Como dato de referencia se puede señalar que los dos estereoisómeros de cobre que se muestran a continuación, que se diferencian sólo en la configuración de uno de los dos átomos de C quirales, tienen



asimismo colores dispares.^[71]

Como se deduce del análisis de los datos recogidos en las tablas de la sección I.2.3 (pág. 44) las propiedades espectroscópicas de los isómeros **a** y **b** guardan cierta semejanza entre sí, aunque existen también algunas diferencias significativas. Así por

ejemplo, la vibración de tensión $\nu(\text{B-H})$ tiene en los isómeros **b** un número de onda aproximadamente $15\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ superior que en los **a**. Por su parte, la señal de resonancia del ligando PMe_3 aparece a campo más bajo en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los isómeros **b** que en los de los **a**. La diferencia más significativa reside probablemente en las señales de RMN de la agrupación $-\text{OC}(\text{H})\text{R}$ del grupo acilo funcionalizado, cuyos desplazamientos químicos son algo diferentes, distinguiéndose, en particular, en el acoplamiento de $\sim 13\text{ Hz}$ que se observa en los isómeros **a** entre el átomo de H unido al de carbono enlazado al molibdeno, y el núcleo de ^{31}P del ligando PMe_3 , así como en el de 28 Hz encontrado para $^2J(\text{C-P})$ en esta misma agrupación. Estos acoplamientos no se observan en los isómeros **b**. Como información adicional complementaria, en las Figuras 14-16 se recogen los espectros de RMN de ^1H de algunos de estos derivados.

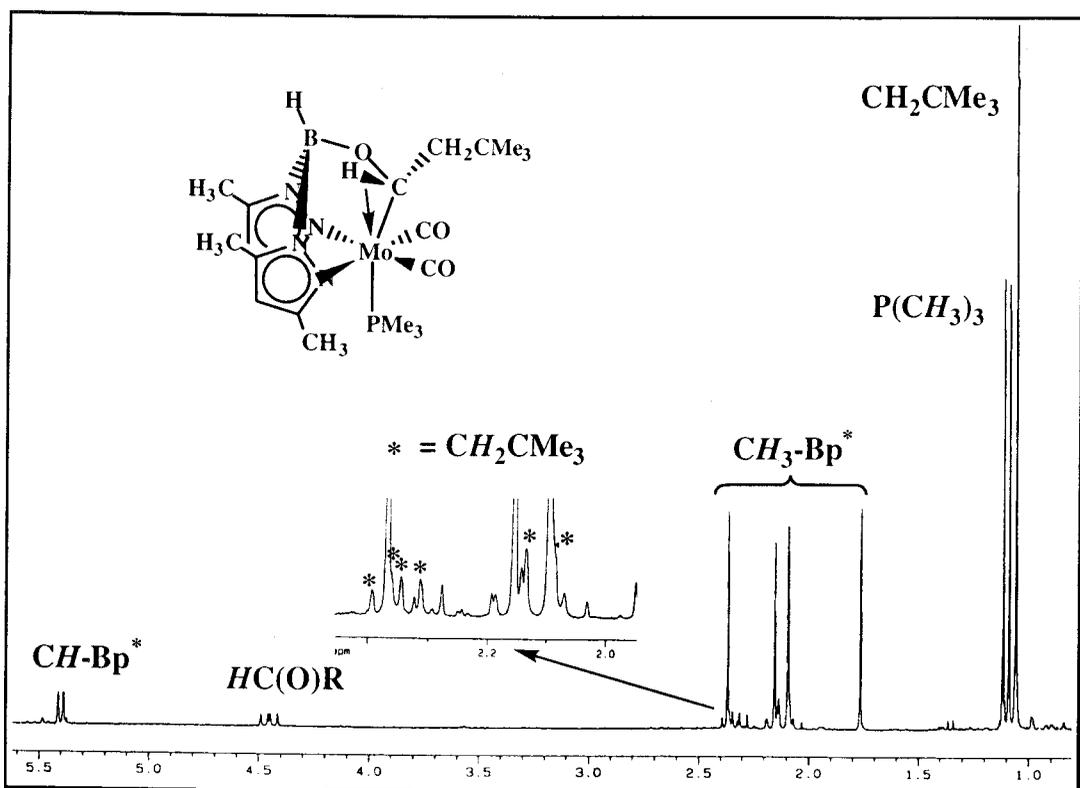


Figura 14: Espectro de RMN de ^1H del compuesto 13a.

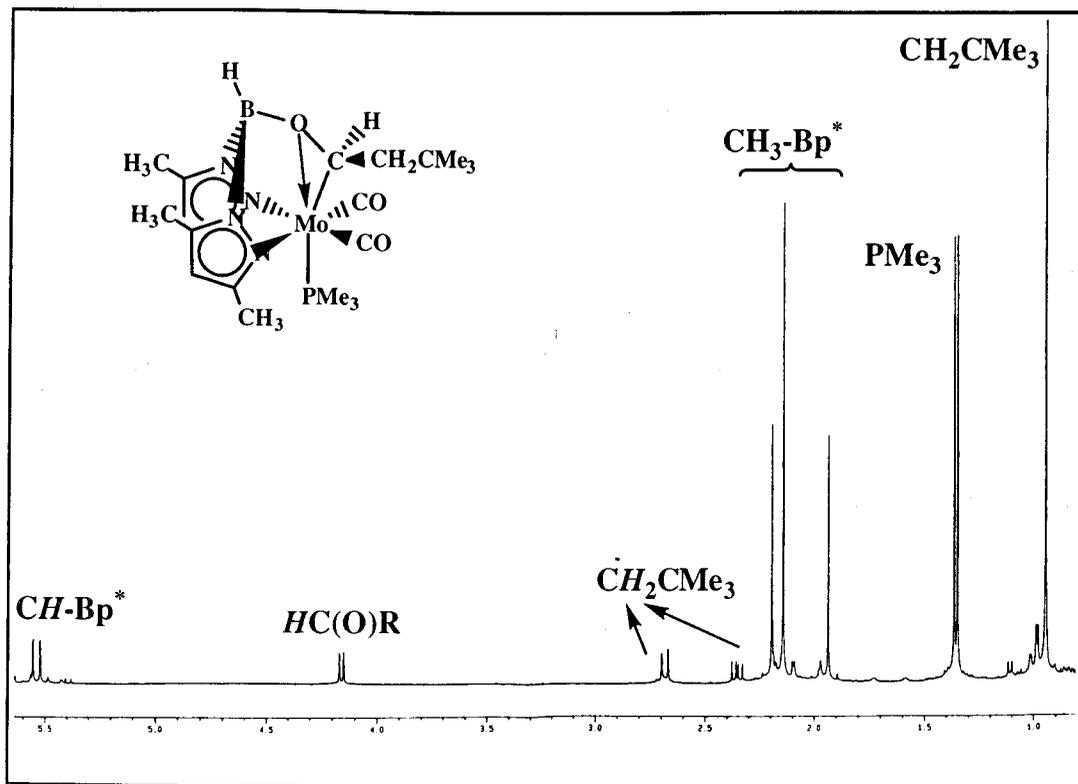


Figura 15: Espectro de RMN de ^1H del compuesto 13b.

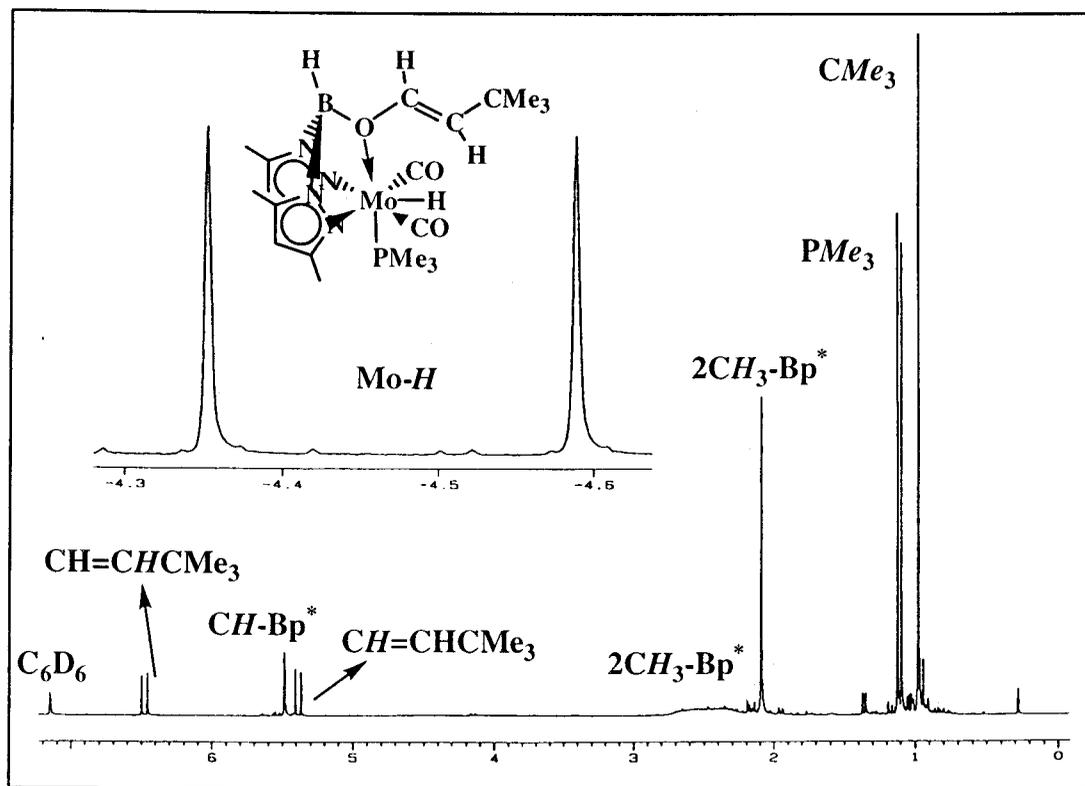
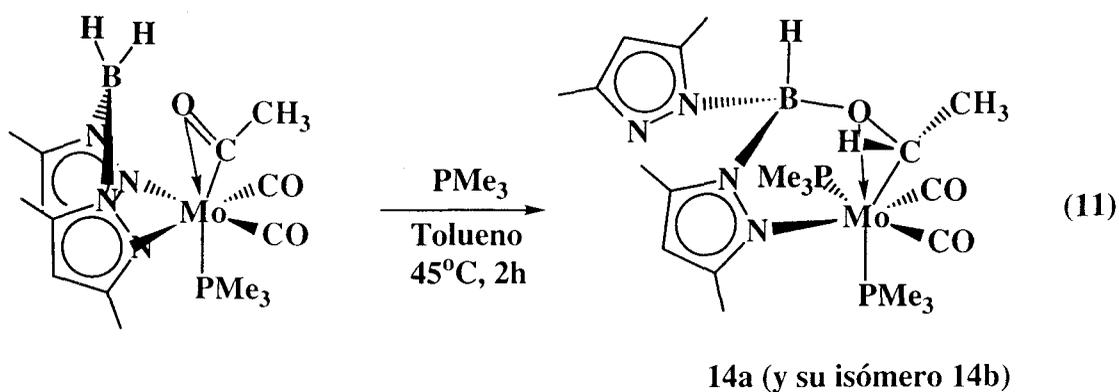


Figura 16: Espectro de RMN de ^1H del compuesto 13i.

Los complejos que contienen la función Mo-H, es decir los **i**, probablemente intermedios de la isomerización $\mathbf{a} \rightleftharpoons \mathbf{b}$, se caracterizan por la presencia de una banda de IR a 1850 cm^{-1} atribuible a $\nu(\text{Mo-H})$, dos de carbonilo a 1925 y 1800 cm^{-1} y una asignable a $\nu(\text{B-H})$ a 2485 cm^{-1} , además de otra a 1670 cm^{-1} que podría corresponder a $\nu(\text{C=C})$ del fragmento olefínico libre. Todos estos datos corresponden al complejo **13i** que es el único que se ha podido aislar en estado sólido. Las señales de hidruro aparecen en el espectro de ^1H en el rango de -4.5 a -4.7 ppm, en forma de doblete, con un valor de $^2J(\text{H-P}) = 70-75$ Hz. El átomo de C unido al de oxígeno resuena a $144-152$ ppm y no se acopla con el núcleo de ^{31}P , observación que apoya la formulación propuesta en la que la esfera de coordinación del metal se completa con la función de tipo boriléter y no con el doble enlace olefínico. Cabe señalar por último a este respecto que en los derivados de neopentilo **12i** y **13i**, los átomos de H de la agrupación vinílica $-\text{HC}=\text{CH}(\text{CMe}_3)$ adoptan una disposición *trans*, según se deduce del valor de $10-13$ Hz encontrado para la correspondiente constante de acoplamiento.

I.3.3.2 Efecto de la adición de PMe_3 sobre la hidroborcación del ligando acilo



Si el compuesto $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ se calienta en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ o en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a 45°C , en presencia de 5-10 equiv de PMe_3 , se obtiene una mezcla de dos nuevos compuestos isómeros, **14a,b**, que parecen también diferenciarse en la

configuración del átomo de C del ligando acilo funcionalizado. Como se observa en la Ecuación 11, los compuestos son de naturaleza análoga a los anteriores, pero uno de los anillos de pirazolilo del ligando Bp* original no está unido al átomo de Mo, sino que se encuentra libre, y su posición ha sido ocupada por una molécula de PMe₃. El isómero **14a** había sido obtenido con anterioridad por nuestro grupo de trabajo, mientras que el **14b** se ha caracterizado por comparación de sus propiedades espectroscópicas con las de los derivados **10b** - **13b**. El estudio preliminar del isómero **14a** se ha completado en la presente Memoria, en la que se incluyen además los resultados de un análisis estructural mediante difracción de rayos X realizados por la Doctora Caridad Ruiz del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. También se ha caracterizado espectroscópicamente el segundo isómero **14b**, que presenta propiedades comparables a las de los compuestos **10b** - **13b**.

En la Figura 17 se muestra una representación de tipo ORTEP de la estructura molecular del complejo **14a**. Es de destacar que la disociación de uno de los anillos de pirazolilo y la subsiguiente coordinación de una molécula de PMe₃ se traducen en una reorganización estructural que lleva a los dos grupos PMe₃ a ocupar posiciones mutuamente *transoides* (ángulo P4-Mo-P2 = 160.7(3)°) y al ligando acilo funcionalizado a la posición opuesta respecto a la de uno de los grupos carbonilo (el C(1)O(1); ángulos C3-Mo-C1 y O3-Mo-C1 iguales a 149.0(1) y 173.3(8)°, respectivamente). El resultado es una molécula formalmente hexacoordinada (suponiendo, como se hace de modo habitual para los dihaptoacilos y otros ligandos similares, que la agrupación C-O del acilo funcionalizado ocupa una sola posición de coordinación) que posee una importante distorsión con respecto a la geometría octaédrica ideal. Así, aparte de las observaciones ya efectuadas, y en particular de la importante desviación del ángulo P-Mo-P respecto al de 180° que correspondería a una agrupación *trans*-Mo-P₂, hay que hacer notar que uno de los dos ligandos PMe₃ forma un ángulo C3-Mo-P1 de 121.7(8)° con el átomo de carbono C3 del acilo funcionalizado, mientras que el otro ángulo, C3-Mo-P2 es tan sólo de 76.4(7)°, y que,

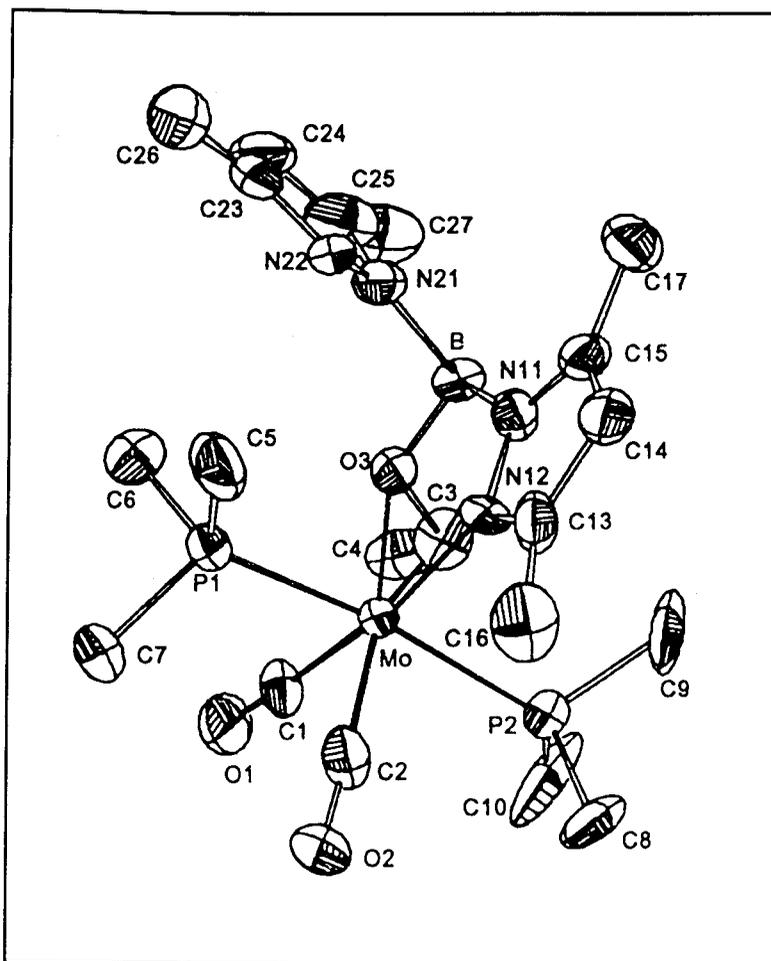


Figura 17: Representación ORTEP del compuesto 14a.

por su parte, los dos grupos carbonilo originan un ángulo notablemente agudo, C1-Mo-C2 de tan sólo $74.0(1)^\circ$. Curiosamente, estas desviaciones respecto de la geometría ideal parecen conservarse en disolución, al menos en buena medida, y así el núcleo de ^1H de la agrupación $-\text{OC}(\text{H})\text{Me}$ se acopla con uno de los de ^{31}P con una constante de 27 Hz mientras que con el otro dicha constante es tan sólo de 1.5 Hz. Quizá más significativo aún resulte el valor relativamente alto de 56 Hz que corresponde a la constante de acoplamiento $^2J(\text{P}-\text{P})$ entre las dos fosfinas *transoides*, muy lejos del de 140 Hz encontrado en complejos de tipo dihaptoacilo que contienen dos ligandos PMe_3 mutuamente *trans*.

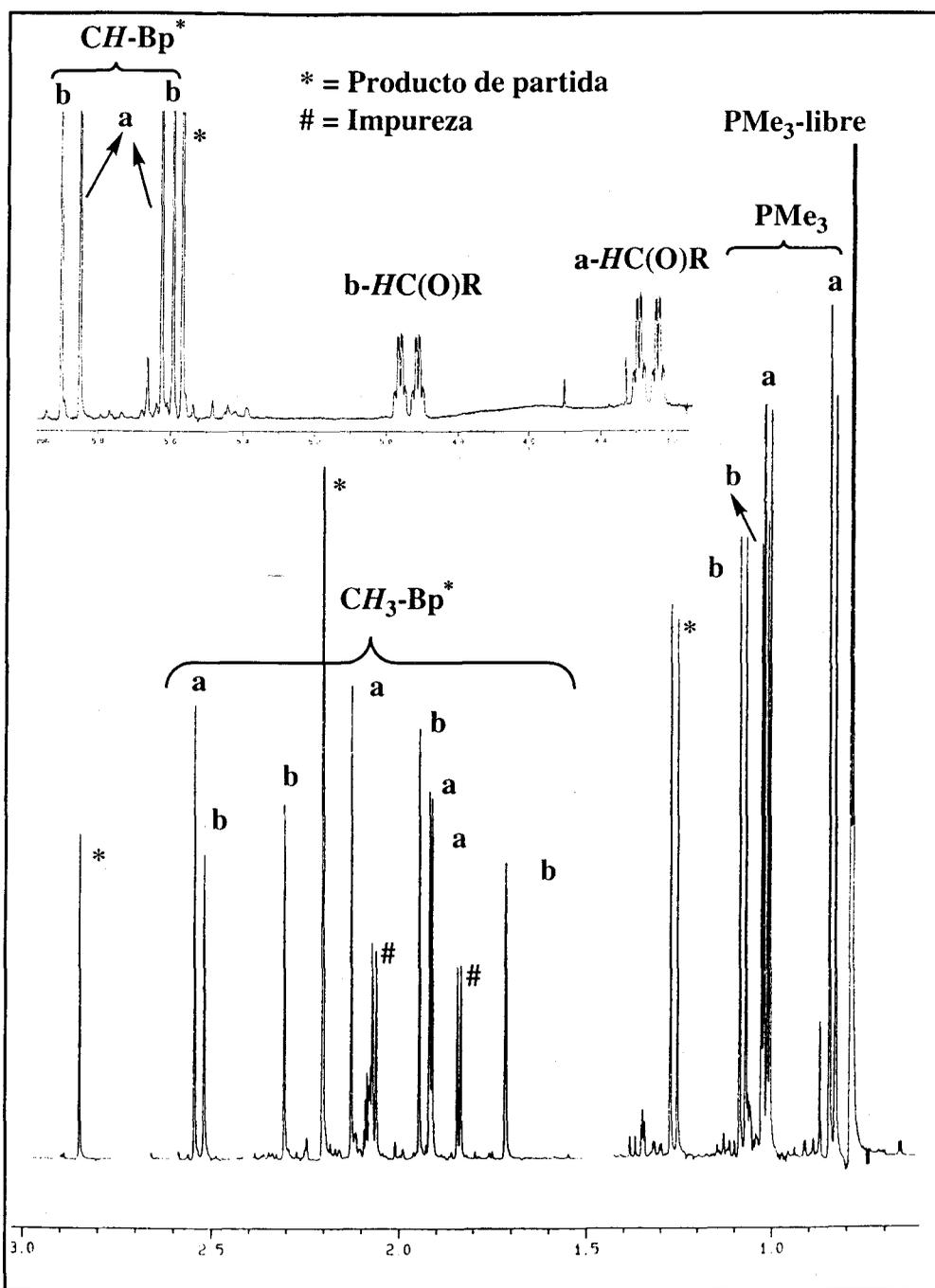


Figura 18: Espectro de RMN de ^1H de la mezcla de obtención de los compuestos 14a y 14b. (C_7D_8 , 1h, 70°C)

La anterior mezcla de reacción llega a ser muy compleja si el proceso de calentamiento se prolonga durante varias horas, ya que a la presencia de las especies anteriores se une la de los complejos 11a, 11b y 11i y también la del producto de descomposición $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_4$ (isómero *cis*). Como se confirma mediante la

calefacción del compuesto **14a** puro, tanto él como su isómero **14b** pierden PMe_3 con relativa facilidad, restaurándose la coordinación del ligando Bp^* funcionalizado y formándose los isómeros **11** antes descritos. Aunque la reacción de hidrobtoración se acelera en presencia de PMe_3 , es evidente que en ausencia de PMe_3 libre un intermedio de esta clase no se podría formar en concentraciones apreciables. No obstante, y como ya se ha señalado,^[44] la formación de estas especies apoya la hipótesis de la disociación de uno de los anillos pz' del ligando Bp' , que facilitaría la aproximación de un enlace B-H al ligando acilo y por tanto la reacción de hidrobtoración.

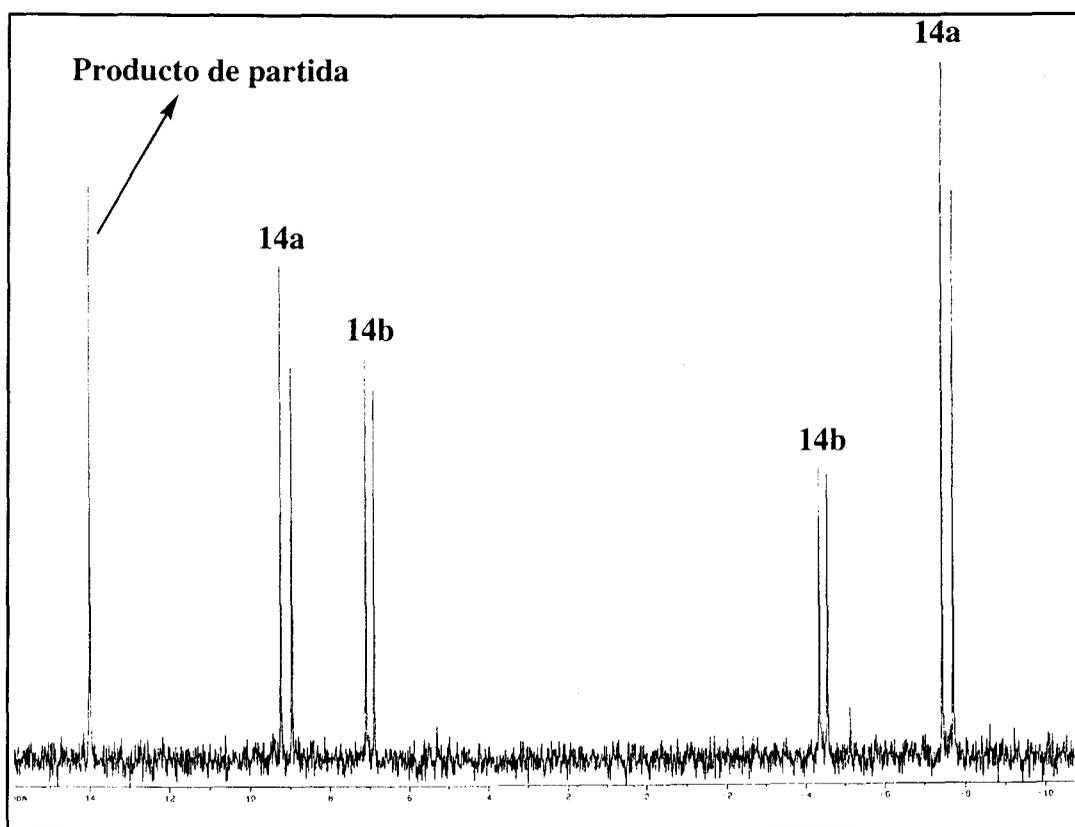


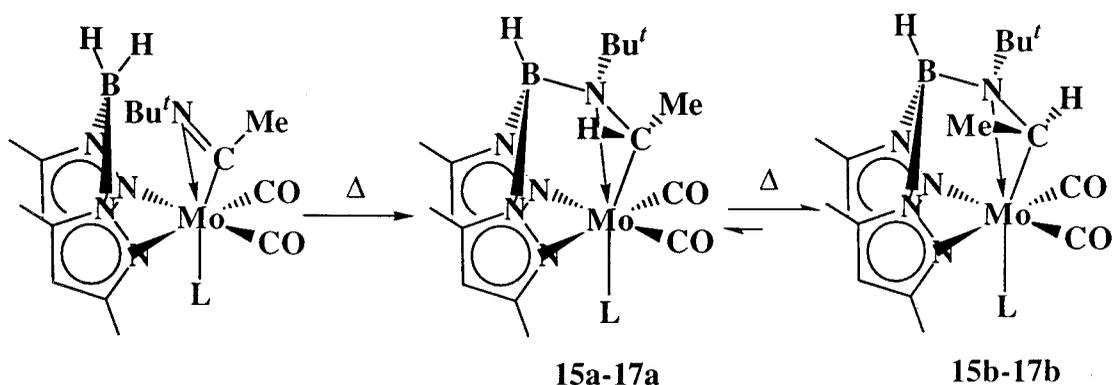
Figura 19: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de obtención de los derivados **14a** y **14b**. (C_7D_8 , 1h, 70°C)

Las consideraciones anteriores son también aplicables a los complejos del ligando Bp **10** ($\text{R} = \text{Me}$) y **11** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$), en los cuales la reacción de hidrobtoración se acelera de manera considerable en presencia de PMe_3 , hasta el punto de que puede transcurrir de hecho a la temperatura ambiente. Las reacciones son, sin embargo, aún más complejas que para los compuestos análogos de Bp^* debido a la

formación de distintas especies, sobre todo en el caso de los complejos de tipo hidruro **10i** y **12i**.

I.3.3.3 Hidroboración de un ligando dihaptoiminoacilo

Como se indicó en la parte experimental (sección I.2.3.3, página 41) en este apartado se describe la hidroboración del ligando dihaptoiminoacilo $\eta^2\text{-C}(\text{NBu}^t)\text{Me}$ unido al átomo de molibdeno de diversos complejos de naturaleza similar. Todos ellos contienen además un ligando Bp^* y dos grupos carbonilo en el plano perpendicular al eje del enlace $\text{Mo}-\eta^2\text{-iminoacilo}$ y un ligando L en la posición *trans* respecto al $\eta^2\text{-iminoacilo}$, que puede ser un isonitrilo (CNBu^t o CNXy) o una molécula de PMe_3 . Las reacciones correspondientes se recogen en el Esquema 11, y pueden originar en cada caso, según las condiciones bajo las cuales se lleven a cabo, dos tipos de isómeros **a** y



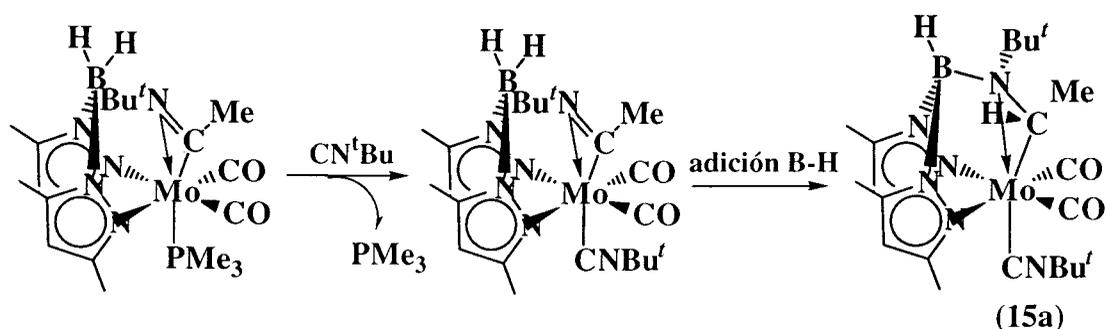
$\text{L} = \text{CNBu}^t$ (**15a**, **15b**), CNXy (**16a**, **16b**), PMe_3 (**17a**, **17b**)
 ($\text{Xy} = 2,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)

Esquema 11

b, análogos a los descritos en el apartado anterior. El derivado de PMe_3 , **17a**, había sido ya estudiado por nuestro grupo y caracterizado mediante difracción de rayos X como el producto de la adición *syn* de un enlace B-H al ligando $\eta^2\text{-iminoacilo}$. Tanto este compuesto como los isómeros análogos que contienen CNBu^t (**15a**) y CNXy (**16a**) se convierten en los isómeros de tipo **b**, que probablemente difieren de aquéllos en la configuración absoluta del átomo de C del ligando iminoacilo funcionalizado, aunque al

igual que en el caso de los acilos ya discutidos esta hipótesis no se ha podido confirmar con certeza absoluta. También como en estos, dicha transformación debe implicar como especies intermedias a los isómeros de tipo **i** que contienen un ligando hidruro y uno borilamina funcionalizado. En el sistema presente sólo se ha detectado uno de tales isómeros, el derivado de PMe_3 **17i**.

La hidrobোরación del ligando η^2 -iminoacilo del compuesto $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NBu}^t)\text{Me})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ requiere condiciones más drásticas que la del η^2 -acilo (5 h, 110°C). No obstante, la adición de PMe_3 acelera de manera considerable la reacción, aunque además de las especies **17a, b, i** se detecta como producto de descomposición *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_4$. La adición de un equivalente de CNR ($\text{R} = \text{Bu}^t$, Xy) a las disoluciones del η^2 -iminoacilo anterior se traduce en la sustitución del ligando PMe_3 por el CNR (Esquema 12) y, en estas condiciones, tras una noche de agitación a 20°C se obtienen con rendimientos casi cuantitativos, los productos de la adición B-H, **15a** y



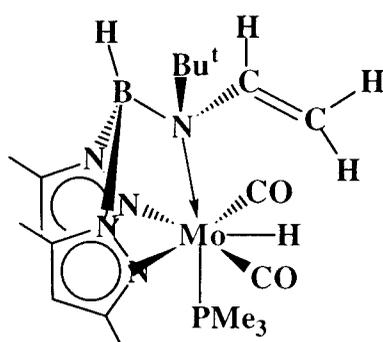
Esquema 12

16a, respectivamente. Su conversión en los isómeros **15b** y **16b** requiere el calentamiento a $60\text{-}70^\circ\text{C}$ o la agitación a 20°C durante largos períodos de tiempo (2-7 d). El compuesto de PMe_3 **16a**, menos reactivo que los anteriores, sólo se convierte en el **17b** al calentar a 60°C durante dos días.

Los cinco nuevos compuestos (como ya se ha indicado el **17a** había sido obtenido con anterioridad) son sólidos cristalinos, de color rojo intenso (rojo rubí, o cereza oscuro) los isómeros **a** y anaranjados los **b**. Son solubles en los disolventes orgánicos habituales y presentan una estabilidad moderada frente al O_2 y el H_2O en

estado sólido, aunque son más reactivos en disolución. Los espectros de IR de todos ellos guardan la semejanza esperada, sin que se observen diferencias importantes entre los isómeros de las clases **a** y **b**. La espectroscopía de RMN sí refleja desemejanzas significativas. Existe una pequeña disimilitud en el desplazamiento químico de la señal de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, que aparece a ~ 34 ppm en los isómeros **a**, y a ~ 33 ppm en los **b**. El grupo Me del ligando iminoacilo funcionalizado resuena a aproximadamente 2.2 ppm en los compuestos **15a** y **16a**, y a campo apreciablemente más alto (alrededor de 0.9 ppm) en los complejos **15b** - **17b**. El mismo efecto se observa para el átomo de H -NC(H)Me de esta agrupación (δ 3.3 isómeros **a** y 4.5 isómeros **b**), y también, aunque mucho más atenuado para el grupo Bu^t: δ 1.3 en los isómeros **a** y 1.1 en los **b**. En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las mayores diferencias se encuentran en el desplazamiento químico del grupo Me del fragmento iminoacilo funcionalizado: 24.5 ppm en los isómeros **a** y 18.0 ppm en los de clase **b**.

A diferencia de la situación descrita en el apartado anterior para el sistema análogo de complejos de η^2 -acilo, en el de los η^2 -iminoacilos, sólo se ha detectado y en proporciones relativamente bajas ($< 15\%$) un hidruro intermedio, el **17i**. Esta especie, para la que se propone la estructura **IX** por la semejanza de sus datos espectroscópicos



Estructura IX

con los obtenidos para los compuestos análogos derivados de los dihapto acilo, presenta la señal de hidruro a -3.6 ppm (doblete, $^2J(\text{P-H}) = 68$ Hz). Como información adicional complementaria, en las Figuras 20 y 21 se recogen los espectros de RMN de ^1H de algunos de estos derivados.

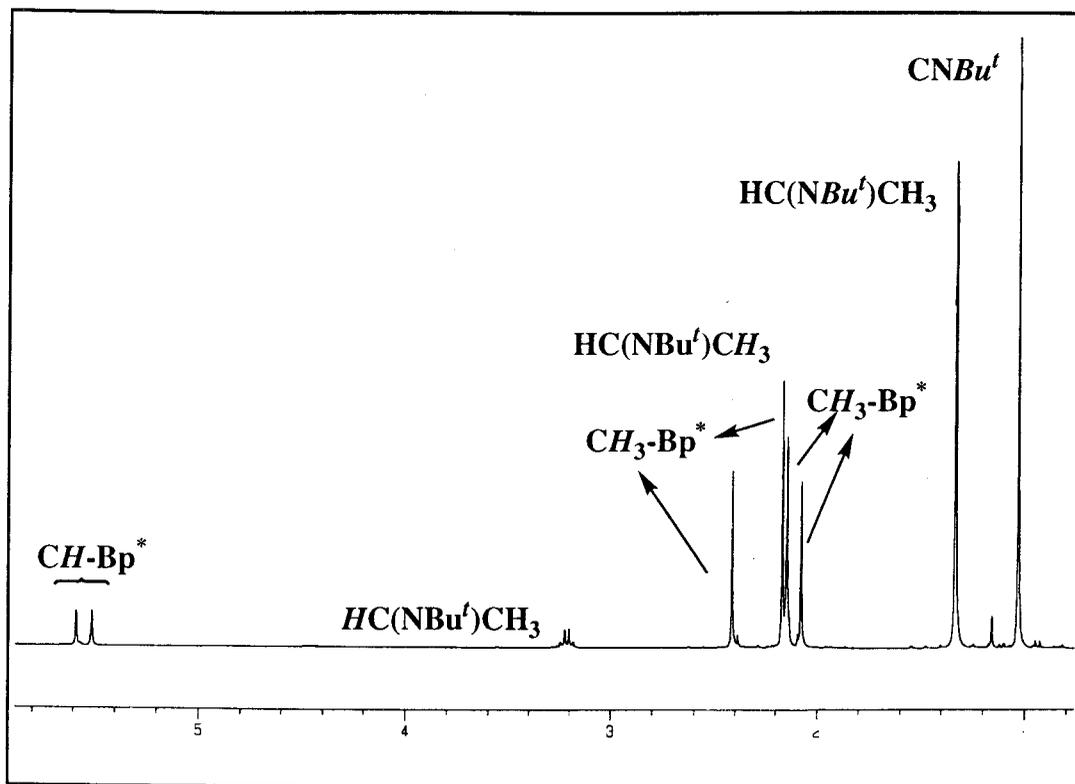


Figura 20: Espectro de RMN de ^1H del compuesto 15a.

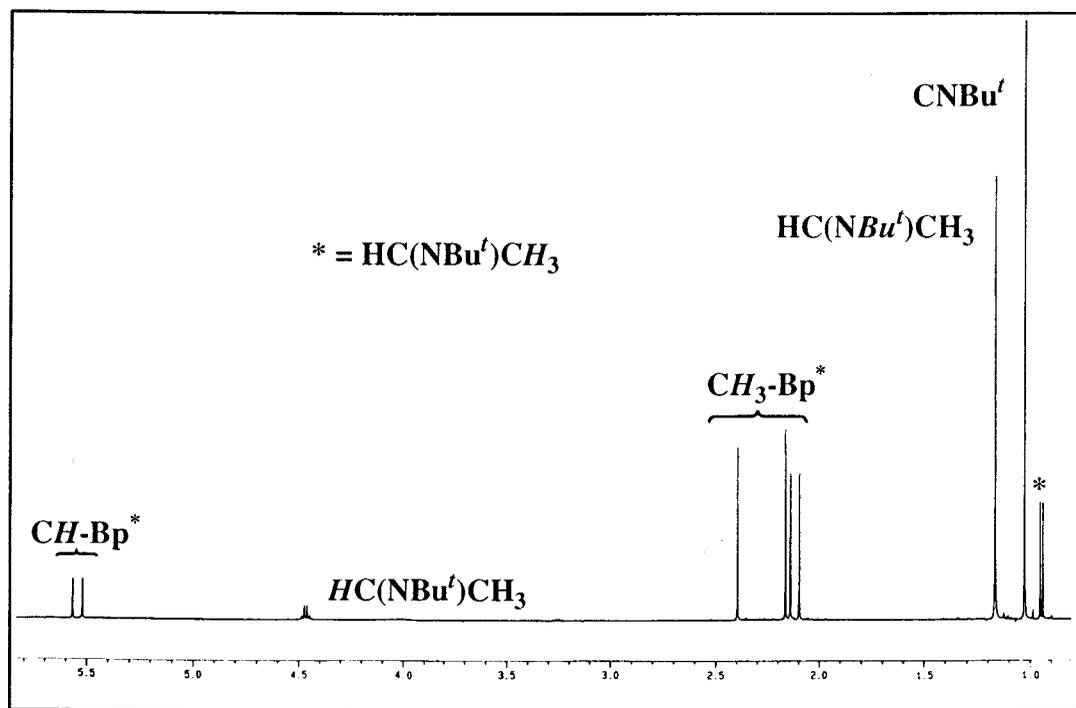
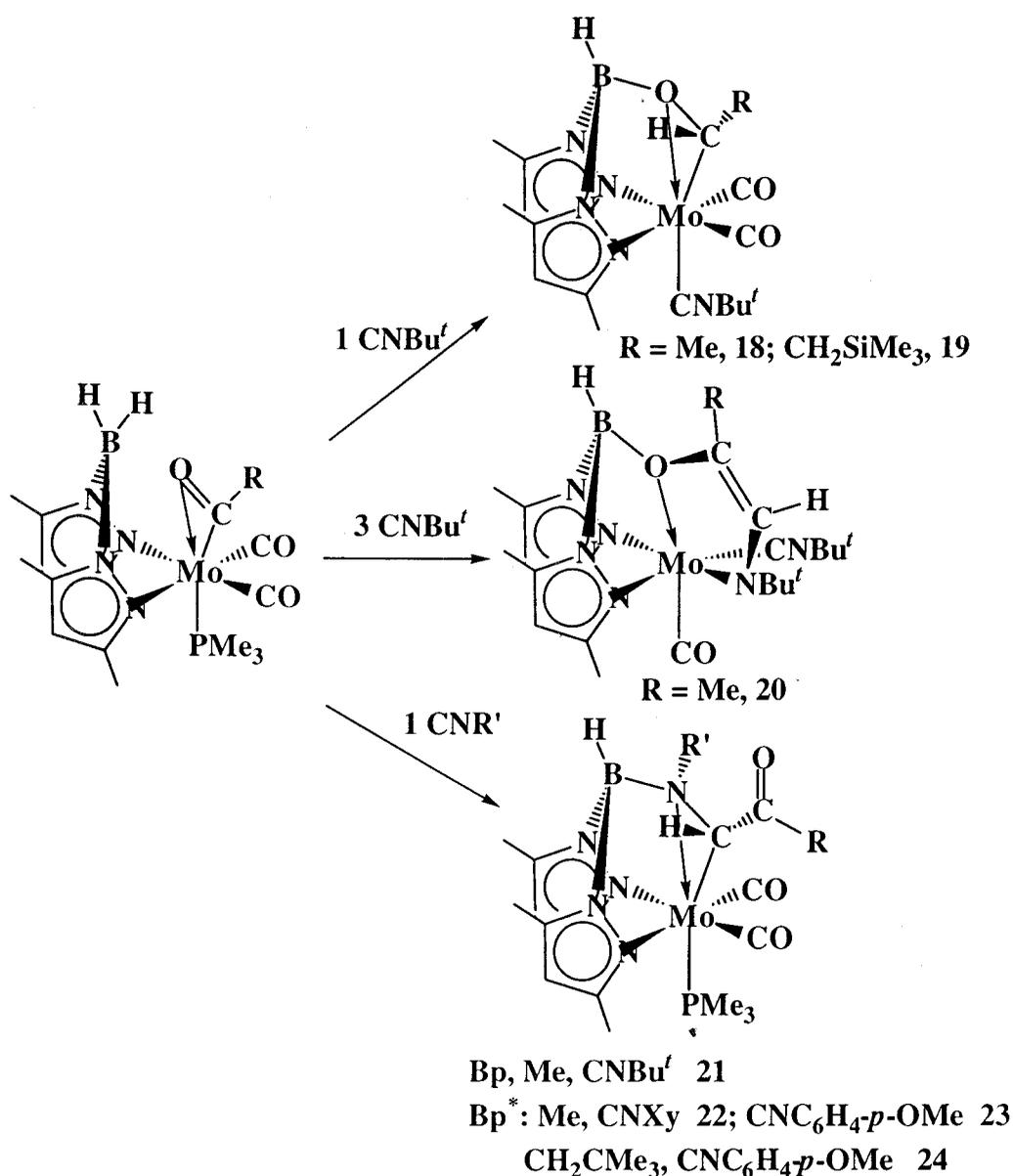


Figura 21: Espectro de RMN de ^1H del compuesto 15b.

I.3.4 Procesos de acoplamiento C-C por inserción migratoria, y de adición B-H, observados en el curso de las reacciones de diversos complejos de dihaptoacilo y dihaptoiminoacilo de molibdeno con algunos isonitrilos.

I.3.4.1 Reacciones de los acilos de composición $Bp^*Mo(\eta^2-C(O)R)(CO)_2(PMe_3)$ ($R = Me, CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3$) con diversos isonitrilos

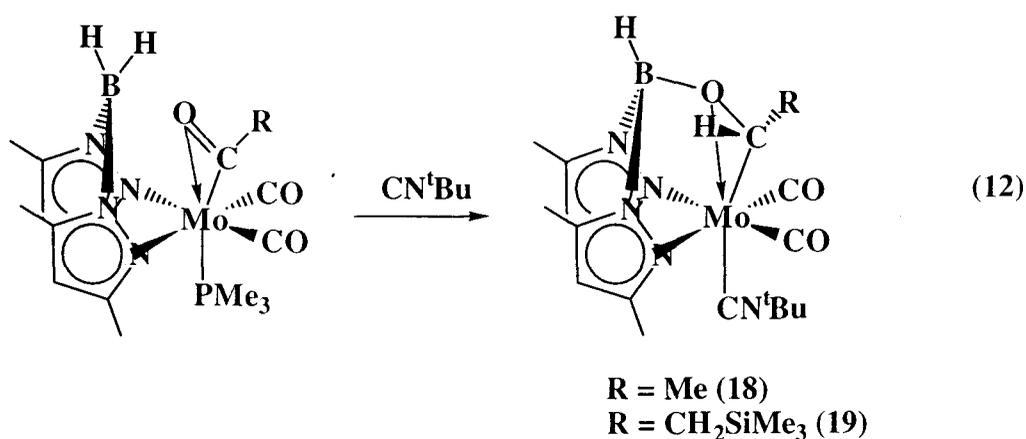


Esquema 13

Además de las transformaciones ya discutidas en las que participan los ligandos dihaptoacilo, se han investigado otros procesos que implican a diferentes complejos de

esta clase. Este apartado contiene los resultados de las reacciones de diversos dihaptoacilos de composición $Bp'Mo(\eta^2-C(O)R)(CO)_2(PMe_3)$ ($Bp' = Bp, Bp^*$; $R = Me, CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3$) con distintos isonitrilos CNR' ($R' = Bu^t, Xy, C_6H_4-p-OMe$). A pesar de la importante gama de productos que en principio podría esperarse, fruto de las múltiples combinaciones posibles con los reactivos utilizados, sólo se han obtenido compuestos de tres clases (Esquema 13) : (a) el **18** y el **19**, que se diferencian únicamente en la naturaleza del grupo R (Me y CH_2SiMe_3), respectivamente y que además de contener al ligando acilo hidroborado poseen una molécula de CN^tBu reemplazando a la de PMe_3 del complejo de partida; (b) una especie singular, la **20**, que contiene un ligando resultante del acoplamiento de los grupos Bp^* , y $C(O)CH_3$ originales, más una molécula de CN^tBu ; (c) los compuestos **21** á **24** en los que antes de la adición B-H se produce la inserción de un ligando CNR en el enlace $Mo-C(O)R$.

El tratamiento de los complejos $Bp^*Mo(\eta^2-C(O)R)(CO)_2(PMe_3)$ ($R = Me, CH_2CMe_3$) con cantidades equimoleculares de CN^tBu (Ecuación 12), a la temperatura



ambiente durante 10-12 h, permite el aislamiento con altos rendimientos de sólidos cristalinos de color violeta ($R = Me$) o rosáceo ($R = CH_2CMe_3$) cuyos espectros de IR revelan la presencia del isonitrilo coordinado ($\nu(C\equiv N)$ a $2120 - 2115\text{ cm}^{-1}$). Los datos espectroscópicos obtenidos para estos compuestos (Figura 22 y 23; véanse además las tablas I.13, I.14 e I.15, pág. 57) están de acuerdo con la formulación propuesta en la que

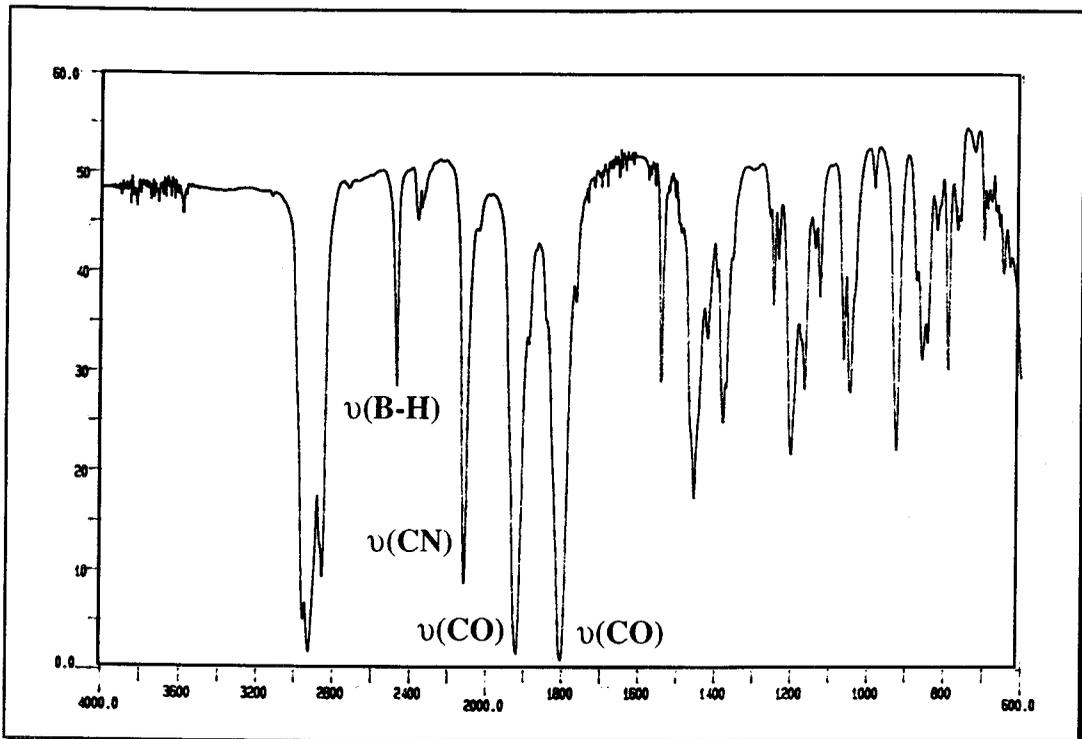


Figura 22: Espectro de IR del compuesto 19.

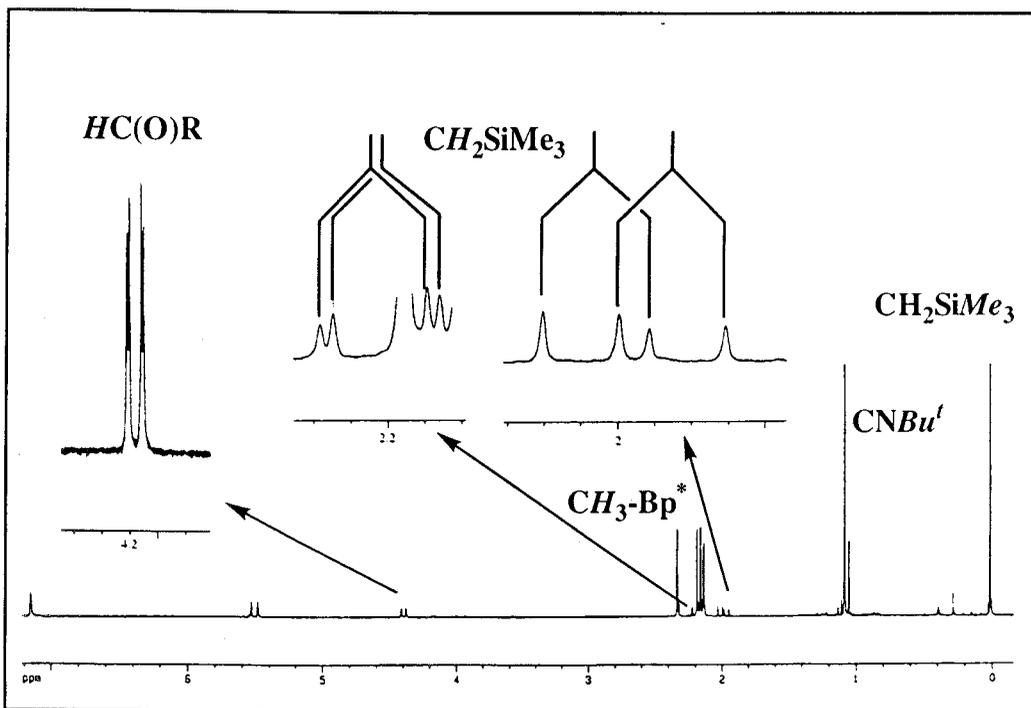


Figura 23: Espectro de RMN de ¹H del compuesto 19.

se supone que se trata de los productos de la adición *syn* de un enlace B-H sobre el grupo dihaptoacilo coordinado. Es previsible que estos compuestos experimenten un proceso de isomerización análogo al descrito en las secciones anteriores para otros compuestos similares, pero no se ha considerado necesario efectuar el correspondiente estudio.

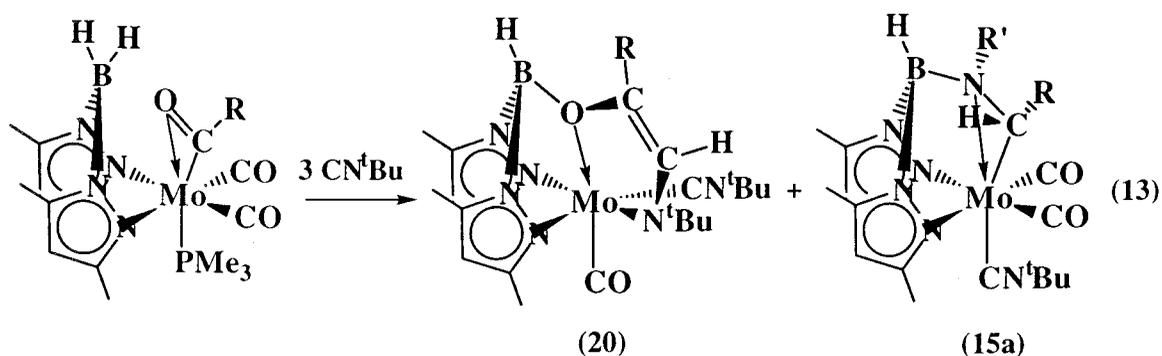
La banda asociada con la tensión del enlace B-H inalterado de estos complejos aparece en el rango esperado ($2500\text{-}2475\text{ cm}^{-1}$), mientras que los valores de $\nu(\text{C-O})$ característicos de los grupos carbonilo terminales (por ejemplo 1925 y 1825 en el compuesto **18**) se desplaza entre 15 y 35 cm^{-1} aproximadamente hacia regiones de número de onda inferior, indicando una mayor retrodonación desde el centro metálico. Este no es sin embargo un hecho sorprendente, ya que aunque la sustitución de un ligando PMe_3 por el aceptor π CNBu' debería tener un efecto opuesto, la adición B-H al dihaptoacilo convierte a este grupo en dos átomos donadores sigma, uno de tipo éter y otro alquilo. La mayor retrodonación π se produce hacia los grupos carbonilo, hasta el punto que $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ es tan sólo $10 - 15\text{ cm}^{-1}$ inferior que en el CNBu' libre (2130 cm^{-1}).

La ausencia de simetría de estas moléculas, motivada por la propia naturaleza del ligando acilo funcionalizado, que contiene dos átomos quirales (O y C), se traduce en la inequivalencia de los anillos de 3, 5-dimetilpirazolilo en los espectros de RMN. Así por ejemplo, en el espectro de protón del complejo **19** (Figura 23) se aprecian cuatro señales a 2.14, 2.16, 2.19 y 2.35 ppm para los grupos Me de este anillo. Por otro lado, en el compuesto **18** el átomo de H y el grupo Me de la agrupación HC(O)Me dan lugar, respectivamente, a un cuartete (4.16 ppm) y un doblete (2.14 ppm), con una constante de acoplamiento $^3J(\text{H-H}) \approx 5\text{ Hz}$. En el espectro del derivado de CH_2SiMe_3 **19** el átomo de H, $\text{HC(O)CH}_2\text{SiMe}_3$ resuena a 4.40 ppm y aparece como doblete de dobletes, con constantes de acoplamiento de 10 y 2 Hz con los átomos de H diastereotópicos del grupo trimetilsililmetilo. Estos últimos dan lugar al esperado multiplete para la porción AB de un sistema de espín ABX, centrado aproximadamente a 2 ppm. Finalmente, las señales de resonancia de los grupos CO y CNBu' coordinados

tienen valores de δ similares en ambos compuestos, de acuerdo con la similitud de la densidad electrónica que debe existir en los dos casos. El átomo de C de tipo alquilo unido al de Mo resuena entre 92 y 95.5 ppm.

Al igual que en otros procesos ya analizados, la complejidad del sistema no aconseja un estudio mecanicista detallado. La facilidad con que ocurre la reacción de adición B-H contrasta con lo observado en otros compuestos análogos discutidos en apartados precedentes y sugiere que el reemplazamiento en la esfera de coordinación del metal del grupo PMe_3 por uno CNR facilita considerablemente la transformación. A lo anterior se une la presencia en el medio de reacción de la PMe_3 que se sustituye, que como se ha demostrado en compuestos similares debe acelerar apreciablemente la reacción de hidroboración.

La adición a bajas temperaturas (0°C) de 3 equiv de CN^tBu sobre las disoluciones del dihaptoacetilo $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)Me})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ induce un cambio de



color desde el amarillo inicial al rojo, asociado con la formación de los compuestos **20** y **15a**, según se representa de manera esquemática en la ecuación 13. De estos complejos, el **15a** se ha considerado en un apartado anterior mientras que como se discutirá a continuación el **20** contiene un ligando que deriva del acoplamiento del grupo acetilo con una molécula de CN^tBu y un enlace B-H del $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)_2$. Los datos analíticos obtenidos para este compuesto están de acuerdo con la incorporación de dos

moléculas de CNBu^t y la pérdida del ligando PMe_3 y uno de los grupos CO . Por otro lado, en el espectro de IR (Figura 24) se observa una única banda asignable a $\nu(\text{CO})$ con un número de onda muy bajo (1750 cm^{-1}) y otra correspondiente a un grupo CNBu^t coordinado (2108 cm^{-1}). También se distingue una banda menos intensa, aunque aguda, a 1535 cm^{-1} , que podría deberse a $\nu(\text{C}=\text{C})$ de un fragmento olefínico.

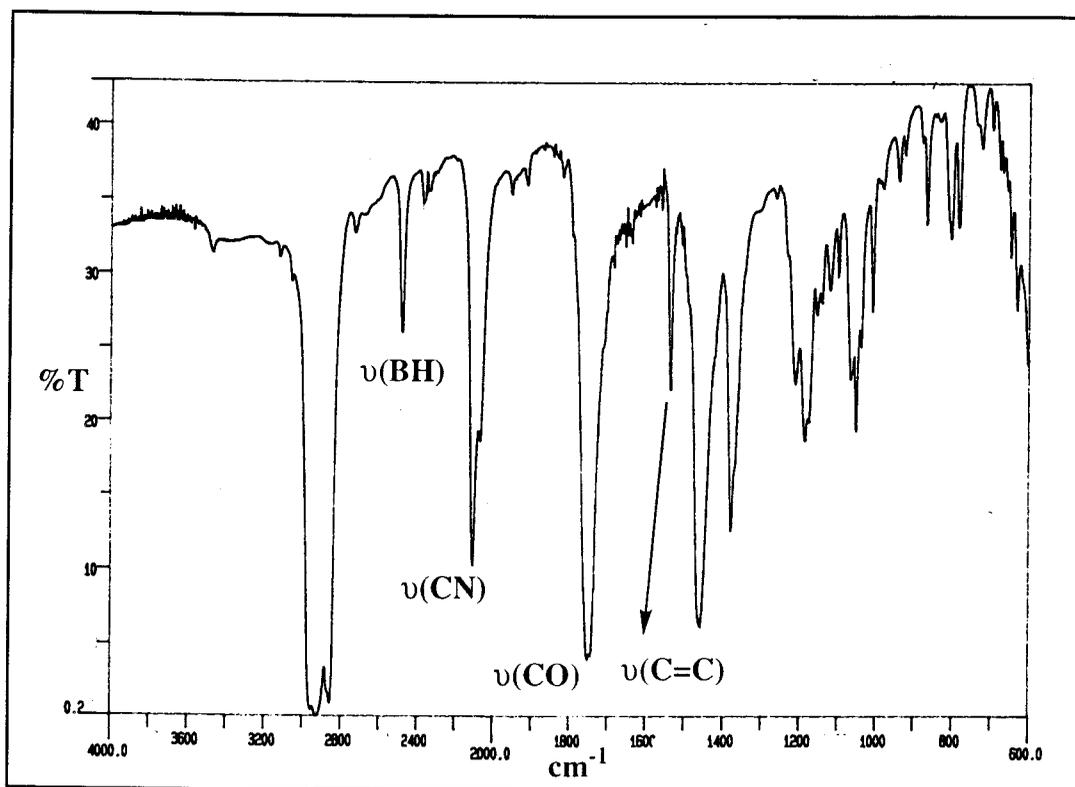


Figura 24: Espectro de IR del compuesto 20.

Del espectro de RMN de ^1H se infiere sin ambigüedad la inexistencia de simetría molecular (Figura 25), detectándose además un doblete con intensidad relativa 3 (δ 1.80; $J(\text{H-H}) = 1\text{ Hz}$) que está relacionado con un cuartete resuelto de forma incompleta (δ 6.44). Estas señales son atribuibles, respectivamente al grupo Me del acilo y al átomo de H procedente de la adición B-H , que claramente se encuentran sobre átomos de C distintos (en otros compuestos estudiados que contienen la agrupación $-\text{OC}(\text{H})\text{Me}$, $^3J(\text{H-H}) \approx 5\text{ Hz}$). También se registran dos señales debidas a otros tantos grupos Bu^t , uno a 1.13 ppm que se asigna al $\text{Mo-CN}^t\text{Bu}^t$, y otra a 1.68 que presenta

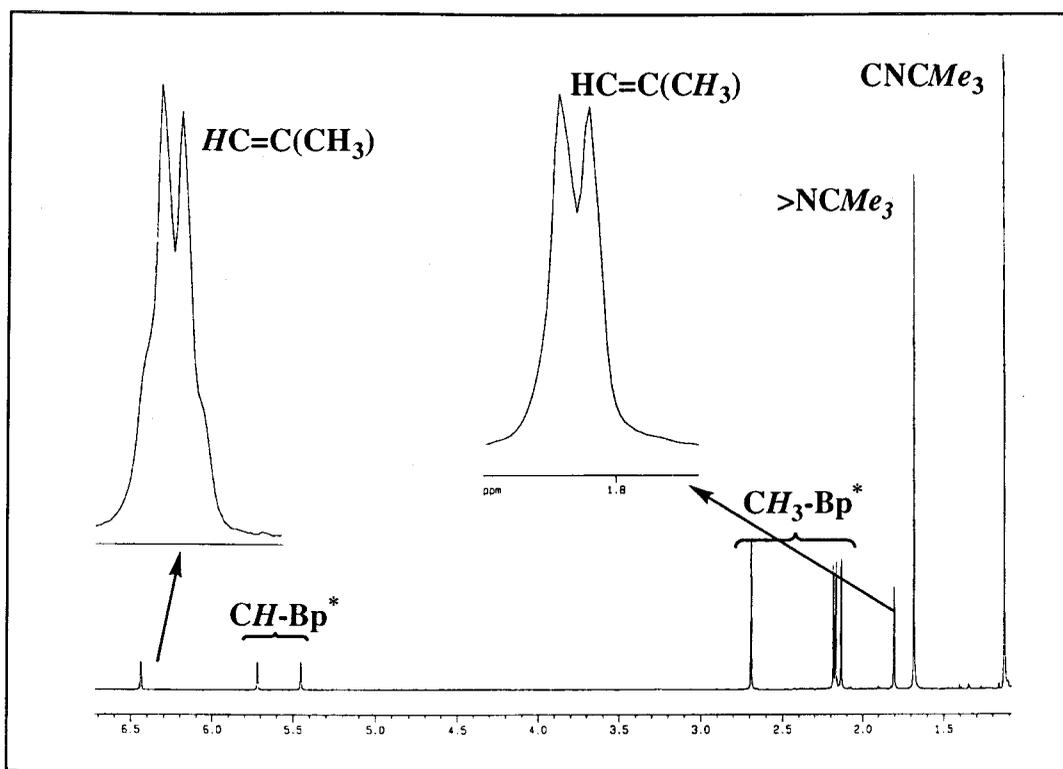
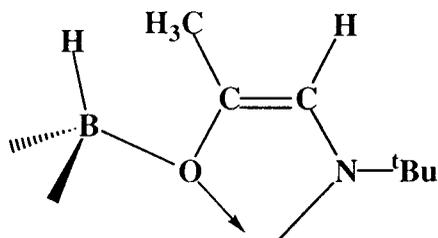


Figura 25: Espectro de RMN de ^1H del compuesto 20.

NOE con el átomo de H que resuena a δ 6.44. La proximidad de estos sustituyentes en el espacio sugiere que el átomo de H inicialmente parte del ligando Bp^* se ha adicionado al átomo de C de una molécula de CNBu^t , y que la agrupación " $\text{C}(\text{H})\text{NBu}^t$ " que resulta se incorpora al ligando acetilo funcionalizado (Estructura X). De acuerdo



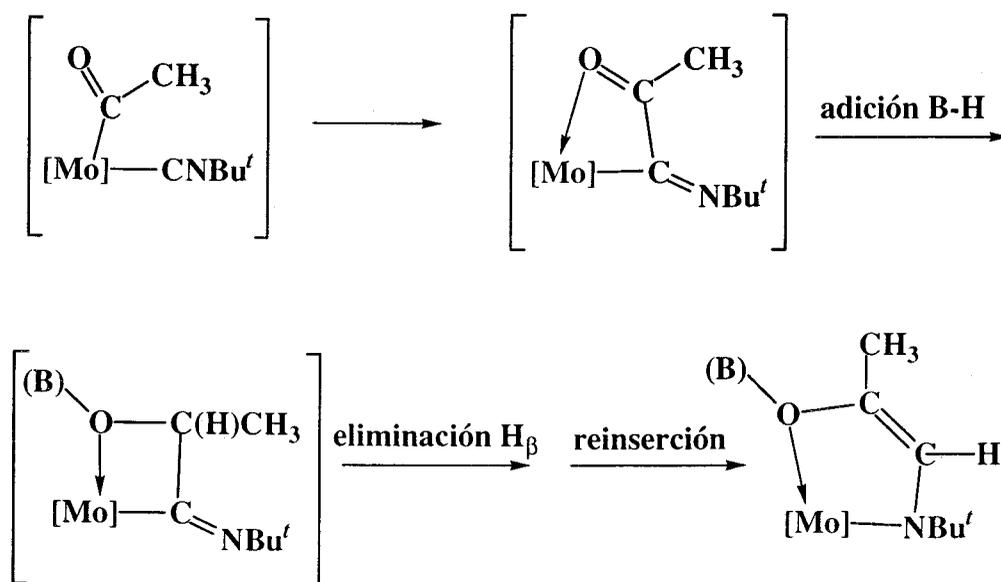
(X)

con esta suposición, en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se descubren dos resonancias asignables a átomos de C olefínicos a δ 143.1 (C cuaternario) y 130.1 (C-H, $^1J(\text{C-H}) = 164$ Hz).

La propuesta estructural anterior se ha confirmado mediante un estudio de

la del enlace W-N(H)Ph (1.981(6) Å) del compuesto $\text{Tp}^*\text{W}(\text{N}(\text{H})\text{Ph})(\text{CO})_2$ para el que también se postula interacción π , $\text{N}(\text{p}\pi) \rightarrow \text{W}(\text{d}\pi)$.^[72]

La formación de este compuesto en las condiciones que se especifican al comienzo de esta discusión transcurre con rapidez y no implica como intermedio al compuesto **18**, como se demuestra al estudiar la interacción de este último con cantidades adicionales de CNBu^t . Aunque no se ha investigado el mecanismo de la transformación con el suficiente detalle, parece razonable suponer que antes de que ocurra la hidroboración se produce la sustitución del ligandos PMe_3 y de uno de los CO por dos moléculas de CNBu^t , acoplándose una de estas últimas con el ligando acilo. El Esquema 14 recoge un posible camino de reacción referido estrictamente a la formación

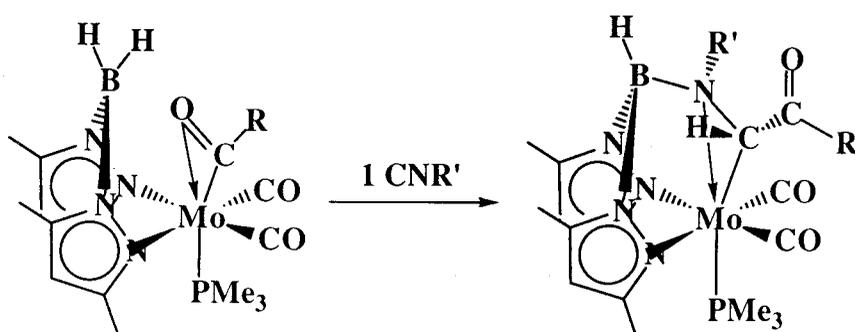


Esquema 14

del ligando funcionalizado. Se postula la inserción migratoria del isonitrilo en el enlace $\text{Mo}-\text{C}(\text{O})\text{R}$, proceso para el que existen no sólo algunas evidencias en la bibliografía,^[54,73] sino también otros datos adicionales que se discuten en las secciones siguientes de esta Memoria, que están en excelente acuerdo con el mismo. Esta reacción de inserción iría seguida por la de hidroboración intramolecular del grupo carbonilo de

tipo cetona que resulta, y de la expansión del oxometalaciclo de cuatro miembros al de cinco, termodinámicamente más favorable. Esta última transformación requiere simplemente la eliminación del átomo de H en β y la reinsertión, en esta ocasión en el enlace $>C=NBu'$.

El último tipo de compuestos que se describe en este apartado está constituido por los complejos **21** - **24** (Esquema 15), los cuales corresponden a distintas



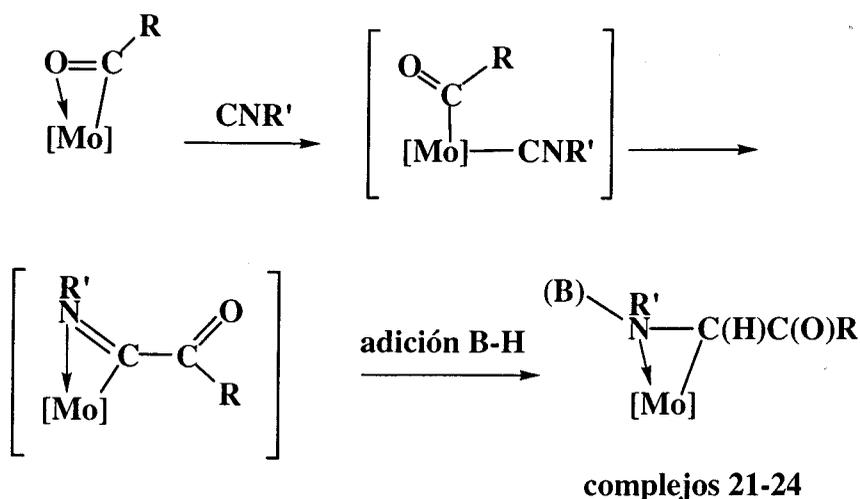
Bp, Me, CNBu' **21**

Bp* : Me, CNXy **22**; CNC₆H₄-*p*-OMe **23**

CH₂CMe₃, CNC₆H₄-*p*-OMe **24**

Esquema 15

combinaciones de los ligandos Bp (complejo **21**) y Bp* (**22** - **24**) con los grupos R = Me o CH₂CMe₃ y CNR' = CNBu', CNXy y CNC₆H₄-*p*-OMe. Su formación se puede considerar en muchos aspectos semejante a la del **20**, ya que se propone asimismo una inserción migratoria del CNR' en el enlace M-C de la agrupación Mo-C(O)R. Dada la naturaleza de estos compuestos, se sugiere no obstante que en este caso la especie que resulta adquiere la configuración de capa cerrada mediante una interacción dihapto que implica al grupo iminoacilo (Esquema 16). Una vez más se pone de manifiesto la amplia variedad de caminos de reacción que presentan los complejos de η^2 -acilo y η^2 -iminoacilo que se describen en esta Memoria, y vuelve también a evidenciarse que algunos cambios aparentemente pequeños en la estructura de los mismos (por ejemplo,



Esquema 16

la presencia del grupo Bp en lugar del Bp^* , en el ejemplo concreto de las reacciones con $CNBU^f$) pueden favorecer unas u otras de estas rutas, y originar, en consecuencia productos de distinta naturaleza.

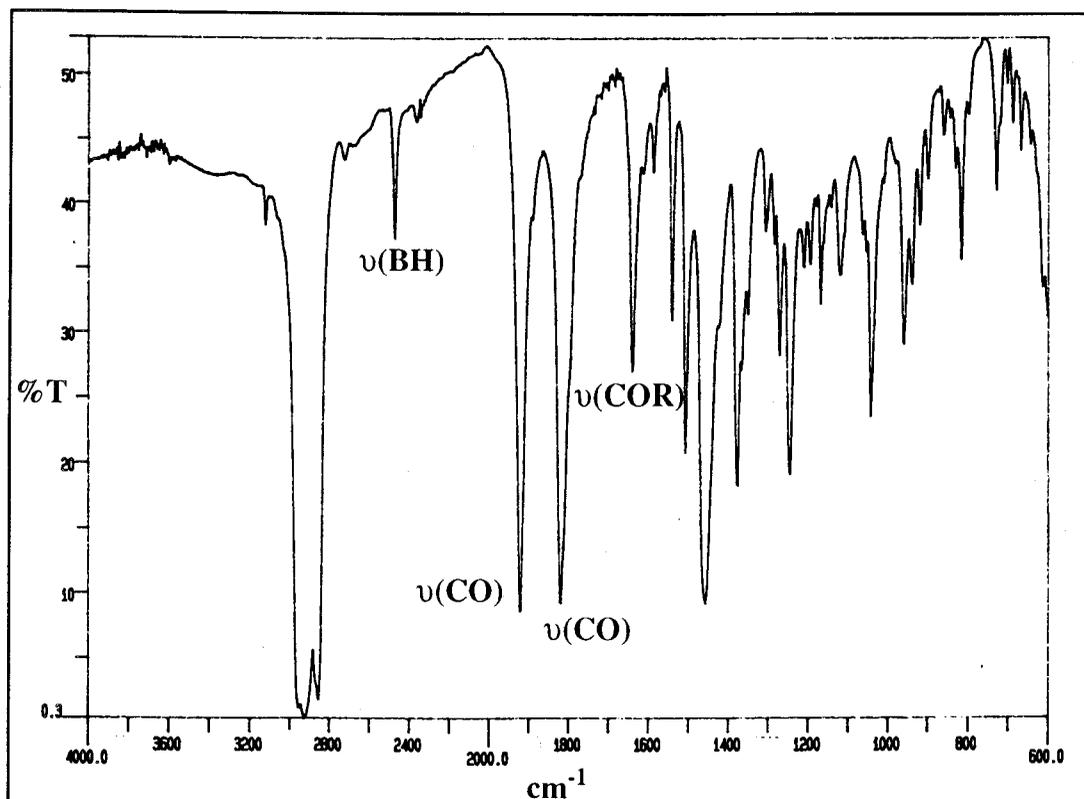


Figura 27: Espectro de IR del compuesto 23.

La formulación que se propone para los compuestos **21** - **24** está de acuerdo con los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para los mismos (Tabla I.13, I.14 e I.15, pág.57) y se ha confirmado mediante un análisis de difracción de rayos X del complejo **22** (realizado como en todos los demás casos, en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, con independencia a nuestro trabajo). Todos ellos son sólidos cristalinos de color rojo o violáceo, solubles en los disolventes orgánicos comunes. Sus espectros de IR revelan, como es de esperar, la presencia de una sola banda asignable a $\nu(\text{B-H})$ en el rango aproximado de $2485\text{-}2470\text{ cm}^{-1}$, dos atribuibles a otros tantos grupos carbonilo terminales ($1935\text{-}1900$ y $1820\text{-}1795\text{ cm}^{-1}$) y una adicional a $1685\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al grupo carbonilo libre, -C(O)R del ligando funcionalizado. En la figura 27 se muestra, a título informativo, el espectro de IR del compuesto **23**.

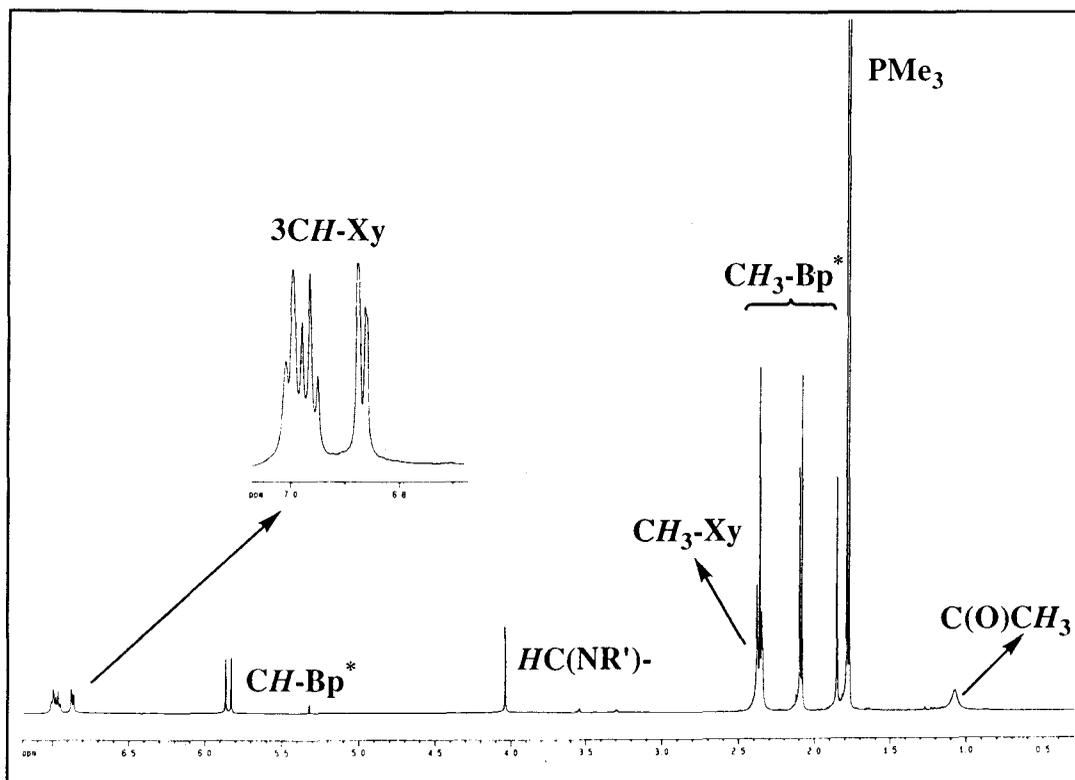


Figura 28: Espectro de RMN de ^1H del compuesto **22**.

Las Figuras 28 - 30 contienen los espectros de RMN (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) y de correlación heteronuclear (^1H - ^{13}C) de algunos de estos compuestos. La asimetría de sus moléculas se evidencia una vez más en la observación de señales de resonancia distintas para los anillos de pirazolilo y para los dos grupos carbonilo, mutuamente *cis*. Estos últimos resuenan en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en la región δ 227 - 245 (por ejemplo 228.3 y 241.9 ppm para el compuesto **24**, con constantes de acoplamiento de 7 y 19 Hz con el núcleo de ^{31}P). Por otra parte, la existencia en estas moléculas de una agrupación B-N(R')C(H)-C(O)R, se colige de la detección de las señales correspondientes al protón C(H) y a las del grupo R en el rango de desplazamientos químicos esperado, muy próximo al de otros compuestos análogos estudiados. En los derivados de R = Me (**21**-**23**) la constante de acoplamiento $^4J(\text{H-H})$ entre los núcleos que se están considerando tiene un valor inapreciable. Finalmente, cabe señalar a este respecto que la señal correspondiente al grupo carbonilo libre -C(O)R aparece como singlete en el rango de

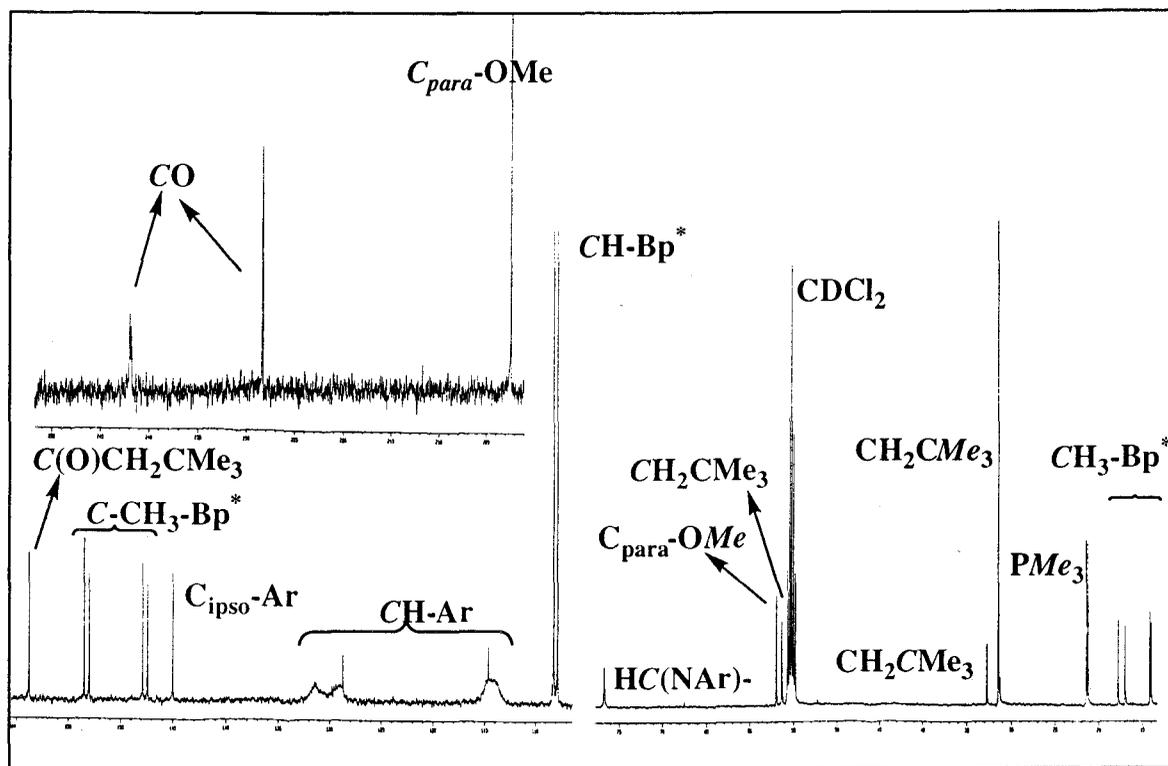


Figura 29: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **24**.

desplazamientos químicos 77 - 87 ppm. También debe hacerse mención a la observación en los espectros de RMN de estos compuestos de otras series de señales de muy poca intensidad, correspondiente a especies minoritarias que no se han investigado.

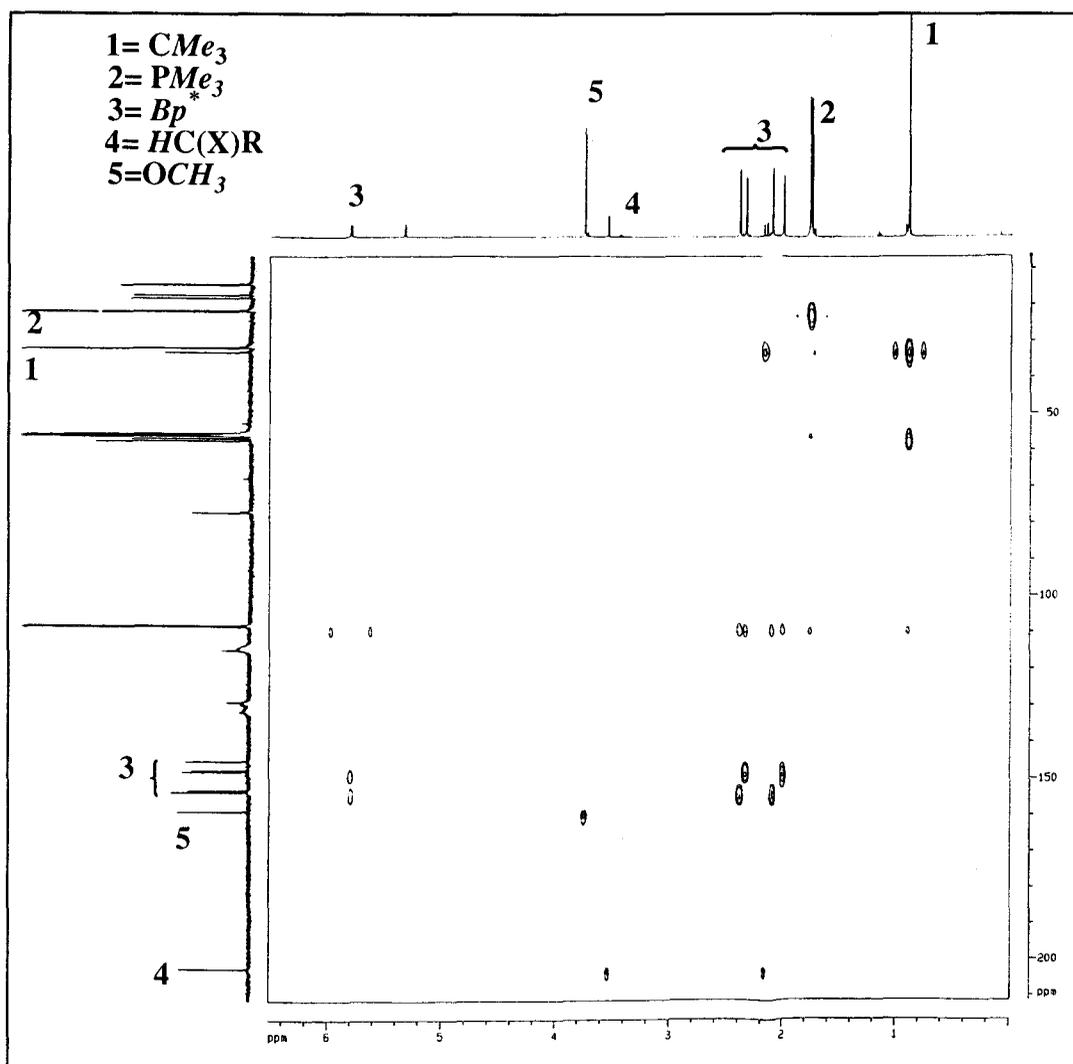


Figura 30: Espectro de correlación 1H - ^{13}C a largo alcance del compuesto 24.

La Figura 31 muestra la estructura molecular del complejo **22**, escogido para la determinación estructural en estado sólido como ejemplo representativo de los que se discuten en este apartado. La estructura electrónica del átomo de Mo se completa merced a la coordinación de tres átomos de N, que formalmente aportan en conjunto

cinco electrones, otros tres de C (uno alquilo y dos carbonilo) que contribuyen con otros tantos y una molécula de PMe_3 . El valor relativamente pequeño del ángulo N1-Mo-C3 de $37.2(3)^\circ$, permitiría visualizar esta estructura de manera aproximada como octaédrica distorsionada. La distancia C3-N1 de $1.43(1) \text{ \AA}$, corresponde a un enlace simple entre ambos átomos, y el fragmento carbonílico no coordinado, C4(O3)C5 tiene, como se muestra, parámetros de enlace normales.

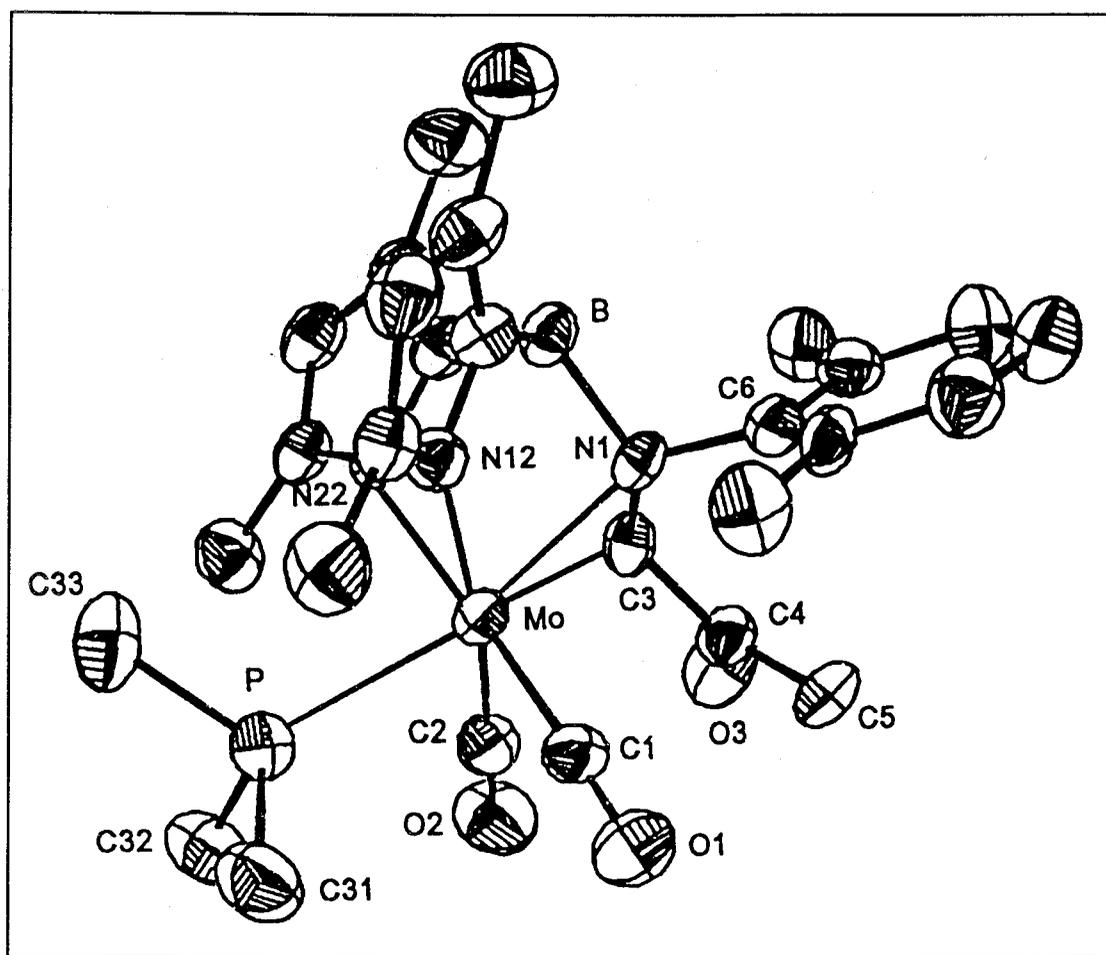
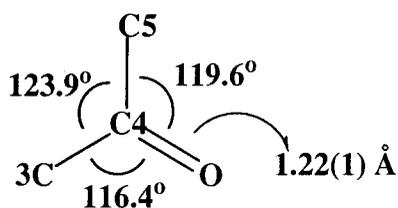
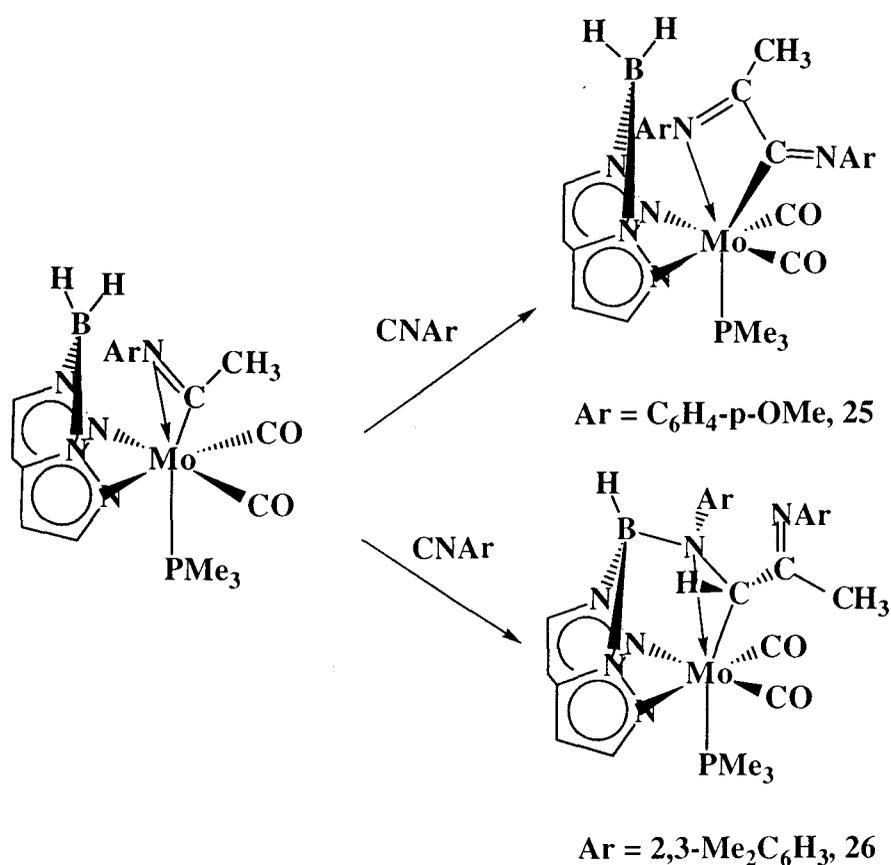


Figura 31: Representación ORTEP del compuesto 22.

I.3.4.2 Reacciones de los iminoacilos de composición $BpMo(\eta^2-C(NR)Me)(CO)_2(PMe_3)$ con el isonitrilo CNR ($R = Xy, C_6H_4-p-OMe$)

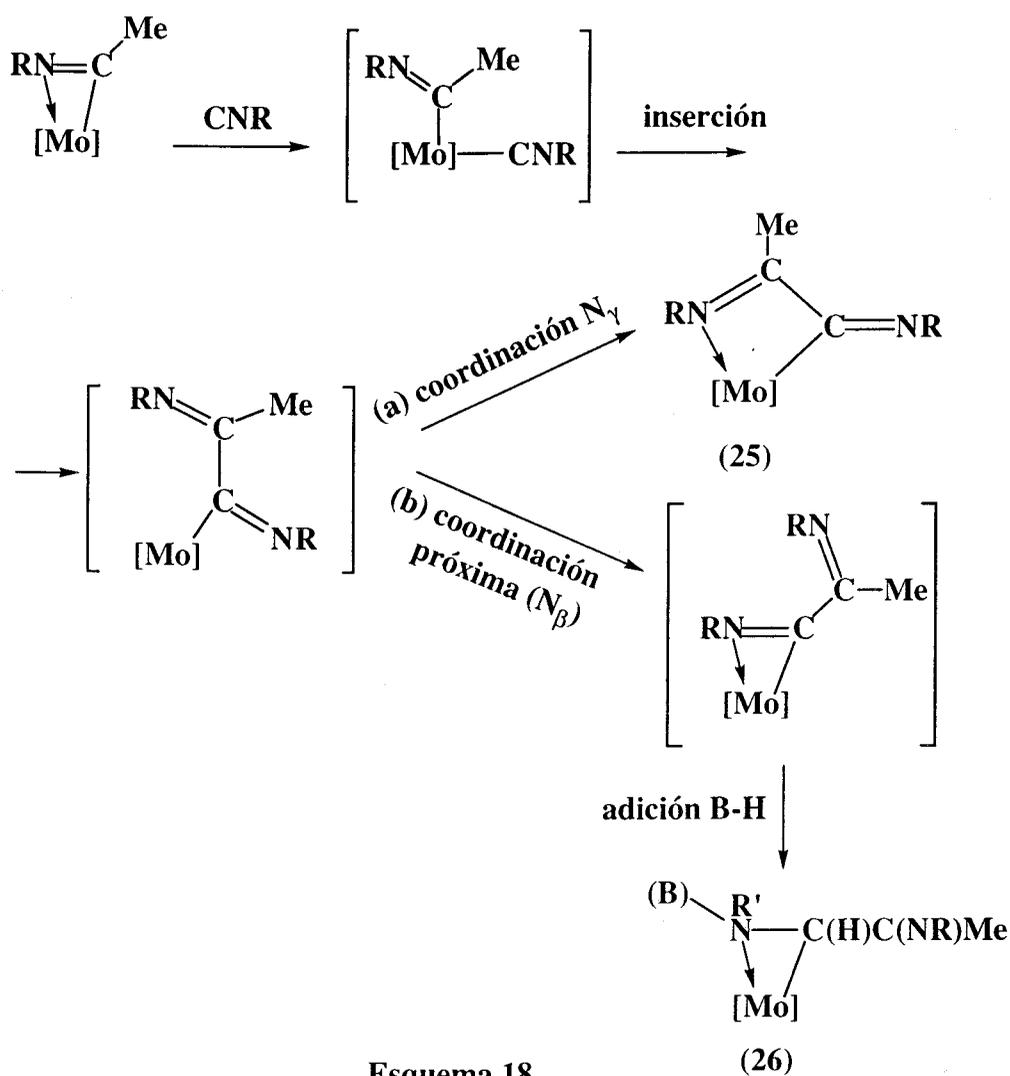
Para completar el estudio de la reactividad de los complejos de molibdeno que poseen ligandos $H_2B(pz')_2$ y η^2 -acilo o η^2 -iminoacilo, se han investigado las reacciones de dos dihaptoiminoacilos, $BpMo(\eta^2-C(NR)Me)(CO)_2(PMe_3)$ ($R = Xy, o C_6H_4-p-OMe$) con un equivalente del mismo isonitrilo que dió origen a la función iminoacilo. Como se muestra en el Esquema 17, aunque se obtienen dos productos de naturaleza diferente, dependiendo del isonitrilo utilizado ($CNC_6H_4-p-OMe$, **25**; $CNXy$, **26**), en ambos casos se produce la incorporación a la función iminoacilo de la segunda



Esquema 17

molécula del isonitrilo, aunque sólo en uno de ellos ($R = Xy$) tiene lugar la adición del enlace B-H. Dada la gran facilidad que tienen los isonitrilos aromáticos para participar

en procesos de inserción migratoria y teniendo además en cuenta que los dos ligandos CO y la PMe₃ del producto de partida no parecen intervenir en la transformación, se puede avanzar, como hipótesis mecanicista plausible, la secuencia de etapas que se muestra en el Esquema 18.



La primera etapa sería, por tanto el cambio de $\eta^2 \rightarrow \eta^1$ en el modo de coordinación del iminoacilo, que permitiría la unión de la segunda molécula del CNR al átomo metálico. La inserción migratoria daría lugar al producto de la doble inserción, el cual puede adquirir la saturación electrónica de dos maneras. En la primera (ruta *a* del Esquema 18) se propone la coordinación del átomo de N imínico más lejano (en la

posición γ respecto al Mo) dando lugar a un anillo de cuatro miembros para el que existen claros precedentes bibliográficos;^[74] por razones de tipo geométrico o espacial, o por otras tal vez electrónicas, de cualquier modo difíciles de racionalizar, esta agrupación no muestra tendencia alguna a la hidroboración bajo las condiciones en las que la reacción se lleva a cabo (20°C) mientras que el calentamiento a 65°C durante 10 minutos origina la descomposición de la muestra. En la segunda posibilidad (b) la coordinación del átomo de N imínico más próximo, es decir, el que se encuentra en la posición β respecto al metal originaría un intermedio de tipo dihaptoiminoacilo, semejante al precursor de los complejos **21** -**24** propuesto en la sección precedente (Esquema 16), aunque con un grupo -C(NR)Me en lugar de uno -C(O)Me. Como éste último, la función -C(NR)Me experimentaría con facilidad la adición del enlace B-H.

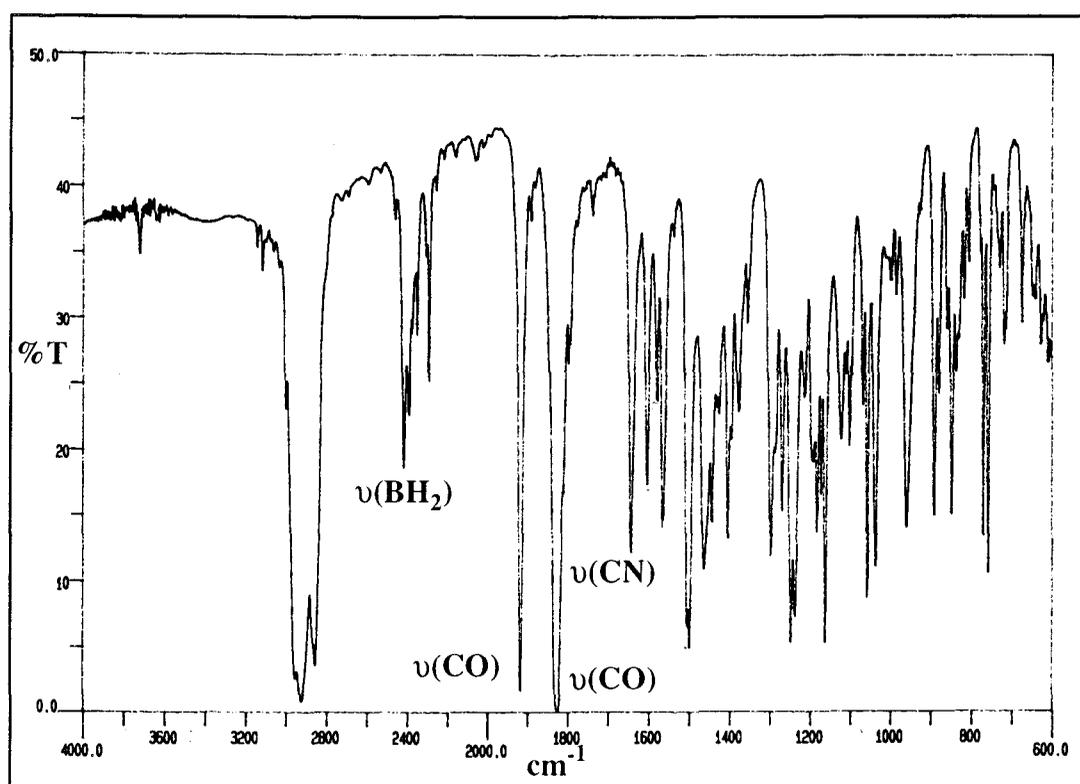


Figura 32: Espectro de IR del compuesto 25.

Las propiedades espectroscópicas de estas dos sustancias (Tablas I.16, I.17 e I.18 y Figuras 32 - 34) están en consonancia con la formulación propuesta. En el

espectro de IR del compuesto **26** se aprecia una sola banda de tensión de enlace B-H (2475 cm^{-1}), mientras que el **25** da lugar a dos bandas a 2422 y 2293 cm^{-1} . Ambos originan dos bandas atribuibles a $\nu(\text{CO})$ en las proximidades de 1945 y 1795 cm^{-1} , mientras que para el **26** sólo se registra una absorción a 1587 cm^{-1} atribuible a $\nu(\text{C}=\text{N})$ al tiempo que el **25** da lugar a dos, una a número de onda próximo al anterior (1568 cm^{-1}) y otra de mayor energía, a 1646 cm^{-1} .

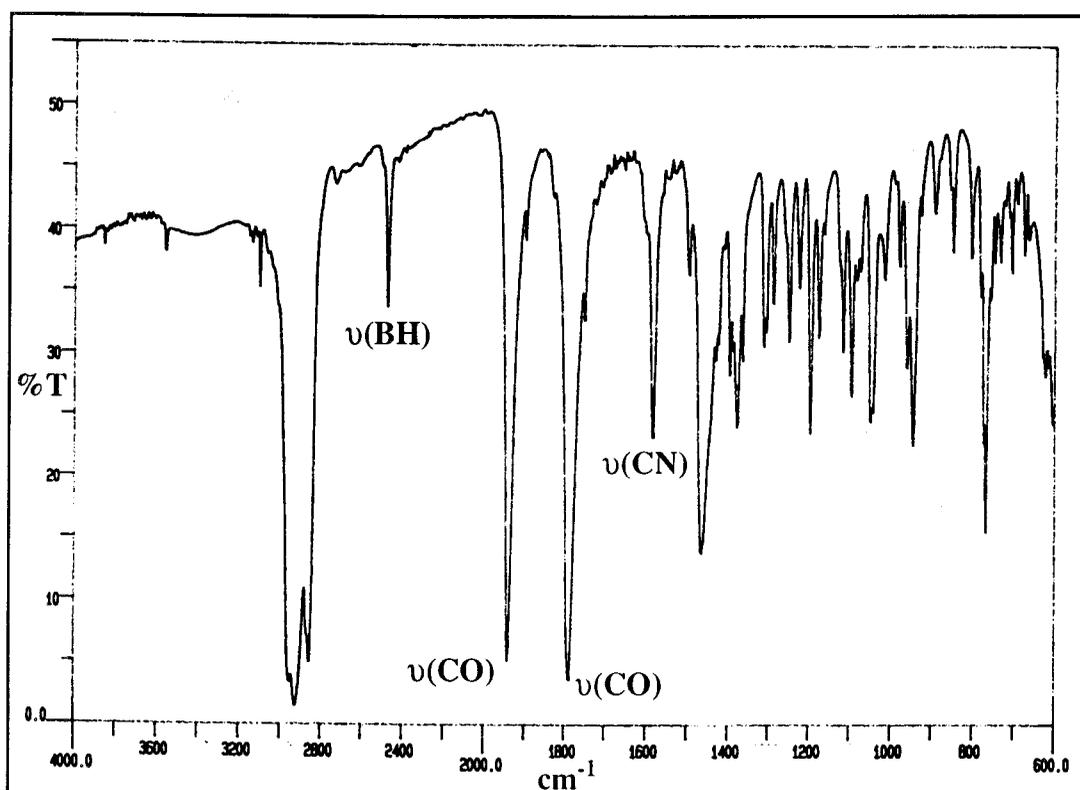
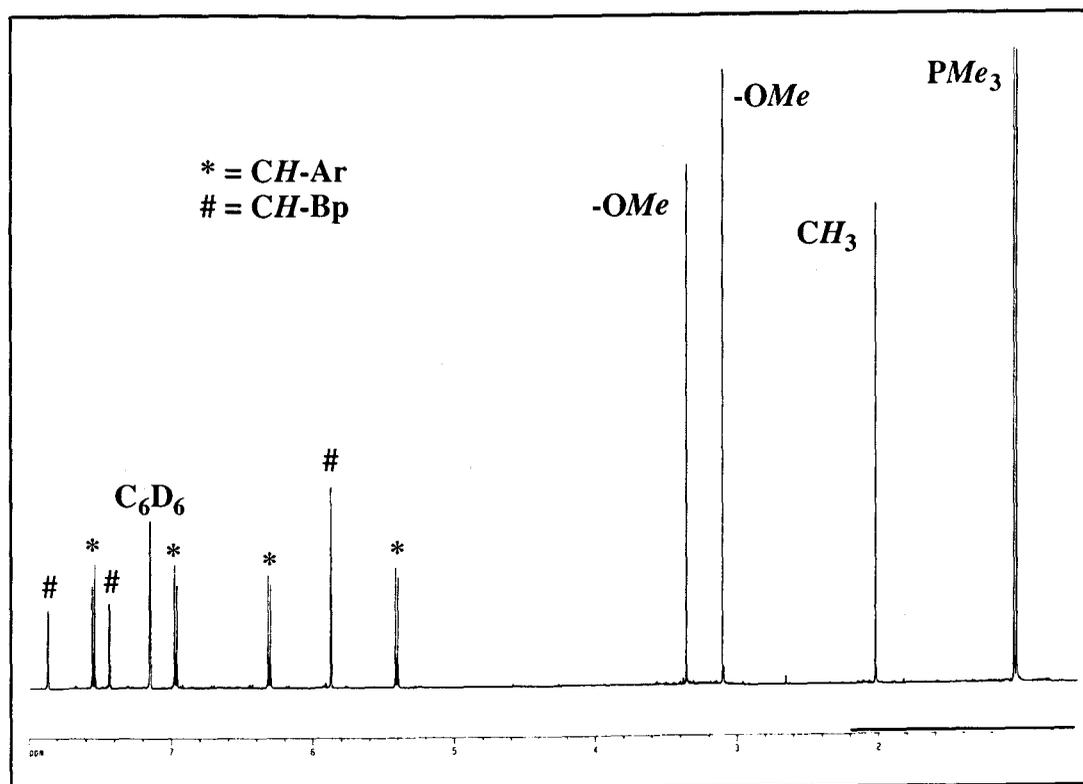


Figura 33: Espectro de IR del compuesto **26**.

En disolución, el anillo de cuatro miembros $\overline{\text{Mo-C-C-N}}$ del compuesto **25** se constituye en un plano efectivo de simetría que hace equivalentes a los anillos de pirazolilo y a los dos ligandos carbonilo. Por contra, las moléculas del **26** adolecen de la falta de simetría ya comentada para otros compuestos similares, consecuencia como en estos de la existencia de dos centros estereogénicos, el átomo de N y el de C, originarios de la agrupación η^2 -iminoacilo.

Figura 34: Espectro de RMN de ¹H del compuesto 25.

I.4 REFERENCIAS

I.4 REFERENCIAS

- [1] (a) F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5ª Edición, Editorial: Wiley Interscience Publication, USA, **1988**, *Capítulo 2*, 62. (b) N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1ª Edición, Editorial: Pergamon Press, **1984**, *Capítulo 8*, 349.
- [2] (a) J.P. Collman, L.S. Megecus, J.R. Norton, R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books; Mill Valley, California, **1987**. (b) C. Elsenbroich, A. Salzer, *Organometallics, A Concise Introduction*. WCH Publisher: Cambridge, UK, **1989**.
- [3] H. Berke, R. Hoffmann, *J.Am.Chem.Soc.*, **1978**, *100*, 7224.
- [4] (a) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Inorg.Chem.*, **1974**, *13*, 2145. (b) H. Adams, N.A. Bailey, V.A. Osborn, M.J. Winter, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2127. (c) W.R. Roper, G.E. Taylor, J.M. Waters, L.J. Wright, *J.Organomet.Chem.*, **1978**, *157*, C27.
- [5] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *J.Organomet.Chem.*, **1970**, *24*, 717.
- [6] (a) E. Carmona, L. Contreras, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, L.J. Sánchez, *Inorg.Chem.*, **1990**, *29*, 700.
- [7] P.S. Braterman, en *Reactions of Coordinated Ligands*; (Capítulo 9), Plenum Press: New York, **1986**.
- [8] P.M. Treichel, F.G.A. Stone, *Adv.Organomet.Chem.*, **1964**, *1*, 143.
- [9] J.D. Cotton, G.T. Crisp, V.A. Daly, *Inorg.Chim.Acta*, **1981**, *47*, 165.
- [10] A.C. Filippou, W. Grünleitner, P. Kiprof, *J.Organomet.Chem.*, **1991**, *410*, 175.
- [11] (a) A. Pizzano, L.J. Sánchez, M. Altmann, A. Monge, C. Ruiz, E. Carmona, *J.Am.Chem.Soc.*, **1995**, *117*, 1759. (b) A. Pizzano Mancera, *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, **1994**.
- [12] M.M. Conejo, A. Pizzano, L.J. Sánchez, E. Carmona, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3687.

- [13] *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, **1995**, vol. 5, 155. Editores: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson. Editorial Pergamon.
- [14] (a) I.I. Creaser, A.M. Sargeson, *J.C.S.Chem.Comm.*, **1975**, 974. (b) G. Fachinetti, C. Floriani, M. Mellini, S. Merlino, *J.C.S.Chem.Comm.*, **1976**, 300.
- [15] S. Trofimenko, *Acc.Chem.Res.*, **1971**, 4, 17.
- [16] (a) J.E. Huheey, *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. 2ª Edición. Editorial Harla. **1981**. (b) I.R. Epstein, W.N. Lipscomb, *Inorg.Chem.*, **1971**, 10, 1921. (c) W.N. Lipscomb, *Science*, **1977**, 196, 1047.
- [17] M. Brookhart, M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, 395.
- [18] R.H. Crabtree, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **1993**, 32, 789.
- [19] S. Trofimenko, *Inorg.Chem.*, **1970**, 9, 2493.
- [20] F.A. Cotton, J.L. Calderon, M. Jeremic, A. Shaver, *J.C.S.Chem.Comm.*, **1972**, 777.
- [21] (a) J.C. Calabrese, M.B. Fischer, D.F. Gaines, J.W. Lott, *J.Am.Chem.Soc.*, **1974**, 96, 6318. (b) J.W. Lott, D.F. Gaines, *Inorg.Chem.*, **1974**, 13, 2261.
- [22] D.L. Reger, C.A. Swift, L. Lebioda, *J.Am.Chem.Soc.*, **1983**, 105, 5343.
- [23] (a) D.L. Reger, R. Mahtab, J.C. Baxter, L. Lebioda, *Inorg.Chem.*, **1986**, 25, 2046. (b) D.L. Reger, M.E. Tarquin, *Inorg.Chem.*, **1982**, 21, 840. (c) D.L. Reger, M.E. Tarquin, *Inorg.Chem.*, **1983**, 22, 1064.
- [24] D.L. Reger, J.A. Lindeman, L. Lebioda, *Inorg.Chem.*, **1988**, 27, 1890.
- [25] D.L. Reger, S.J. Knox, J.A. Lindeman, L. Lebioda, *Inorg.Chem.*, **1990**, 29, 416.
- [26] D.L. Reger, P.-T. Chou, S.L. Studer, S.J. Knox, M.L. Martinez, W.E. Brewer, *Inorg.Chem.*, **1991**, 30, 2397.
- [27] R. B. King, A. Bond, *J.Am.Chem.Soc.*, **1974**, 96, 1338.
- [28] M.O. Albers, S.F.A. Crosby, D.C. Liles, D.J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, *Organometallics*, **1987**, 6, 2014.

- [29] (a) E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, C. Nicasio, M. Paneque, T.R. Belderrain, C. Ruíz-Valero, *Book of Abstracts, 202nd National Meeting of the American Chemical Society*, New York City, NY, Fall, **1991**, Am. Chem. Society: Washington, DC, 1991; INORG. 35. (b) Manuscrito en preparación.
- [30] (a) H.V. Rasika Dias, H.-L. Lu, J.D. Gorden, W. Jin, *Inorg.Chem.*, **1996**, *36*, 2149. (b) H.V. Rasika Dias, J.D. Gorden, *Inorg.Chem.*, **1996**, *35*, 318.
- [31] S. Trofimenko, *Chem.Rev.*, **1993**, *93*, 943.
- [32] D.W. Lowman, P.D. Ellis, J.D. Odom, *J. Magn. Reson.*, **1972**, *8*, 289.
- [33] G.W. Parshall, S.D. Ittel. *Homogeneous Catalysis*, 2ª Edición. Editorial: Wiley Interscience Publication, **1992**.
- [34] R.W. Wegman, *Organometallics*, **1986**, *5*, 707.
- [35] (a) B.T. Gregg, A.R. Cutler, *Organometallics*, **1992**, *11*, 4276. (b) B.T. Gregg, P.K. Hanna, E.J. Crawford, A.R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 384. (c) E.J. Crawford, P.K. Hanna, A.R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 6891. (d) M. Akita, O. Mitani, M. Sayama, Y. Moro-oka, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1394.
- [36] (a) J.A. Marsella, K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 1747. (b) J.A. Marsella, K. Folting, J.C. Huffman, K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 5596. (c) T. Honda, S. Satoh, M. Mori, *Organometallics*, **1995**, *14*, 1548. (d) B.T. Gregg, A.R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10069.
- [37] (a) (a) H.C. Brown, M. Zaidlewicz. *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Editores: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Pergamon Press: Oxford, UK, **1982**, *VII*, Capítulos 45.1 (H.C. Brown) y 45.2 (M. Zaidlewicz). (b) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 4957.
- [38] A. Pelter, K. Smith, H.C. Brown, *Borane Reagents, Best Synthetic Methods*. Academic Press. **1988**.
- [39] (a) D.A. Evans, G.C. Fu, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6917. (b) K. Burgess, M.J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 1179. (c) X. He, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1696.

- [40] (a) S. Pereira, M. Srebnik, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 909. (b) J.O. Osby, S.W. Henzman, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 67. (c) J.R. Knorr, J.S. Merola, *Organometallics*, **1990**, *9*, 3008. (d) P. Nguyen, H.P. Blom, S.A. Westcott, N.J. Taylor, T.B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9329.
- [41] (a) H. Wadepohl, G.P. Elliott, H. Pritzkow, F.G.A. Stone, A. Wolf, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *482*, 243. (b) R.T. Baker, J.C. Calabrese, S.A. Westcott, P. Nguyen, T.B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4367. (c) C.N. Iverson, M.R. Smith, III; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4403. (d) C. Villiers, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 979.
- [42] (a) D.A. Evans, G.C. Fu, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6671. (b) D.A. Evans, G.C. Fu, B.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6679.
- [43] G. Paolucci, S. Cacchi, L. Caglioti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 1129.
- [44] A. Pizzano, L. Sánchez, E. Gutiérrez, A. Monge, E. Carmona, *Organometallics*, **1995**, *14*, 14.
- [45] I.B. Gorrell, A. Looney, G. Parkin, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4068.
- [46] (a) C. Dowling, G. Parkin, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 2463. (b) P. Ghosh, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 413. (c) P. Ghosh, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 2281. (d) A.F. Hill, J.M. Malget, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 2003.
- [47] (a) L.D. Durfee, I.P. Rothwell, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 1059. (b) J.J. Alexander, *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*; Editores: F.R. Hartley, S. Patai. Editorial: John Wiley & Sons, New York, 1985, Vol. 2, Capítulo 5.
- [48] E. Singleton, H.E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, **1983**, *22*, 209.
- [49] (a) K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 851. (b) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, M. Naruto, K. Ataka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 3180. (c) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 438. (d) E. Carmona, J.M. Marín, P. Palma, M.L. Poveda, *J. Organomet. Chem.*, **1989**,

- 337, 157. (e) T.J. Deming, B.M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 910.
- [50] (a) R. Fandos, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2665. (b) G. Bellachioma, G. Cardaci, P. Zanazzi, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 84. (c) J. Cámpora, E. Gutiérrez, A. Monge, M.L. Poveda, C. Ruiz, E. Carmona, *Organometallics*, **1993**, *12*, 4025.
- [51] M.D. Curtis, J. Real, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4668.
- [52] L. Kloppenburg, J.L. Petersen, *Organometallics*, **1997**, *16*, 3548.
- [53] (a) F.J. Berg, J.L. Petersen, *Organometallics*, **1989**, *8*, 2461. (b) F.J. Berg, J.L. Petersen, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1599. (c) F.J. Berg, J.L. Petersen, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3890. (d) L. Kloppenburg, J.L. Petersen, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 69.
- [54] (a) M.J. Scott, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3411. (b) L. Giannini, A. Caselli, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, N. Re, A. Sgamellotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9709.
- [55] D.M. Roddick, J.E. Bercaw, *Chem. Ber.*, **1989**, *122*, 1579.
- [56] A.K. McMullen, I.P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 1072.
- [57] A.C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *413*, 181.
- [58] (a) G. Fachinetti, G. Fochi, C.J. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 1946. (b) J.A. Marsella, K.G. Moloy, K.G. Caulton, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *201*, 389. (c) J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 6733. (d) Idem, **1978**, *100*, 2716. (e) F. Calderazzo, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1977**, *89*, 299.
- [59] (a) E. Carmona, G. Wilkinson, R.D. Rogers, W.E. Hunter, M.J. Zaworotko, J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 229. (b) E. Carmona, L.J. Sánchez, J.M. Marín, M.L. Poveda, J.L. Atwood, R.D. Priester, R.D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3214. (c) E. Carmona, L.J. Sánchez, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 163. (d) E. Carmona, L. Contreras, M.L. Poveda, L.J. Sánchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*,

4322. (e) L. Contreras, A. Monge, A. Pizzano, C. Ruiz, L.J. Sánchez, E. Carmona, *Organometallics*, **1992**, *11*, 3971.
- [60] (a) C.A. Rusik, T.L. Tonker, J.L. Templeton, *J.Am.Chem.Soc.*, **1986**, *108*, 4652. (b) A.S. Gamble, P.S. White, J.L. Templeton, *Organometallics*, **1991**, *10*, 693. (c) T. Desmond, F.J. Lalor, G. Ferguson, B. Ruhl, M. Parvez, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, **1983**, 55. (d) H.G. Alt, *J.Organomet.Chem.*, **1977**, *127*, 349.
- [61] J.H. Teuben, En *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*; T.J. Marks, I.L. Fragala. Eds.; Dordrecht: Holland, **1986**.
- [62] (a) P.P.M. de Lange, H.W. Frühauf, M.J.A. Kraakman, M. van Wijnkoop, M. Kranenburg, A.H.J.P. Groot, K. Vrieze, *Organometallics*, **1993**, *12*, 417. (b) P.P.M. de Lange, M. van Wijnkoop, H.W. Frühauf, K. Vrieze, *Organometallics*, **1993**, *12*, 428. (c) P.P.M. de Lange, R.P. de Boer, M. van Wijnkoop, J.M. Ernsting, H.W. Frühauf, K. Vrieze, *Organometallics*, **1993**, *12*, 440.
- [63] E. Carmona, P. Palma, M. Paneque, M.L. Poveda, *Organometallics*, **1990**, *9*, 583.
- [64] (a) M.D. Curtis, K.-B. Shiu, W.M. Butler, *J.Am.Chem.Soc.*, **1986**, *108*, 1550. (b) C.A. Rusik, M.A. Collins, A.S. Gamble, T.L. Tonker, J.L. Templeton, *J.Am.Chem.Soc.*, **1989**, *111*, 2550.
- [65] P.M. Treichel, K.P. Wagner, R.W. Hess, *Inorg.Chem.*, **1973**, *12*, 1471. (b) J. Dupont, M. Pfeffer, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 3193.
- [66] P. Binger, F. Sandmeyer, C. Krüger, *Organometallics*, **1995**, *14*, 2969.
- [67] R.K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **1983**, Editorial Pitman: London, *Capítulo 5*.
- [68] (a) F.A. Cotton, R.L. Luck, *Inorg.Chem.*, **1989**, *28*, 3210. (b) G. Dell'Amico, F. Marchetti, C. Floriani, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 2197.
- [69] M.D. Curtis, K.-B. Shiu, W.M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 1550
- [70] R. Fernández Láinez, Tesis Doctoral en preparación.
- [71] (a) R.G. Wilkins. *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*. 2nd Thoroughly Revised Edition. **1991**. VCH Publishers, Inc., New York,

NY (USA). (b) B.-F. Liang, D.W. Margerum, Ch.-S. Chung, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2001. (c) Ch.-S. Lee, G.-T. Wang, Ch.-S. Chung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 109.

[72] K.R. Powell, P.J. Pérez, L. Luan, S.G. Feng, P.S. White, M. Brockhart, J.L. Templeton, *Organometallics*, **1994**, *13*, 1851.

[73] P.L. Motz, J.P. Williams, J.J. Alexander, D.M. Ho, J.S. Ricci, W.T. Miller, Jr.; *Organometallics*, **1989**, *8*, 1523.

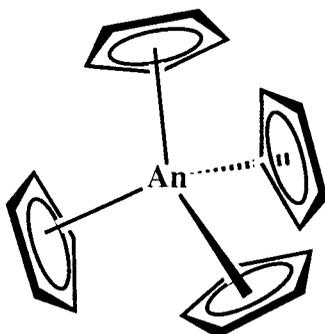
[74] T.L. Utz, P.A. Leach, S.J. Geib, N.J. Cooper, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4109.

CAPÍTULO II

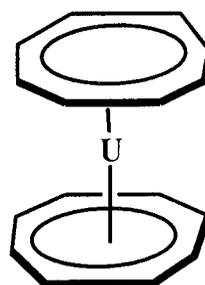
II.1 INTRODUCCIÓN

II.1 INTRODUCCIÓN

Poco tiempo después del descubrimiento de la estructura del ferroceno en 1952,^[1] Reynolds y Wilkinson demostraron con la síntesis del compuesto $(C_5H_5)_3UCl$ ^[2] que los elementos actínidos forman también compuestos organometálicos derivados del ligando ciclopentadienilo C_5H_5 (en adelante Cp), es decir compuestos de tipo metalloceno. A comienzos de la década de los años 1960, Fischer y colaboradores llevaron a cabo la preparación de los complejos Cp_4An ($An = Th, U$),^[3] los cuales contienen cuatro ligandos Cp unidos al átomo del elemento metálico mediante su sistema de enlaces π , en una distribución que carece de precedentes en la química de los elementos de las series de transición d . Las diferencias en la química organometálica de los elementos d y f se manifiestan asimismo en la existencia del uranoceno, $(\eta^8-C_8H_8)_2U$, obtenido en 1968,^[4]



$An = Th, U$

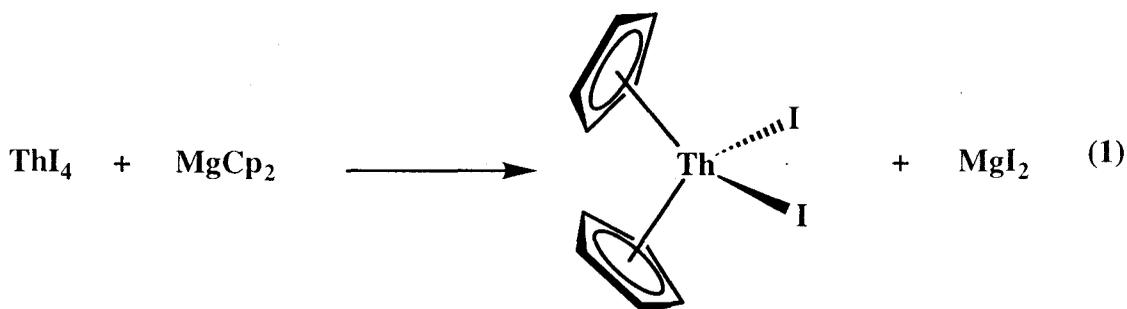


$U(\eta^8-C_8H_8)_2$

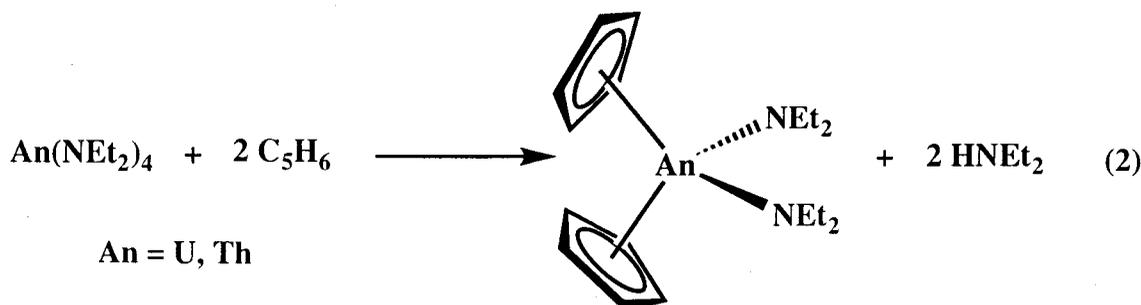
cuyas moléculas contienen un átomo de uranio, inserto entre dos anillos planos de ocho átomos de carbono. Desde entonces, la química organometálica de los elementos actínidos ha experimentado un importante desarrollo^[5] que ha permitido, entre otros logros significativos, la preparación de compuestos que contienen enlaces σ U-C,^[6] el estudio de la reacción de inserción del CO en los enlaces An-C y An-H,^[7] el aislamiento de los primeros alquilos homolépticos de uranio^[8] o el de los primeros carbonilos moleculares de este elemento.^[9]

II.1.1 Metalocenos de composición Cp'_2UX_2

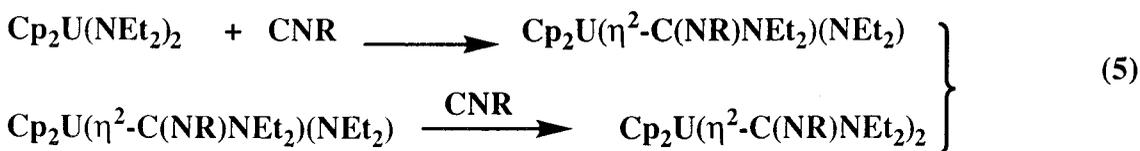
Aunque la química inorgánica del uranio abarca los estados de oxidación +3, +4, +5 y +6, en su vertiente organometálica predomina el +4, que también resulta ser el más común, con creces, para el elemento torio, el otro actínido ampliamente investigado. Teniendo en cuenta lo anterior y la química característica y bien conocida de los elementos del Grupo 4, los compuestos clave para estos estudios serían los metalocenos de An(IV) de composición Cp'_2AnX_2 . Sin embargo, en comparación con la enorme importancia que poseen los metalocenos de los elementos Ti, Zr y Hf de esta misma formulación, Cp'_2MX_2 , los análogos de Th y U han tenido un desarrollo limitado, debido en gran medida a la dificultad de encontrar ligandos X y grupos ciclopentadienilo capaces de estabilizar a estas especies. Así por ejemplo, el compuesto formulado inicialmente como " $(C_5H_5)_2UCl_2$ ", obtenido por reacción del UCl_4 con $TiCp$ en relación molar 1:2,^[10] es en realidad^[11] una mezcla de Cp_3UCl y $CpUCl_3L_2$ ($L = THF$; $L_2 = DME$), resultante de una reacción rápida de redistribución de los ligandos. Es posible, sin embargo aislar complejos de composición Cp_2AnX_2 utilizando ligandos donadores π , como por ejemplo los de tipo amido, NR_2^- ,^[12] o quelatantes capaces de saturar la esfera de coordinación del átomo actínido.^[3a,5c] En el caso del Th el empleo de ligandos yoduro, suficientemente voluminosos, permite la obtención del correspondiente complejo Cp_2ThI_2 (ecuación 1):^[5d]



Las siguientes ecuaciones muestran la síntesis de diversos compuestos de composición $\text{Cp}_2\text{An}(\text{NEt}_2)_2$, así como algunas de sus reacciones características.[3a,12,13] En la medida de lo posible, a lo largo de este capítulo la discusión se referirá a los compuestos de U, por obvias razones de coherencia con los trabajos que se describen en esta Tesis.



$\text{E} = \text{O}, \text{S}; \text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Bu}^t, \dots$

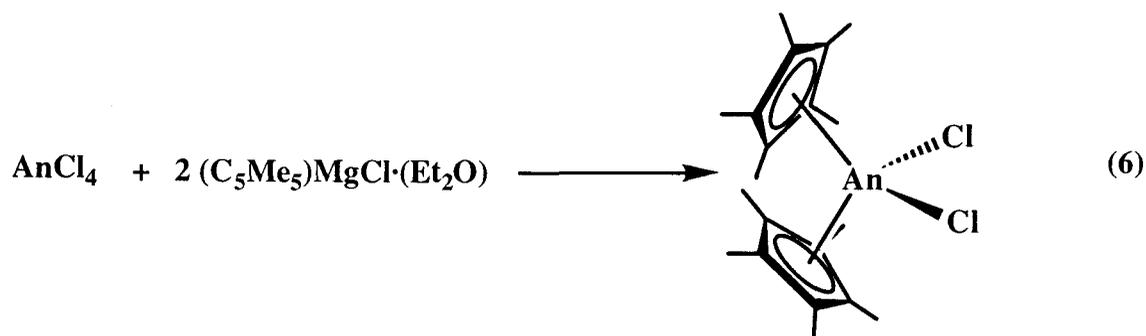


$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}, 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3.$

El ligando pentametilciclopentadienilo C_5Me_5 , comúnmente representado mediante el símbolo Cp^* , que como es bien conocido juega un papel muy relevante en la química de los elementos de las series d , resulta también de la mayor importancia en la de los elementos de las series de transición interna, y de manera muy especial en la del Th y el U.[14] Aunque semejante al Cp en sus características de enlace, su mayor capacidad para donar densidad electrónica, junto con sus superiores requerimientos estéricos (ángulo cónico $\theta = 142^\circ$, en comparación con 110° del Cp[15]) y la mayor solubilidad y

crystalinidad que confiere a sus complejos, lo han convertido en un ligando casi omnipresente en la Química Organometálica de los elementos de las series *d* y *f*.

En 1978 Marks y colaboradores prepararon los compuestos de composición $\text{Cp}^*_2\text{AnCl}_2$, mediante la ruta sintética que se muestra en la ecuación 6. Ambas especies se



caracterizaron^[14] mediante técnicas microanalíticas y espectroscópicas de IR y de RMN, confirmándose posteriormente la estructura propuesta mediante estudios de difracción de rayos X.^[16] De manera alternativa, aunque semejante a la anterior, los compuestos $\text{Cp}^*_2\text{AnCl}_2$ ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$) se pueden preparar usando sales alcalinas, MCp^* , como reactivos de transferencia del grupo Cp^* , pero los rendimientos son en general muy bajos.^[14b]

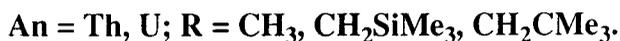
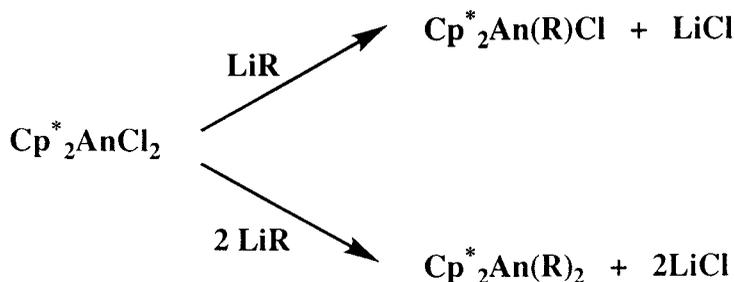
La disponibilidad de estos compuestos $\text{Cp}^*_2\text{AnCl}_2$ ha permitido el acceso a una amplia gama de metallocenos de composición $\text{Cp}^*_2\text{An}(\text{Cl})\text{X}$ o $\text{Cp}^*_2\text{AnX}_2$, mediante reacciones de metátesis de los ligandos cloruro.^[17-20] En las ecuaciones 7-11 se muestran algunos ejemplos representativos.





Muy probablemente, las reacciones más importantes de los metallocenos de esta composición son las de alquilación puesto que permiten el aislamiento de compuestos que contienen enlaces sigma An-C, de reactividad muy elevada. Entre la gran variedad de grupos Cp' conocidos, de nuevo es, con gran diferencia, el ligando permetilado Cp* (es decir C₅Me₅), el que resulta más apropiado para estos fines, lo que se ha traducido en la preparación de numerosos compuestos organometálicos de composición Cp*₂An(R)Cl y Cp*₂AnR₂. Desde el punto de vista químico se trata de compuestos de gran interés puesto que como ya se ha mencionado, y se reiterará a continuación aunque con la brevedad obligada, presentan una elevada reactividad frente a una amplia gama de sustratos.

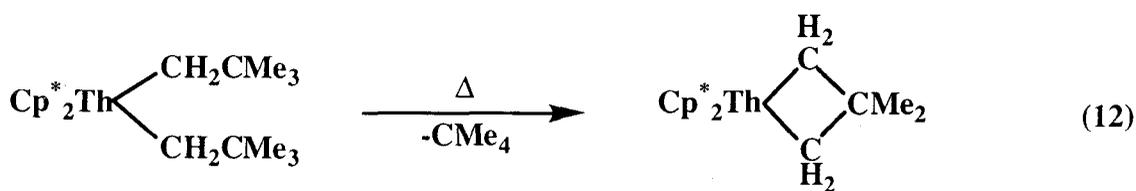
El estudio de los complejos alquílicos Cp*₂AnR₂ se debe fundamentalmente a Marks y colaboradores.^[14b,21] Su síntesis requiere condiciones de trabajo estrictamente secas y anaerobias, e implica el tratamiento de los complejos diclorados con los correspondientes compuestos organolíticos, como se indica en el Esquema 1 para algunos ejemplos representativos. Los estudios termoquímicos llevados a cabo con estos



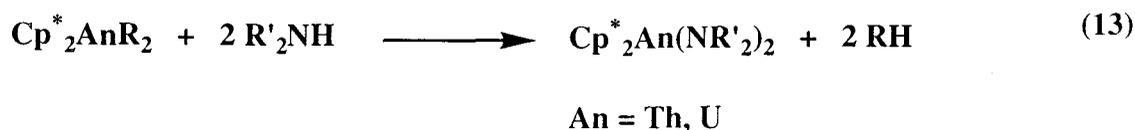
Esquema 1

alquilos ponen de manifiesto que la bien conocida reacción de eliminación de un átomo de H en beta (“eliminación-β”) es menos favorable para las agrupaciones Th-R que para las M-R, siendo M un elemento de la primera o de la segunda serie de transición. Igualmente se verifica que los enlaces Th-R son algo más fuertes que los U-R, de acuerdo con la mayor facilidad del U(IV), en comparación con el Th(IV), para reducirse al estado de oxidación III.

Como se ha hecho ya mención, los enlaces An-C de estos compuestos muestran una elevada reactividad. Con frecuencia presentan interacciones agósticas $\overline{\text{An-C}\alpha\text{-H}}$, hecho que parece explicar la facilidad con la que experimentan reacciones de ciclometalación (ecuación 12). En presencia de sustancias que contienen átomos de H con

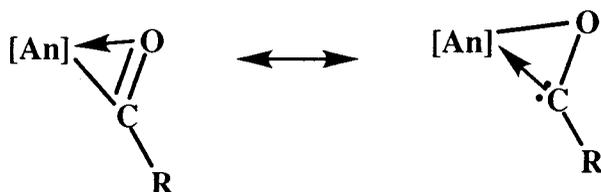


alguna, aunque sea pequeña, acidez (ROH, RSH, R₂NH) la ruptura heterolítica del enlace origina los compuestos correspondientes que contienen enlaces An-X, como se muestra en la ecuación 13 para el caso particular de las reacciones con las aminas secundarias^[20]:

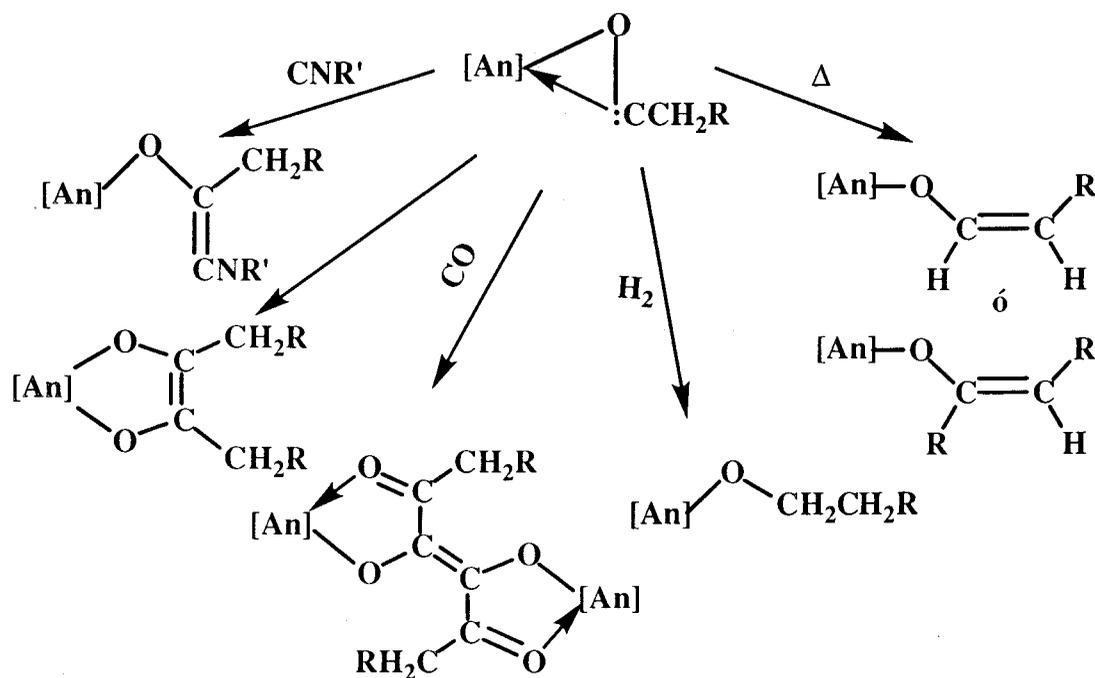


Otra reacción de gran importancia que resulta además de relevancia por su relación con los resultados que se describen en esta Memoria, es la de inserción del CO en los enlaces An-C, en un proceso que origina complejos^[7a,22] en los que el ligando acilo se coordina de manera dihapto, a través del átomo de C y del de O (ecuación 14). El enlace

en el fragmento $\text{An}-\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R}$ se puede describir mediante las formas resonantes que se indican,^[5d] existiendo una importante contribución de la estructura de oxicarbeno a la

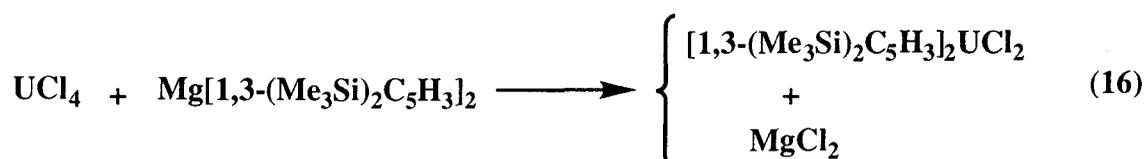
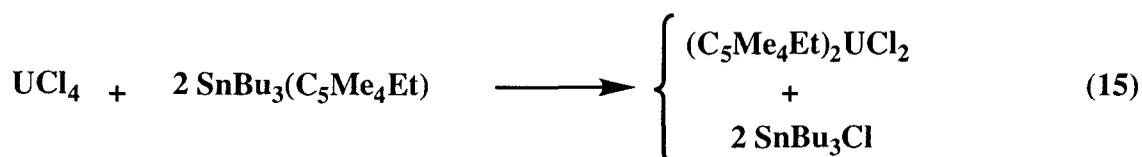


estructura electrónica de esta agrupación, que se refleja en la reactividad de tipo carbénico que caracteriza a estos compuestos organometálicos. En el Esquema 2 se muestran distintas reacciones de interés,^[23] algunas de las cuales volverán a considerarse en la sección apropiada de esta Memoria.



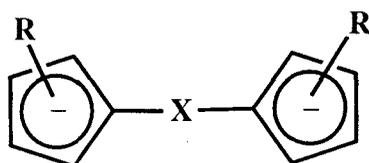
Esquema 2

Se conocen otros muchos compuestos de composición $\text{Cp}'_2\text{AnX}_2$ ^[3a,24] que contienen ligandos ciclopentadienilo con sustituyentes voluminosos (por ejemplo $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$, $1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3$, $1,3\text{-(CMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3$, y otros similares). En las ecuaciones 15 y 16 se recogen las rutas que conducen a los complejos clorados $\text{Cp}'_2\text{UCl}_2$, los



cuales son materiales de partida muy efectivos para la síntesis de una gran variedad de compuestos análogos $\text{Cp}'_2\text{AnX}_2$. Aunque sea a título anecdótico, cabe señalar que los compuestos de composición $\text{Cp}'_2\text{AnCl}_2$ ($\text{Cp}' = 1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3$) son solubles en los disolventes orgánicos no polares como el pentano o el hexano.^[25]

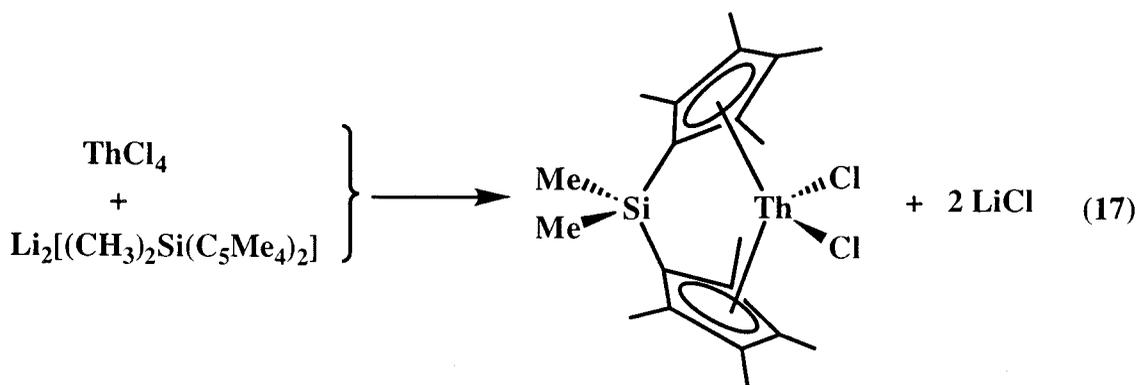
Finalmente debe también destacarse la existencia de una importante variedad de compuestos de esta clase que contienen ligandos de tipo *ansa*-ciclopentadienilo, que como se muestra en la estructura adjunta, están constituidos por dos anillos de ciclopentadienilo



(con o sin sustituyentes) unidos mediante un fragmento X, que hace de puente entre ellos. La unión de los dos grupos Cp' dificulta las reacciones de redistribución de los ligandos, permitiendo así el aislamiento de los compuestos de tipo $\text{Cp}'_2\text{AnCl}_2$ o algunos de sus derivados, que son inestables cuando los dos anillos de Cp' no están unidos. Este

es por ejemplo el caso del ligando $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2$: como ya se ha comentado el $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{UCl}_2$ no se puede obtener en estado puro, pero en cambio, el correspondiente *ansa*-metaloceno se ha caracterizado estructuralmente como el compuesto binuclear $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_2\text{U}_2(\mu^3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Li}(\text{THF})_2\}$.^[5a]

Un ligando de esta clase de especial interés y amplio uso es el $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2$, es decir, el formado por dos anillos de ciclopentadienilo que están unidos mediante un grupo $-\text{Si}(\text{Me})_2-$ y permetilados en las restantes posiciones. En la ecuación 17 se muestra la preparación del *ansa*-metaloceno de torio.^[26] El análisis de su estructura pone de manifiesto el menor valor del ángulo que sustentan los centroides de los anillos de Cp' y



el átomo de Th, es decir, $\text{Cp}'_{(\text{centroide})}\text{-Th-Cp}'_{(\text{centroide})}$, que resulta igual a 118° en el *ansa*-metaloceno, en comparación con el valor de 138° que corresponde al derivado $\text{Cp}^*_2\text{ThCl}_2$. Ello causa una mayor dispersión en las $d_{\text{Th-C}}$ que a su vez provoca variaciones significativas en las $d_{\text{C-C}}$ en los anillos, que además tiene consecuencias importantes en la reactividad. Por ejemplo, el complejo $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Th}(\text{H})_2\}_2$ es aproximadamente 1000 veces más activo que el $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{H})_2]_2$ para la hidrogenación catalítica del 1-hexeno.^[3a, 27]

II.1.2 Metalocenos de composición $Cp'_2Cp''UX$

En un sentido formal, los metalocenos de la composición arriba indicada se pueden considerar tanto como compuestos de tipo tris(ciclopentadienilo), Cp'_3U , pertenecientes en consecuencia a la familia representada por el Cp_3UCl ,^[2] el primer derivado organometálico de un elemento *5f*, o alternativamente como derivados de los metalocenos de composición Cp'_2UX_2 (o más correctamente Cp'_2UXX'), en los que uno de los ligandos de tipo X es un anillo de ciclopentadienilo, donador de cinco electrones. Es en principio esperable que los mayores requerimientos estéricos de un anillo de Cp' , en comparación con un ligando monoaniónico simple X (por ejemplo haluro, alquilo, etc.), así como el mayor número de electrones que formalmente aporta a los orbitales del metal, confiera a estos compuestos una mayor estabilidad, tanto cinética como termodinámica. En buen acuerdo con estas simples consideraciones, se conoce un número muy elevado de compuestos de tipo tris(ciclopentadienilo)-elemento actínido^[5] que pertenecen a alguna de las clases siguientes: Cp'_3U , Cp'_3UL y Cp'_3UX . Siguiendo la terminología organometálica habitual, L representa a una base de Lewis neutra mientras que X simboliza a un ligando monoaniónico y en consecuencia los compuestos de los dos primeros tipos son metalocenos de U(III), al tiempo que los de la clase tercera contienen uranio tetravalente.

Como se indicó al comienzo de esta introducción, mientras que para los elementos de las series *d* y muy especialmente para los del Grupo 4, Ti, Zr y Hf, los metalocenos de composición Cp'_2MX_2 poseen una importancia extraordinaria, los análogos de los elementos *5f*, y en particular de U, han tenido un desarrollo mucho más limitado. Curiosamente, la situación se invierte en los metalocenos de los tipos antes mencionados que contienen tres anillos de tipo ciclopentadienilo: como ya se ha referido, se han descrito muchos complejos Cp'_3U , con o sin ligando (neutro o aniónico) adicional, pero en cambio sólo existen unos cuantos ejemplos de especies análogas de los metales de las series *d*. Los factores que determinan esta diferencia se analizarán con detalle en la

introducción del capítulo siguiente, en el que se describen diversos aductos de composición $(C_5Me_4H)_3U(L)$, para $L = CNR$ y CO .

En la inmensa mayoría de estos compuestos de U, los tres anillos de ciclopentadienilo son idénticos. Existen, no obstante, algunos complejos mixtos,^[28] entre los que cabe destacar las especies $(C_5H_5)Cp'_2UCl$ y $(C_5H_5)_2Cp'UCl$, para $Cp' = (Pr^i)C_5H_4$; $[Ph(Me)CH]C_5H_4$ y $Cp'_2 = C_5H_4CH(Me)CH_2CH_2C_5H_4$. En cualquier caso son comparativamente muy poco numerosos, y en la mayoría de las ocasiones no se han podido aislar en forma pura, sino mezclados con los correspondientes compuestos que contienen un solo tipo de anillo, es decir, Cp_3UCl y Cp'_3UCl . Estas circunstancias justifican la atención que se les ha prestado en esta Memoria, en la que se describen la génesis y las características de varios nuevos miembros de esta familia de tris(ciclopentadienilo) mixtos.

*Con el deseo de efectuar una contribución adicional a la química de los metallocenos de U(IV), de composición Cp'_2UX_2 , se decidió abordar la síntesis y la caracterización estructural de diversos compuestos de esta clase en los que $Cp' = C_5Me_4H$ o $C_5Me_4Bu^t$ y $X =$ halógeno (fundamentalmente Cl) o grupo alquilo. En este Capítulo se describen los compuestos de esta clase, en particular los metallocenos de U de formulación $(C_5Me_4H)_2UCl_2$ (**1**) y $(C_5Me_4Bu^t)_2UCl_2$ (**2**) y los derivados alquílicos del primero, los compuestos $(C_5Me_4H)_2U(CH_2SiMe_3)Cl$ (**4**) y $(C_5Me_4H)_2U(CH_3)_2$ (**5a**). Este estudio se ha completado con la preparación de los complejos halogenados $(C_5Me_4H)_2UX_2$ ($X = Br, I$) así como con la de otros dialquilos $(C_5Me_4H)_2UR_2$ ($R = CH_2SiMe_3, CH_2CMe_3$), y con el estudio de la reactividad del complejo **4** frente al CO. En el caso de los cloruros **1** y **2** la propuesta estructural basada en los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos se ha confirmado mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal, realizados de manera independiente a nuestro trabajo.*

Finalmente también se describe en este Capítulo la reactividad del compuesto $(C_5Me_4H)_2UCl_2$ (**1**), frente a las sales de sodio de diversos ligandos de tipo ciclopentadienilo, NaC_5H_4R , $R = H, Me, SiMe_3$. Estas reacciones han permitido el aislamiento de los metallocenos mixtos de $U(IV)$ $(C_5Me_4H)_2(C_5H_4R)UCl$ (**7**) ($R = H$, **7a**; Me , **7b**; $SiMe_3$, **7c**), de los cuales el **7b** se ha caracterizado estructuralmente en el estado sólido mediante difracción de rayos X.

II.2 MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

II.2 MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

II.2.0 Reactivos y Técnicas empleados

Considerando la altísima reactividad frente al oxígeno y el agua que presentan los compuestos de uranio sintetizados, y la mayoría de los reactivos y materiales de partida empleados, todas las manipulaciones se han realizado usando las técnicas convencionales de Schlenk,^[1] complementadas con todas las posibles precauciones adicionales. Como gas inerte se utilizó argón, en vez de N₂, y para eliminar las trazas de oxígeno y de humedad de este gas, se hizo pasar a través de una columna que contenía un compuesto de Cr⁺² soportado sobre sílice, y de otra con tamiz molecular, (4 Å) activado a 400°C. Estas columnas tienen aproximadamente 65 cm de longitud y 6,5 cm de diámetro.

Los disolventes (normales y deuterados) se han empleado recién destilados, rigurosamente anhidros y desoxigenados. La fracción de éter de petróleo utilizada presenta un punto de ebullición comprendido entre 40 y 60°C.

Los ligandos de tipo ciclopentadienilo de formulación Na(C₅H₄R) (R = H, Me, SiMe₃)^[2], M(C₅Me₄R) (M = Li, Na, K; R = H, Bu^t)^[2] y Mg(C₅Me₄R)₂ (R = H, Bu^t);^[2b,3] se prepararon de acuerdo con los procedimientos descritos en la bibliografía y lo mismo se hizo para la elaboración de los reactivos de tipo isonitrilo (CNMe,^[4] CNBu^t,^[5] y CNC₆H₄-*p*-OMe^[6]) y para el compuesto de organolitio Li(CH₂CMe₃).^[7] La síntesis del reactivo de Grignard Mg(CH₂SiMe₃)Cl se efectuó mediante el procedimiento convencional, aunque sin emplear agente activador. El resto de los reactivos utilizados fue de procedencia comercial y cuando fue necesario se secaron y conservaron bajo atmósfera de argón. El monóxido de carbono empleado se secó y desoxigenó haciéndolo pasar a través de las columnas antes mencionadas. El UCl₄ se obtuvo a partir de un óxido comercial no estequiométrico de U(V) y U(VI), de composición aproximada UO_{2.8}, por reacción con el hexacloropropeno, siguiendo el método descrito por Hermann y Suttle.^[8]

Los análisis elementales de la mayoría de los compuestos sintetizados se han realizado en el Servicio de Microanálisis del Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja. En algunos casos, cuando la extrema sensibilidad de estos compuestos así lo aconsejó, se realizaron en el centro "Pascher Microanalytical Laboratory", (Remagen, Alemania). Las muestras usadas para el registro de los espectros de IR, se prepararon bien en una cámara seca, bien bajo corriente de argón con dispositivos especiales. Se utilizaron un espectrómetro Perkin-Elmer FT-16PC y uno Bruker Vector 22. Los espectros de resonancia magnética nuclear se realizaron en los siguientes aparatos : Bruker AMX (300 y 500 MHz), Bruker DRX (400 y 500 MHz y Bruker DPX (300 MHz). Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se han referenciados con respecto al tetrametilsilano, usando las señales de resonancia de ^1H y ^{13}C del disolvente empleado en cada caso como referencia interna. Los espectros de ^1H se registraron con ventanas espectrales de al menos 250 ppm y los de ^{13}C con ventanas de al menos 600 ppm y tiempos de relajación de 0.3 a 0.7 segundos en la mayoría de los casos.

[1'] D.F. Shriver, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, Editorial: Willey, Interscience, **1986**.

[2'] (a) C. Janiak, H. Schumann, *Advances in Organomet. Chem.*, **1991**, 33, 291. (b) W.A. Herrmann, G. Brauer, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, **1996**, Volumen 1.

[3'] P.J. Shapiro, A. Vij, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, *Polyhedron*, **1995**, 14, 203.

[4'] J. Casanova, Jr., R.E Schuster, N.D. Werner, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4280.

[5'] G.W. Gokel, R.P. Widera, W.P. Weber, *Organic Syntheses*, **1988**, VI, 232.

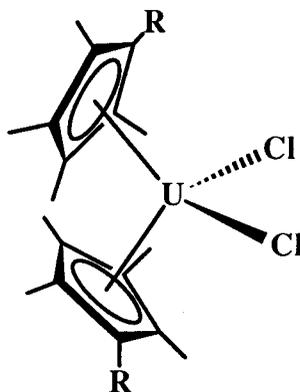
[6'] I. Ugi, P. Meyr, *Chem. Ber.*, **1960**, 93, 239.

[7'] O.T. Beachley, Jr., L. Victoriano, *Organometallics*, **1988**, 7, 63.

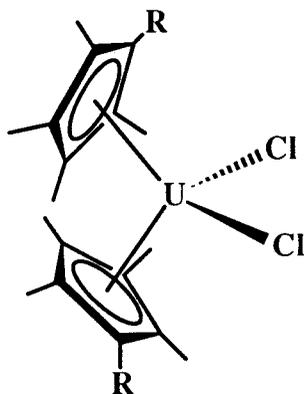
[8'] J.A. Hermann, J.F. Suttle, *Inorganic Syntheses*, **1957**, 5, 143.

II.2.1 Metalocenos de U(IV) de composición $\text{Cp}'_2\text{UX}_2$ (Cp' = $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$; X = halógeno)Método 1

1a : R = H; M = Li

2 : R = Bu^t ; M = Na, KMétodo 2

1a : R = H

2 : R = Bu^t SÍNTESIS $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UCl}_2$ (1a)Método 1:

Una mezcla de $\text{LiC}_5\text{Me}_4\text{H}$ (2.45 g, 19.1 mmol) y UCl_4 (3.53 g, 9.3 mmol) se suspende, a la temperatura ambiente, en tolueno/éter dietílico (400/100 ml). La suspensión, en principio de color verde, cambia a naranja al cabo de una noche. Se deja agitando durante 5 días, reponiendo de cuando en cuando la grasa de los ajustes del matraz y sistema de reacción, a fin de evitar la entrada de trazas de oxígeno o de

humedad. Tras este tiempo se filtra y se concentra hasta un volumen algo inferior a 100 ml. El enfriamiento a -30°C de la disolución que resulta produce una apreciable cantidad de cristales de color rojo-anaranjado del compuesto. La concentración adicional (~ 30 ml) y el posterior enfriamiento de las aguas madres, permiten aislar una segunda fracción de cristalización del producto. El rendimiento total de la reacción es del 66%.

Método 2:

Se suspenden en éter dietílico (140 ml) una mezcla de $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$ (1.33 g, 5 mmol) y UCl_4 (1.9 g, 5 mmol). Esta mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 3 días, observándose que la suspensión, en principio verde, se torna roja. Tras evaporar el disolvente bajo presión reducida, se extrae el residuo con una mezcla de éter dietílico/tolueno (200/100 ml) y se filtra. La concentración (~ 60 ml) y enfriamiento (-30°C) de la disolución proporcionan cristales rojo-anaranjados muy bien formados, con un rendimiento similar al del procedimiento anterior.

Los compuestos análogos que contienen ligandos Br^- , $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UBr}_2$ (**1b**), y yoduro, $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UI}_2$ (**1c**), se preparan por reacción del **1a** con MgBr_2 y MgI_2 , respectivamente. A continuación se detalla el procedimiento seguido para la síntesis del **1b**:

Sobre una disolución de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UCl}_2$ en éter etílico (0.40 g, 0.73 mmol; 150 ml) que se mantiene a la temperatura ambiente, se añade otra recientemente preparada que contiene aproximadamente 5.7 mmol de MgBr_2 en 50 ml de Et_2O . A los 10 minutos de la adición se observa la aparición de un sólido rojo y de otro blanco, que corresponden a los productos de la reacción. Tras 15 horas de agitación se elimina el disolvente bajo vacío y se extrae el residuo con tolueno (2 x 50 ml + 1 x 30 ml). El extracto filtrado se concentra hasta que el volumen final sea de aproximadamente 40 ml, enfriándose a continuación a

-30°C durante 12 horas. Tras este tiempo se obtienen cristales con forma de aguja, de color rojo granate oscuro, con un rendimiento del 71%.

El derivado yodado **1c** cristaliza desde sus disoluciones en éter de petróleo, en forma de cristales aciculados de color rojo rubí, con un rendimiento del 75%.

$(C_5Me_4Bu^t)_2UCl_2$ (2)

Método 1:

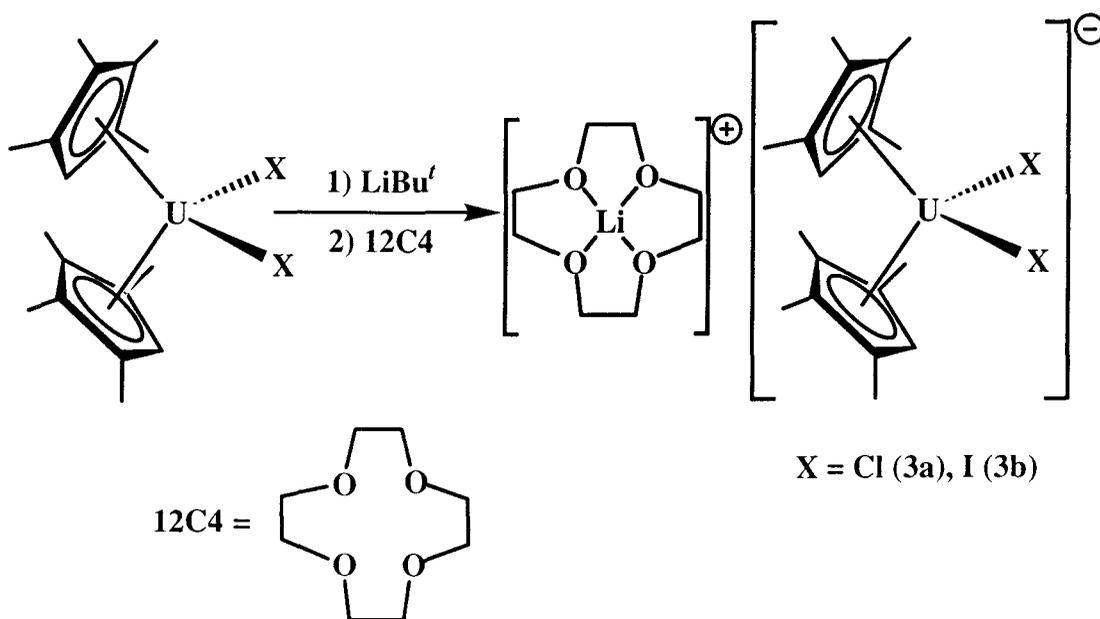
Se disuelven en 50 ml de tetrahidrofurano 0.58 g (1.5 mmol) de UCl_4 . Esta disolución se añade sobre otra previamente preparada y mantenida a -78°C, de $NaC_5Me_4Bu^t$ (0.61 g, 3.1 mmol) en 100 ml de THF y la mezcla se agita, bajo vacío, durante toda la noche. A continuación se evapora el disolvente bajo presión reducida, se extrae el residuo con éter etílico (40 ml) a -20°C y se filtra, resultando una disolución de color rojo granate. Tras concentrar (~ 20 ml) y enfriar durante 12 horas a -30°C, se obtienen cristales rojos. Aunque de las aguas madres se recupera una segunda fracción de cristalización el rendimiento total es de tan sólo el 20%, debido al parecer a que bajo las condiciones de reacción se produce la polimerización del tetrahidrofurano, formándose un residuo de naturaleza aceitosa que impide el aislamiento del producto con mayor porcentaje. La recrystalización desde éter etílico permitió la obtención de monocristales aptos para la caracterización del compuesto mediante difracción de rayos X. La sal de potasio, $KC_5Me_4Bu^t$, se comporta de manera análoga a la de sodio.

Método 2:

En un tubo de Schlenk se suspenden cantidades equimoleculares de $Mg(C_5Me_4Bu^t)_2$ (0.446 g, 1.18 mmol) y UCl_4 (0.448 g, 1.18 mmol) en una mezcla de tolueno/piridina (40/4 ml). Se calienta el sistema de reacción a 110°C, bajo presión reducida, durante 3 días, observándose que en este tiempo el color cambia a marrón rojizo muy oscuro. La suspensión resultante se filtra para eliminar las sales de magnesio,

se concentra hasta aproximadamente la tercera parte del volumen inicial y se guarda a -30°C . Tras doce horas se obtienen cristales del compuesto con un rendimiento del 58%.

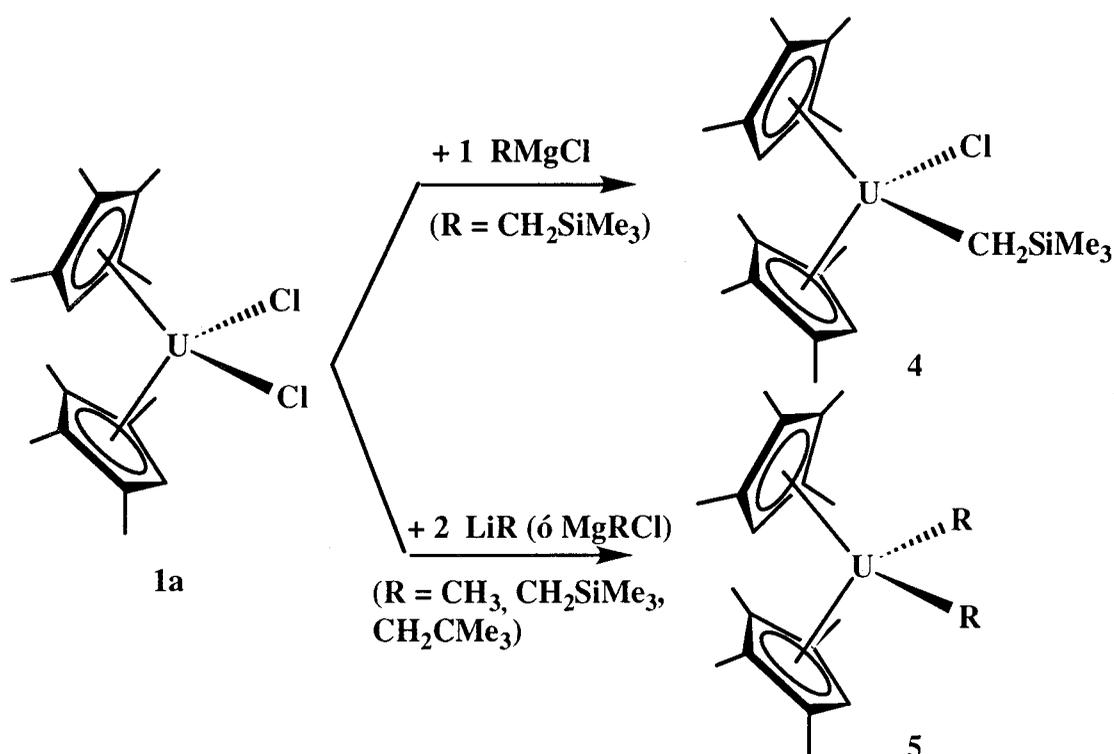
II.2.2 Reducción de los metallocenos $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) con LiBu^t , en presencia del éter corona 12C4



Se disuelven 3 g (5.45 mmol) de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UCl}_2$ (**1a**) en 150 ml de éter etílico y sobre esta disolución, previamente enfriada a -78°C , se añaden 3.20 ml de una disolución de LiBu^t 1.7 M (5.45 mmol) en pentano. Instantáneamente se observa que el color cambia desde el rojo inicial hasta adquirir una tonalidad verdosa que se intensifica con el tiempo. Al cabo de aproximadamente media hora, el color verde es muy intenso y llegados a este punto se añade un exceso del éter corona, 12C4, en tres porciones (16.35 mmol), lo que causa la precipitación de un sólido verde, y la consiguiente decoloración de la disolución. El sólido se separa por filtración, se extrae con tolueno/THF (30 ml/30 ml), se filtra la disolución y se concentra hasta aproximadamente 30 ml. Al enfriar a -30°C durante 12 horas se obtienen cristales de color verde esmeralda con un rendimiento global

del 26%. El compuesto análogo de yodo, **3b**, se obtiene de modo similar a partir del $(C_5Me_4H)_2UCl_2$ (**1c**), con un rendimiento del 37%.

II.2.3 Alquilos $(C_5Me_4H)_2U(CH_2SiMe_3)Cl$ y $(C_5Me_4H)_2UR_2$ ($R = CH_3$, CH_2SiMe_3 , CH_2CMe_3). Reacción del compuesto $(C_5Me_4H)_2U(CH_2SiMe_3)Cl$ con CO



$(C_5Me_4H)_2U(CH_2SiMe_3)Cl$ (**4**)

Se disuelven en 150 ml de éter dietílico 0.74 g (1.34 mmol) de $(C_5Me_4H)_2UCl_2$. Sobre esta disolución se añaden a $-78^\circ C$ 1.44 ml de otra también etérea, de concentración 0.93 M (1.34 mmol), del reactivo de Grignard $Mg(CH_2SiMe_3)Cl$. Rápidamente se observa un cambio de color desde el rojo hasta el naranja-rojizo. Se deja a la temperatura ambiente, agitando bajo vacío, durante dos horas, observándose en este tiempo la aparición de sales insolubles en la mezcla de reacción. La filtración y concentración de la disolución,

seguida del enfriamiento a -30°C durante 12 horas permiten la formación de cristales del compuesto de color rojo rubí, con forma de prisma. La separación por filtración, concentración y nuevo enfriamiento de las aguas madres, produce otra cosecha de cristales del compuesto, elevando el rendimiento hasta casi un 80%.

$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}\text{Me}_2$ (5a)

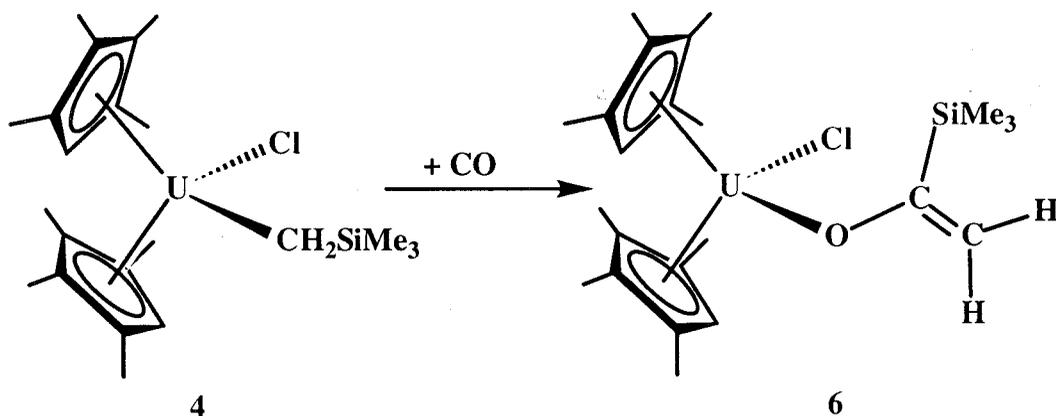
Sobre una disolución de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UCl}_2$ en éter etílico (0.45 g, 0.82 mmol; 50 ml) enfriada a -78°C se adicionan 1.1 ml de LiMe (1.76 mmol; disolución comercial 1.6 M en éter dietílico). Se observa un cambio instantáneo de color, desde el rojo del compuesto diclorado hasta el marrón miel del dimetilo. Tras permanecer durante 30 minutos en el baño frío se deja agitando a la temperatura ambiente durante 3 horas. Transcurrido este tiempo se lleva a sequedad y se extrae el residuo con éter de petróleo (45 ml). El extracto se filtra y se concentra (~ 15 ml) y se deja a -30°C durante 12 horas, consiguiéndose así cristales, con forma de prisma, del compuesto deseado. El rendimiento del proceso, teniendo en cuenta también el sólido obtenido de las aguas madres, es del 57%.

$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (5b)

A 0.40 g (0.73 mmol) de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UCl}_2$ disueltos en 100 ml de tolueno, se le añaden a -60°C , 1.62 ml de una disolución de $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ de concentración 0.9 M (1.46 mmol) en éter etílico. Instantáneamente se observa un cambio de color, desde el rojo hasta el naranja oscuro. Se deja agitando a la temperatura ambiente durante 12 horas y transcurrido este tiempo se lleva a sequedad, se extrae con éter de petróleo (~ 50 ml), se filtra y se concentra hasta un volumen final de ~ 2 ml. Tras dos días a -78°C se obtiene un sólido cristalino, que a la temperatura ambiente se hace aceitoso, lo que impidió su caracterización analítica satisfactoria. El rendimiento obtenido fue de 0.45 g del aceite, es decir un 62%.

$$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2 \quad (5\text{c})$$

Se sintetiza mediante el procedimiento antes descrito para el compuesto **5b**, empleándose en este caso $\text{LiCH}_2\text{CMe}_3$. Se obtiene también en forma de aceite, con un rendimiento similar. Cabe añadir en este apartado que los intentos de obtención del derivado monosustituído $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}$ mediante la reacción anterior, usando proporciones equimoleculares del compuesto diclorado y de $\text{LiCH}_2\text{CMe}_3$, conducen también al derivado dialquílico.

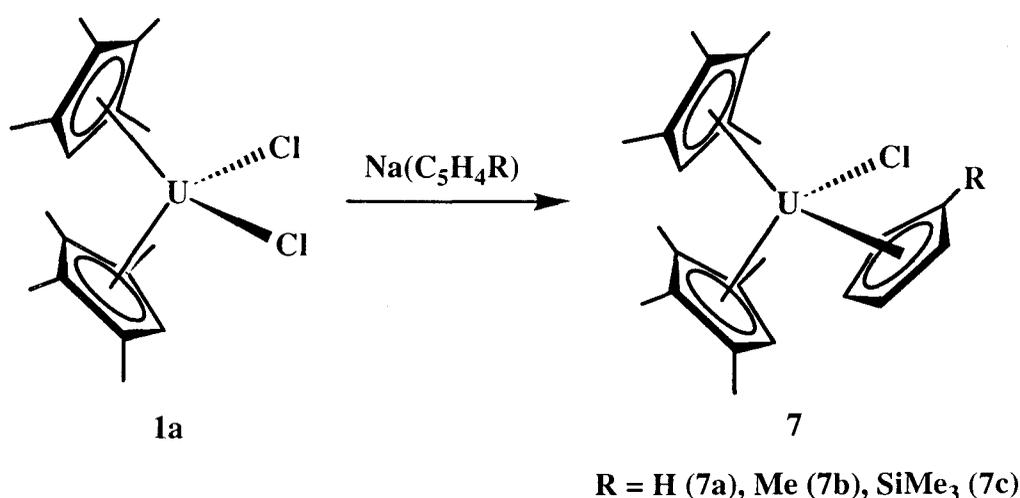


$$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}[\text{OC}(\text{SiMe}_3)=\text{CH}_2] \quad (6)$$

Se prepara una disolución de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UCl}_2$ utilizando 0.49 g (0.89 mmol) del compuesto y 150 ml de éter dietílico, y se trata, a -78°C con 0.96 ml de una disolución de $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ 0.93 M, también en éter dietílico (0.89 mmol). Se agita a la temperatura ambiente durante dos horas, se filtra y el monoalquilo $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ ya formado, se expone a la acción del CO (1 atm). La disolución se oscurece rápidamente, y al cabo de una hora se concentra (~ 10 ml) y se enfría a -30°C , aislándose cristales de color marrón granate del compuesto **6** con un rendimiento del 60%.

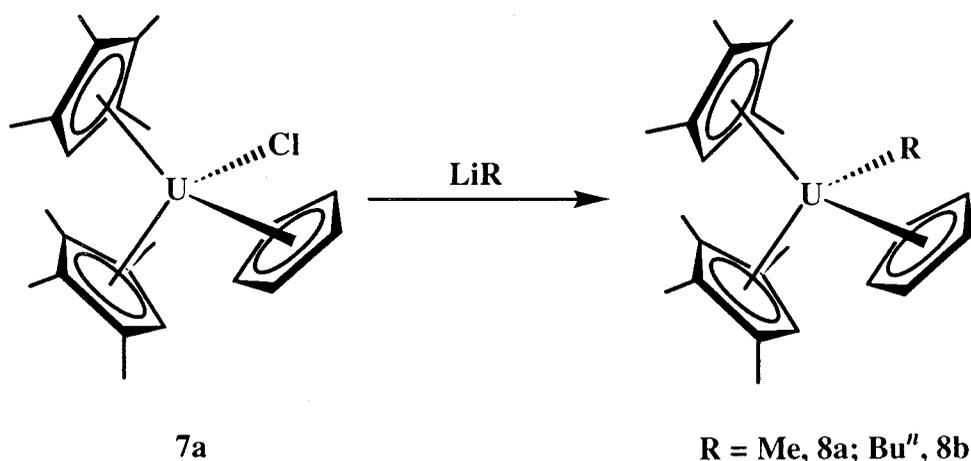
II.2.4 Compuestos de composición $(C_5Me_4H)_2Cp'UCl$ (7) y $(C_5Me_4H)_2(C_5H_5)UR$ (8)

Los tres compuestos de composición $(C_5Me_4H)_2(C_5H_4R)UCl$, cuya síntesis se presenta de manera esquemática en la siguiente ecuación, se preparan mediante el procedimiento que se describe a continuación con detalle para el derivado de C_5H_5 , **7a**. Este último también se puede obtener mediante un método alternativo, que se ilustrará posteriormente.



Se añade NaC_5H_5 (2.16 mmol; 3.66 ml de una disolución 0.59 M en THF) sobre una disolución de $(C_5Me_4H)_2UCl_2$ en THF (1.19 g, 2.16 mmol; 50 ml) que se mantiene a $-50^\circ C$. La disolución se oscurece inmediatamente y se deja agitando a la temperatura ambiente durante una noche, tras lo cual se evapora el disolvente bajo vacío, extrayéndose el sólido con éter de petróleo (200 ml). La filtración proporciona una disolución de color marrón-rojizo, que al concentrar hasta unos 60 ml, produce una copiosa cosecha de un sólido rojo microcristalino, que se aísla con un rendimiento del 84% después de enfriar la mezcla a $-20^\circ C$ durante una noche. El compuesto análogo **7b** ($Cp' = C_5H_4Me$) se prepara de modo similar, con un rendimiento del 50%. En el caso de **7c** ($Cp' = C_5H_4SiMe_3$) el rendimiento es del 54%.

El compuesto **7a** se ha obtenido también mediante el siguiente método: se disuelven en 70 ml de THF 3.42 g (6.18 mmol) de $(C_5H_5)UCl_3(THF)_2$. La disolución verde que resulta se añade sobre una suspensión de LiC_5Me_4H (1.83 g, 14.29 mmol, 15% de exceso) en 50 ml de THF, enfriada a $-78^\circ C$ y la mezcla se agita durante toda la noche a la temperatura ambiente. El color cambia desde el verde inicial hasta el marrón rojizo. La mezcla se lleva a sequedad, el residuo se extrae con éter de petróleo (1 x 100 ml + 2 x 50 ml) y el extracto filtrado se concentra hasta un volumen final de ~ 50 ml, consiguiéndose así la precipitación del compuesto deseado en forma de sólido microcristalino de color rojo. El tratamiento usual de las aguas madres permite alcanzar un rendimiento total del 74%.



Como se ilustra en la ecuación, se han obtenido dos alquilos de formulación $(C_5Me_4H)_2(C_5H_5)UR$, para $R = Me$, **8a** y $R = Bu''$, **8b**. Ambos se preparan por reacción del compuesto **7a** con el reactivo organolítico correspondiente, LiR , según se detalla a continuación para el derivado de Bu'' , **8b**:

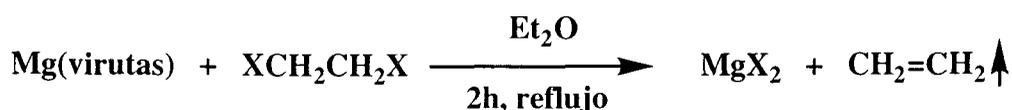
Sobre una disolución del compuesto $(C_5Me_4H)_2(C_5H_5)UCl$ (**7a**) en tolueno (0.15 g, 0.26 mmol; 40 ml) que se mantiene a $-78^\circ C$, se añaden 0.2 ml de $LiBu''$ (1.6M en hexano, 0.31 mmol). Se observa rápidamente un cambio de color, desde el marrón rojizo inicial hasta el naranja oscuro. La mezcla de reacción se agita a la temperatura ambiente durante toda la noche, tras lo cual se filtra y se lleva a sequedad, extrayéndose el

residuo aceitoso formado con éter de petróleo. A pesar de los múltiples intentos de cristalización realizados, el compuesto se obtuvo como un aceite de color rojo anaranjado, cuya pureza se contrasta mediante técnicas de resonancia magnética nuclear. Se obtuvieron 0.11 g del aceite, lo que supone un rendimiento del 71%. El derivado de metilo **8a**, forma cristales de color marrón rojizo que se aíslan con rendimientos del 65-70%.

II.2.5 Otras preparaciones

Aunque se trata de sustancias conocidas, a continuación se describe la preparación de las disoluciones de los dihaluros de Mg, MgX_2 ($X = Br, I$) y la de los reactivos de ciclopentadienilo sustituidos, HcP' , utilizados en este trabajo.

Preparación de MgX_2 ($X = Br$ o I)

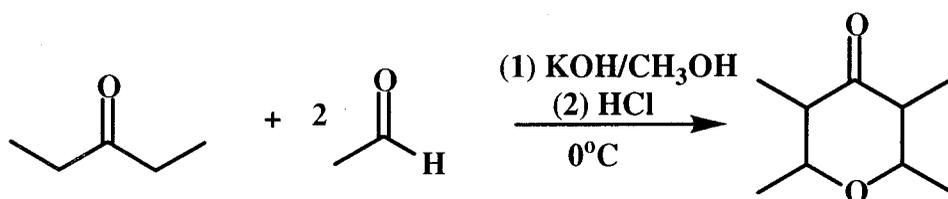


Las virutas de Mg, previamente secadas a $120^\circ C$ para eliminar los restos de humedad y desoxigenadas en vacío, se suspenden en 50-100 ml de Et_2O en un matraz de tres bocas, provisto de un refrigerante de reflujo. Con la ayuda de un embudo de presión compensada, se adiciona gota a gota, bajo atmósfera de argón, el 1,2-dihaloetano, cuidando que la proporción de Mg:dihaloetano sea 1:1. Las burbujas que aparecen en la disolución, debidas a la liberación de eteno, indican que la reacción ha comenzado. Tras dos horas de calentamiento a reflujo, no queda magnesio sin reaccionar. Se deja decantar la disolución y se filtra.

Preparación de $C_5Me_4H_2$ (veáanse la referencia 27, así como el volumen 29 de *Inorg. Synth.*, 1988, página 193, para la síntesis original)

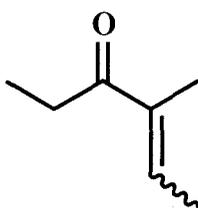
Aunque la síntesis de este ligando se describió hace más de 10 años, los problemas encontrados para su reproducción aconsejan detallar el procedimiento experimental junto con las modificaciones introducidas por nosotros.

(a) Síntesis de la 2,3,5,6,-tetrahidro-2,3,5,6-tetrametil- γ -pirona



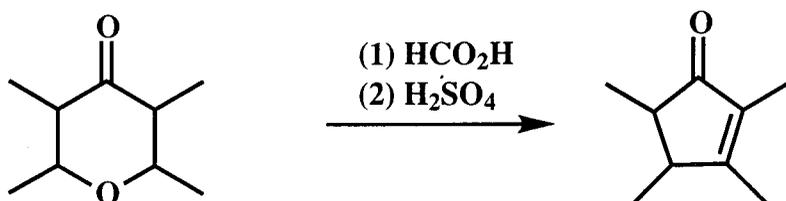
En un matraz de 3 litros, provisto de agitación mecánica, se añaden 95 g (1.7 mol) de KOH y 590 ml (14.5 mol) de CH_3OH . La mezcla es algo exotérmica, por lo que la adición de metanol debe hacerse despacio, en una vitrina de buen tiro. La disolución así preparada se enfría con hielo y sal entre 0 y $-4^{\circ}C$, y sobre ella se añaden con ayuda de una cánula 500 ml (4.7 mol) de 3-pentanona. Seguidamente y manteniendo la temperatura antes indicada, se introducen gota a gota, mediante un embudo de presión compensada, 1061 ml (18.8 mol) de acetaldehído, CH_3CHO (aprox. 9-10 h). Dado el bajo punto de ebullición de esta sustancia, y su tendencia a polimerizarse a la temperatura ambiente, así como la larga duración de la adición, es conveniente envolver el embudo de presión compensada con una bolsa de plástico, llena de hielo y sal. Finalizada la adición, se agita la mezcla de reacción a la temperatura ambiente durante doce horas, tras lo cual se añaden desde el embudo de presión compensada, enfriado igual que antes, 150 ml de HCl concentrado (1.5 h, aprox.). Se decanta la mezcla de reacción, se separa la fase etérea y se lava el sólido que resulta varias veces con éter etílico (200-300 ml) hasta que quede suelto, uniéndose este éter a la fracción anterior. Por último se lava el sólido con

HCl 2 N (100-200 ml) a fin de separar el producto orgánico que pudiera quedar adherido a las sales y se extrae esta disolución de HCl con éter etílico, añadiéndose el nuevo extracto etéreo a la fracción orgánica ya recogida. La disolución etérea se lava con HCl 2 N (2 x 250 ml), tras lo cual se evaporan el éter y los posibles restos de metanol en un rotavapor, quedando un residuo aceitoso de color rojo sangre que se lava con una disolución de NaCl aproximadamente 2 M (1 x 300 ml) y se destila a presión reducida. Se empleó un sistema de destilación compacto, de 1 litro de capacidad, provisto de una columna Vigreux de 12 cm de longitud. El crudo se destila a una temperatura aproximada de 35°C y la fracción que resulta se redestila, en esta ocasión con gran cuidado, usando una columna Vigreux de 25 cm de longitud. En esta destilación se recogen dos fracciones. La primera de color amarillo (34-40°C), está enriquecida en el producto secundario de la reacción, a saber, los isómeros Z y E del compuesto 4-metil-4-hexen-3-ona, resultantes de la adición de una única molécula de acetaldehído a la pentenona:



4-metil-4-hexen-3(Z,E)-ona

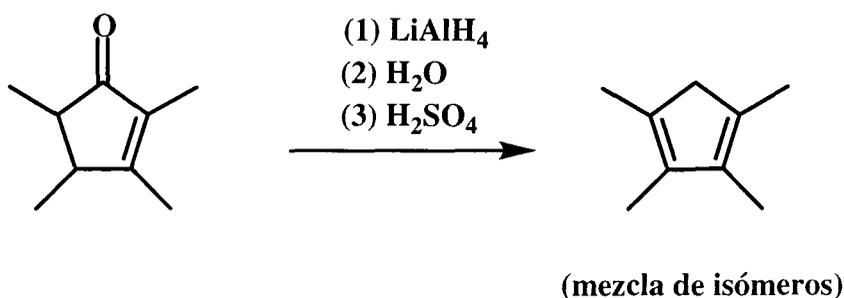
La segunda fracción, de tenue color amarillo, destila entre 40 y 45°C, y contiene aproximadamente un 70% de la γ -pirona. La destilación adicional de la primera fracción produce otras dos, la segunda de las cuales, enriquecida en la γ -pirona, se une a la ya existente de la γ -pirona. El rendimiento de esta primera etapa oscila entre un 30 y un 50% de unas preparaciones a otras.

(b) Síntesis de la 2,3,4,5-tetrametilciclopenten-2-ona

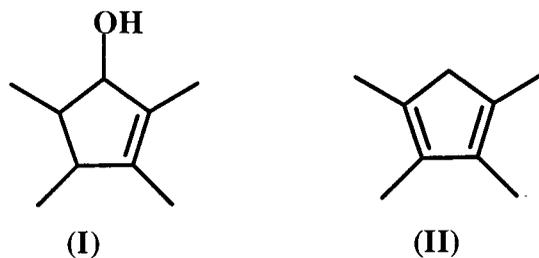
En un matraz de 3 litros al que se le ha acoplado un agitador mecánico, se introducen 1655 ml (42.56 mol) de ácido fórmico (HCO_2H) que se enfrían a 0°C mediante un baño de hielo y sal. A continuación se adicionan en tres porciones y con precaución, ya que la reacción es exotérmica y produce efervescencia, 665 ml (11.97 mol) de H_2SO_4 concentrado (96%). Al finalizar esta adición se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente, y se añaden desde un embudo de presión compensada, gota a gota, 414.3 g (2.66 mol) de la γ -pirona, manteniendo todo el tiempo la agitación, calentándose posteriormente la mezcla de reacción en un baño de aceite, a 50°C , durante 22 horas. En este tiempo la disolución cambia de color, desde rojo hasta marrón violáceo. Se deja enfriar la mezcla y se vierte con cuidado sobre un vaso de precipitado de 5 litros que contiene 2 litros de hielo tratando de homogenizar tanto como sea posible. Se divide el total en fracciones de 0.5 litros tratándose cada fracción con 0.5 litros de éter etílico, separándose la fase orgánica de la acuosa. Para diferenciar bien ambas fases se añaden en cada extracción 125 ml de NaOH 2 M. Se juntan todos los extractos orgánicos y los acuosos, y estos últimos se lavan dos veces con 300 ml de éter etílico, que se unen luego a la fase orgánica. Ésta se lava primero con agua, con intensa agitación mecánica, y después con NaOH al 10%, hasta comprobar que tiene pH básico (los residuos de ácido provocan procesos de descomposición durante la destilación). Por último se lava con un litro de NaCl 2 M y se deja secar durante una noche sobre Na_2SO_4 . Al día siguiente se evapora el éter en un rotavapor, y el residuo se destila bajo presión reducida en un sistema compacto de un litro de capacidad provisto de una columna Vigreux de 12 cm de

longitud. La temperatura de destilación oscila entre 45-60°C, y el rendimiento de este paso es de algo más del 60%.

(c) Síntesis del tetrametilciclopentadieno, $C_5Me_4H_2$

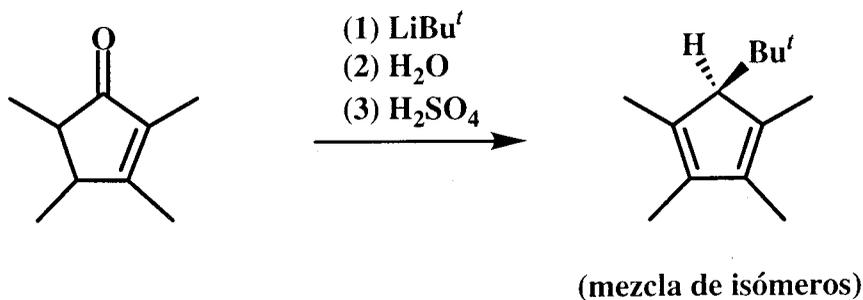


En un matraz de 2 litros al que se le han acoplado un refrigerante de reflujo, un agitador mecánico y un embudo de presión compensada, se colocan 19.76 g (0.52 mol) de $LiAlH_4$. A 0°C se añade 1 litro de éter etílico anhidro y a continuación, desde el embudo de presión compensada, se adiciona la ciclopentenona gota a gota (228 g, 1.66 mol). Acabada la adición se deja que la mezcla alcance lentamente la temperatura ambiente, y se mantiene la agitación durante una noche. Al día siguiente se hidroliza la mezcla añadiendo desde el embudo 80 ml de H_2O , gota a gota, formándose una suspensión gris. Se agrega entonces el H_2SO_4 (80 ml; 33%, v/v) lo que hace que el sólido gris floccule, se decanta y se separa la fase etérea del sólido que se trata con 3-4 porciones de 50 ml de H_2O y 3-4 del mismo volumen de H_2SO_4 (33%, v/v) hasta su total disolución. Esta fase acuosa se extrae con éter etílico (2 x 300 ml), uniendo el extracto etéreo a la fase orgánica anterior. Se lava ésta *rápidamente* con varias porciones de 30 ml de H_2SO_4 al 33% (v/v). Tras 3-4 lavados se aprecia por cromatografía en placa que el alcohol (estructura I) ha desaparecido por deshidratación, existiendo sólo el producto deseado (estructura II). Se efectúa un último lavado con 50 ml de H_2SO_4 al 33% (v/v),



para asegurar que todo el alcohol desaparece y a continuación se lava con agua (2 x 1 litro) y con una disolución saturada de K_2CO_3 (1 x 500 ml), todo ello con ayuda de la agitación mecánica. Se deja la fase orgánica una noche sobre K_2CO_3 anhidro para eliminar restos de agua, y al día siguiente se separa el K_2CO_3 y se efectúa la destilación, usando una columna Vigreux de 25 cm de longitud. El intervalo de ebullición de la fracción deseada es 45-50°C, y el rendimiento del proceso oscila entre el 45-50%.

Preparación de $C_5Me_4Bu^tH$ (referencias originales *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 265 y *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 508, 231)



Se disuelven 7.9 ml (50 mmol) de 2,3,4,5-tetrametilciclopenten-2-ona en 60 ml de éter etílico. Se enfría la disolución a -78°C y se añaden gota a gota, desde un embudo de presión compensada, 31.2 ml (53 mmol) de *tert*-butil litio (1.7 M en pentano). Finalizada la adición se agita la mezcla a la temperatura ambiente durante 12 horas y se

hidroliza añadiendo con precaución H_2O destilada gota a gota. Se origina una suspensión amarilla que se trata con la cantidad necesaria de H_2SO_4 (33%, v/v) para conseguir la disolución del producto sólido. En estas condiciones, se procede a la separación de la fase orgánica la cual se lava con H_2SO_4 al 33% (v/v; 2 x 20 ml), con agua (1 x 30 ml) y con una disolución saturada de Na_2CO_3 (1 x 60 ml). Se seca con Na_2CO_3 , se evapora el disolvente bajo presión reducida y el aceite que se obtiene es esencialmente el producto deseado, con una pureza suficiente como para su utilización directa. El rendimiento de esta síntesis es del 82%.

Tabla II.1: Datos analíticos y espectroscópicos de los compuestos $(C_5Me_4H)_2UX_2$ (X = halógeno) y derivados.

Compuesto	Análisis ^a		IR (nujol, cm ⁻¹)		RMN de ¹ H ^b			RMN de ¹³ C{ ¹ H} ^b			
	%C	%H			(C ₅ Me ₄ H) CH ₃	CH	Otros	CH ₃	(C ₅ Me ₄ H) CH	C-Me	Otros
(C ₅ Me ₄ H) ₂ UCl ₂ (1a)	39.1 (39.2)	4.8 (4.8)	3074 2728 1316 1146 1124	1024 974 840 814 728	47.03 -16.41	-55.5					
(C ₅ Me ₄ H) ₂ UBr ₂ (1b)			3070 2726 1316	1024 842 812 728	51.65 -16.65	-57.8					
(C ₅ Me ₄ H) ₂ UI ₂ (1c)					53.52 -14.79	-55.3					
(C ₅ Me ₄ Bu ^t) ₂ UCl ₂ (2)	47.6 (47.1)	6.1 (6.3)	2732 1231 1195	1121 1032 932 722	21.95 -2.99		Bu ^t : 3.8				
[Li·12C4][(C ₅ Me ₄ H) ₂ UCl ₂] (3a) (THF- <i>d</i> ₈)	34.8 (34.1)	4.5 (4.6)	2720 1286 1260 1244	1134 1082 1024 926	21.75 -22.79	-66.5	[O(CH ₂) ₂] ₄ : 1.3	-52.2 -153.7	360.4	427.1 405.5	-[O(CH ₂) ₂] ₄ : 66.4
[Li·12C4][(C ₅ Me ₄ H) ₂ UI ₂] (3b) (THF- <i>d</i> ₈)	42.6 (42.5)	5.7 (5.7)	2723 1289 1247	1136 1095 1023 924	13.05 -22.64	-62.8	[O(CH ₂) ₂] ₄ : 1.5	-74.6 -169.8	321.8	383.9 378.4	[O(CH ₂) ₂] ₄ : 67.2

a . Valores calculados entre paréntesis. *b* . Disolución en C₆D₆ salvo otra indicación.

Tabla II.2: Datos analíticos y espectroscópicos de los compuestos $(C_5Me_4H)_2URCl$ y $(C_5Me_4H)_2UR_2$.

Compuesto	Análisis ^a		IR (nujol, cm ⁻¹)		RMN de ¹ H ^b				RMN de ¹³ C{ ¹ H} ^b			
	%C	%H			(C_5Me_4H)		Otros	CH ₃	(C_5Me_4H)		Otros	
					CH ₃	CH			CH	C-Me		
$(C_5Me_4H)_2U(CH_2SiMe_3)Cl$ (4)	43.6 (43.8)	5.7 (6.1)	2728	1146	26.08							
			1320	1022	17.95	-27.16	CH₂SiMe₃: -5.24 (SiMe ₃)	6.6	307.7	353.8	CH₂SiMe₃: 17.6 (SiMe ₃)	
			1250	876	-5.80		-81.27 (CH ₂)	0.7		351.5		
			1238	706	-9.14			-51.9	317.8			
								-53.1	313.5			
$(C_5Me_4H)_2UMe_2$ (5a)	46.2 (47.0)	5.9 (6.2)	2724	1104	11.65							
			1317	1024	-3.06	-39.01	U-CH₃: -74.79	-11.9	233.9	271.5		
			1261	777				-47.2	252.0			
$(C_5Me_4H)_2U(CH_2SiMe_3)_2$ (5b)					4.62							
					1.06	-23.64	CH₂SiMe₃: -2.69 (SiMe ₃) -63.69 (CH ₂)	-27.5 -41.6	210.6	225.7 211.7	CH₂SiMe₃: 21.8 (SiMe ₃)	
$(C_5Me_4H)_2U(CH_2CMe_3)_2$ (5c)					3.22							
					-0.93	-23.05	CH₂CMe₃: 2.42 (CMe ₃) -34.69 (CH ₂)	-36.2 -38.1	162.4	175.9 148.3	CH₂CMe₃: 80.2 (CMe ₃)	
$(C_5Me_4H)_2U[OC(SiMe_3)=CH_2]Cl$ (6)			3082	1246	20.02							
			2726	1192	15.90	-22.11	OC(SiMe₃)CH₂: 6.98 (=CH ₂)	-3.3	220.7	247.9	OC(SiMe₃)CH₂: 175.1 (CH ₂)	
			1580	1000	0.23		7.09 (SiMe ₃)	-20.6 -23.5		233.7 214.6	6.5 (SiMe ₃)	
			1558	844	-29.78		21.51 (=CH ₂)	-94.3		207.8		
			1258	792								

a. Valores calculados entre paréntesis. b. Disolución en C₆D₆ salvo otra indicación.

Tabla II.3: Datos analíticos y espectroscópicos de los compuestos $(C_5Me_4H)_2(C_5H_4R)UX$ ($X = \text{halógeno, alquilo}$).

Compuesto	Análisis ^a		IR (nujol, cm^{-1})		RMN de $^1H^b$				RMN de $^{13}C\{^1H\}^b$		
	%C	%H			(C_5Me_4H)		Otros	CH_3	(C_5Me_4H)		Otros
					CH_3	CH			CH	C-Me	
$(C_5Me_4H)_2(C_5H_5)UCl$ (7a)	47.8 (47.6)	5.2 (5.4)	3096 2725 1026	1004 799 780	25.41 18.09 -1.30 -22.89	1.51	C_5H_5 : -10.60	-80.4 -20.6 -6.8 0.1	321.9	262.3 272.1 308.7 316.8	C_5H_5 : 200.3
$(C_5Me_4H)_2(C_5H_4Me)UCl$ (7b)	48.4 (47.9)	5.9 (5.5)			25.86 18.17 -2.30 -21.18	0.82	C_5H_4Me : 23.56 (2CH) -3.12 (Me) -49.67 (2CH)	-23.3 -4.0 0.1	321.5	265.0 272.8 307.6 316.6	C_5H_4Me : -4.9 (Me) 133.3 (C-Me) 176.9 (2CH) 266.5 (2CH)
$(C_5Me_4H)_2[C_5H_4(SiMe_3)]UCl$ (7c)	47.6 (47.8)	6.2 (6.0)	2727 1010 843	812 792	27.40 18.99 -1.55 -21.16	0.83	$C_5H_4(SiMe_3)$: 28.63 (2CH) -5.66 (SiMe ₃) -53.84 (2CH)	-75.9 -21.2 -3.5 0.3	325.1	264.8 271.5 314.2 320.8	$C_5H_4(SiMe_3)$: -4.1 (SiMe ₃) 135.8 (C-SiMe ₃) 167.9 (2CH) 278.3 (2CH)
$(C_5Me_4H)_2(C_5H_5)U(Me)$ (8a) (C_7D_8)	51.4 (51.4)	5.9 (6.1)	3098 2785 1101 1068	1025 1012 795 777	20.7 15.1 -1.2 -24.7	1.9	C_5H_5 : -9.3 Me: -201.7	-85.5 -19.2 -8.7 -1.9	294.1	244.6 254.1 283.6 288.7	C_5H_5 : 198.5
$(C_5Me_4H)_2(C_5H_5)U(Bu^n)$ (8b)					19.55 13.67 3.08 -23.72	-0.32	C_5H_5 : -8.81 Bu^n : -11.70 (t, $J_{HH} =$ 7 Hz, CH_3) -20.60 (c, $J_{HH} =$ 7 Hz, CH_2) -24.25 (CH_2) -197.8 (CH_2)	-14.5 -10.9 -4.6 9.9	278.8	233.3 255.3 263.6 274.9	C_5H_5 : 205.2 Bu^n : -83.6 (CH_3) -122.2 (CH_2)

a. Valores calculados entre paréntesis. b. Disolución en C_6D_6 salvo otra indicación.

II.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

II.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

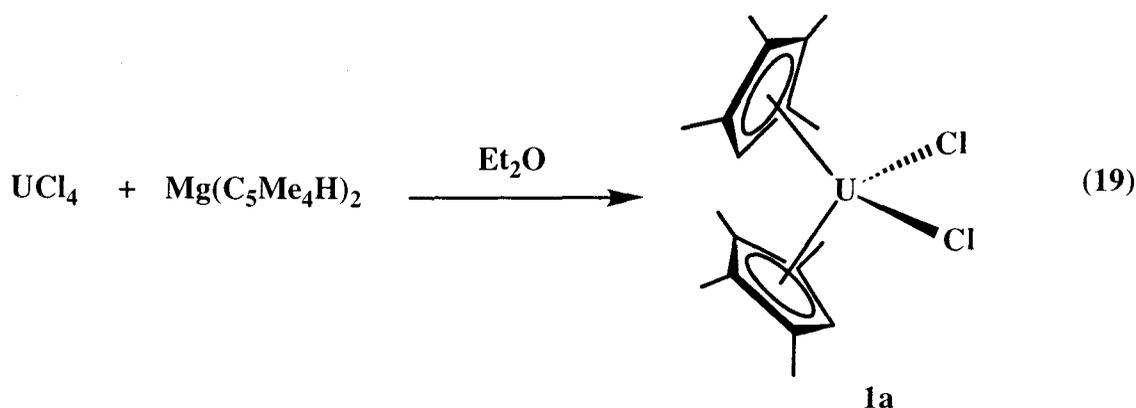
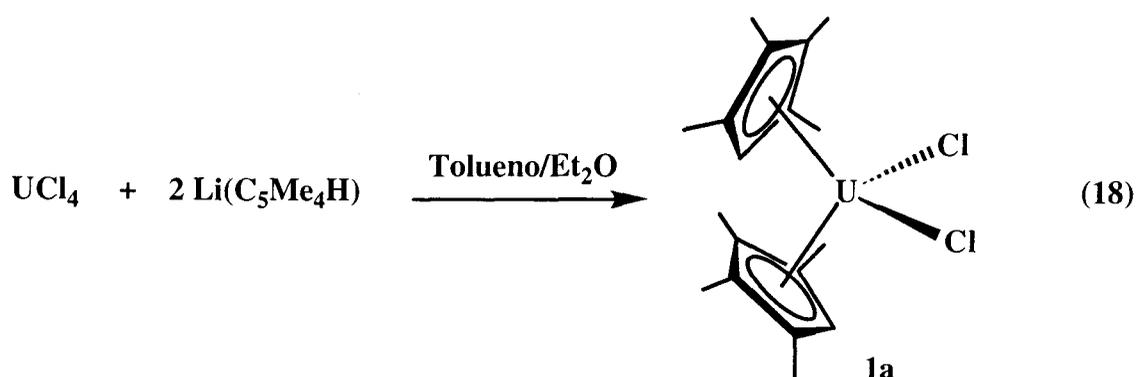
Como se indicó en la introducción de este capítulo, el uso de ligandos de tipo ciclopentadienilo que poseen sustituyentes voluminosos, introduce requerimientos estéricos importantes y permite la estabilización de los metallocenos de Th(IV) y U(IV) de composición $\text{Cp}'_2\text{AnCl}_2$ respecto a los procesos de redistribución de los ligandos. Como también se mencionó entonces, los derivados del grupo Cp^* son probablemente lo más comunes,^[5c,30] aunque también se conocen compuestos con anillos Cp' de composición 1,3-(SiMe₃)₂C₅H₃, 1,3-(CMe₃)₂C₅H₃, 1,2,4-(SiMe₃)₃C₅H₂ y 1,2,4-(CMe₃)₃C₅H₂, entre otros.^[30]

Scott y colaboradores,^[31] y nuestro propio grupo de trabajo,^[9b] han descrito recientemente, y de manera casi simultánea, la síntesis de diversos metallocenos de Th(IV) y U(IV), estabilizados por tres anillos de C₅Me₄H, (C₅Me₄H)₃AnX. En este apartado se discuten la formación y la caracterización del uranoceno de tipo bis(ciclopentadienilo), (C₅Me₄H)₂UX₂, así como la del compuesto (C₅Me₄Bu^t)₂UCl₂ que contiene al ligando C₅Me₄Bu^t de requerimientos estéricos aún más importantes. El estudio se ha completado con: (a) la reducción de los compuestos de C₅Me₄H, mediante LiBu^t, en presencia del éter corona 12C4; (b) el análisis de algunos alquil derivados de U(IV) de composición (C₅Me₄H)₂U(CH₂SiMe₃)Cl y (C₅Me₄H)₂UR₂, y el de la reactividad del complejo (C₅Me₄H)₂U(CH₂SiMe₃)Cl frente al monóxido de carbono; y (c) la formación de algunos metallocenos de composición (C₅Me₄H)₂Cp'UX, para Cp' = C₅H₅, C₅H₄Me y C₅H₄SiMe₃, y X = Cl, Me o Buⁿ.

II.3.1 Metallocenos de U(IV) de composición Cp'₂UX₂ (Cp' = C₅Me₄H, C₅Me₄Bu^t; X = halógeno)

Aunque la reacción del cloruro UCl₄ con MCp^{*} (M = metal alcalino) en relación

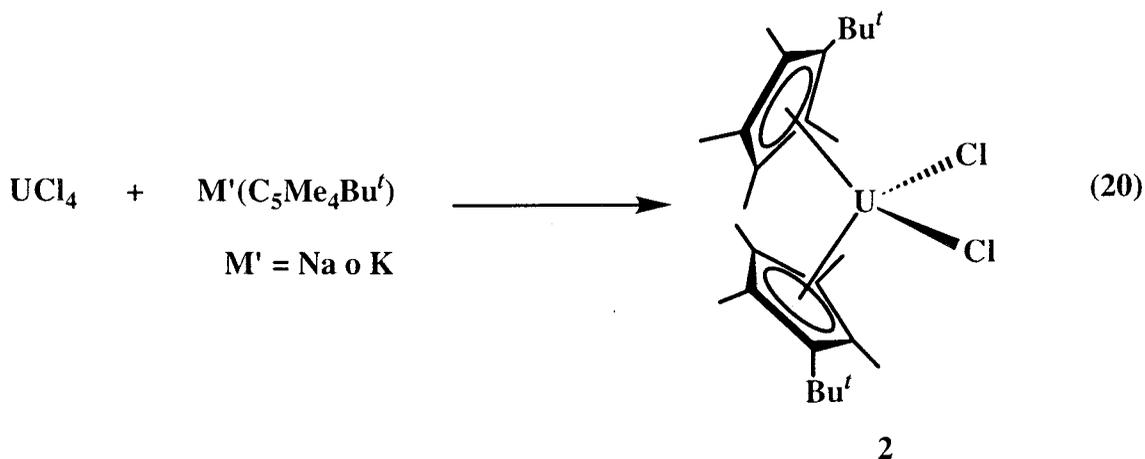
molar 1:2 permite el aislamiento del correspondiente bis-ciclopentadienilo, $\text{Cp}^* \text{UCl}_2$, la interacción análoga con $\text{MC}_5\text{Me}_4\text{H}$ sólo origina los productos de este tipo cuando se emplean condiciones experimentales estrictamente controladas, ya que de otra manera se forman preferentemente los compuestos de formulación $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{AnCl}$.^[9a] El uranoceno $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UCl}_2$ (**1a**) se puede obtener mediante las rutas que se muestran en las ecuaciones 18 y 19. En la primera de ellas el UCl_4 se hace reaccionar con



$\text{Li}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$, en relación 1:2, durante cinco días a la temperatura ambiente, empleando como disolvente una mezcla 4:1 de tolueno:éter etílico. En el procedimiento alternativo que se ilustra en la ecuación 2, se utiliza como reactivo el correspondiente metaloceno de magnesio, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$ y Et_2O como disolvente, requiriéndose tres días de agitación a la temperatura ambiente. Desde el punto de vista experimental el segundo procedimiento resulta más conveniente, ya que produce el complejo $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UCl}_2$ en forma cristalina, minimizando la formación de productos secundarios que dificultan su aislamiento. Adolece sin embargo del inconveniente de requerir $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$, cuya

generación a partir de $C_5Me_4H_2$ y dibutilmagnesio (producto comercial), exige considerable tiempo (aproximadamente tres días) y esfuerzo y transcurre con un rendimiento inferior al de la síntesis del LiC_5Me_4H .

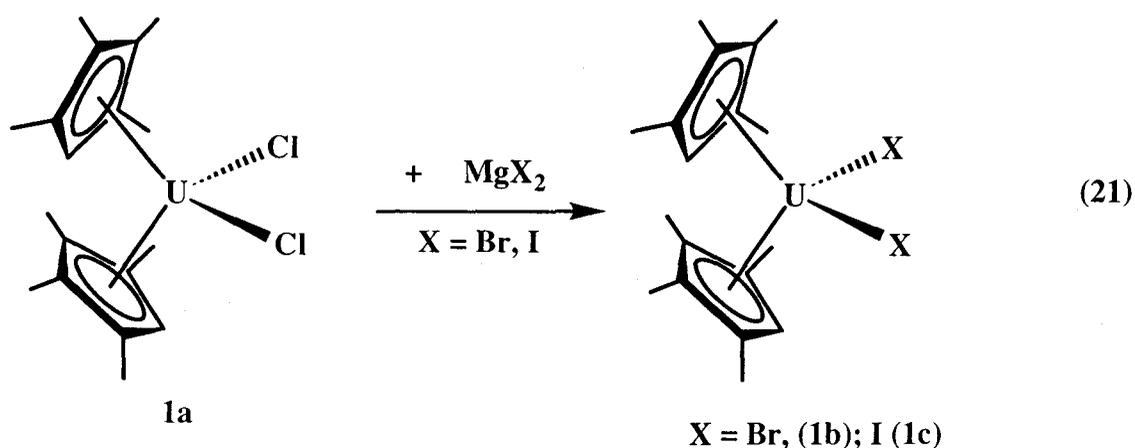
De los datos anteriores, resulta evidente que la sencillez con que se forma el compuesto $(C_5Me_4H)_3UCl$,^[9b] es consecuencia del menor tamaño del grupo C_5Me_4H en comparación con el C_5Me_5 , el cual, como se precisó en la Introducción de este Capítulo, forma con gran facilidad los complejos de bis(ciclopentadienilo), $Cp_2^*UCl_2$. Resulta previsible que el ligando $C_5Me_4Bu^t$, más voluminoso que el Cp^* , produzca un compuesto de esta clase, $(C_5Me_4Bu^t)_2UCl_2$, y así sucede de hecho en la práctica (ecuación 20). La reacción ocurre sin embargo con rendimientos bajos ($\leq 30\%$), debido al parecer a la polimerización del THF que se usa como disolvente en las condiciones de trabajo.^[32]



Como era de esperar, el empleo del $Mg(C_5Me_4Bu^t)_2$ como reactivo de transferencia del grupo $C_5Me_4Bu^t$, mejora apreciablemente el rendimiento, que es habitualmente del orden del 50%. Debe empero reiterarse que al igual que el compuesto $Mg(C_5Me_4H)_2$, el $Mg(C_5Me_4Bu^t)_2$ se prepara con dificultad y se obtiene con bajos rendimientos, y también que es mucho menos reactivo como agente de transferencia del grupo $C_5Me_4Bu^t$ que los compuestos análogos $MgCp'_2$ que contienen grupos Cp' menos voluminosos. Por estas razones continúan en la actualidad los trabajos encaminados a

mejorar estos procedimientos sintéticos.

El tratamiento de las disoluciones del compuesto **1a** con las disoluciones etéreas de los dihaluros MgX_2 ($X = Br, I$), induce la correspondiente reacción de metátesis con formación del halo-derivado esperado (ecuación 21). Los compuestos **1** y **2** son sólidos



cristalinos, de color rojo anaranjado, cuyos espectros de IR presentan, como únicas bandas características, las asociadas con los anillos del ligando de tipo ciclopentadienilo. Al igual que el cloruro de partida, son extremadamente reactivos frente al O_2 y el H_2O , en cuya presencia se descomponen de modo inmediato. A pesar de la cristalinidad ya aludida de estos compuestos **1b** y **1c**, y de que sus espectros de RMN de 1H que se discutirán más adelante indican que se trata de sustancias puras, no ha sido posible obtener para los mismos datos microanalíticos suficientemente precisos. Esta circunstancia se presenta con cierta frecuencia en la química organometálica de los elementos Th y U. En el caso presente podría ser debida a una combustión incompleta de las muestras, motivada, al menos en parte, por su alto contenido de halógeno.

El átomo de U de los metallocenos **1** y **2** tiene configuración f^2 y los complejos son paramagnéticos.^[5a,5d,33] Aunque a diferencia de otros compuestos de uranio que se describen en esta Tesis no ha resultado posible el registro de los espectros de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, los de protón son simples y suficientemente informativos. A modo de ejemplo ilustrativo, la Figura 1 recoge el espectro de RMN de 1H (300 MHz) de los complejos

$(C_5Me_4H)_2UX_2$ ($X = Cl, Br, I$). Nótese que, como resulta habitual en este tipo de

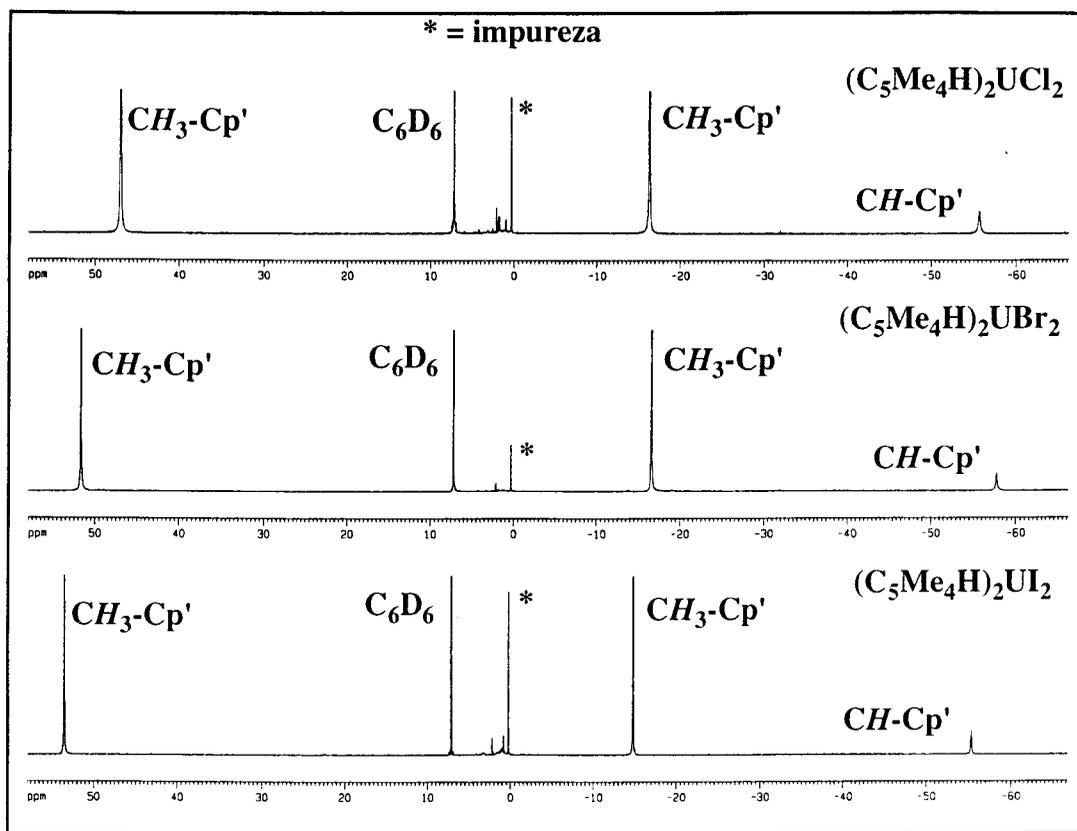


Figura 1: Espectros de RMN de 1H de los derivados $(C_5Me_4H)_2UX_2$, ($X = Cl, Br, I$).

compuestos las señales se extienden en un rango muy amplio de aproximadamente 110 ppm y que tienen una anchura media, $\Delta\nu_{1/2}$, que oscila entre 20 y 80 Hz. De acuerdo con la estructura propuesta, en todos los casos aparecen dos señales de igual intensidad (intensidades relativas 12:12) debidas a los grupos metilo en las posiciones α y β respecto al grupo CH de los ligandos de Cp' y otra de intensidad relativa 2 correspondiente al protón metínico, CH , de los dos anillos equivalentes de C_5Me_4H . El espectro del compuesto **2** (Figura 2) presenta en lugar de esta última una señal en las proximidades de 4 ppm de intensidad relativa 18, asignable al grupo Bu^f de los dos anillos asimismo equivalentes. En este caso la anchura espectral es considerablemente inferior que en los anteriores (~ 30 ppm) y la anchura media de las señales varía entre 40

y 75 Hz, aproximadamente.

Los complejos **1a** y **2** se han caracterizado estructuralmente mediante estudios de difracción de rayos X que han sido realizados con independencia a nuestro trabajo por el Dr. Pedro Valerga de la Universidad de Cádiz. El primero cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial *Cc* (número 9), y posee una celda unidad definida

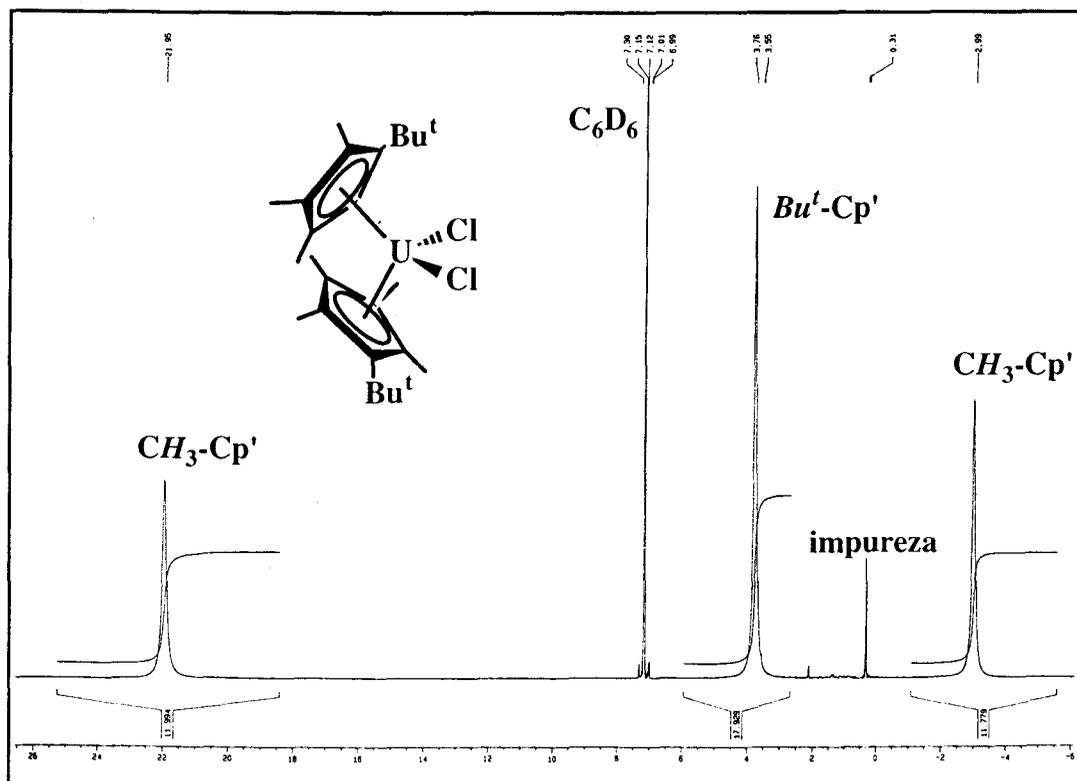


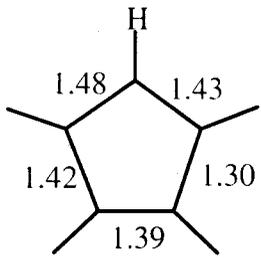
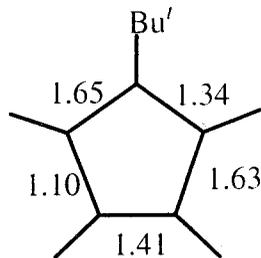
Figura 2: Espectro de RMN de ^1H del derivado $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2\text{UCl}_2$ (**2**).

por los parámetros $a = 18.285(5) \text{ \AA}$, $b = 8.273(5) \text{ \AA}$ y $c = 17.356(4) \text{ \AA}$; $\beta = 94.92(2)^\circ$.

Por su parte, el complejo **2** forma cristales ortorrómbicos, grupo espacial *Cmc2₁* (número 36) con valores de $a = 17.772(4) \text{ \AA}$, $b = 6.803(2) \text{ \AA}$ y $c = 15.693(2) \text{ \AA}$. En la Tabla 4 se comparan algunas distancias y ángulos de enlace de estos compuestos y en las Figuras 3 y 4 se muestran las perspectivas de tipo ORTEP correspondientes a las moléculas de los mismos. Formalmente ambos son octacoordinados, si se considera, como es habitual, que los anillos de Cp' ocupan tres posiciones de coordinación. No obstante, y siguiendo asimismo criterios usuales, los centroides de los dos anillos de Cp' y los dos ligandos

cloruro, definen en cada compuesto una estructura tetraédrica distorsionada, semejante, por ejemplo, a la que existe en los complejos análogos $\text{Cp}^*_2\text{UCl}_2$ ^[16] y $[\text{1,3-(CMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{UCl}_2$ ^[34]. En el derivado de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ **1a**, el ángulo Cl-U-Cl tiene un valor de $99.5(2)^\circ$, muy próximo al de $97.9(4)^\circ$ característico del $\text{Cp}^*_2\text{UCl}_2$, mientras que en el **2** dicho ángulo tiene un valor apreciablemente inferior ($89.0(2)^\circ$), sin duda como reflejo de los elevados efectos estéricos que ejercen los grupos *terc*-butilo de los anillos de ciclopentadienilo. A efectos comparativos, en el complejo análogo $[\text{1,3-(CMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{UCl}_2$ ^[34] en el que las interacciones o contactos de no enlace entre los sustituyentes de uno y otro anillo son intermedios entre los presentes en los compuestos **1a** y **2**, el ángulo Cl-U-Cl tiene también un valor intermedio de $95.2(2)^\circ$.

Tabla 4. Valores de algunos parámetros estructurales de los complejos **1a** y **2**.

	$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UCl}_2$ (1a)	$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}')_2\text{UCl}_2$ (2)
$d_{\text{media}}(\text{U-Cl})$ (Å)	2.58	2.57
$d_{\text{media}}(\text{U-C}_{\text{anillo}})$ (Å)	2.69	2.73
Angulo (Cl-U-Cl) ($^\circ$)	99.5	89.0
distancias (C-C) (Å)		

Dentro de los márgenes de error experimental y utilizando como criterio comparativo de las distancias de enlace una posible desviación de las mismas dentro del rango $\pm 2\sigma$ o $\pm 3\sigma$ (σ = desviación estándar), las distancias desde el átomo de U a los de

C de los anillos de Cp' resultan idénticas en el complejo **1a** y tienen un valor medio de 2.69 Å, comparable al de 2.74 Å encontrado en el compuesto $\text{Cp}^*_2\text{UCl}_2$ ^[16] y al de 2.71 Å característico del $[\text{1,3-(CMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{UCl}_2$.^[34] La distancia media U-Cp_{centroide} en **1a** tiene una magnitud de 2.41(2) Å, igualmente muy similar a los valores de 2.47^[16] y 2.42 Å^[34] de los complejos anteriores que contienen a los ligandos Cp* y 1,3-(CMe₃)₂C₅H₃,

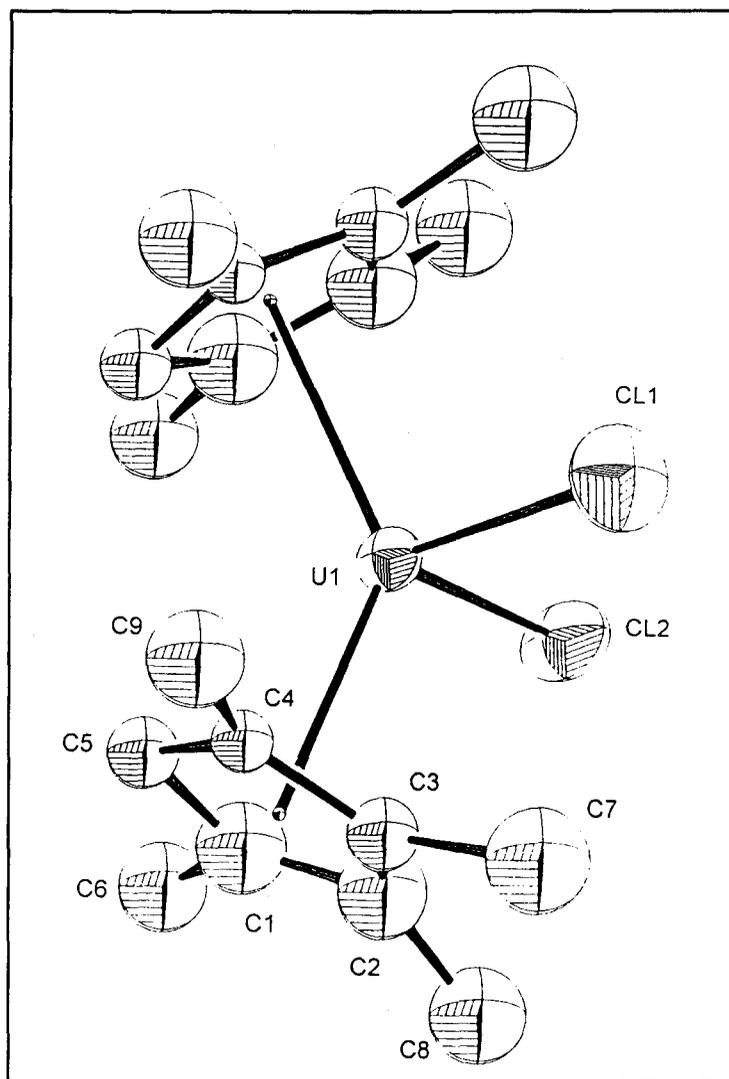


Figura 3: Representación ORTEP del compuesto $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UCl}_2$ (**1a**).

respectivamente. Como era de esperar, en el complejo **2** tanto las distancias U-C (valor medio igual a 2.73 Å) como la U-Cp_{centroide} de 2.46 Å (valor medio) parecen ser algo superiores a las del compuesto **1a**. No obstante la elevada desviación estándar de estos parámetros no permite analizar este efecto con mayor detalle. Finalmente, conviene

señalar que las distancias U-Cl en ambos compuestos son también idénticas dentro del margen de error experimental e iguales a 2.57 Å. En los metalocenos $\text{Cp}^*_2\text{UCl}_2$ y $[1,3\text{-}(\text{CMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{UCl}_2$, que se han analizado comparativamente en esta discusión, las distancias U-Cl valen respectivamente 2.583(6) y 2.573(1) Å.[16,34]

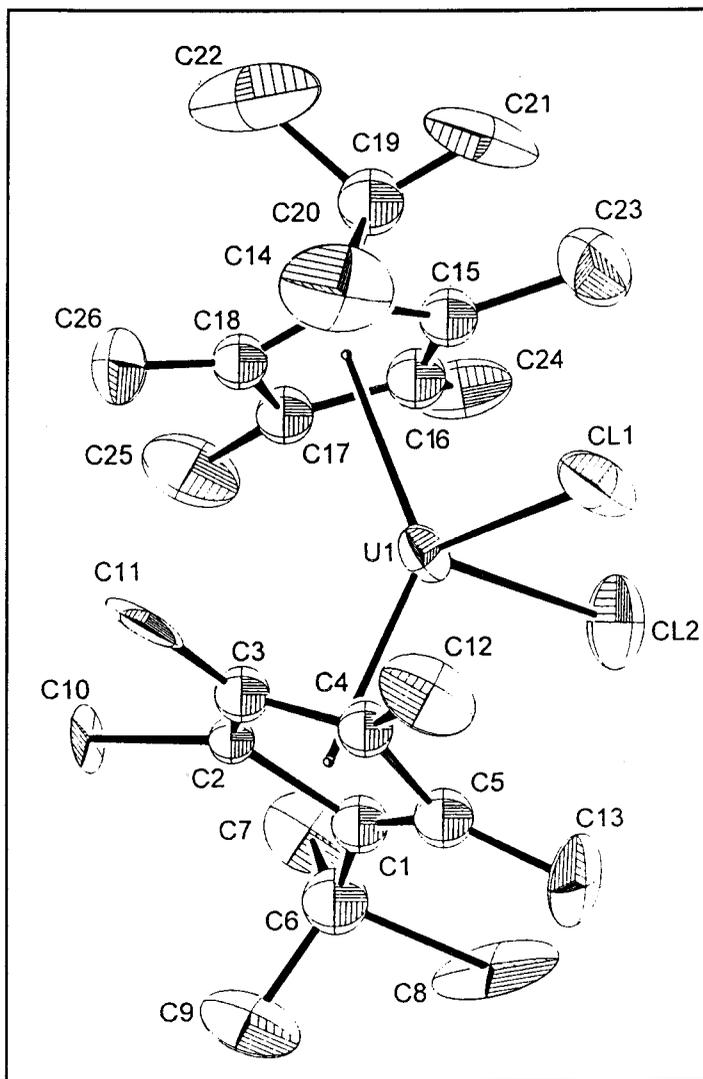
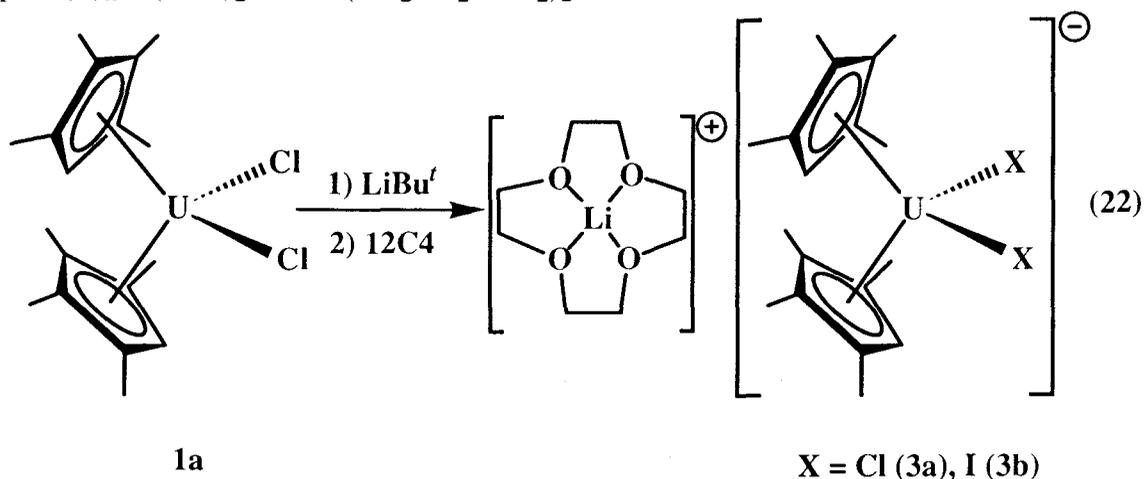


Figura 4: Representación ORTEP del compuesto $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{tBu})_2\text{UCl}_2$

(2)

II.3.2 Reducción de los metallocenos $(C_5Me_4H)_2UX_2$ ($X = Cl, I$) con $LiBu^t$, en presencia del éter corona 12C4

La reacción de los metallocenos de uranio de composición $Cp^*_2UCl_2$ o Cp^*_3UCl con los compuestos organometálicos de litio es un procedimiento que se utiliza de forma prácticamente general para la síntesis de los correspondientes alquil derivados.^[6c,14b,21] El *terc*-butil litio, $LiBu^t$, puede actuar también de esta manera, como sucede por ejemplo en su interacción con el compuesto $(C_5H_4Me)_3UCl$ para dar $(C_5H_4Me)_3UBu^t$,^[35] pero con frecuencia se comporta como agente reductor, y así, la reacción de algunos compuestos $(C_5H_4R)_3UX$ ($X =$ halógeno) con $LiBu^t$, constituye un método de síntesis muy efectivo de los correspondientes metallocenos de U(III), $(C_5H_4R)_3U$.^[36] Marks y colaboradores han estudiado la reducción del $Cp^*_2UCl_2$ con diversos agentes reductores, entre ellos el $LiBu^t$. El proceso es complejo y bajo las condiciones experimentales apropiadas produce el trímero de U(III) de composición $[Cp^*_2U(\mu-Cl)]_3$.^[37] Sin embargo en otras condiciones pueden aislarse especies intermedias, también de U(III), como el complejo $Cp^*_2U(\mu-Cl)_2Na(THF)_2$, en el que se propone que los ligandos Cl actúan de puente entre los átomos de U(III) y Na(I).^[38] Con posterioridad se han caracterizado mediante difracción de rayos X algunas especies similares, entre las que podrían mencionarse los complejos de Lappert $[1,3-(SiMe_3)_2C_5H_3]_2U(\mu-Cl)_2Li(L)_n$, para $(L)_n = (THF)_2$ o $MeN(CH_2CH_2NMe_2)_2$.^[39]



La adición de LiBu^t sobre las disoluciones del metalloceno (C₅Me₄H)₂UCl₂, en Et₂O que se han enfriado a -78°C, induce la aparición gradual de una intensa coloración verde, sin que se observe la precipitación de sólido alguno. En estas condiciones, la disolución verde es poco estable, y si se mantiene a -30°C adquiere la coloración roja inicial, obteniéndose en este último caso el compuesto de partida (C₅Me₄H)₂UCl₂ como único producto aislable. No obstante, si las disoluciones de color verde se tratan con un exceso del éter corona 12C4, se forma instantáneamente un precipitado microcristalino del mismo color, el cual es insoluble en los hidrocarburos aromáticos o en éter etílico, pero soluble en THF. Sus datos de IR y RMN más significativos se recogen en la tabla II.1 El espectro de RMN de protón presenta, además de una señal a δ 1.30, atribuible a los grupos CH₂ del éter corona, dos resonancias a 21.75 y -22.79 para los grupos Me, (α y β respecto a la agrupación CH) de los anillos de C₅Me₄H. A partir de los datos analíticos y de los anteriores y otros datos espectroscópicos, puede proponerse composición [Li·12C4][(C₅Me₄H)₂UCl₂] para esta sustancia. Es probable que, en ausencia del éter corona, la reducción produzca una especie intermedia muy inestable [(C₅Me₄H)₂U(μ -Cl)₂Li(OEt₂)_x], semejante a las antes aludidas, y que ésta se oxide al compuesto de U(IV) de partida, a pesar de nuestros intentos para evitarlo.

Ante la imposibilidad de obtener cristales de este compuesto, adecuados para su sometimiento a un estudio de difracción de rayos X, se llevó a cabo la reacción análoga del derivado de yodo (C₅Me₄H)₂UI₂, (**1c**). Tampoco en este caso fue posible aislar monocristales del producto de la reacción, aunque sus características microanalíticas y espectroscópicas (Tabla II.1) apoyan una formulación similar. En la Figura 5 se representa el espectro de ¹³C acoplado con los núcleos de ¹H de este compuesto. Los grupos Me(α) y Me(β) de los anillos de Cp' originan señales bien diferenciadas, con desplazamientos químicos muy pronunciados. En contraste con la situación encontrada en los precursores (C₅Me₄H)₂UX₂, la resolución es aceptable y la anchura media de las bandas, $\Delta\nu_{1/2}$, del orden de 240 Hz. Aunque con los datos disponibles en este momento no resulta posible efectuar una propuesta estructural definitiva, parece razonable sugerir

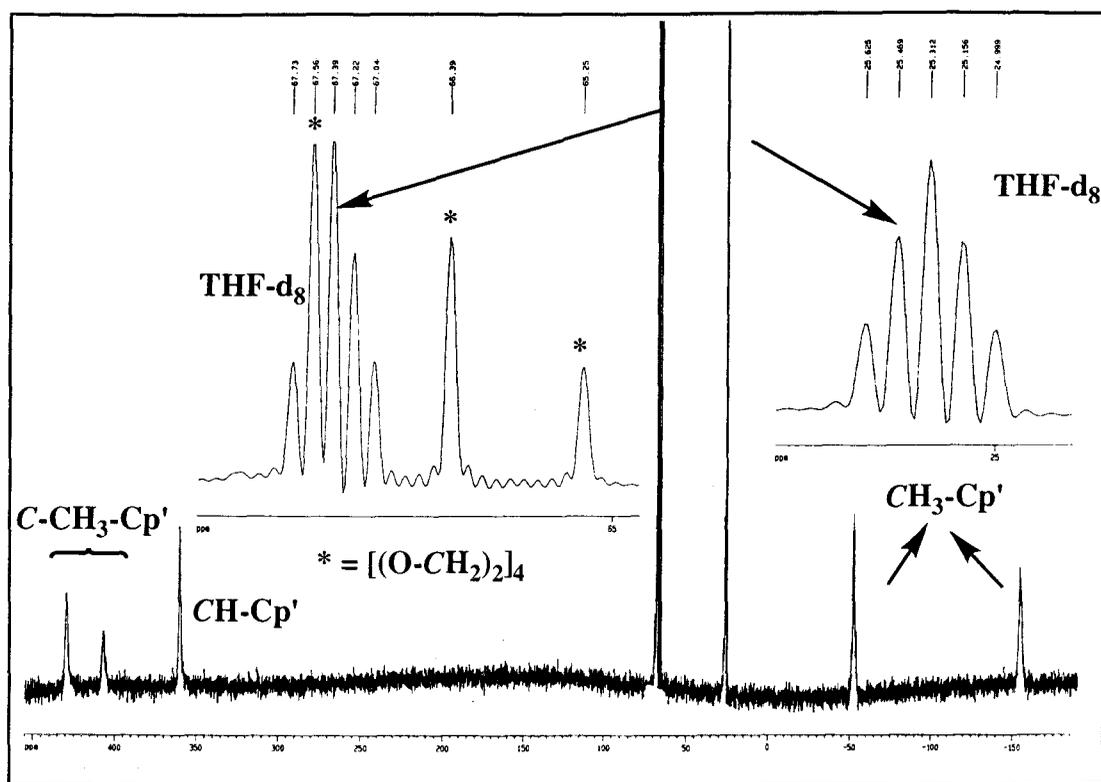


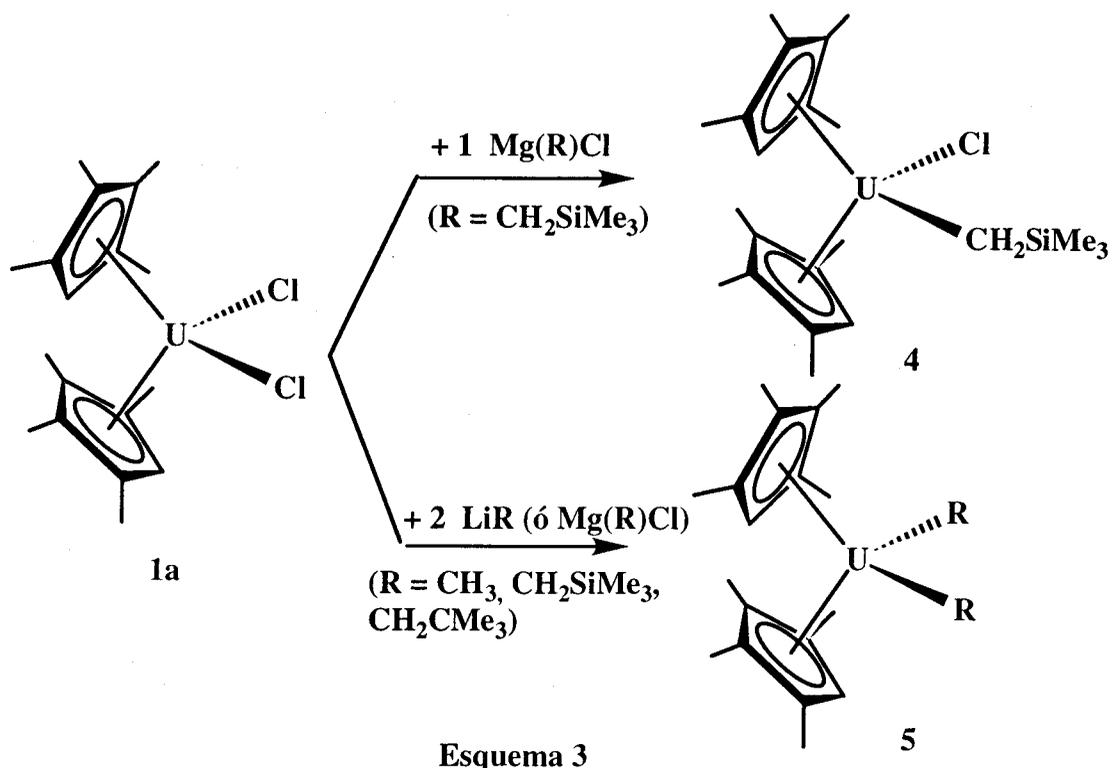
Figura 5: Espectro de RMN de ^{13}C acoplado a ^1H del compuesto $[\text{Li}\cdot 12\text{C}4]^+[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UI}_2]^-$ (3b).

la existencia en estos compuestos de cationes Li^+ , coordinados al éter corona, y aniones $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UCl}_2]^-$, de estructura semejante a la de los metallocenos de U(IV) de partida. La coordinación adicional del catión Li^+ a uno, o a los dos ligandos Cl^- unidos al átomo de uranio, es no obstante posible, y encontraría numerosos precedentes en la química de la coordinación de este ión.^[40]

II.3.3 Alquilos de U(IV) de composición $(C_5Me_4H)_2U(CH_2SiMe_3)Cl$ y $(C_5Me_4H)_2UR_2$ ($R = Me, CH_2SiMe_3, CH_2CMe_3$). Reacción del compuesto $(C_5Me_4H)_2U(CH_2SiMe_3)Cl$ con el monóxido de carbono

Como se indicó en una sección anterior, el estudio de los compuestos de Th y U que contienen enlaces σ metal-carbono constituye uno de los aspectos más interesantes de la química organometálica de los elementos 5f. Aunque en la actualidad se conocen alquilos de estos elementos de composición muy diversa, por su relación con los que se describen en esta Tesis Doctoral se hará mención solamente a los de U(IV) que contienen un fragmento de bis(ciclopentadienil)uranio, $[Cp'_2U]$, y que son bien del tipo $Cp'_2U(R)X$, bien de composición Cp'_2UR_2 , y a aquellos que poseen una agrupación $[Cp'_3U]$ y tienen, en consecuencia formulación Cp'_3UR . En la presente sección se describirán algunos ejemplos de compuestos que contienen dos ligandos tetrametilciclopentadienilo, mientras que en una posterior (II.3.4) se discutirán las características de dos alquilos de naturaleza $(C_5Me_4H)_2(C_5H_5)UR$, para $R = Me$ y Bu^n . Como puede verse, estos últimos poseen tres anillos de Cp' unidos al átomo de U, aunque uno de ellos es de naturaleza distinta a los otros dos.

Como se comentó en la introducción la alquilación por Marks y colaboradores del compuesto $Cp^*_2UCl_2$ con reactivos organolíticos apropiados permite la obtención de los monoalquilos $Cp^*_2U(R)Cl$ cuando $R = Me, CH_2SiMe_3$ y CH_2CMe_3 , así como la de los dialquilos $Cp^*_2UR_2$ para $R = Me$ y CH_2SiMe_3 , pero no en el caso del grupo neopentilo, CH_2CMe_3 , de mayores requerimientos estéricos que los anteriores.^[14b,21] Como el anillo de C_5Me_4H es algo menos voluminoso que el de C_5Me_5 , pueden esperarse algunas diferencias de comportamiento en estas alquilaciones. El tratamiento del complejo precursor de cloro, $(C_5Me_4H)_2UCl_2$, con $LiMe$, en proporción molar 1:2 (Esquema 3) conduce al derivado dimetílico, $(C_5Me_4H)_2UMe_2$ (**5a**), como por otra parte era de esperar; pero sorprendentemente la interacción de ambos reactivos, mezclados en cantidades equimolares, también produce este compuesto, junto con proporciones



equivalentes del complejo clorado de partida que permanece inalterado. La reacción análoga con $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ (proporción molar 1:1) sí permite en cambio el aislamiento del monoalquilo esperado, $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ (**4**), el cual reacciona con nuevas cantidades del reactivo de Grignard formando el dialquilo $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (**5b**) que puede asimismo formarse, de manera directa, si inicialmente se hace uso de una proporción 1:2 del complejo de uranio al reactivo de Grignard. Inesperadamente, el empleo de $\text{LiCH}_2\text{CMe}_3$ ha conducido en nuestro caso tan sólo al dialquilo, $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$ (**5c**), sin que, a pesar de los esfuerzos realizados, haya sido posible hasta el presente preparar el derivado de mono(neopentilo). Creemos, no obstante, que ello puede deberse a razones de tipo cinético más que termodinámico, y por ello prosiguen en nuestro grupo los intentos de aislar este compuesto.

El complejo que contiene un solo grupo CH_2SiMe_3 , es decir, el $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ (**4**), es un sólido cristalino, de color rojo rubí, que cristaliza con facilidad desde sus disoluciones en éter etílico. De los dialquilos, el derivado de metilo, $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UMe}_2$ es también un sólido cristalino, aunque de color marrón, que

crystaliza igualmente desde sus disoluciones etéreas, mientras que los complejos análogos de trimetilsililmetilo y neopentilo, $(C_5Me_4H)_2UR_2$ (**5b**) y (**5c**), respectivamente, sólo se han podido obtener en forma de sirupo, a pesar de los esfuerzos realizados para su cristalización. Curiosamente, el compuesto de neopentilo, **5c** se aísla en forma de sólido a $-78^\circ C$, pero se convierte en un aceite a $20^\circ C$, sin que se haya podido determinar si ello se debe a la presencia de pequeñas cantidades de disolvente, o simplemente a que se trate de un sólido impuro o de bajo punto de fusión. Para ninguno de estos compuestos ha resultado posible la consecución de datos analíticos fiables.

A pesar de su comportamiento paramagnético, los compuestos **4** y **5** presentan espectros de RMN que resultan muy informativos desde el punto de vista estructural. Las señales debidas a los ligandos C_5Me_4H son similares a las que se observan en otros compuestos de U(IV) preparados a lo largo de este trabajo e indican, como en ellos, su coordinación en la forma pentahapto, $\eta^5-C_5Me_4H$. En todos los compuestos, los dos anillos de ciclopentadienilo son equivalentes, merced a la existencia de, al menos, un

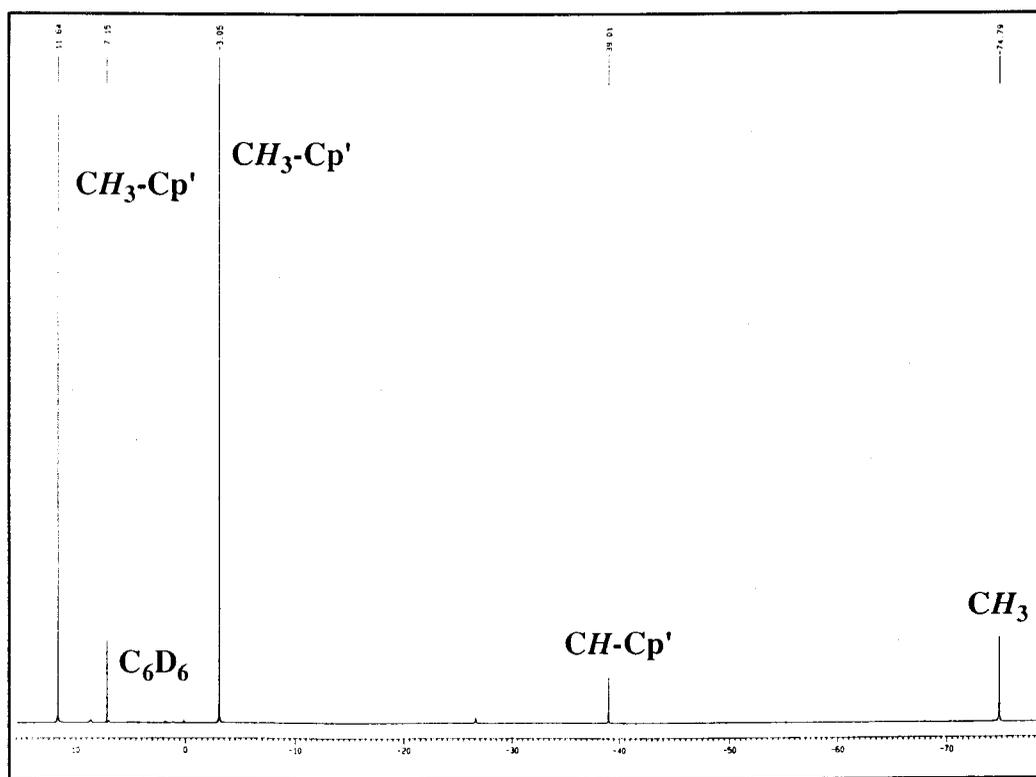


Figura 6: Espectro de RMN de 1H del compuesto $(C_5Me_4H)_2UMe_2$ **5a**.

plano efectivo de reflexión que contiene al átomo de U y a los dos grupos R, o al grupo CH_2SiMe_3 y al átomo de Cl en el caso del compuesto **4**. En los dialquilos los grupos metilos de los anillos de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$, en las posiciones α y β respecto al CH son también equivalentes dos a dos, y en consecuencia para estos derivados los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ presentan dos señales de resonancia atribuibles a estos grupos (Tabla II.2). En el monoalquilo **4** la disminución de la simetría efectiva desde C_{2v} hasta C_s torna a los 4 Me de cada anillo de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ inequivalentes, circunstancia que se manifiesta con claridad meridiana en sus espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Por ejemplo, en el espectro de protón, los grupos $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ resuenan a -9.2, -5.8, 17.9 y 26.1 ppm. Tanto para el monoalquilo **4** como para los dialquilos **5** los grupos metino, CH, de los anillos, resuenan en el rango de desplazamiento químico comprendido entre -22 y -40 ppm y su señal tiene una anchura media relativamente pequeña (entre 6 y 12 Hz, aproximadamente). Este fenómeno, observado también por otros autores, parece ser característico de los complejos de U(IV), mientras que los análogos de U(III) y U(V) originan con frecuencia, aunque no siempre, señales más anchas. Andersen y colaboradores han encontrado anchuras medias de banda $\Delta\nu_{1/2}$ del orden de 0.5-4 Hz en numerosos complejos de U(IV) y en el rango de 20 á 80 Hz en los análogos de U(III) y U(V).^[36a]

Probablemente el aspecto más relevante y característico de los espectros de RMN de los complejos de alquilo **4** y **5** sea el marcado desplazamiento químico que experimentan las señales correspondientes al grupo $\text{U-CH}_2\text{R}$, respecto de las posiciones diamagnéticas habituales. Esta es una observación general en los compuestos paramagnéticos, que se debe tanto a las contribuciones de contacto (es decir, a la interacción hiperfina de los spines nuclear y electrónico) como a las dipolares o de pseudocontacto, que tienen en cuenta la anisotropía magnética. Así, en el espectro de RMN de ^1H del compuesto $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UMe}_2$ (**5a**), los protones del grupo metilo resuenan a -74.8 ppm, con un valor de $\Delta\nu_{1/2} = 21$ Hz, mientras que en el **5b** y en el **5c** los protones metilénicos aparecen respectivamente a -63.7 ($\Delta\nu_{1/2} \sim 63$ Hz) y -34.7 ($\Delta\nu_{1/2} \sim 56$ Hz).

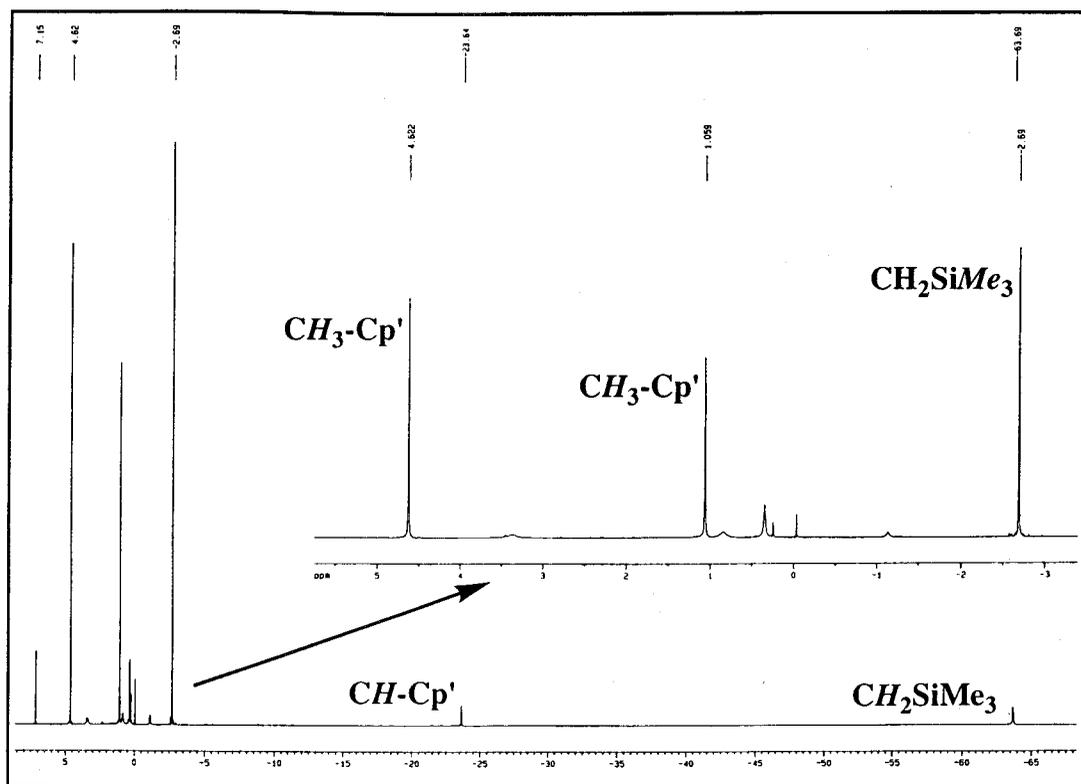


Figura 7: Espectro de RMN de ^1H del compuesto $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (**5b**).

De manera similar, en el monoalquilo **4** dicha señal se observa a δ -81.3, y tiene una anchura media de 100 Hz. Como es de esperar estos efectos son tanto menos perceptibles cuanto más alejado se encuentra el núcleo en cuestión del centro paramagnético, de tal modo que en el monoalquilo $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$, la señal que corresponde a los protones metílicos de la agrupación $\text{U}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ se encuentra a -5.24 ppm ($\Delta\nu_{1/2} \sim 25$ Hz), es decir, casi en el rango diamagnético de frecuencias (Tabla.II.2). Como información adicional, en las Figuras 6, 7 y 8 se muestran los espectros de RMN de ^1H de los dialquilos **5**, junto con las asignaciones efectuadas.

Las señales debidas a los grupos Me en los alquilos **4** y **5** aparecen a campo muy alto y en algunos casos presentan la multiplicidad causada por los acoplamiento $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, a pesar de que los espectros se registran en las condiciones normales de desacoplamiento. Este efecto se ilustra en la Figura 9, en la que se observa que la señal de Me-Cp' centrada a 6.6 ppm aparecen en forma de cuartete, tanto en el espectro acoplado como en el

desacoplado. Como se mostrará más adelante, al discutir las características

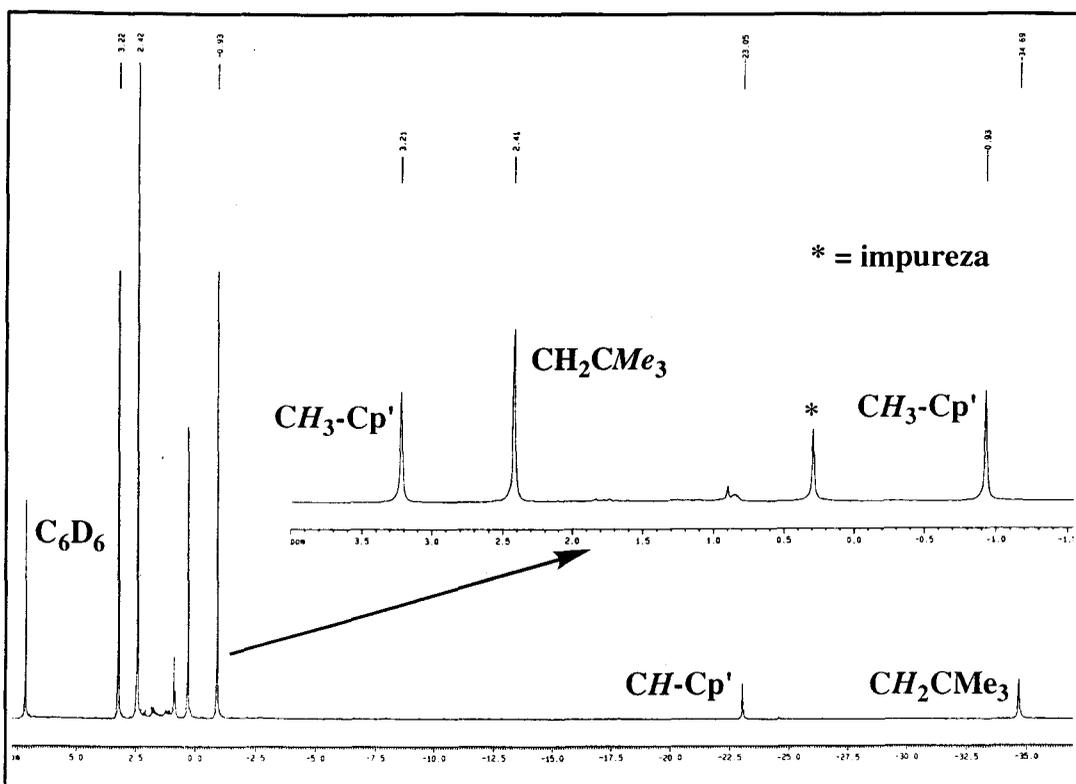


Figura 8: Espectro de RMN de ^1H del compuesto $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$ (5c).

espectroscópicas del compuesto carbonilado **6**, en los espectros acoplados (*gated*) también se observan algunas anomalías cuyo origen preciso se desconoce y que podrían deberse en parte a la anchura espectral excepcionalmente grande que debe usarse para estudiar estos compuestos.

Los efectos derivados del paramagnetismo del átomo metálico de estos compuestos impiden la observación (al menos cuando el espectro se registra en las condiciones habituales) de la señal atribuible al átomo de C_α del grupo alquilo (es decir, $\text{U}-\text{CH}_2\text{R}$) en los compuestos **4** y **5**. A este respecto debe señalarse que en el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto análogo $\text{Cp}^*_2\text{UMe}_2$, registrado en estado sólido, la señal correspondiente tiene un desplazamiento anormalmente grande, 1480 ppm.^[41]

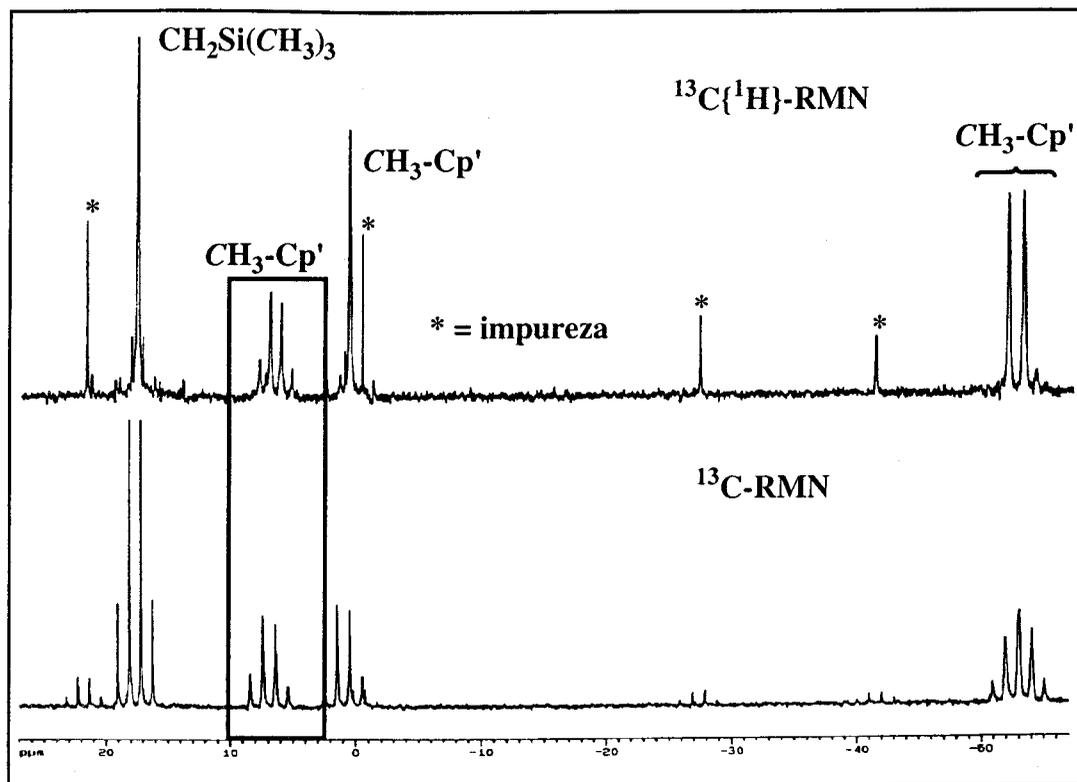


Figura 9: Espectro de RMN de ^{13}C del derivado $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ (4).

Los espectros de RMN de ^1H de algunos de estos derivados alquílicos se han registrado a distintas temperaturas. En la Figura 10 se muestra la representación gráfica de δ frente a T^{-1} para las señales características del dialquilo de metilo $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UMe}_2$ (5a). Como puede comprobarse, la variación es prácticamente lineal, e indicativa de un comportamiento de tipo Curie-Weiss. Para algunas de las señales y en especial para aquéllas que presentan la mayor dependencia de δ respecto a la temperatura, se aprecian pequeñas desviaciones respecto a la linealidad. Estas desviaciones son tan pequeñas que no parece lógico atribuir las a la existencia en las disoluciones de estos complejos de equilibrios estructurales dependientes de la temperatura. Más bien podrían deberse a equilibrios conformacionales^[35] o incluso a los errores cometidos en la medida precisa de la temperatura, consecuencia de nuestra propia decisión de no efectuar el calibrado del equipo cada vez que se efectuaban estas medidas. Además de este efecto, es también reseñable la importante dependencia de la temperatura que presenta el desplazamiento de

la señal debida al grupo U-CH₃, que en el rango estudiado (desde -80 hasta 90°C) oscila entre -157.9 y -54.2 ppm, respectivamente.

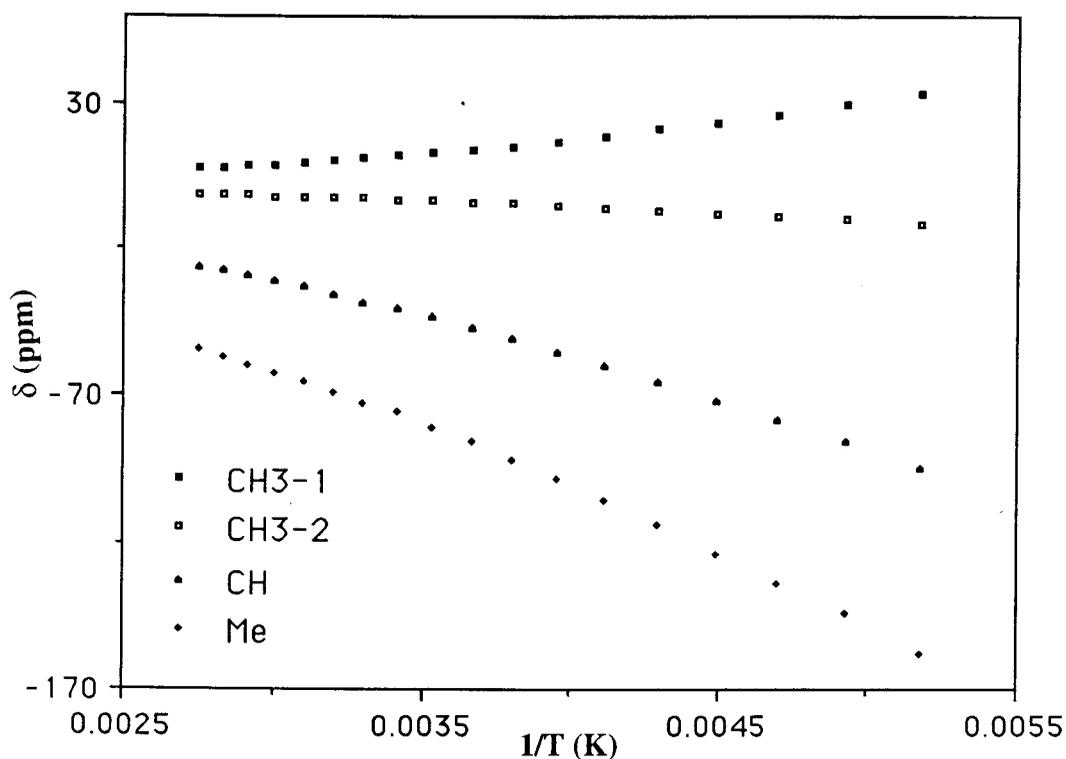
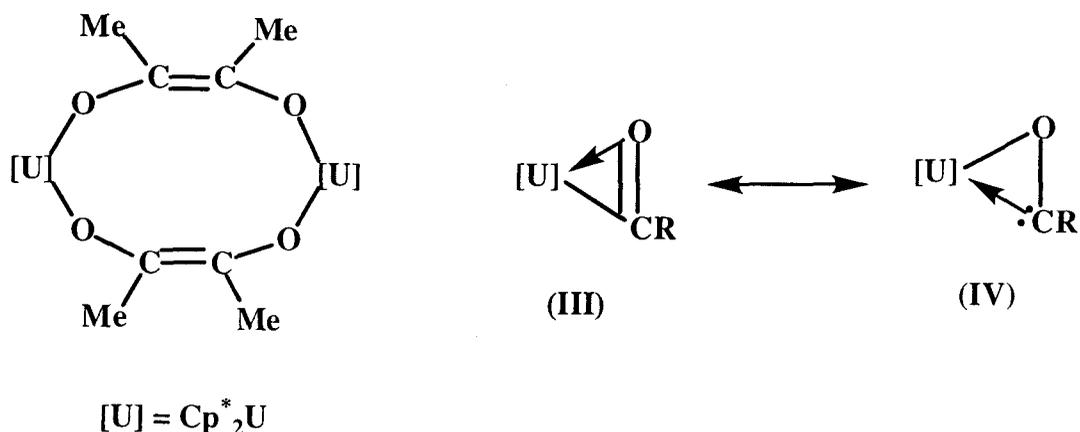


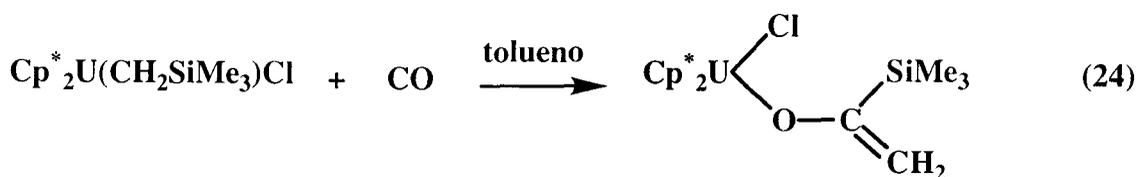
Figura 10: Variación del desplazamiento químico (¹H) con la temperatura para el compuesto (C₅Me₄H)₂UMe₂ (5a).

Un último comentario que se considera de interés efectuar en este contexto es la consecución, en principio algo inesperada, de espectros de RMN de correlación heteronuclear ¹H-¹³C en 2D (HMQC, es decir, Heteronuclear Multiple Quantum Coherence). Aunque no se ha efectuado una revisión bibliográfica exhaustiva, las técnicas de RMN de 2D se han utilizado en muy pocas ocasiones para el estudio de los compuestos organometálicos paramagnéticos de los elementos actínidos. En la Figura 11 se muestra el espectro de correlación heteronuclear del monoalquilo **4**, cuyo registro se ha efectuado gracias a la adecuada elección de los parámetros espectrales efectuada por el Dr. Manuel López Poveda, miembro de nuestro grupo de investigación.

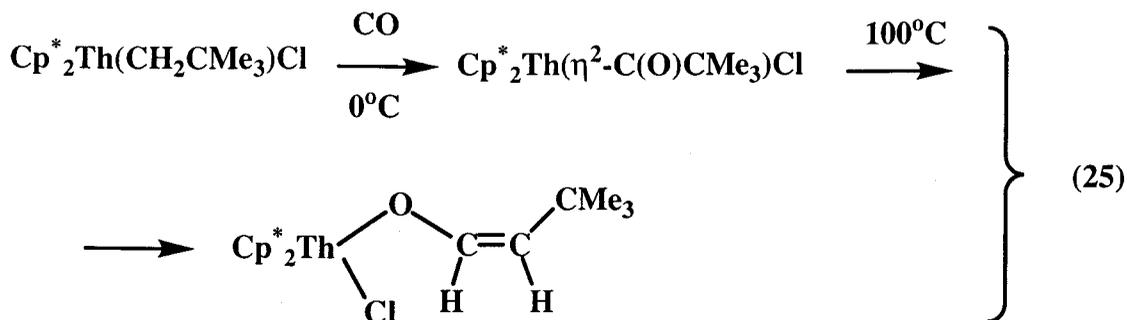
ligando resulta del acoplamiento de dos grupos η^2 -acilo que poseen un importante carácter de oxicarbena. Para el derivado de dimetilo, en el que el grupo alquilo es mucho menos voluminoso, la reacción transcurre de modo similar, aunque se origina una



estructura dímica, con el ligando enediolato actuando de puente entre los dos átomos de uranio.^[7] Este tipo de reactividad, y la que se discute a continuación para otros compuestos análogos, indica una importante contribución de la forma resonante oxicarbénica, IV, al híbrido de resonancia de la agrupación U- η^2 -C(O)R. Los mismos autores han demostrado que la reacción del monoalquilo Cp*₂U(CH₂SiMe₃)Cl con CO da lugar (Ecuación 24) a un complejo de enolato, en el que este ligando se puede considerar

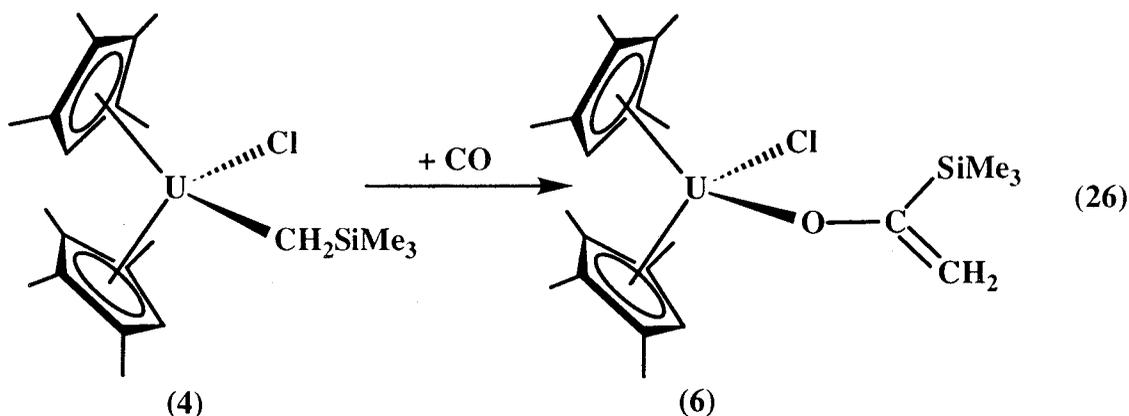


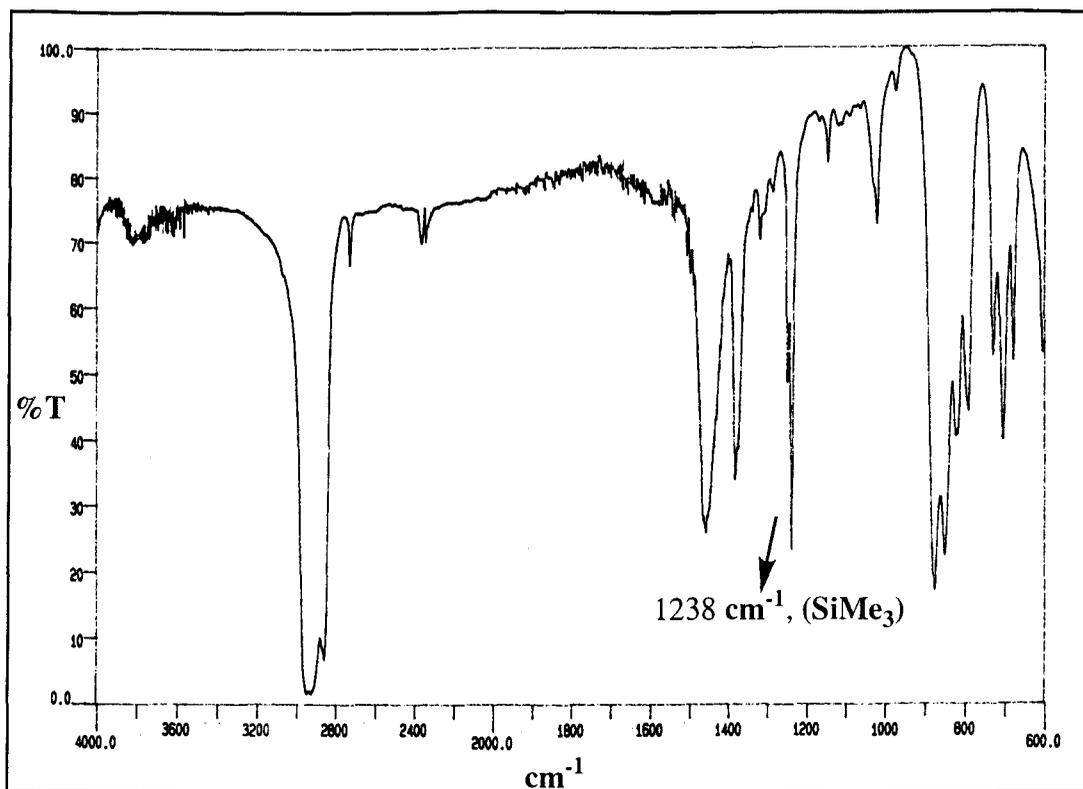
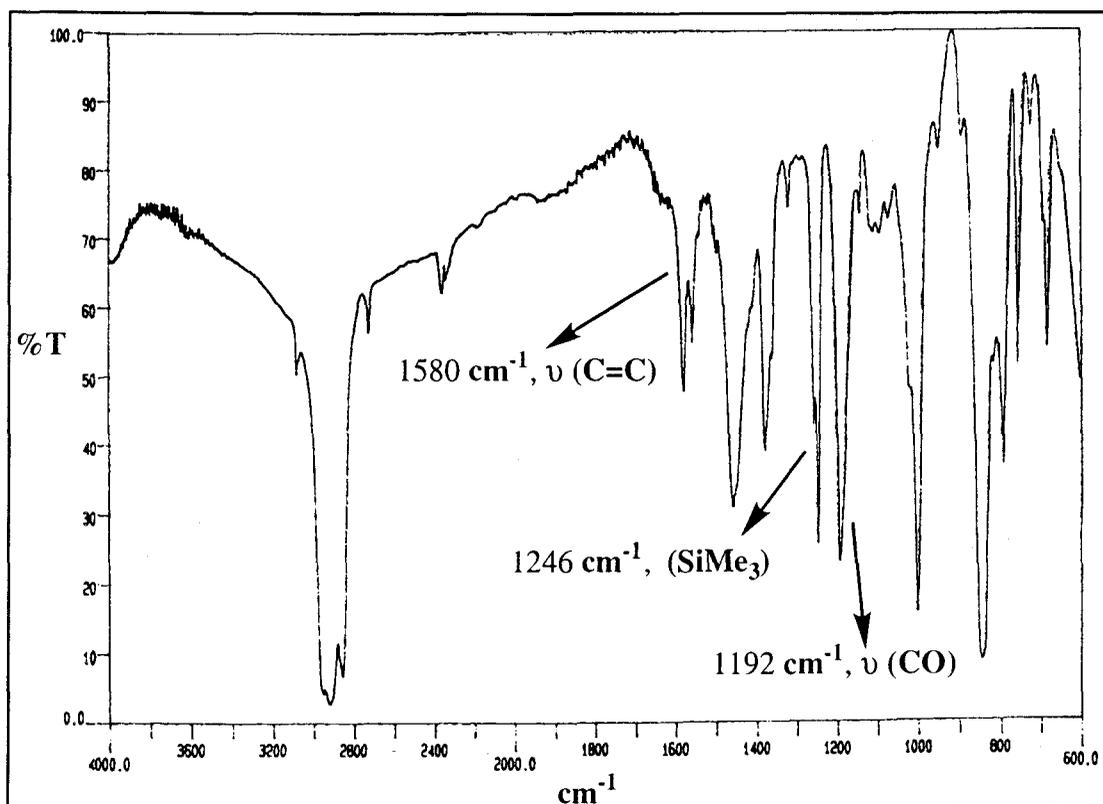
derivado del fragmento dihaptoacilo, η^2 -C(O)CH₂SiMe₃, merced a un desplazamiento 1,2 del grupo SiMe₃ hacia el átomo de carbono del acilo que posee un importante carácter carbénico.^[7a] Por contra, el mono(alquilo) de Th y neopentilo evoluciona como se muestra en la ecuación 25. En este caso y ante las evidentes dificultades de tipo cinético que encuentra la migración del grupo CMe₃, es un átomo de hidrógeno el que se desplaza para unirse al de carbono de reactividad carbénica.^[22a]



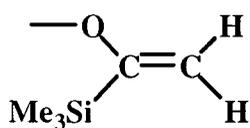
Por desgracia, aunque los complejos de bis(alquilo) $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{UR}_2$ (5), reaccionan de manera casi instantánea con el CO, se forman mezclas complejas de las que no ha resultado posible aislar compuesto alguno. Su naturaleza paramagnética ha dificultado la posible caracterización espectroscópica de las especies resultantes. Sin embargo, cuando se exponen las disoluciones del complejo 4 (Ecuación 26) a la acción del monóxido de carbono se observa un oscurecimiento progresivo de las mismas y al cabo de una hora de reacción se puede aislar el producto de la carbonilación en forma de sólido cristalino de color marrón rojizo, por cristalización desde sus disoluciones etéreas.

Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para este compuesto están de acuerdo con la formulación que para el mismo se propone en la ecuación 26. En la Figura 13 se muestra su espectro de IR (para su cotejo, se ha incluido también el del alquilo de partida 4), en el que se aprecia, además de las señales debidas a los grupos tetrametilciclopentadienilo, una banda a 1580 cm^{-1} atribuible a la vibración de tensión del

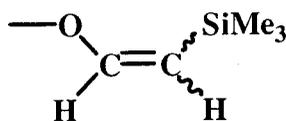


Figura 12: Espectro de IR del compuesto $(C_5Me_4H)_2U(CH_2SiMe_3)Cl$ (4).Figura 13: Espectro de IR del compuesto $(C_5Me_4H)_2U[OC(SiMe_3)=CH_2]Cl$ (6).

doble enlace C=C, otra a 1246 cm^{-1} que es característica, no sólo en su frecuencia sino también en su hábito, del grupo SiMe_3 , y una tercera a 1192 cm^{-1} , que puede asignarse mayoritariamente a la tensión de un enlace sencillo C-O. A efectos comparativos, en los complejos de dihaptoacilo de Th y U, $\text{An}(\eta^2\text{-C(O)R})$, la vibración de tensión del enlace C-O aparece a frecuencia (o número de onda) superior, en las proximidades de 1450 cm^{-1} .^[22a,7,42] Estos datos ilustran con claridad que el producto de la reacción no es el dihaptoacilo que debe originalmente formarse, " $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ ", sino un enolato derivado de éste. Como el átomo de C_β del ligando acilo contiene dos átomos de H y un fragmento SiMe_3 como sustituyentes, sería razonable suponer que el desplazamiento 1,2 de este último hacia el átomo de C carbonílico (que al igual que en otros compuestos similares debe poseer un importante carácter de oxycarbene), debería resultar más favorable que la emigración análoga de un átomo de H. En cualquier caso, ambas alternativas se pueden diferenciar mediante estudios de RMN ya que, mientras que el desplazamiento del grupo SiMe_3 generaría un ligando enolato de composición $-\text{OC}(\text{SiMe}_3)=\text{CH}_2$ (V), la emigración de uno de los átomos de H daría lugar a un fragmento $-\text{OC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{SiMe}_3$ (VI).



V



VI

En las Figuras 14 y 16 se recogen los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de este compuesto, mientras que en la 15, aún a riesgo de resultar reiterativos, se presenta el de 2D de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C . En el de ^1H (véase además la Tabla II.2) se aprecian, como era de esperar, cinco señales (4 de Me y una de CH) para los anillos de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ y tres para el ligando que deriva de la carbonilación del fragmento $\text{U-CH}_2\text{SiMe}_3$. La marcada diferencia que se detecta en el desplazamiento químico de las señales debidas a los dos átomos de H (δ 7.0 y 21.5), diasterotópicos en cualquiera de las

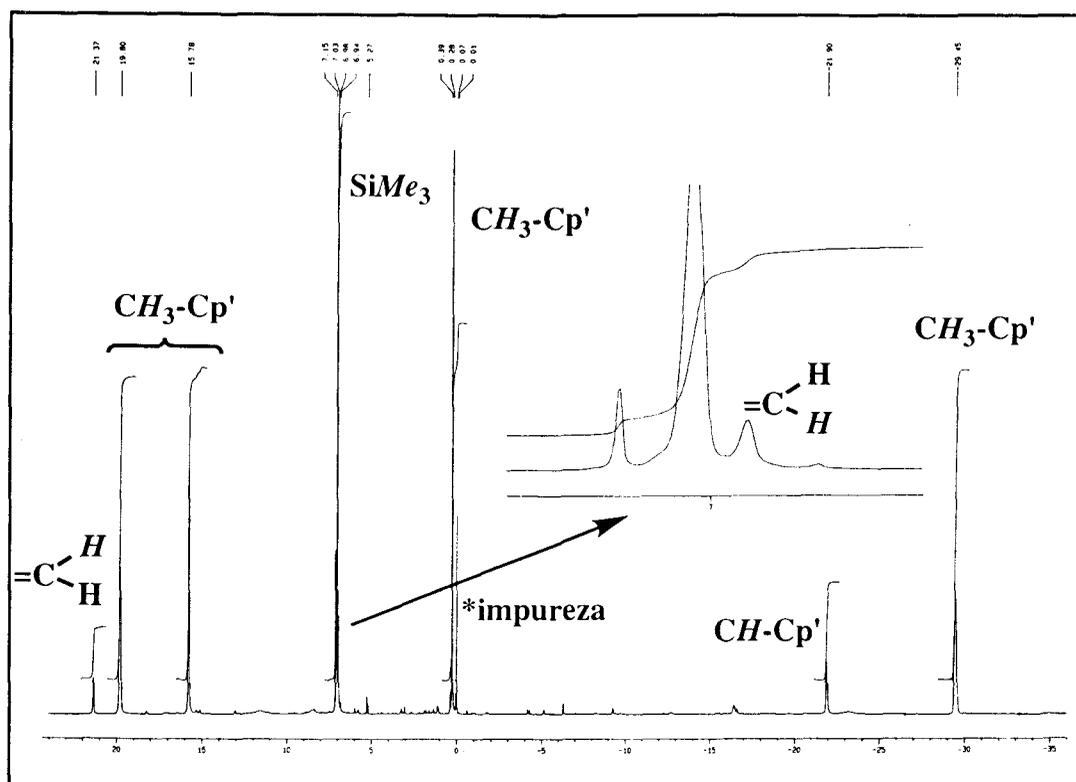


Figura 14: Espectro de RMN de ^1H del compuesto $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}[\text{OC}(\text{SiMe}_3)=\text{CH}_2]$ (6).

formulaciones anteriores, podría hacer pensar en la posibilidad de que uno de ellos hubiera emigrado al otro átomo de carbono, es decir, en la segunda de las estructuras antes comentadas. No debe olvidarse, sin embargo, que en compuestos paramagnéticos como los que se están considerando, las variaciones en los desplazamientos químicos, consecuencia de pequeños cambios estructurales, son muchas veces imprevisibles, y de hecho, en el caso que nos ocupa, los estudios de RMN de ^{13}C demuestran la existencia de una agrupación CH_2 en el ligando enolato. Como se aprecia en las Figuras 15 y 16, este átomo de C origina una señal a 175.1 ppm, que en el espectro acoplado se escinde en un triplete, ($^1J_{\text{CH}} = 152 \text{ Hz}$) como consecuencia del acoplamiento del núcleo de ^{13}C con los dos de ^1H . La naturaleza diastereotópica de estos últimos no se refleja como es habitual en valores apreciablemente distintos de sus constantes de acoplamiento con el núcleo de carbono-13.

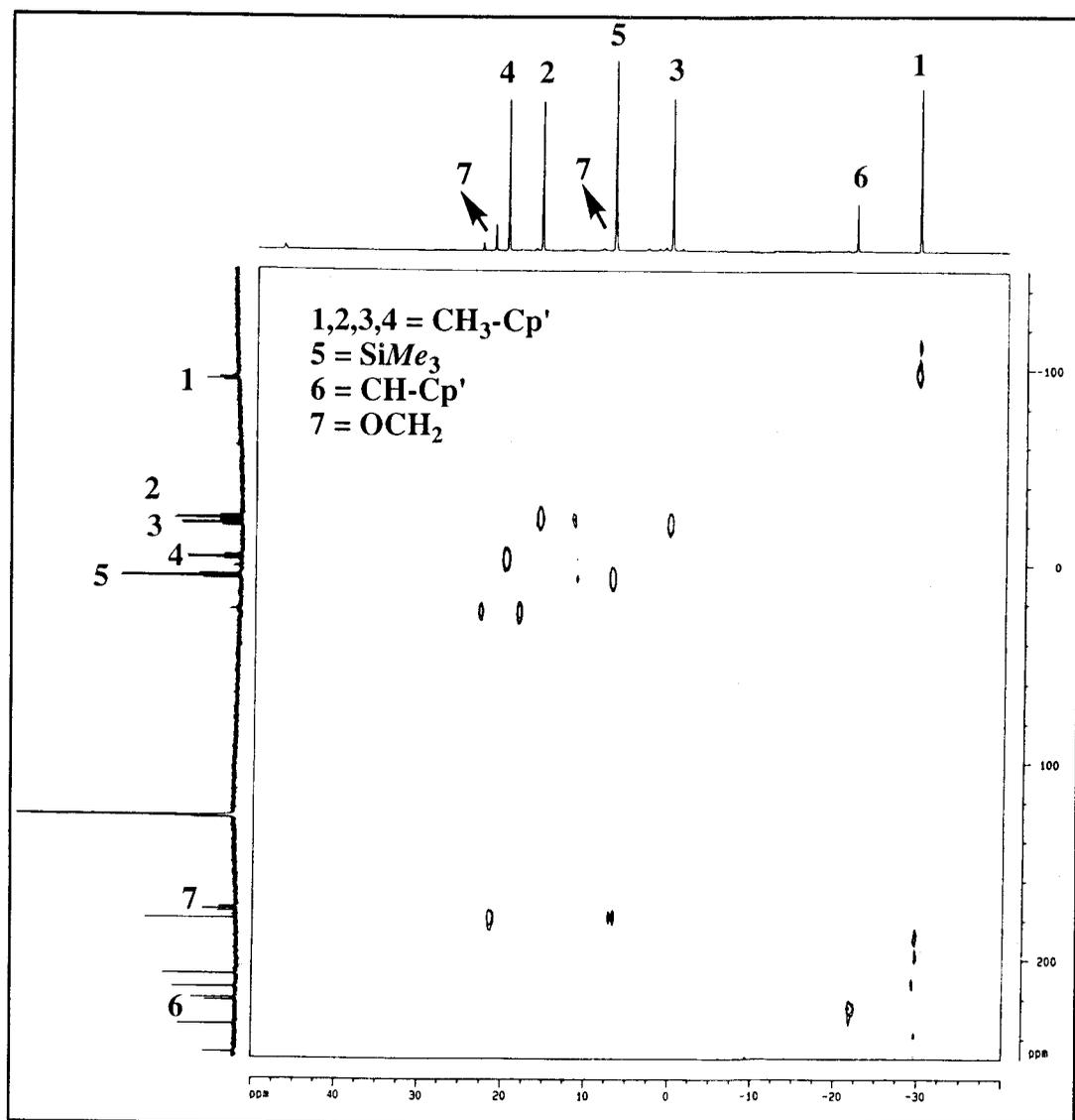


Figura 15: Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ del compuesto $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{U}[\text{OC}(\text{SiMe}_3)=\text{CH}_2]$ (6).

Por último, y como ya se mencionó con brevedad al discutir los espectros de RMN de ^{13}C de los alquilos 4 y 5, debe señalarse que la gran anchura espectral que requieren estos estudios puede originar a veces alguna confusión. Por ejemplo, en la Figura 17, que contiene el espectro de ^{13}C acoplado de este compuesto de carbonilación 6, se observa cómo la señal debida a uno de los grupos CH₃ de los anillos de Cp' puede aparecer como triplete o como cuartete, según la potencia de desacoplamiento que se emplee.

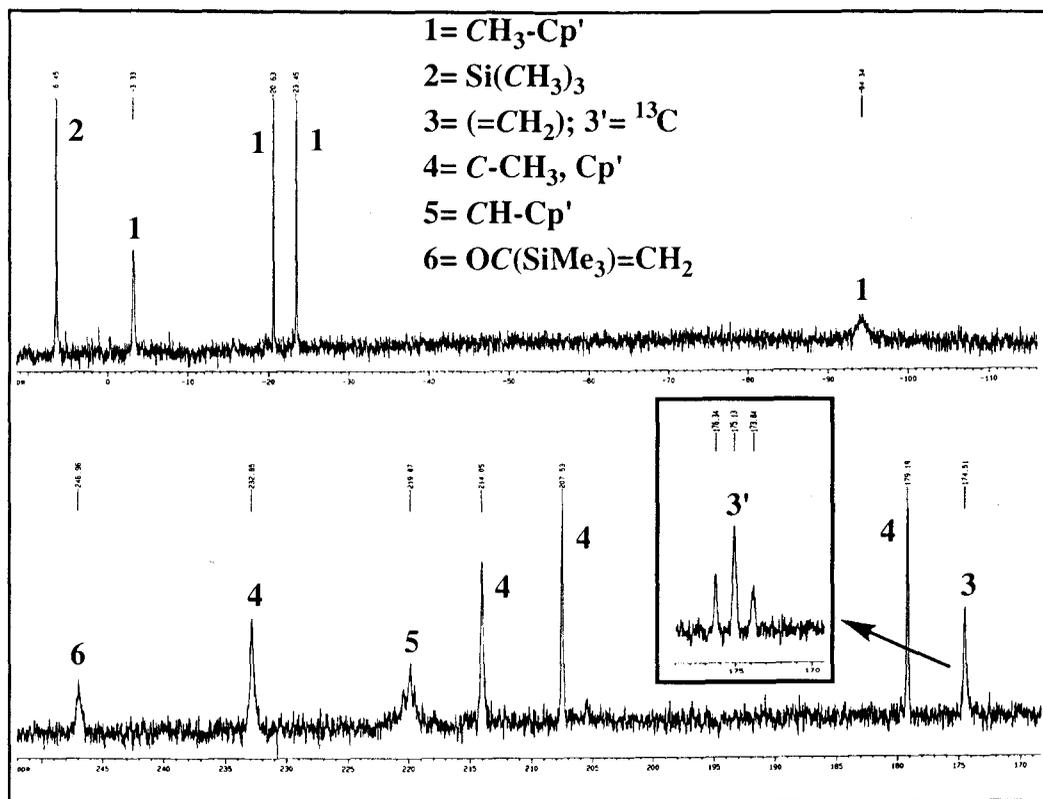


Figura 16: Espectro de RMN de ¹³C {¹H} del compuesto (C₅Me₄H)₂U[OC(SiMe₃)=CH₂] (6).

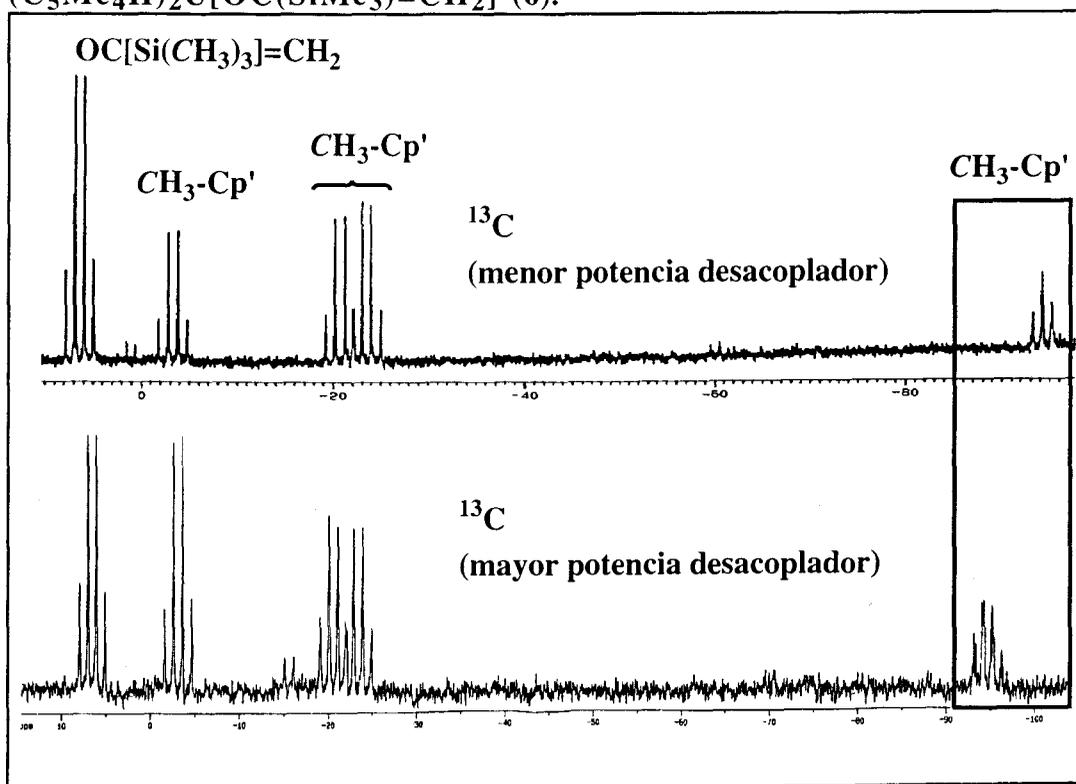
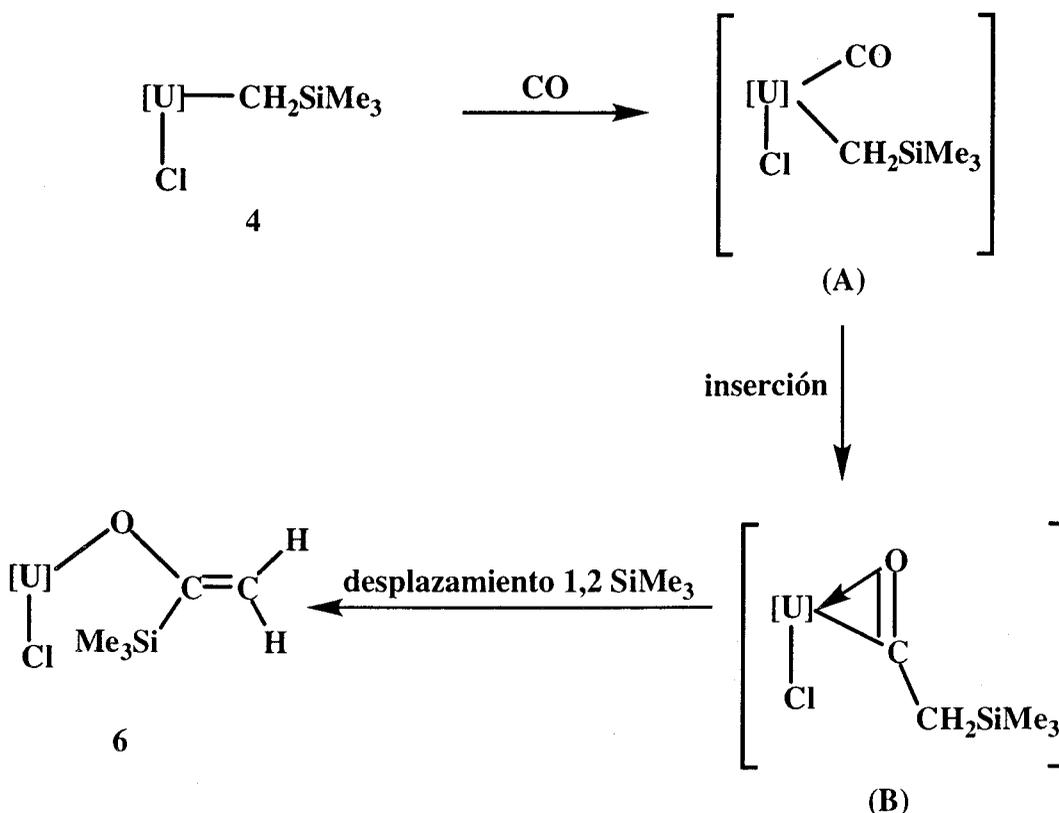


Figura 17 : Espectro de RMN de ¹³C del compuesto (C₅Me₄H)₂U[OC(SiMe₃)=CH₂]Cl (6).

En conclusión, los estudios de RMN realizados con el compuesto **6** revelan de modo inequívoco, la presencia en el mismo de un ligando enolato de composición $-\text{OC}(\text{SiMe}_3)=\text{CH}_2$. Los precedentes bibliográficos ya aludidos^[7,22a,42], permiten



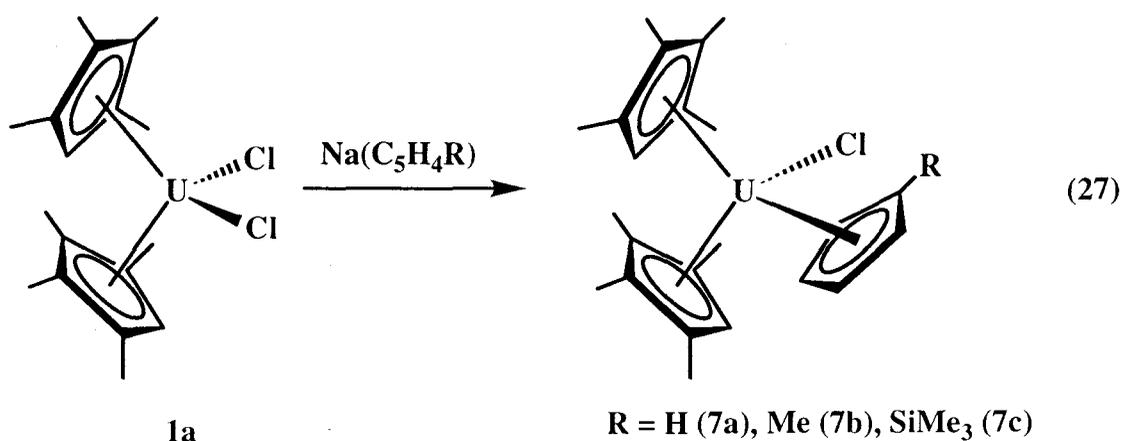
Esquema 4

proponer para esta transformación el mecanismo que se muestra en el Esquema 4, en el que se postula la formación de dos especies intermedias, ninguna de ellas detectadas en nuestro caso. El alquil(carbonilo) **A**, aunque parece una especie probable, y tiene una composición razonable, no se ha observado en ningún sistema de este tipo que implique a un elemento *5f*, mientras que por el contrario el dihaptoacilo **B**, encuentra numerosos precedentes en la química organometálica del Th y el U.^[7c,22a,42] El importante carácter de oxycarbene (forma resonante **IV**, página) del átomo de carbono acílico de estos compuestos,^[5a] al que ya se ha hecho alusión, sería responsable de la gran facilidad con que ocurre el desplazamiento 1,2 del grupo SiMe_3 , que conduce al producto final de la reacción.

II.3.4 Metalocenos de U(IV) de composición $(C_5Me_4H)_2Cp'UCl$ ($Cp' = C_5H_5$), C_5H_4Me , $C_5H_4SiMe_3$). Derivados alquílicos $(C_5Me_4H)_2(C_5H_5)UR$ ($R = Me, Bu^n$)

Sin menoscabo de su importancia química, los compuestos de uranio de composición Cp'_3UX son de interés desde el punto de vista histórico: el $(C_5H_5)_3UCl$ fue el primer compuesto organoactínido sintetizado,^[2] y los de composición $(C_5H_5)_3UR$, preparados simultánea e independientemente por Brandi,^[6a] Tsutsui^[6b] y Marks,^[6c] constituyen los primeros ejemplos de compuestos de los elementos 5f con enlaces sigma metal-carbono.

Nuestro grupo de investigación había llevado a cabo con anterioridad a los estudios que se describen en esta Memoria la síntesis de algunos compuestos de composición $(C_5Me_4H)_3UX$, en particular, la de los derivados de Cl y Me.^[43] Como continuación y ampliación de estos trabajos se describirán en este apartado algunos derivados de esta clase que contienen un grupo ciclopentadienilo distinto de los otros dos. Tales complejos son muy poco comunes y encuentran escasos precedentes bibliográficos.



El tratamiento del diclorouranoceno, $(C_5Me_4H)_2UCl_2$ con la sal de sodio de distintos reactivos de ciclopentadienilo, $NaCp'$ ($Cp' = C_5H_5, C_5H_4Me$ y $C_5H_4SiMe_3$), permite el aislamiento de los correspondientes compuestos $(C_5Me_4H)_2Cp'UCl$ (ecuación

12) con rendimientos buenos o altos. Los tres nuevos metallocenos son sólidos cristalinos, de color rojo, solubles en los distintos disolventes orgánicos usuales (Et₂O, THF, tolueno, etc.) Sus espectros de IR no presentan ningún rasgo inusual, al tiempo que los de RMN guardan cierta similitud con los ya discutidos para otros compuestos de U(IV): sus señales de resonancia de protón se presentan en un rango de aproximadamente 50 ppm (Tabla II.3) y tienen una anchura media del orden de 50 Hz. En los tres casos estudiados los cuatro grupos Me de los anillos de C₅Me₄H son inequivalentes y originan, en consecuencia, señales diferentes. A modo de ejemplo ilustrativo, en la Figura 18 se

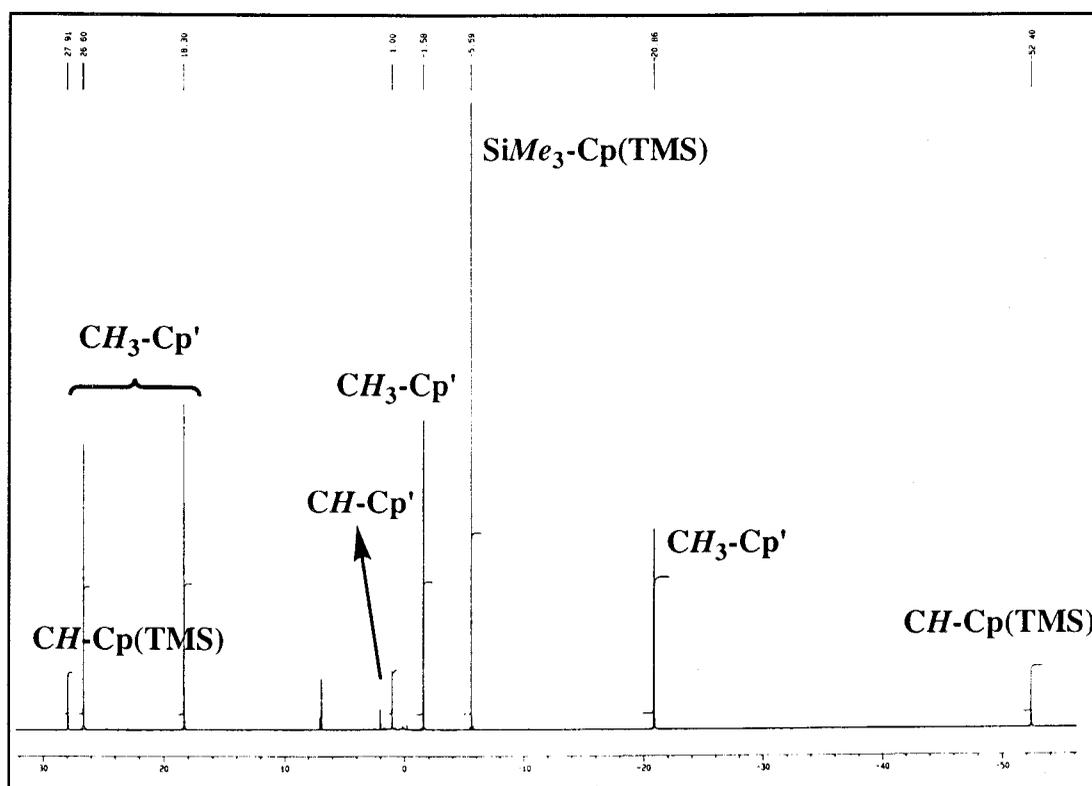


Figura 18: Espectro de RMN de ¹H del compuesto (C₅Me₄H)₂(C₅H₄SiMe₃)UCl (7c).

representa el espectro de RMN de ¹H del compuesto (C₅Me₄H)₂(C₅H₄SiMe₃)UCl en el que se puede además apreciar que los átomos de H del anillo singular, C₅H₄SiMe₃, son equivalentes dos a dos (2 C_α-H y 2 C_β-H). Los espectros de ¹³C son también relativamente simples (Tabla II.3). Sobre la base de todos estos datos puede concluirse

que los compuestos **7** tienen una estructura análoga a la encontrada para otras especies de composición similar, es decir, una geometría que deriva de una pirámide triangular, con el ligando Cl⁻ en la posición apical y los centroides de los tres anillos de Cp' ocupando los vértices de la base. La equivalencia de los dos anillos de C₅Me₄H y la observación de sólo dos señales, una para los protones α y otra para los β, debidas a los anillos de C₅H₄R (compuestos **7b** y **7c**), ponen de manifiesto que, al menos en disolución, existe un plano de simetría efectivo.

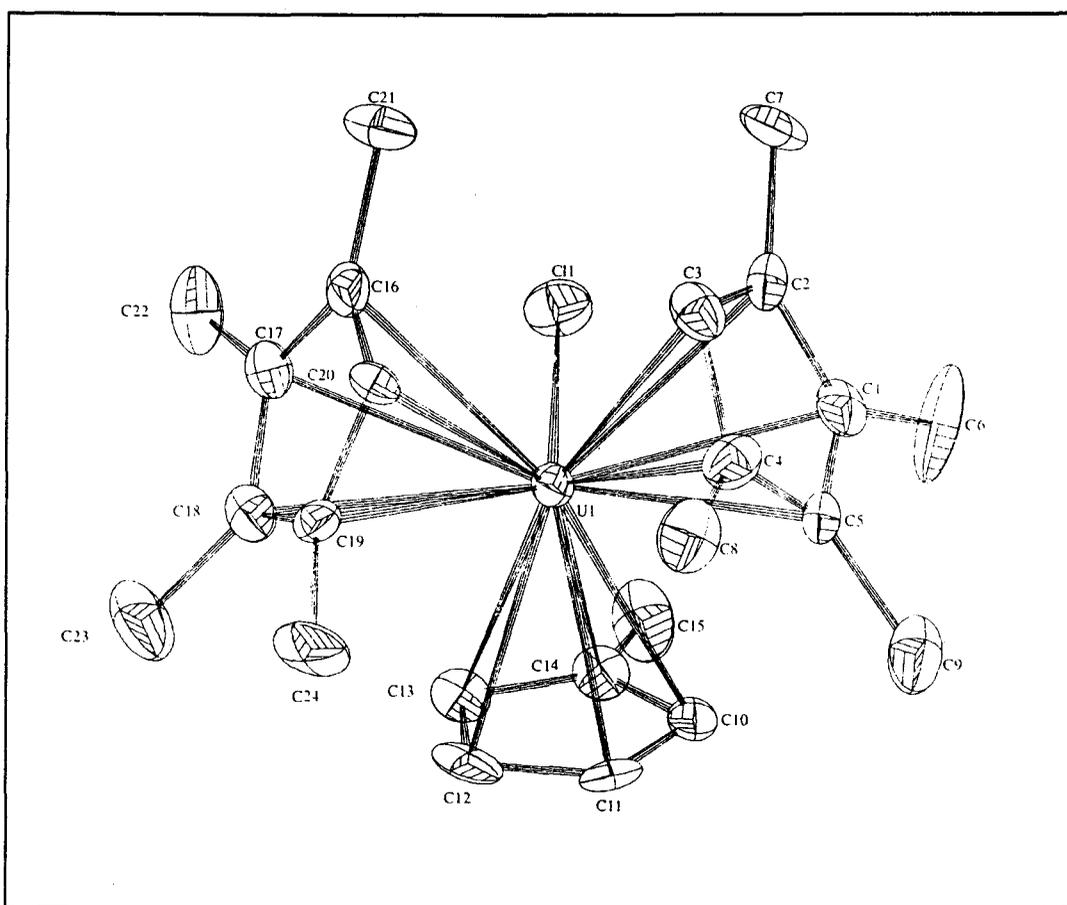


Figura 19: Perspectiva ORTEP del compuesto $(C_5Me_4H)_2(C_5H_4Me)UCl$ (**7b**).

La propuesta estructural anterior se ha confirmado mediante un estudio de difracción de rayos X, realizado con el compuesto $(C_5Me_4H)_2(C_5H_4Me)UCl$ (**7b**), por investigadores de la Universidad de Cardiff. En la figura 19 se recoge una perspectiva

ORTEP de la estructura molecular de esta sustancia que cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo espacial $P2_12_12_1$, con dimensiones de la celda unidad $a = 9.558(2)$, $b = 14.042(3)$ y $c = 16.321(3)$ Å. La distancia U-Cl tiene un valor normal [2.635(2) Å], idéntico al encontrado en el compuesto $(C_5Me_4H)_3UCl$ (2.637 Å^[31]) y el ángulo formado por los centros geométricos de los anillos de C_5Me_4H y el U es de 118.7° , mientras que los que implican al anillo de C_5H_4Me (es decir $C_5H_4Me-U-C_5Me_4H$) tienen un valor muy próximo a 117° .

El tratamiento del compuesto $(C_5Me_4H)_2(C_5H_5)UCl$, **7a**, con LiMe y LiBuⁿ, produce los correspondientes alquilos **8** (R = Me, **8a**; Buⁿ, **8b**). El derivado de metilo se aísla en forma de sólido cristalino, de color marrón, mientras que el análogo de Buⁿ sólo se ha podido obtener como un aceite de color rojo anaranjado. En ambos casos, los datos espectroscópicos obtenidos (Tabla II.3) están en buen acuerdo con la formulación propuesta. En la Figura 20 se presenta el espectro de RMN de ¹H del compuesto de Buⁿ, **8b**. Es interesante destacar que con excepción del singlete debido al grupo U-CH₂R, que aparece a δ 197.8 ppm, las restantes señales se agrupan en un rango espectral < 50 ppm, y que incluso las de los grupos Me y γ -CH₂ de la cadena de Buⁿ, suficientemente alejados del centro paramagnético, presentan la escisión característica de los acoplamientos ³J_{HH} (7 Hz), apareciendo en consecuencia como un triplete (δ -11.7 ppm) y un cuartete (δ -20.6 ppm), respectivamente. Como para otros compuestos ya discutidos, el importante desplazamiento de las señales respecto a las posiciones diamagnéticas es característico de los sistemas paramagnéticos, pero en este caso se observan además líneas relativamente estrechas, con valores de $\Delta\nu_{1/2}$ de pocos Hz, que permiten (Figura 20) la detección de una constante de acoplamiento de 7 Hz. Este fenómeno sólo se presenta si la molécula compleja posee un tiempo de relajación del espín electrónico suficientemente corto, situación que se da con relativa frecuencia en los complejos de los elementos 4f y 5f, gracias a la importante magnitud que en estos sistemas tiene el acoplamiento espín-órbita.^[33]

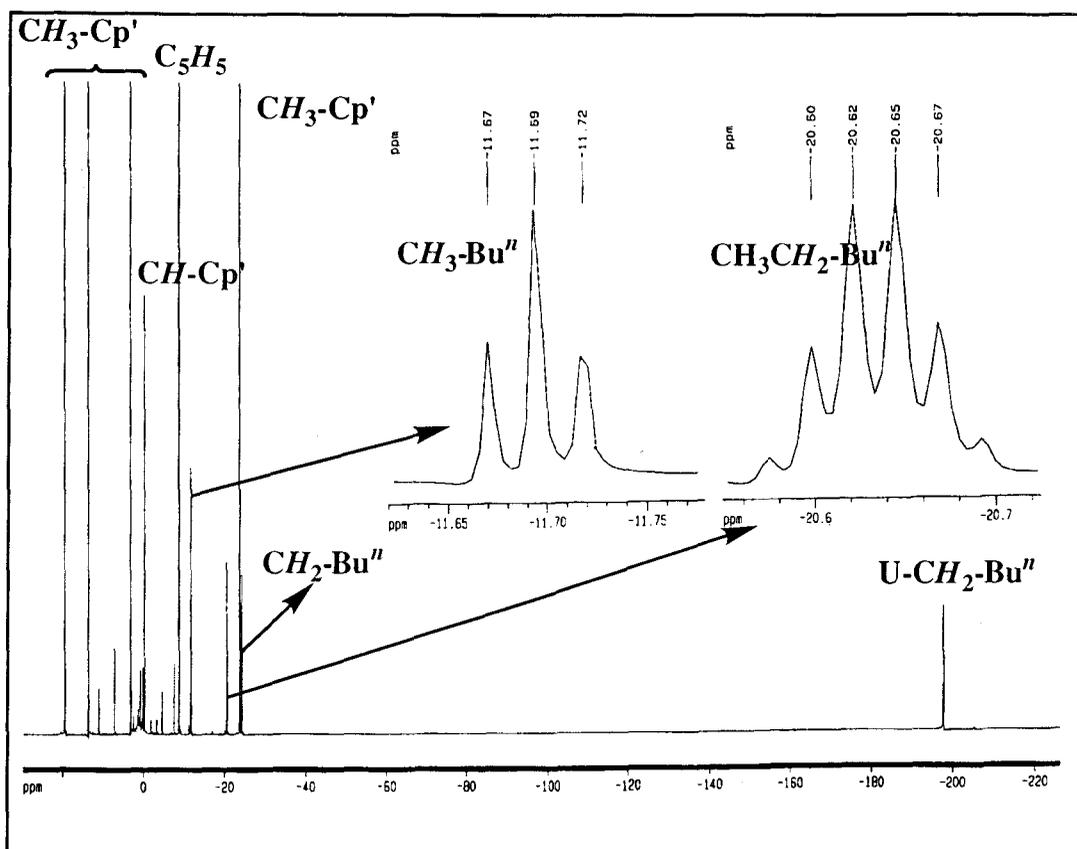


Figura 20: Espectro de RMN de ^1H del compuesto $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2(\text{C}_5\text{H}_5)\text{U}(\text{Bu}^n)$ (8b).

Para finalizar este apartado, sólo queda reseñar que ni los metallocenos clorados ni los alquilados, de composición $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Cp}'\text{UX}$, presentan en disolución equilibrios dependientes de la temperatura que impliquen a distintas especies. Su comportamiento simple, se deduce de la representación del desplazamiento químico de sus señales de resonancia características frente a la inversa de la temperatura absoluta. Tal comportamiento se ilustra en las Figuras 21 y 22, para los compuestos $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{UCl}$ (7c) y $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2(\text{C}_5\text{H}_5)\text{UMe}$ (8a), respectivamente, e indica una observación casi estricta de la ley de Curie-Weiss.

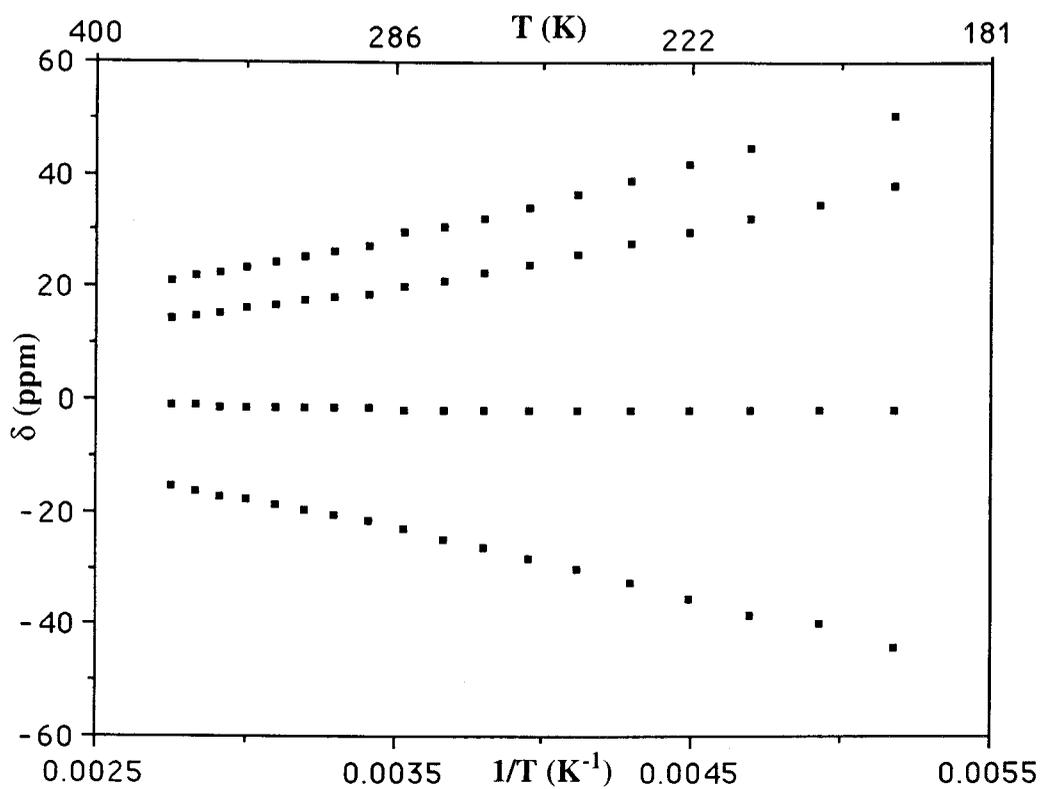


Figura 21a: Variación del desplazamiento químico (1H) con la temperatura para el compuesto $(C_5Me_4H)_2(C_5H_4SiMe_3)UCl$ (7c).

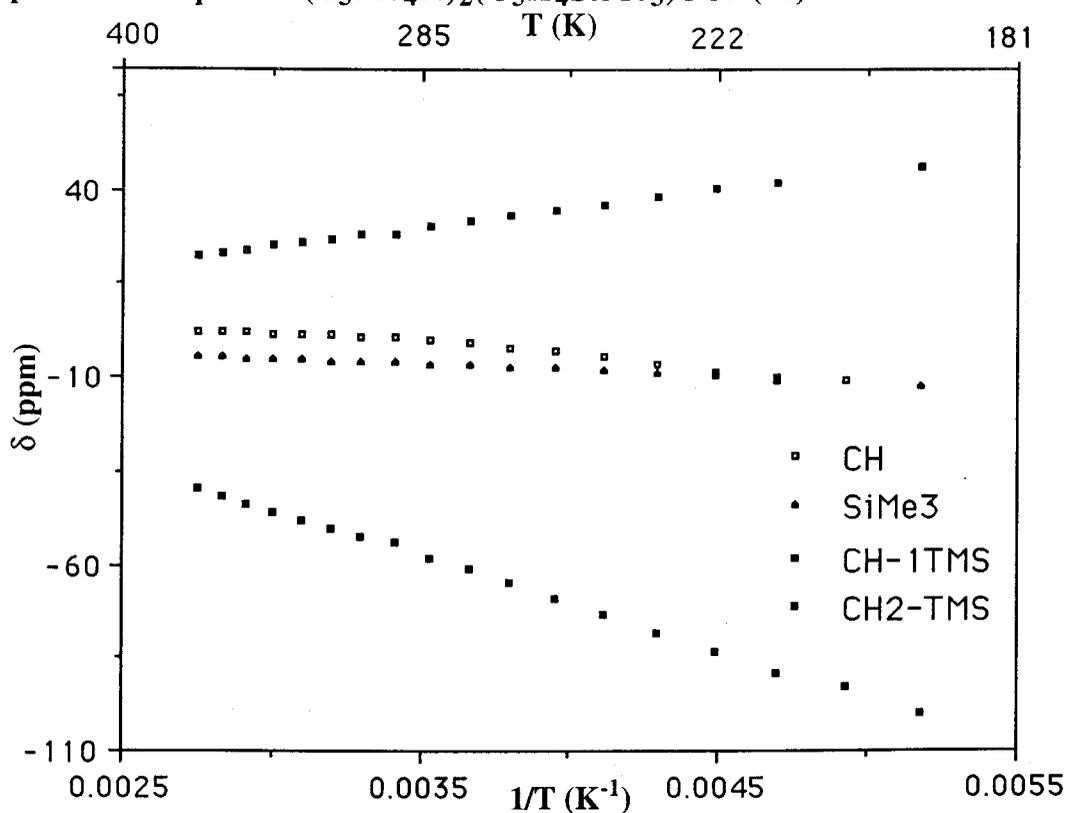


Figura 21b: Variación del desplazamiento químico (1H) con la temperatura para el compuesto $(C_5Me_4H)_2(C_5H_4SiMe_3)UCl$ (7c).

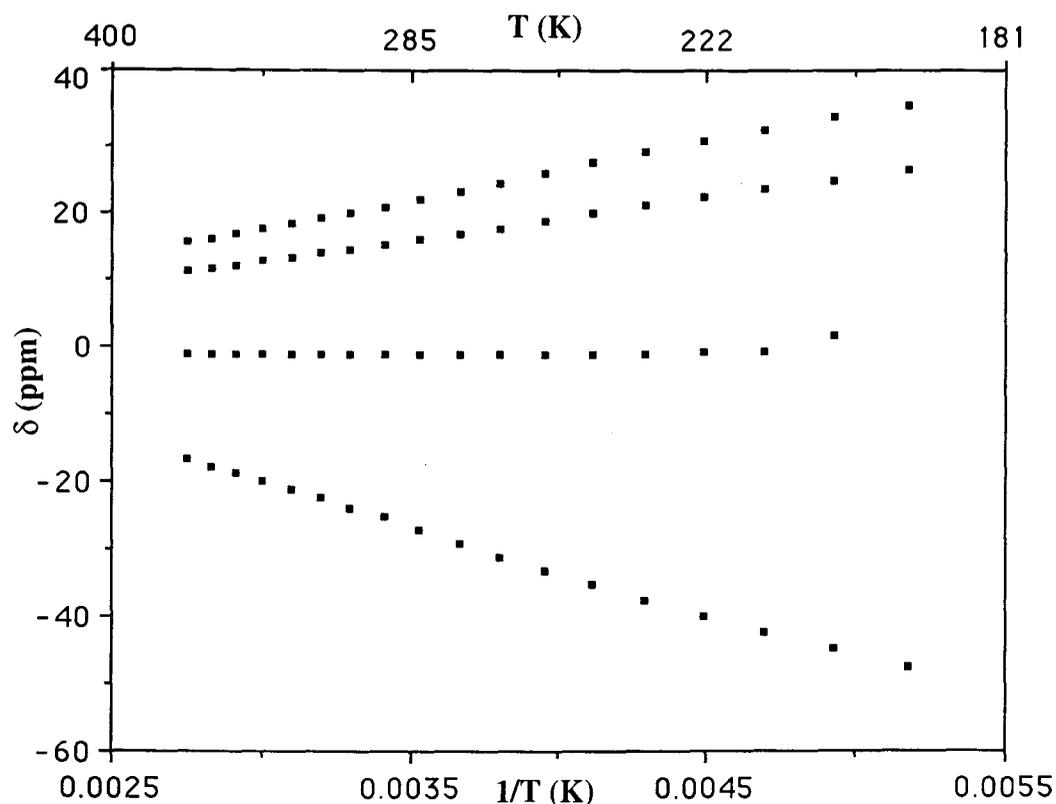


Figura 22 a: Variación del desplazamiento químico (1H) con la temperatura para el compuesto $(C_5Me_4H)_2(C_5H_5)UMe$ (8a).

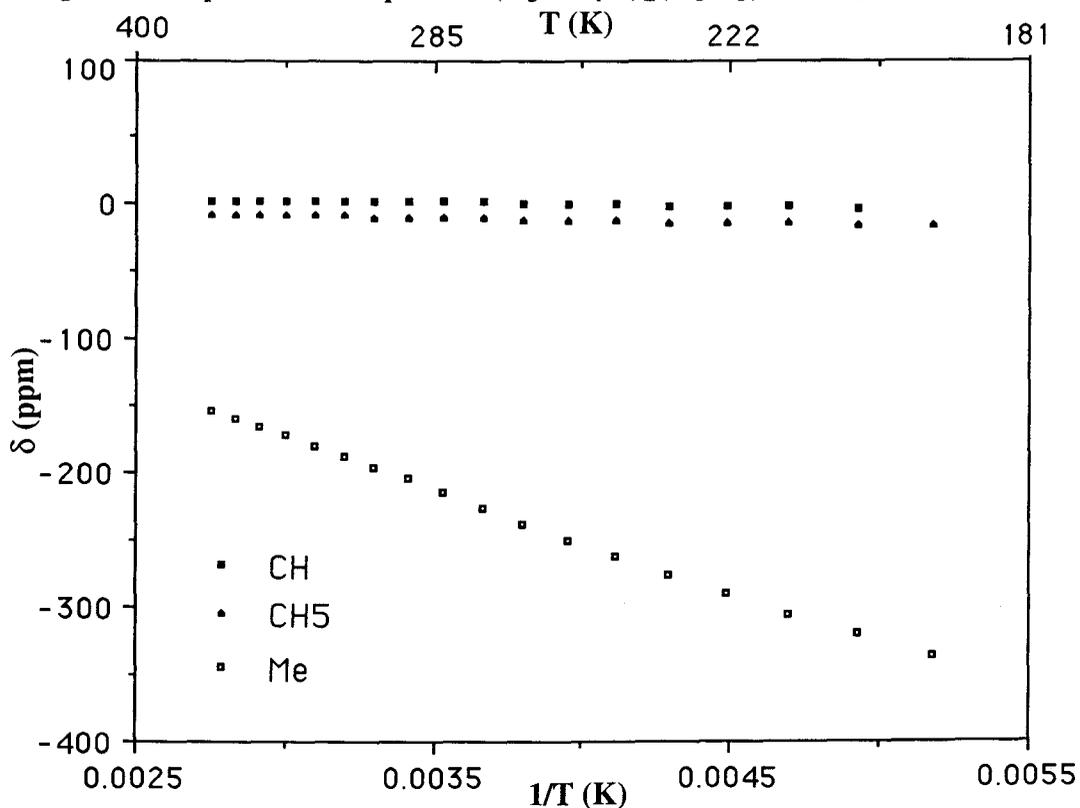


Figura 22 b: Variación del desplazamiento químico (1H) con la temperatura para el compuesto $(C_5Me_4H)_2(C_5H_5)UMe$ (8a).

II.4 REFERENCIAS

II.4 REFERENCIAS

- [1] G. Wilkinson, M. Roseblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *7*, 2125.
- [2] L.T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, *2*, 246.
- [3] E.D. Fischer, A. Treibuer, *Z. Naturforsch*, **1962**, *B 17*, 275.
- [4] A. Streitwieser, Jr.; U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 7364.
- [5] (a) T.J. Marks, A. Streitwieser, Jr.; *The Chemistry of the Actinides Elements*. Editores: J.J. Katz, G. T. Seaborg, L.R. Morss. Editorial: Chapman & Hall, London, **1986**, Vol.2, Capítulos 22 y 23. (b) M. Ephritikhine, *New. J. Chem.*, **1992**, *16*, 451. (c) F.T. Edelman, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, **1995**, vol. 4, Capítulo 2. Editor del volumen 4: M.F. Lappert. Editores jefes: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson. Editorial: Pergamon, Londres, 1995. (d) T.J. Marks, *Prog. Inorg. Chem.*, **1979**, 223.
- [6] (a) G. Brandi, M. Brunelli, G. Lugli, A. Mazzei, *Inorg. Chim. Acta*, **1973**, *7*, 319. (b) A.E. Gebala, M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 91. (c) T.J. Marks, A.M. Seyam, J.R. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 5529.
- [7] (a) J.M. Manriquez, P.J. Fagan, T.J. Marks, C.S. Day, V.W. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 7112. (b) P.J. Fagan, K.G. Moloy, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6959. (c) K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, R. Hoffmann, K.G. Moloy, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4467 y referencias citadas en estos trabajos.
- [8] W.G. Van der Sluys, C.J. Burns, A.P. Sattelberger, *Organometallics*, **1989**, *8*, 855.
- [9] (a) J.G. Brennan, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 514. (b) J. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 2649.
- [10] P. Zanella, S. Faleschini, L. Doretta, G. Faraglia, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, *26*, 353.

- [11] B. Kanellakopulos, C. Aderhold, E. Dornbeger, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *66*, 447.
- [12] G. Paolucci, G. Rosetto, P. Zanella, R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *284*, 213.
- [13] (a) A.L. Arduini, J. Malito, J. Takats, E. Ciliberto, I. Fragala, P. Zanella, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *326*, 49. (b) A. Berton, M. Porchia, G. Rossetto, P. Zanella, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *302*, 351. (c) P. Zanella, G. Rossetto, G. Paolucci, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *82*, 227. (d) A. Dormond, A. Aaliti, C. Moïse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1231.
- [14] (a) J. M. Manriquez, P.J. Fagan, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 3939. (b) P.J. Fagan, J.M. Manriquez, E.A. Maatta, A.M. Seyam, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6650.
- [15] C.E. Davies, I.M. Gardiner, J.C. Green, M.L.H. Green, N.J.Hazel, P.D. Grebenik, V.S.B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 669.
- [16] M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, *Acta Crystallogr., Set. C*, **1992**, *48*, 2135.
- [17] D.S.J. Arney, C.J. Burns, D.C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10068.
- [18] P.J. Fagan, J.M. Manriquez, S.H. Vollmer, C.S. Day, V.W. Day, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 2206.
- [19] M.R. Duttera, V.W. Day, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 2907.
- [20] Z. Lin, C.P. Brock, T.J. Marks, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *141*, 145.
- [21] J.W. Bruno, G. M. Smith, T.J. Marks, C.K. Fair, A.J. Schultz, J.M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 40.
- [22] (a) P.J. Fagan, J.M. Manriquez, T.J. Marks, V.W. Day, S.H. Vollmer, C.S. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5393. (b) L.D. Durfee, I.P. Rothwell, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 1059.

- [23] (a) K.G. Moloy, T.J. Marks, V.W. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5696.
(b) K.G. Moloy, P.J. Fagan, J.M. Manríquez, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 56.
- [24] A. Zalkin, J.G. Brennan, R.A. Andersen, *Acta Cryst.*, **1988**, *C44*, 2104.
- [25] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A. Singh, R.G. Taylor, D. Brown, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 561.
- [26] C.M. Fendrick, E.A. Mintz, L.D. Schertz, T.J. Marks, V.W. Day, *Organometallics*, **1984**, *3*, 819.
- [27] C.M. Fendrick, L.D. Schertz, V.W. Day, T.J. Marks, *Organometallics*, **1988**, *7*, 1828.
- [28] (a) A. Dormond C. Duval-Huet, J. Tirouflet, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *209*, 341. (b) A. Dormond, C. Duval-Huet, J. Tirouflet, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *210*, 83.
- [29] (a) E.A. Mintz, K.G. Moloy, T.J. Marks, V.W. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4692. (b) A. Dormond, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *256*, 47.
- [30] (a) P.C. Blake, M.F. Lappert, R.G. Taylor, J.L. Atwood, W.E. Hunter, H. Zhang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 3335 y referencias citadas en estos trabajos. (b) W.W. Lukens, Jr.; S.M. Beshouri, L.L. Blosch, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 901 y referencias citadas en estos trabajos.
- [31] F.G.N. Cloke, S.A. Hawkes, P.B. Hitchcock, P. Scott, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2895.
- [32] L.R. Avens, D.M. Barnhart, C.J. Burns, S.D. McKee, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 537.
- [33] W. Jahn, K. Yünlü, W. Oroschin, H.-D. Amberger, R.D. Fischer, *Inorganica Chimica Acta*, **1984**, *95*, 85.
- [34] W.W. Lukens, Jr; *Tesis Doctoral* bajo la supervisión del Dr. R. A. Andersen, **1995**, Departamento de Química, Universidad de California, Berkeley.

- [35] M. Weydert, J.G. Brennan, R.A. Andersen, R.G. Bergman, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3942.
- [36] (a) J.G. Brennan, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1756. (b) S.D. Stults, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1623.
- [37] J.M. Manriquez, P.J. Fagan, T.J. Marks, S.H. Vollmer, C.S. Day, V.W. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 5075.
- [38] P.J. Fagan, J.M. Manriquez, T.J. Marks, C.S. Day, S.H. Vollmer, V.W. Day, *Organometallics*, **1982**, *1*, 170.
- [39] (a) P.C. Blake, E. Hey, M.F. Lappert, J.L. Atwood, H. Zhang, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *353*, 307. (b) P.C. Blake, M.F. Lappert, J.L. Atwood, H. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1436.
- [40] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5ª Edición, Editorial: Wiley Interscience Publication, USA. **1988**, *Capítulo 4*, 123.
- [41] W.C. Finch, R.D. Gillespie, D. Hedden, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 6221.
- [42] D.C. Sonnenberger, E.A. Mintz, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3484.
- [43] J.S. Parry, E. Carmona, resultados pendientes de publicación.

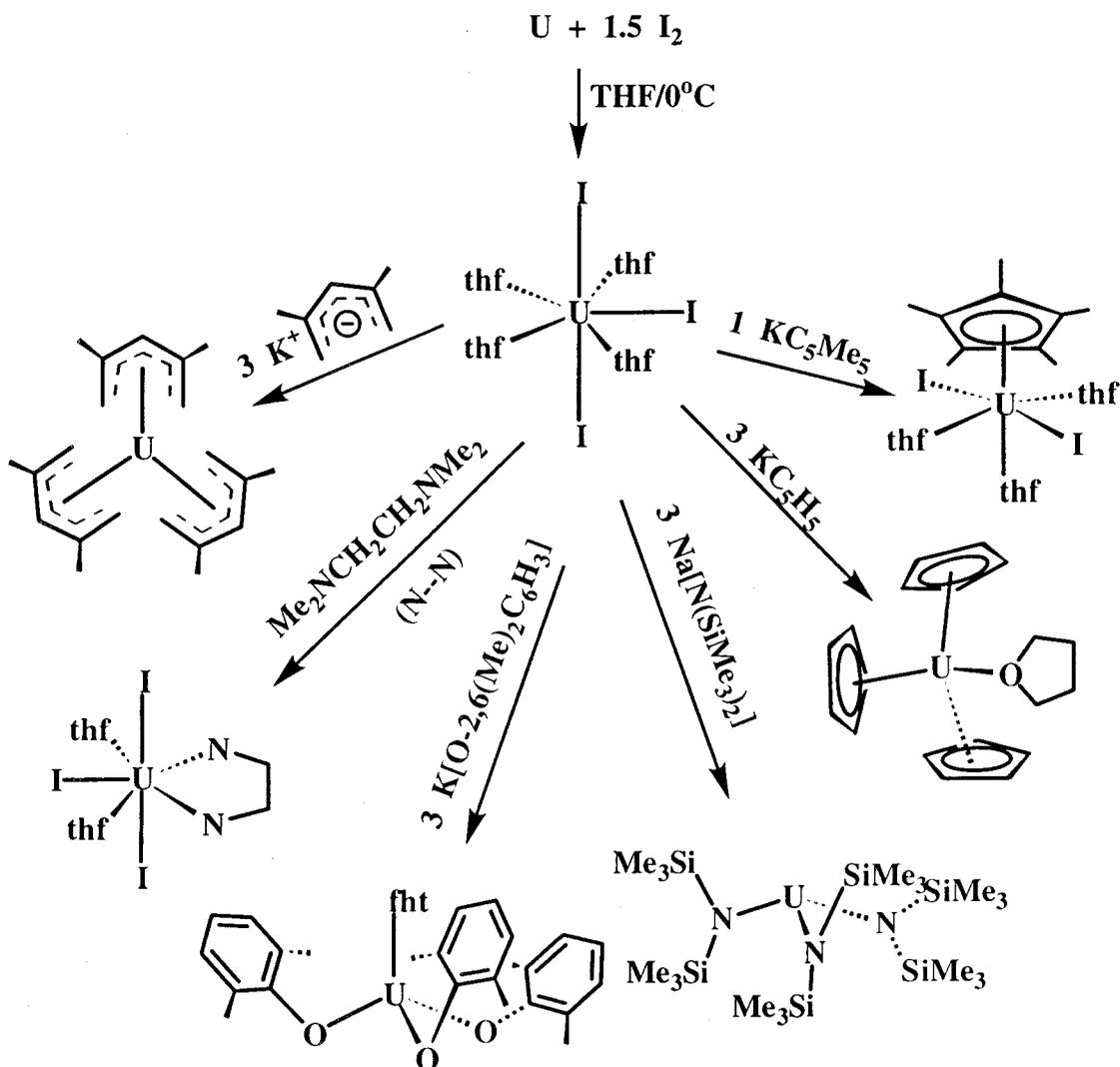
CAPÍTULO III

III.1 INTRODUCCIÓN

III.1 INTRODUCCIÓN

III.1.1 Consideraciones generales.

Aunque el estado de oxidación +3 del U sigue en importancia al +4 en la química organometálica de este elemento, está comparativamente mucho menos desarrollado que éste debido en gran medida a su tendencia a evolucionar hacia los estados superiores (+4 á +6). Muchos de los compuestos de U(III) se obtienen, como se discutirá en el lugar pertinente, por reducción de los precursores de U(IV) más apropiados en cada caso, pero también resulta posible el acceso a estas sustancias utilizando materiales de



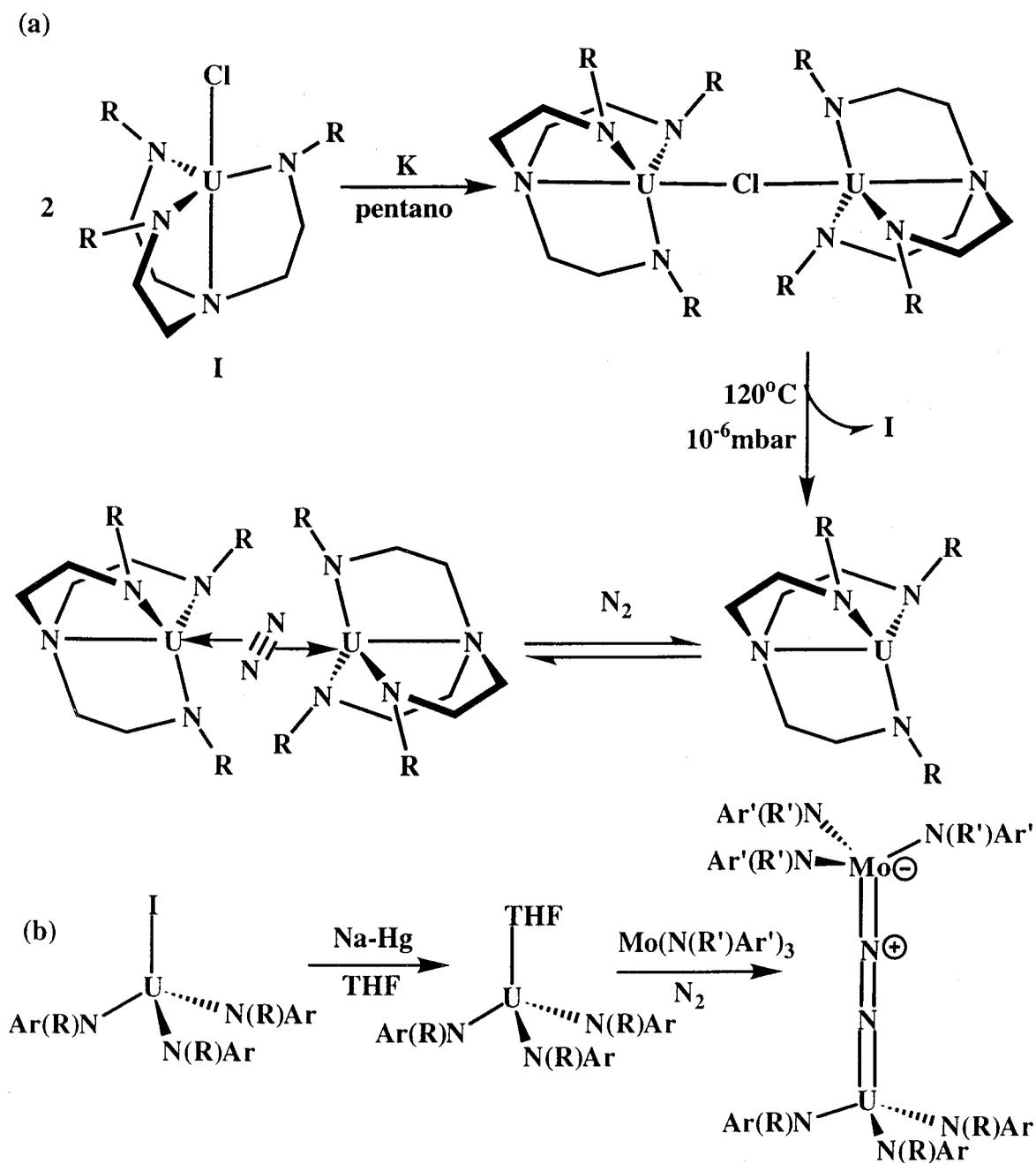
partida de uranio trivalente, entre los que destaca sobremanera el triyoduro $UI_3(THF)_4$.^[1] En el Esquema 5 se ilustra la preparación de este compuesto y su utilidad para la síntesis de compuestos de U(III) de naturaleza diversa.

Se conoce una amplia gama de compuestos organometálicos de U(III) y también de otras especies estrechamente relacionadas con ellos tales como los alcóxidos o los compuestos de tipo amido. Entre los que contienen enlaces σ M-C, sobresale por su interés el $U[CH(SiMe_3)_2]_3$, que hasta el presente es el único alquilo homoléptico de U(III).^[2] Este compuesto tiene una estructura singular, en la que los tres grupos R unidos al U forman la base de una pirámide triangular en cuyo vértice se dispone el átomo metálico, el cual participa además en tres interacciones de naturaleza agóstica que implican a otros tantos grupos CH_3 en posición γ , los cuales se relacionan unos con otros mediante un eje de simetría ternario.

El Esquema 5 recoge distintos compuestos representativos de U(III). Aunque el $U[N(SiMe_3)_2]_3$ fue preparado por Andersen y colaboradores en 1979,^[3] en fechas muy recientes algunos miembros de esta familia de las amidas de U(III) han adquirido una especial relevancia puesto que su uso ha permitido la síntesis de los primeros complejos de dinitrógeno de un elemento actínido. En el Esquema 6 se ilustran estos hallazgos^[4] que, junto con los anteriores en el tiempo, relativos al aislamiento de los primeros carbonilos de un elemento de las series f ,^[5,6] y los aún anteriores, referentes a los complejos de composición $Cp'_3U(CNR)$,^[5] han abierto perspectivas hasta hace poco insospechadas en la química organoactínida.

III.1.2 Compuestos de tipo Cp'_3U y Cp'_3UL .

A diferencia de los metales de transición d , para los elementos f la unión a tres ligandos de tipo ciclopentadienilo constituye el modo de coordinación más frecuente.^[7] Las razones que explican estas diferencias y la naturaleza del enlace en la agrupación

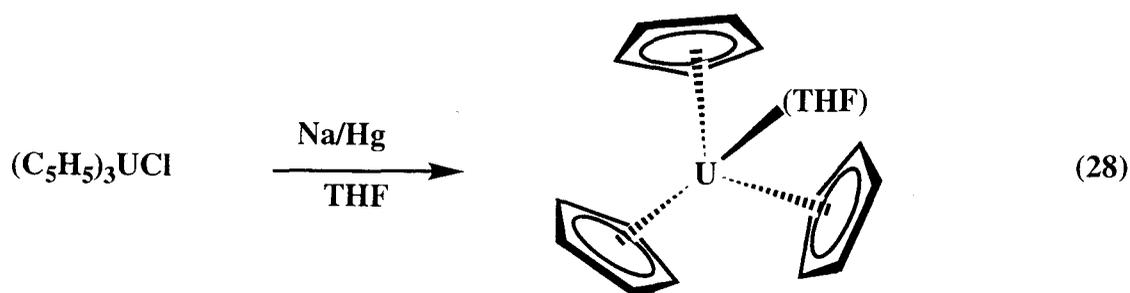


Esquema 6

$\text{Cp}'_3\text{An}$ se discutirán en el apartado III.1.3. En el estado de oxidación +3 que se está considerando en este capítulo, el uranio forma muy mayoritariamente compuestos de composición $\text{Cp}'_3\text{U}$ y $\text{Cp}'_3\text{UL}$ (L = base de Lewis neutra), aunque se conocen algunas especies aniónicas de formulación $[\text{Cp}'_3\text{UX}]^-$, siendo X = halógeno.^[8]

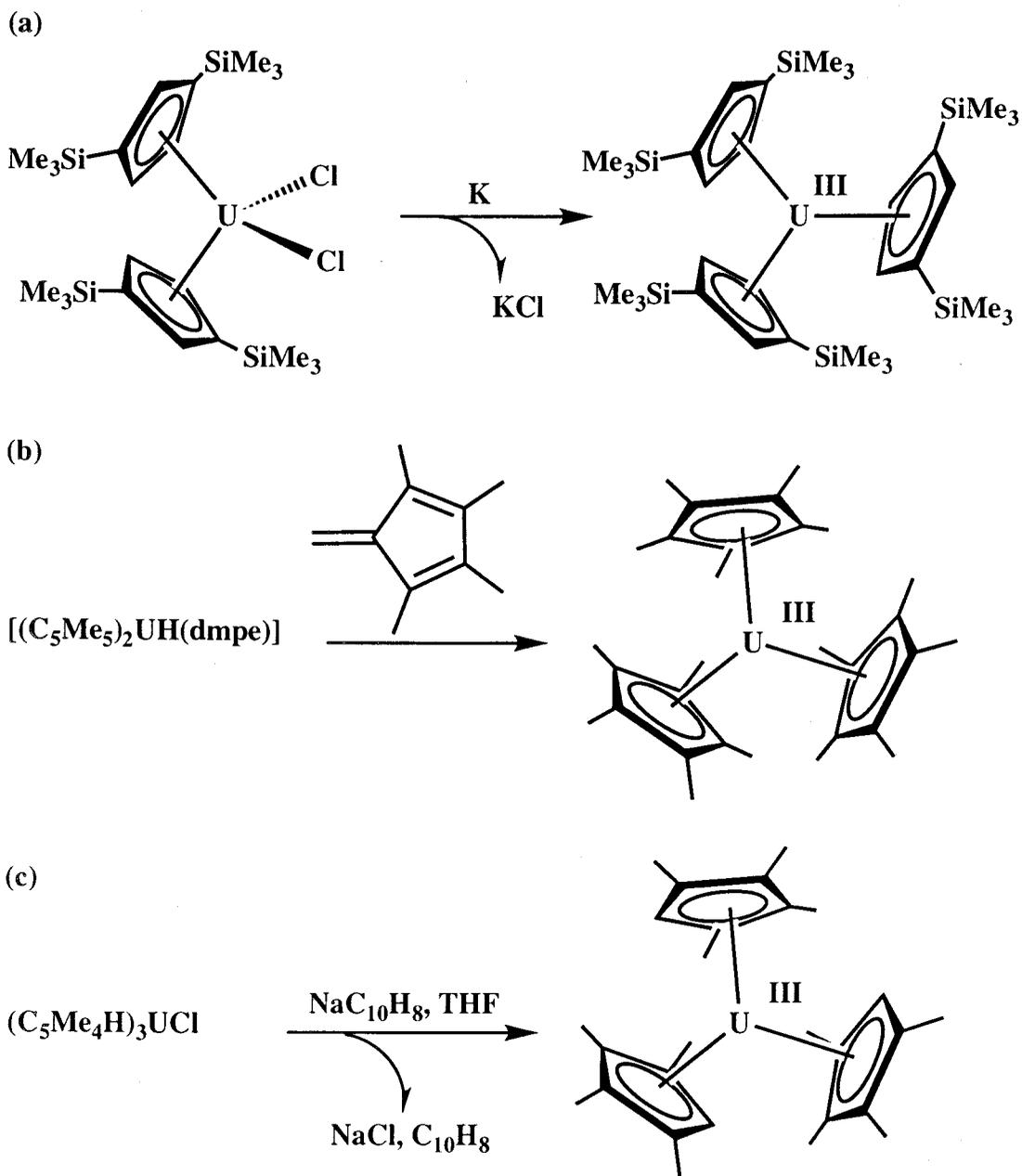
Entre los primeros compuestos organometálicos de U(III) se encuentra el

$(C_5H_5)_3U$,^[9] preparado por Fischer y colaboradores en 1970. Esta sustancia, de estructura polímera en estado sólido, es un ácido de Lewis fuerte y reacciona con el THF, los nitrilos, los isonitrilos, etc., formando los correspondientes aductos. Como se discutirá en el apartado siguiente, la elevada capacidad aceptora de los metallocenos Cp'_3U tiene su origen en la existencia en el átomo metálico de un orbital vacío, de simetría a_1 (en C_{3v} ; a'_1 en D_{3h}) que posee un importante carácter $6d_{z^2}$. El aducto de THF, $(C_5H_5)_3U(THF)$, más útil desde el punto de vista sintético que el metalloceno libre por su mayor solubilidad, se puede preparar siguiendo el procedimiento^[8a] que se ilustra en la Ecuación 28.



La acidez de Lewis de los fragmentos Cp'_3U y el elevado radio iónico del uranio trivalente (1.17 \AA ^[10]) son probablemente los factores responsables de que los compuestos Cp'_3U escaseen frente a los aductos Cp'_3UL . La obtención de los primeros en forma monómera ha requerido el empleo de ligandos Cp' que contienen sustituyentes voluminosos. Andersen y colaboradores prepararon los uranocenos de composición $(C_5H_4R)_3U$, para $R = Bu^t$ y $SiMe_3$, y caracterizaron el segundo de ellos mediante difracción de rayos X.^[11] Hasta hace muy poco tiempo el mencionado compuesto era el único uranoceno de esta composición general caracterizado en estado sólido. Hace tan sólo dos años, Evans y colaboradores prepararon el $(C_5Me_5)_3U$ y determinaron su estructura cristalina^[12] y todavía más recientemente Andersen y nuestro propio grupo lo han hecho con los compuestos $[1,3-(SiMe_3)_2C_5H_3]_3U$ y $(C_5Me_4H)_3U$, respectivamente.^[6,13a] Aunque no guarde relación con el contenido de esta Tesis, resulta

obligado hacer mención en este contexto al compuesto $[1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3]_3\text{Th}$, caracterizado estructuralmente por Lappert y colaboradores hace ya algunos años,^[14] y que constituye el único metaloceno de Th(III) conocido hasta el presente. En el Esquema 7 se presenta la síntesis de algunos uranocenos:^[6,12,13a]

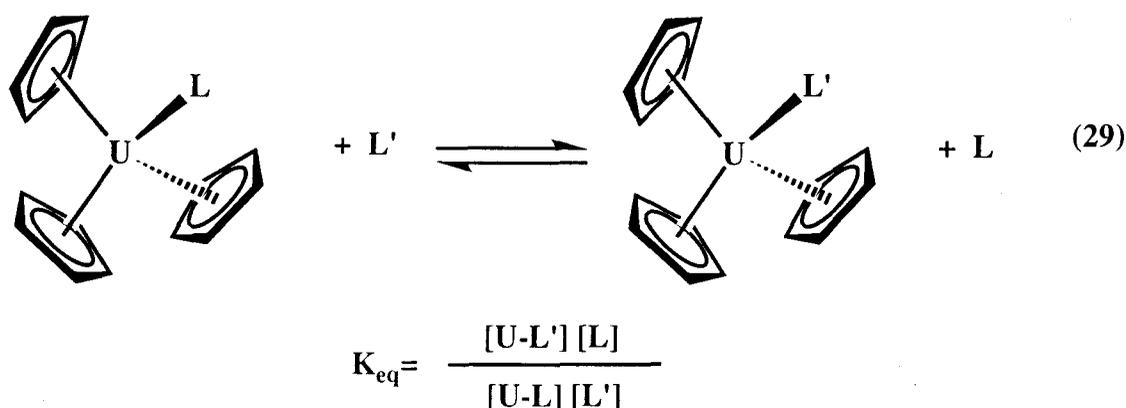


Esquema 7

Aunque como ya se ha referido se conocen muchos aductos de composición

Cp'_3UL , por razones de coherencia y de espacio, la breve reseña que sigue a continuación se concentrará en aquéllos en los que L es un ligando no clásico, es decir, un ligando aceptor π . Resulta pertinente, y no sólo por razones históricas, comentar que en 1970 Fischer describió el compuesto $(C_5H_5)_3U(CNCy)$ ($Cy = C_6H_{11}$, ciclohexilo) que se caracterizó por un valor de $\nu(CN)$ superior al del ligando libre (2160 vs. 2130 cm^{-1}), pero, sin embargo, aproximadamente 40 cm^{-1} menor que el observado en los complejos análogos de los elementos lantánidos.^[9] Esta circunstancia fue atribuida a la existencia de retrodonación π , $U(III) \rightarrow CNR$, desde los orbitales $5f\pi$ del elemento actínido a los π^* del isonitrilo.

La posibilidad de que exista interacción $\pi U \rightarrow L$ en los complejos de esta clase ha suscitado un enorme interés en los últimos años. El estudio por Andersen y colaboradores^[15] del equilibrio que se recoge en la Ecuación 29, ha puesto de



manifiesto que la afinidad de las bases de Lewis que se relacionan a continuación por el metaloceno $(C_5H_4Me)_3U$ varía en el orden $PMe_3 > P(OMe)_3 > NC_5H_5 > SC_4H_8 \sim OC_4H_8 > N(CH_2CH_2)_3CH > CO$. Los mismos autores encontraron que los fosfitos $P(OR)_3$ y los isonitrilos CNR , que habitualmente actúan como ligandos aceptores π , se unen más fuertemente al fragmento Cp'_3U que la piridina, el THF o los nitrilos, NCR , que son ligandos donadores sigma.^[15] Estas conclusiones previas encontraron ulterior apoyo en los resultados de diversos estudios cristalográficos.^[16] Así, los compuestos isoestructurales de U y Ce, $(C_5H_4Me)_3M[N(CH_2CH_2)_3CH]$, que contienen al ligando

donador σ quinuclidina, presentan $d(M-N)$ comparables, mientras que las $d(M-P)$ en los complejos de U, $(C_5H_4Me)_3UL$ ($L = PMe_3, P(OCH_2)_3CEt$) son significativamente más cortas (aproximadamente 0.1 \AA) que en los análogos de cerio. Se soporta así la hipótesis de que existe retrodonación π , $U \rightarrow L$ en los complejos que contienen ligandos fosfina o fosfito, pero no en los similares de Ce, en los que el enlace Ce-L sería estrictamente de tipo sigma o de naturaleza electrostática.

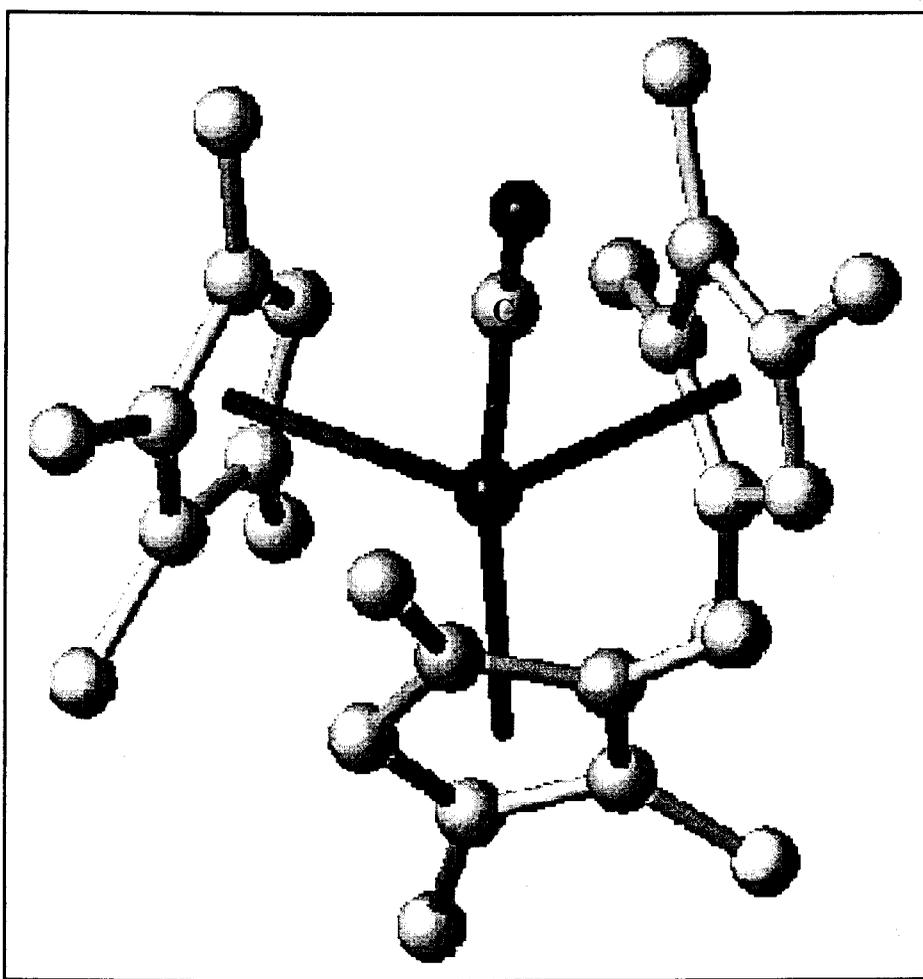


Figura 23: Imagen de la estructura de $(C_5Me_4H)_3U(CO)$ reproducida con el programa SYBIL 6.4 (Tripos Inc.) a partir de los datos difracción de rayos X.

El posterior estudio de otros sistemas similares proporcionó conclusiones análogas. Una observación paradigmática fué la de la acción del CO sobre el compuesto

$(C_5H_4SiMe_3)_3U$, que se tradujo en la detección del primer carbonilo (aunque no aislable) de un elemento *f*.^[5] El compuesto $(C_5H_4SiMe_3)_3U(CO)$ no puede aislarse y sólo es estable en presencia de CO pero presenta $\nu(CO)$ a 1976 cm^{-1} , es decir, casi 170 cm^{-1} menos que el CO libre. Como se discutirá más adelante esta disminución se justifica mediante cálculos teóricos que apoyan una importante retrodonación $U(5f\pi) \rightarrow CO(\pi^*)$. El reciente aislamiento por nuestro grupo^[6] del carbonilo $(C_5Me_4H)_3U(CO)$, y su caracterización estructural mediante difracción de rayos X (Figura 23), han confirmado de modo inequívoco las hipótesis anteriores. Este compuesto presenta $\bar{\nu}(CO)$ a 1880 cm^{-1} (suspensión en nujol; en el CO libre esta banda aparece a 2143 cm^{-1}) y se caracteriza por una $d(U-CO)$ de $2.383(6)\text{ \AA}$ que es casi 0.2 \AA más corta que la $d(U-CNEt)$ del complejo $(C_5H_4SiMe_3)_3U(CNEt)$.^[5]

III.1.3 El enlace en la agrupación Cp'_3U y en los aductos Cp'_3UL .

Como se ha indicado en las secciones anteriores, la distribución de tres anillos η^5-Cp' alrededor de un átomo de U constituye el modo de coordinación más común de sus compuestos organometálicos. Esta aseveración es también aplicable a otros elementos *5f* y podría en cierta medida extenderse a los *4f*, pero en cambio en los compuestos de las series *d* las distribuciones Cp'_3M son harto infrecuentes. Se conocen de hecho muy pocos compuestos de composición Cp'_3M , ninguno de los cuales, con las excepciones de los "seudolantánidos" Cp_3Y ^[17] y Cp_3La ^[18], y del recientemente descrito $(C_5H_5)_3Zr$,^[19] contiene a los tres anillos unidos del modo pentahapto, η^5 . Así, el Cp_3Sc tiene una estructura dímica que consiste de dos unidades $(\eta^5-Cp)_2Sc$ que se unen mediante dos grupos $\eta^1-C_5H_5$;^[20] el Cp_3Ti ^[21] contiene dos anillos η^5 y un tercero η^2 y, finalmente en el Cp_3Tc y en el Cp_3Re hay también dos grupos $\eta^5-C_5H_5$ y uno $\eta^1-C_5H_5$.^[22]

III.1.3.1 Los orbitales *f*.

Aunque los químicos inorgánicos hacen una utilización profusa de los orbitales atómicos *s*, *p* y *d*, los de tipo *f* resultan, en general, muy poco familiares, con frecuencia casi desconocidos. Por esta razón, y por la circunstancia adicional de que ésta es la primera Tesis Doctoral de nuestro grupo de trabajo sobre la química organometálica de los elementos de las series *f*, se ha considerado de interés describir en esta sección las características de estos orbitales, y en particular sus propiedades direccionales, es decir, las representaciones gráficas de sus funciones de probabilidad angular.

Cuando el número cuántico principal *n* toma valores ≥ 4 , el número cuántico *l* del momento angular orbital puede adoptar el valor 3, entre otros. El vector \vec{l} está cuantizado y encuentra $2l+1$, es decir siete, orientaciones posibles en el espacio, definidas por los correspondientes valores del número cuántico m_l ($\pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$). Como es bien conocido, este número cuántico especifica el valor de la componente *z* del momento angular orbital. Los orbitales así definidos se designan, como también es bien sabido, mediante la letra *f*, *4f* para los elementos lantánidos y *5f* en el caso de los actínidos, y son antisimétricos, es decir, de naturaleza *u* (ungerade = impar) respecto a la inversión.

La componente angular de la función de ondas $\Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r) \times Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$, es decir, el denominado esférico armónico, $Y_l^{m_l}(\theta, \phi) = \theta_l^{m_l} (2\pi)^{-1/2} e^{-im_l\phi}$ depende de los valores de *l* y m_l y se expresa habitualmente en función de las coordenadas polares θ y ϕ . Tales esféricos armónicos quedan definidos por las expresiones matemáticas siguientes:^[7a,23]

$$Y_3^0 = (7/8)^{1/2} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)(2\pi)^{-1/2} \quad (m_l = 0)$$

$$Y_3^{\pm 1} = (21/32)^{1/2} (5\cos^2\theta - 1)(\sin\theta)(2\pi)^{-1/2} e^{\pm i\phi} \quad (m_l = \pm 1)$$

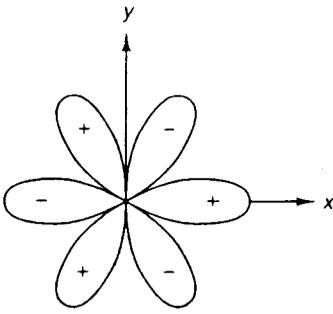
$$Y_3^{\pm 2} = (105/16)^{1/2} (\sin^2\theta)(\cos\theta)(2\pi)^{-1/2} e^{\pm 2i\phi} \quad (m_l = \pm 2)$$

$$Y_3^{\pm 3} = (35/32)^{1/2} (\sin^3\theta)(2\pi)^{-1/2} e^{\pm 3i\phi} \quad (m_l = \pm 3)$$

Como puede verse, todos los esféricos armónicos tienen una componente imaginaria excepto el Y_3^0 . Los orbitales de este tipo se denominan^[24] *densidades de carga rotantes* u *orbitales rotantes*, y se usan con frecuencia puesto que ofrecen la ventaja de poseer un momento angular definido, es decir, tienen asociado un determinado valor de m_l . Con mucha asiduidad, y con la finalidad de eliminar la componente imaginaria, se usan combinaciones lineales de las funciones anteriores que dan lugar a las denominadas *densidades de carga estacionarias* u *orbitales estacionarios*. La relación entre uno y otro tipo de *orbital* o *densidad de carga* y de ambos con el *momento angular* es simple e implica al número de planos nodales que poseen los orbitales estáticos cuando se observan a lo largo del eje z. Como se muestra en la figura 24 uno de los pares de orbitales de la *serie general* de orbitales f (véase más adelante el significado de esta terminología), el formado por $f_{x(x^2-3y^2)}$ y $f_{y(3x^2-y^2)}$, posee tres planos nodales que contienen al eje z. Estos *orbitales estáticos* derivan de un par de *orbitales rotantes* equivalentes que se diferencian sólo en que giran en sentido opuestos. En la figura 25 se representan las "*formas imaginarias*" de estos orbitales f . Como para los p y los d , el par caracterizado por $|m_l| = l$ tiene la densidad de carga localizada muy mayoritariamente en el plano XY. Dichas *distribuciones de carga rotantes* se combinan en fase y desfasadas (matemáticamente la suma de las funciones y la diferencia dividida por i , respectivamente) originando las *distribuciones estáticas*. Los dos *rotantes* que dan lugar a los orbitales f antes mencionados tienen valores de $m_l = +3$ y -3 y los orbitales estáticos que resultan se caracterizan por poseer *tres* planos nodales que contienen al eje z. De manera similar, los *orbitales estáticos* (o *reales*) f_{xyz} y $f_{z(x^2-y^2)}$ poseen *dos* planos nodales que contienen al eje z y derivan de las combinaciones de los *orbitales rotantes* definidos por $m_l = +2$ y -2 . Finalmente, los orbitales estacionarios f_{xz^2} y f_{yz^2} tienen sólo *un* plano nodal y proceden de los rotantes cuyo momento angular orbital está definido por $m_l = +1$ y -1 . La función Y_3^0 es real y corresponde al orbital f_{z^3} .

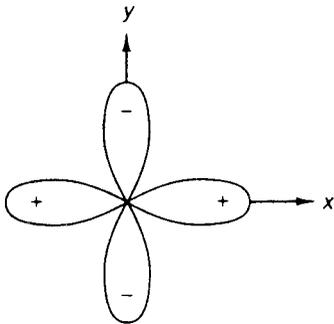
Estos siete orbitales, cuyos símbolos simplificados son $f_{z^3}, f_{xz^2}, f_{yz^2}, f_{xyz}, f_{z(x^2-y^2)}, f_{x(x^2-3y^2)}, f_{y(3x^2-y^2)}$, constituyen la denominada *serie*

general de orbitales f .



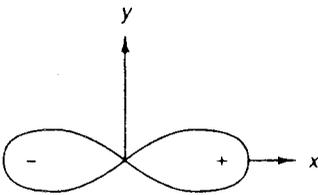
$$\left. \begin{array}{l} f_{x(x^2-3y^2)} \\ f_{y(3x^2-y^2)} \end{array} \right\} 3 \text{ nodos}$$

El diagrama corresponde al orbital $f_{x(x^2-3y^2)}$. El $f_{y(3x^2-y^2)}$ resulta de una rotación de 30° en el sentido contrario al de las agujas del reloj.



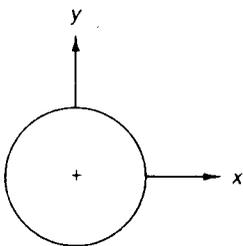
$$\left. \begin{array}{l} f_{z(x^2-y^2)} \\ f_{xyz} \end{array} \right\} 2 \text{ nodos}$$

Se muestra el orbital $f_{z(x^2-y^2)}$; el orbital f_{xyz} se obtiene mediante un giro de 45° en el sentido opuesto al de las agujas del reloj.



$$\left. \begin{array}{l} f_{xz^2} \\ f_{yz^2} \end{array} \right\} 1 \text{ nodo}$$

La figura corresponde al orbital f_{xz^2} ; el f_{yz^2} resultaría de un giro de 90° en el sentido opuesto al de las agujas del reloj.



$$f_{z^3}, \text{ ningún nodo.}$$

Figura 24: Perspectiva de la distribución de los nodos de los orbitales f tomada a lo largo del eje z .

En la Tabla 5 se especifica en cada caso la expresión correspondiente^[25] a la parte angular de la función de onda, tanto en coordenadas polares como cartesianas, y en la

Figura 26 se representan las correspondientes funciones de probabilidad angular.[26]

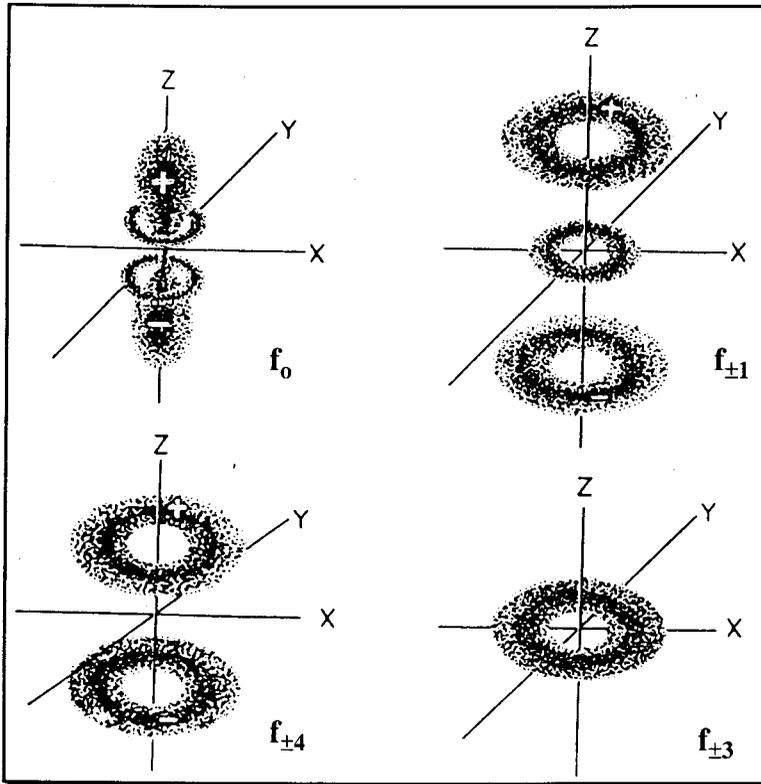


Figura 25: Las "formas imaginarias" de la dependencia angular de los orbitales f .

Tabla 5: Expresión de la parte angular de la función de onda de los orbitales f de la serie general, en coordenadas polares y cartesianas.

Símbolo	Coordenadas Polares	Coordenadas Cartesianas	Factor de Normalización
f_{z^3}	$(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$	$z(5z^2 - 3r^2)/r^3 [2z^3 - 3z(x^2 + y^2)]/r^3$	$1/4(7/\pi)^{1/2}$
f_{xz^2}	$(5\cos^2\theta - 1)\text{sen}\theta\cos\phi$	$x(5z^2 - r^2)/r^3 [4xz^2 - x(x^2 + y^2)]/r^3$	$1/8(42/\pi)^{1/2}$
f_{yz^2}	$(5\cos^2\theta - 1)\text{sen}\theta\cos\phi$	$y(5z^2 - r^2)/r^3 [4yz^2 - y(x^2 + y^2)]/r^3$	$1/8(42/\pi)^{1/2}$
f_{xyz}	$\text{sen}^2\theta\cos\theta\text{sen}2\phi$	xyz/r^3	$1/4(105/\pi)^{1/2}$
$f_{z(x^2 - y^2)}$	$\text{sen}^2\theta\cos\theta\text{sen}2\phi$	$z(x^2 - y^2)/r^3$	$1/4(105/\pi)^{1/2}$
$f_{x(x^2 - 3y^2)}$	$\text{sen}^3\theta\cos 3\phi$	$x(x^2 - 3y^2)/r^3$	$1/8(70/\pi)^{1/2}$
$f_{y(3x^2 - y^2)}$	$\text{sen}^3\theta\cos 3\phi$	$y(3x^2 - y^2)/r^3$	$1/8(70/\pi)^{1/2}$

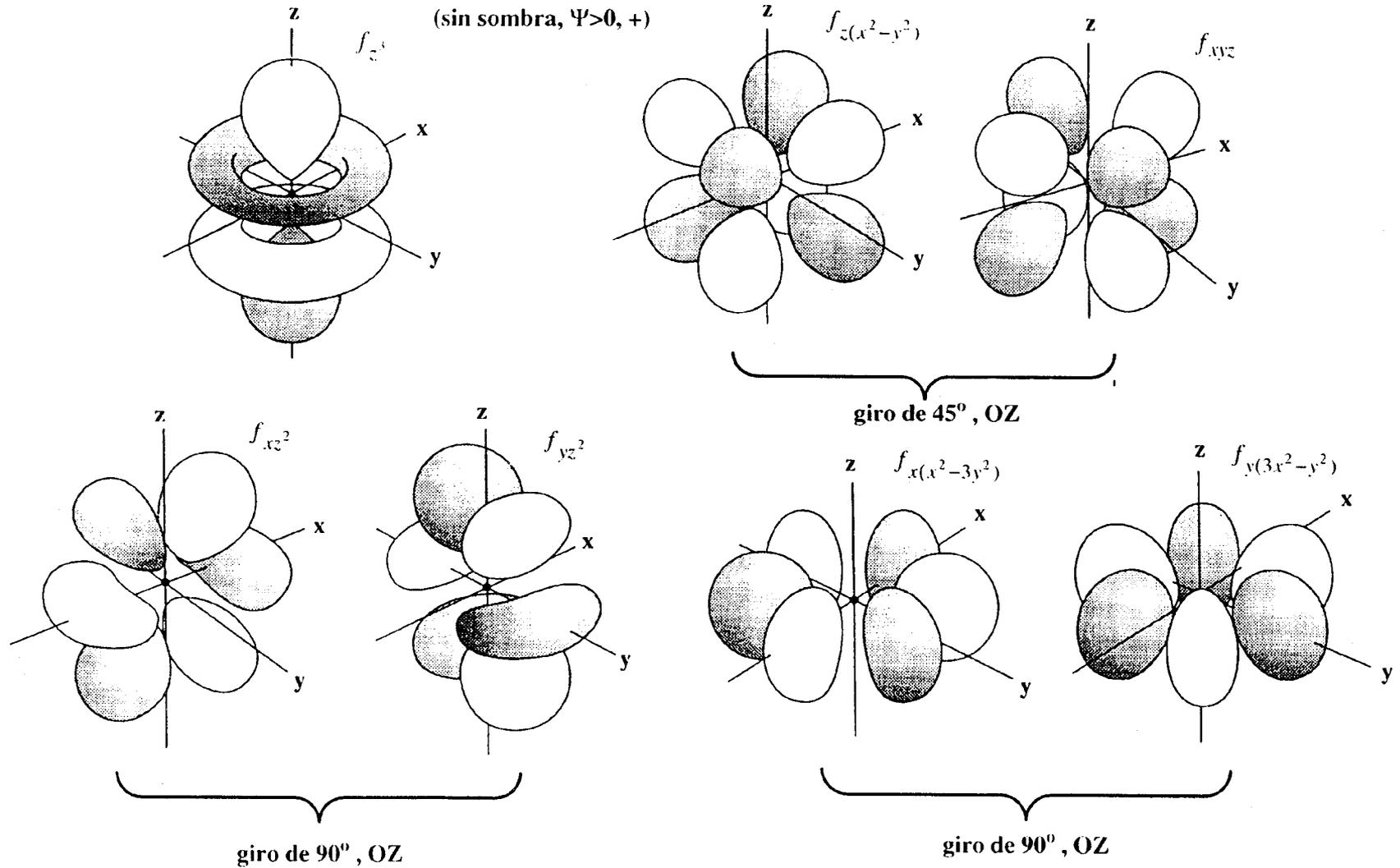


Figura 26: Funciones de probabilidad angular de la *serie general* de orbitales f .

Debe ser evidente que las combinaciones lineales antes mencionadas no son las únicas que conducen a series de funciones ortogonales. En otras palabras, pueden utilizarse, y de hecho así se hace en la práctica, otras series de funciones distintas a las anteriores. Cuando el ión lantánido o actínido forma parte de un complejo de simetría cúbica (en la práctica esto se restringe a la O_h y T_d , y a otros grupos puntuales relacionados con los anteriores) se emplea la llamada *serie cúbica* de orbitales f que está constituida por los orbitales $f_{z^3}, f_{x^3}, f_{y^3}, f_{xyz}, f_{z(x^2-y^2)}, f_{x(z^2-y^2)}$ y $f_{y(z^2-x^2)}$. Como puede comprobarse tres de estos orbitales, f_{z^3}, f_{xyz} y $f_{z(x^2-y^2)}$ coinciden con los de la *serie general*. En la Tabla 6 se recogen las expresiones cartesianas de estos orbitales y se especifican también sus propiedades de simetría en un entorno de coordinación de simetría O_h . La figura 27 contiene la representación gráfica de las funciones de probabilidad angular de estos orbitales de la *serie cúbica*.

Tabla 6: Expresión de la parte angular de la función de onda de los orbitales f de la serie cúbica, en coordenadas polares y cartesianas.

Símbolo	Coordenadas Cartesianas	Factor de Normalización	Simetría de los orbitales
f_{xyz}	xyz/r^3	$1/4(105/\pi)^{1/2}$	A_{2u}
f_{x^3}	$x(5x^2-3r^2)/r^3[2x^3-3x(y^2+z^2)]/r^3$	$1/4(7/\pi)^{1/2}$	T_{1u}
f_{y^3}	$y(5y^2-3r^2)/r^3[2y^3-3y(x^2+z^2)]/r^3$	$1/4(7/\pi)^{1/2}$	T_{1u}
f_{z^3}	$z(5z^2-3r^2)/r^3[2z^3-3z(x^2+y^2)]/r^3$	$1/4(7/\pi)^{1/2}$	T_{1u}
$f_{z(x^2-y^2)}$	$z(x^2-y^2)/r^3$	$1/4(105/\pi)^{1/2}$	T_{2u}
$f_{x(z^2-y^2)}$	$x(z^2-y^2)$	$1/4(105/\pi)^{1/2}$	T_{2u}
$f_{y(z^2-x^2)}$	$y(z^2-x^2)$	$1/4(105/\pi)^{1/2}$	T_{2u}

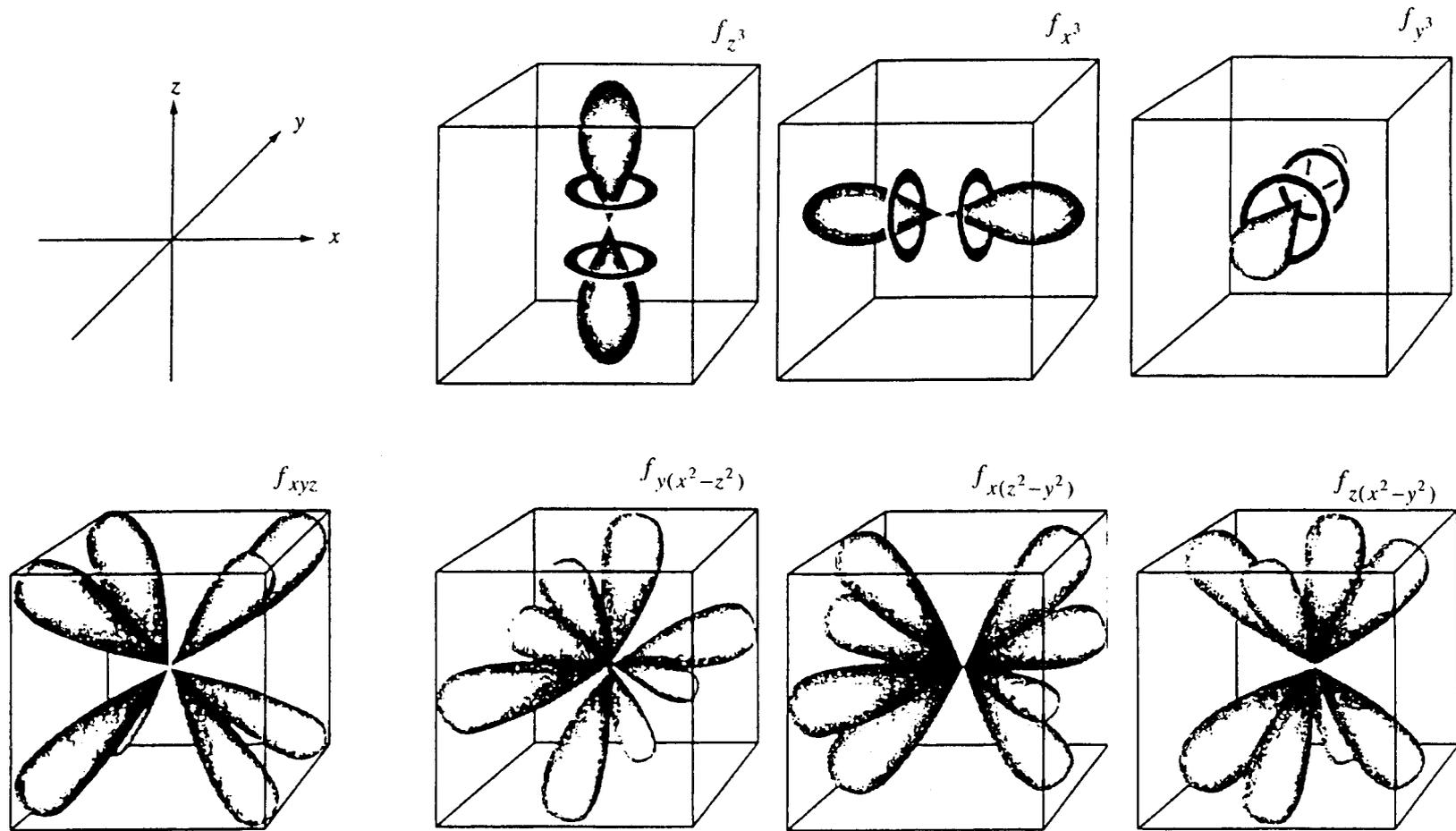


Figura 27: Funciones de probabilidad angular para la *serie cúbica* de orbitales atómicos f . La utilidad de esta serie se limita a los complejos de simetría O_h , T_d o relacionadas con éstas.

Los metallocenos de uranio de composición Cp'_3U y Cp'_3UL , cuyas características de enlace se describirán en el siguiente apartado de esta Memoria, poseen en general simetría ternaria (por ejemplo D_{3h} idealizada (o C_{3h}) en el caso de las moléculas de Cp'_3U , o C_{3v} en los aductos Cp'_3UL). En la Tabla siguiente se especifican las propiedades de simetría de los orbitales f en estos grupos puntuales.

Tabla 7. Simetría de la *serie general* de orbitales f en los grupos D_{3h} y C_{3v} .

Orbital	D_{3h}	C_{3v}
$f_{z^3}[f\sigma]$	a_2''	a_1
$(f_{xz^2}, f_{yz^2})[f\pi]$	e'	e
$(f_{xyz}, f_{z(x^2-y^2)})[f\delta]$	e''	e
$(f_{x(x^2-3y^2)})[f\phi]$	a_1'	a_1
$(f_{y(3x^2-y^2)})[f\phi]$	a_2'	a_2

III.1.3.2 Interacciones $Cp'-U$ en los uranocenos Cp'_3U . Extensión a los aductos Cp'_3UL .

La descripción del enlace en los compuestos Cp'_3U y Cp'_3UL que se efectúa en este apartado es un compendio de los detallados estudios realizados por Lauer y Hoffmann^[27] y sobre todo por Bursten y colaboradores.^[28]

La interacción de los 5 orbitales $p\pi$ de los cinco átomos de C de un anillo de $C_5H_5^-$ (simetría D_{5h}) origina tres orbitales moleculares de enlace $a''_2(\pi_1) + e''(\pi_2)$, que contendrían 6 electrones, y dos orbitales moleculares antienlazantes que estarían vacíos. Ignorando en adelante a estos últimos, que podrían actuar en todo caso como aceptores de densidad electrónica $M(d\pi)$, procedente del átomo metálico, la interacción con los orbitales atómicos de valencia de éste resulta especialmente efectiva para los de simetría e'' y en cambio relativamente poco eficaz para los a_2'' .^[27]

En un sistema constituido por tres anillos $C_5H_5^-$ con simetría ternaria (por ejemplo

C_{3v} ; la situación sería muy similar en D_{3h} , aunque obviamente los símbolos de simetría habrían de modificarse de manera apropiada) el conjunto de 9 orbitales π se escinde como consecuencia de las interacciones ligando-ligando. Los orbitales $a''_2(\pi_1)$ de los anillos individuales originan en estas condiciones una CLAS (Combinación Lineal Adaptada a la Simetría Molecular) de tipo a_1 y dos e que, en la ordenación que se considera para los anillos tienen una energía muy similar a la del orbital a''_2 del anillo aislado. Por su parte, los orbitales doblemente degenerados (e'' , π_2) del conjunto constituido por los tres anillos se transforman en $a_1 + a_2 + 2e$.

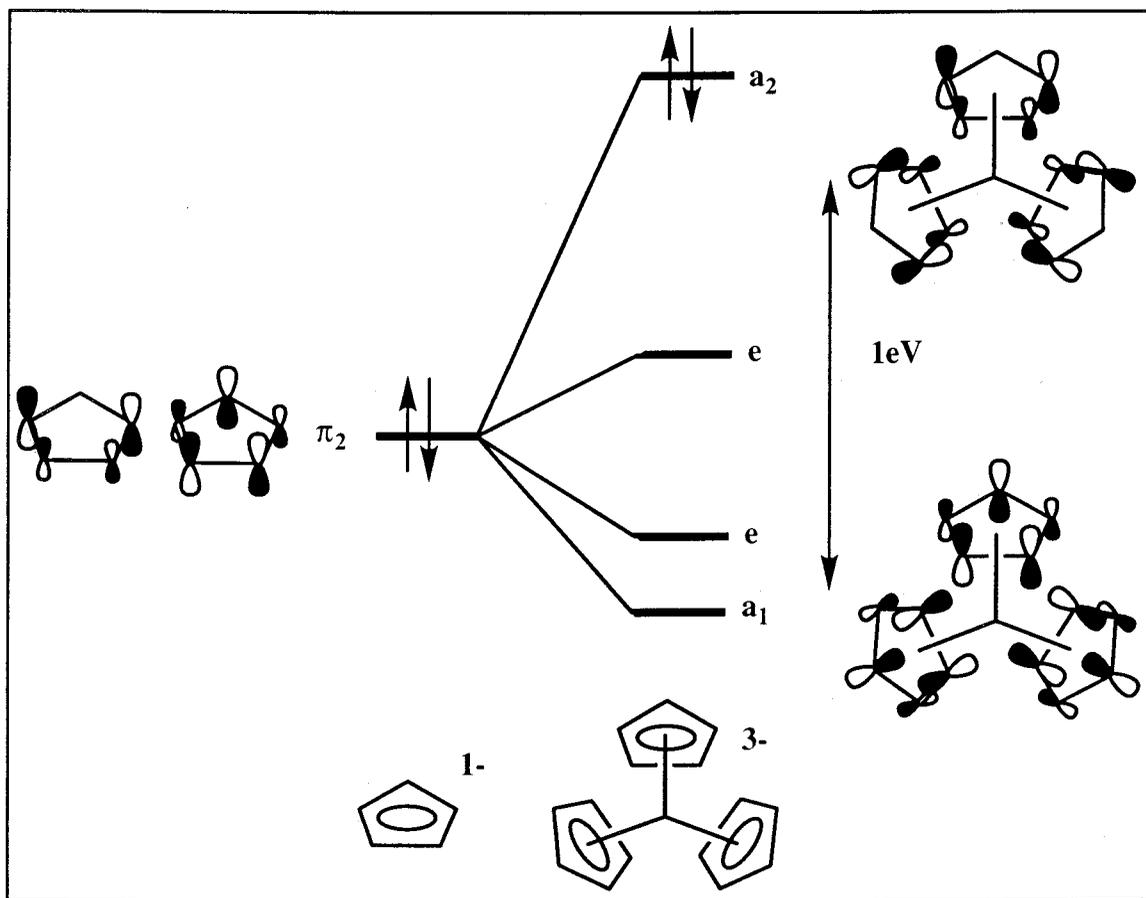


Figura 28: Desdoblamiento del orbital π_2 de tres ligandos ciclopentadienilo bajo simetría C_{3v} .

Como se muestra en la Figura 28 (ángulos formados por el eje OZ y los centroides de los Cp aproximadamente iguales a 100°) la CLAS a_1 se traduce en una interferencia

constructiva de los orbitales π (intra y entre los anillos) y se estabiliza muy significativamente respecto a los orbitales π_2 de los anillos individuales. Por lo que respecta a las e , una de ellas se estabiliza con relación al anillo aislado mientras que la energía de la otra serie aumenta ligeramente. Por último, la CLAS a_2 contiene interacciones fuertemente antienlazantes entre los anillos de Cp y en consecuencia su energía es elevada. Es evidente que el papel esencial que debería jugar el ión M^{3+} sería la estabilización de esta CLAS.

En principio, los 9 orbitales atómicos de un ión de transición podrían solapar con los orbitales de la serie π_2 ($a_1 + a_2 + 2e$) de la agrupación Cp_3^{3-} . Como se muestra en la Tabla 8 los orbitales atómicos s , p_z y d_{z^2} tienen simetría a_1 , pero el solapamiento es poco efectivo por razones de direccionalidad de sus lóbulos, y no contribuye a estabilizar la CLAS a_1 . Este hecho resulta, no obstante, intrascendente porque, como ya se ha indicado, en la CLAS a_1 las interacciones tanto dentro de cada anillo como de unos con otros son de enlace. Los pares de orbitales atómicos (p_x, p_y), (d_{xz}, d_{yz}) y ($d_{x^2-y^2}, d_{xy}$) pueden mezclarse con las CLAS e . En particular, la interacción de las dos series de orbitales d resulta muy efectiva ya que los lóbulos de estos orbitales atómicos están dirigidos hacia los π de los anillos y producen un solapamiento elevado. Por tanto, un

Tabla 8: Posibles interacciones de los orbitales metálicos con los de un fragmento Cp_3^{3-} bajo simetría C_{3v} .

CLAS del fragmento Cp_3^{3-} .	Orbitales de un metal de transición d .	Orbitales de un metal de transición interna.
a_1	s	f_{x^3} ($f\sigma$)
	p_z	$f_{x(x^2-3y^2)}$ ($f\phi$)
	d_{z^2} ($d\sigma$)	
e	p_x, p_y	f_{xz^2}, f_{yz^2} ($f\pi$)
	d_{xz}, d_{yz} ($d\pi$)	$f_{xyz}, f_{z(x^2-y^2)}$ ($f\delta$)
	$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ ($d\delta$)	
a_2	ninguno	$f_{y(3x^2-y^2)}$ ($f\phi$)

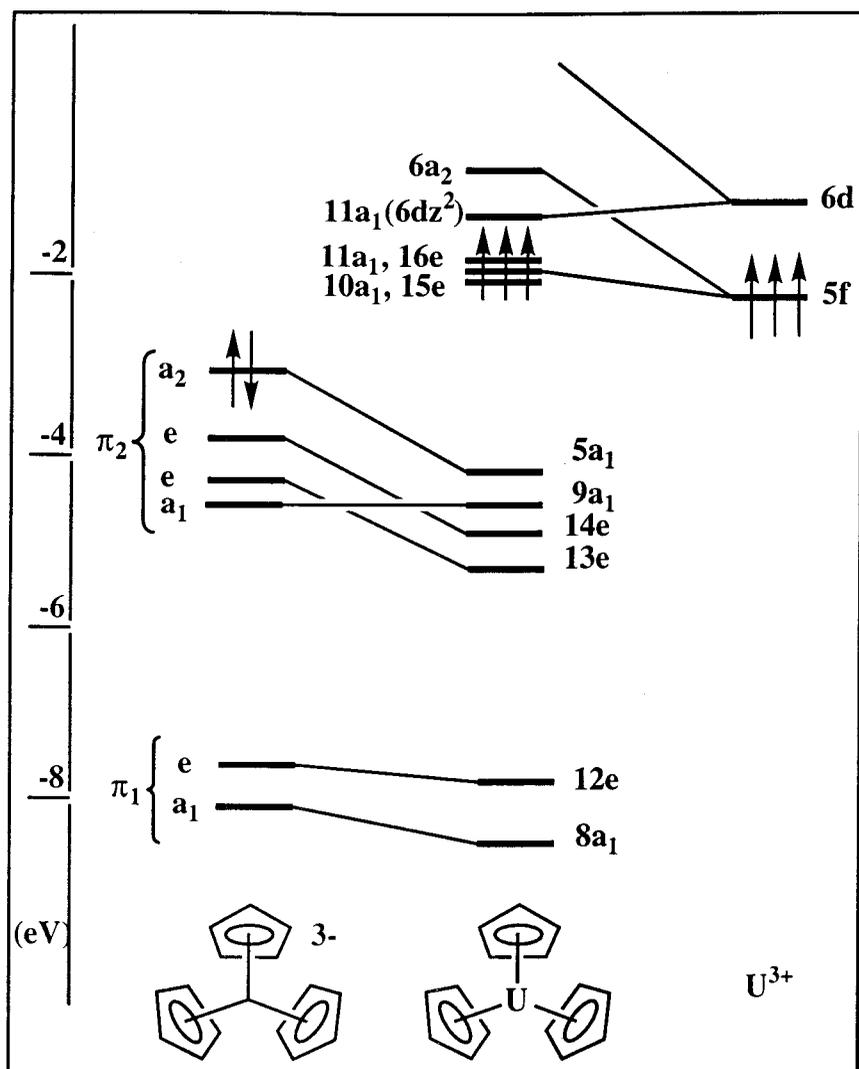


Figura 29: Diagrama de Orbitales Moleculares correspondiente al $(C_5H_5)_3U$. Los orbitales moleculares $1a_1-7a_1$, $1a_2-4a_2$ y $1e-11e$, corresponden a los orbitales 6p del U y a los σ de los enlaces C-H y C-C de los anillos.

metal de transición que tenga orbitales atómicos vacíos de la energía apropiada podría en principio estabilizar a esta agrupación Cp_3^{3-} . Sin embargo como el metal de transición no posee orbitales atómicos de simetría a_2 , la CLAS correspondiente, fuertemente antienlazante, no se estabilizaría en el fragmento Cp_3M . Ello explica que como se indicó al comienzo de esta sección esta formulación no se conozca prácticamente para los elementos d (con las excepciones ya apuntadas). De acuerdo con estas consideraciones el compuesto $(\eta^5-C_5H_5)_3(\eta^1-C_5H_5)Zr$ sería una especie de 18 electrones y no de 20, puesto

que el par de electrones de la CLAS a_2 no se comparte con el metal,^[27] e igualmente el $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}$ tendrá 17 electrones en la capa de valencia del átomo de Zr.

Un elemento actínido como el U posee 16 orbitales atómicos en su capa de valencia (orbitales atómicos $5f$, $6d$, $7s$ y $7p$) los cuales pueden interactuar con los π de la agrupación Cp_3^{3-} . Nueve de ellos coinciden con los de la misma clase de los metales de transición e interactuarían de la forma ya analizada. Por lo que se refiere a los 7 orbitales atómicos $5f$, el f_{z^3} tiene sus lóbulos en la dirección del eje C_3 y al igual que el p_z y el d_{z^2} no solapará de manera apreciable con los orbitales π de los tres anillos. En cambio, el $f_{x(x^2-3y^2)}$, también de simetría a_1 , presenta sus lóbulos orientados hacia la CLAS π , a_1 del fragmento Cp_3^{3-} y puede por ello estabilizarla en mucha mayor medida que los otros orbitales atómicos de simetría a_1 . Las series (f_{xz^2}, f_{yz^2}) y $(f_{xyz}, f_{z(x^2-y^2)})$ tienen simetría e pero su solapamiento con las CLAS del conjunto Cp_3^{3-} es muy poco efectivo por razones direccionales. Queda todavía en el U un orbital, el $f_{y(3x^2-y^2)}$, de simetría a_2 , cuyos lóbulos apuntan directamente hacia los anillos de Cp. El solapamiento es muy efectivo y se traduce en una estabilización muy significativa de la CLAS a_2 de los anillos, fuertemente antienlazante, compensando así una situación electrónica que en cualesquiera otras circunstancias sería muy desfavorable. Es precisamente esta interacción electrónica la que, junto con el elevado radio de los elementos $5f$, contribuye de manera decisiva a la estabilización de los fragmentos Cp_3An , explicando así la abundancia de los mismos en comparación con la escasez de los Cp_3M .

La Figura 29 recoge el Diagrama de Orbitales Moleculares para el uranoceno $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}$.^[28] Los derivados de la serie π_1 de los ligandos Cp tienen una contribución de aproximadamente 10-14% del U, basada en el orbital atómico $7s$ en el caso del $8a_1$, o en los $6d$ en el de los $12e$.

Inmediatamente por encima en el diagrama de niveles de energía, se encuentran los orbitales moleculares $13e$, $14e$, $9a_1$ y $5a_2$ que derivan de la donación de densidad electrónica desde los orbitales π_2 de la agrupación Cp_3^{3-} (las CLAS antes discutidas) al átomo de U. A los de tipo e contribuyen fundamentalmente los orbitales atómicos $6d$,

mientras que el $9a_1$ disfruta de contribuciones parejas, aunque de magnitud muy pequeña (7%), de los $6d$ y $5f$. Como ya se hizo notar en su momento, las razones de esta escasa participación son estrictamente debidas a la direccionalidad de los lóbulos de estos orbitales atómicos.

Los cálculos teóricos iniciales sugirieron que los orbitales de simetría a_1 que consistían esencialmente del orbital atómico $6d_{z^2}$, o de los $5f$, (ver Tabla 8), tenían prácticamente la misma energía, por lo que la configuración electrónica del U(III) en el $(C_5H_5)_3U$ podría ser bien $6d^15f^2$ o $5f^3$. La inclusión en dichos cálculos de los efectos del acoplamiento spin-órbita favorecen la configuración $5f^36d^0$, y por ello en el diagrama de la Figura 29 se han ordenado primero los orbitales moleculares que derivan de los orbitales atómicos $5f$, apareciendo posteriormente el $11a_1$, que tiene mayoritariamente carácter del $6d_{z^2}$ (66%) con menor contribución $7s$ y $7p$.

A modo de resumen, los orbitales atómicos $7s$ y $7p$ del U no tienen una participación significativa en el enlace en los fragmentos Cp_3An , mientras que, por el contrario, los $6d$ contribuyen de manera importante, aceptando densidad electrónica de los anillos de ciclopentadienilo. Este papel aceptor se restringe sin embargo, por razones de simetría, a las series (d_{xz}, d_{yz}) y $(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$, mientras que el $6d_{z^2}$, que constituye fundamentalmente el orbital molecular $11a_1$ de la Figura 29, estaría vacío, y tendría sus lóbulos en la dirección del eje ternario. De los orbitales atómicos $5f$, el $f_{x(x^2-3y^2)}$, y sobre todo el $f_{y(3x^2-y^2)}$, de simetría a_2 , aceptan también densidad electrónica procedente de la agrupación Cp_3^{3-} . Con esta excepción, el papel primordial de los orbitales $5f$ es contener los electrones de valencia del elemento actínido. Tanto en los compuestos de tipo Cp_3UL como en los Cp_3UX (U trivalente y tetravalente, respectivamente) los electrones del metal ocupan orbitales que son, casi de modo exclusivo, orbitales atómicos $5f$.

Como se ha indicado en repetidas ocasiones, se conocen también metalocenos de U(III) de composición Cp'_3UL , en los que L puede ser un ligando aceptor π , y asimismo de U(IV) de formulación Cp'_3UX (X = ligando monoaniónico). La aproximación de un

cuarto ligando al átomo de U obliga a los tres anillos de Cp' a adoptar una distribución piramidal respecto a aquél, y en ella, el orbital de carácter predominantemente $6d_{z^2}$ del átomo metálico tiene energía muy próxima a los $5f$. Este orbital es el responsable de la marcada acidez de Lewis de los $\text{Cp}'_3\text{U}$ y en él se aloja la densidad electrónica σ del ligando L (o del X, en los compuestos de U(IV), $\text{Cp}'_3\text{UX}$).

Si L es un ligando aceptor π como el CO (compuestos de composición $\text{Cp}'_3\text{U}(\text{CO})$, ya aludidos^[5,6]), además de la interacción σ anterior existe una importante interacción π que implica a la serie doblemente degenerada de orbitales $f\pi$ ($5f_{xz^2}$, $5f_{yz^2}$) y a los orbitales moleculares π^* de la molécula de monóxido de carbono.^[28e,29] Dicha interacción origina una serie doblemente degenerada de orbitales moleculares de enlace, que tiene aproximadamente un 84% de carácter del uranio (96% $5f\pi$) y un 16% del CO, y otra serie análoga de antienlace. La primera es el HOMO de estas moléculas y su ocupación representa una transferencia parcial de densidad electrónica desde el átomo metálico al CO, que sería la responsable de la disminución observada en el valor de $\nu(\text{CO})$ por coordinación de esta molécula a la unidad $\text{Cp}'_3\text{U}(\text{III})$.

Como se ha indicado en otro lugar de esta Introducción, nuestro grupo de trabajo ha preparado en fechas recientes, y descrito de manera preliminar,^[6] el metalloceno de U(III) $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}$ y su aducto de monóxido de carbono, $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{UCO}$. Este último compuesto, caracterizado en estado sólido mediante un estudio de difracción de rayos X, constituye, hasta el presente, el único carbonilo de un elemento f que ha podido aislarse. A la vista de su interés se ha considerado apropiado completar su caracterización, mediante el análisis de su naturaleza fluxional en disolución merced a estudios de RMN a distintas temperaturas y también mediante la preparación de su isotópomo de ^{13}CO , $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(^{13}\text{CO})$.

Las propiedades de este complejo de carbonilo indican que el átomo de uranio de la agrupación $(C_5Me_4H)_3U$ se comporta como donador π . Cabe por ello esperar la existencia de compuestos análogos con otros ligandos aceptores π , y en este sentido la extensión de esta síntesis a la de los complejos análogos de los isonitrilos orgánicos se presenta como la elección obvia e inmediata. El primer intento que se realizó en nuestro grupo con esta finalidad fue la preparación del compuesto $(C_5Me_4H)_3U(CNC_6H_3-Me_{2-2,6})$, obtenido por el Dr. J.S.Parry.^[6,13a] Dicho compuesto no se incluye por razones obvias en esta memoria; su caracterización estructural mediante difracción de rayos X no fue posible debido a la existencia de importantes problemas de desorden cristalográfico en los anillos de C_5Me_4H .^[30] Por ello se ha considerado también apropiado efectuar el estudio de la interacción del $(C_5Me_4H)_3U$ con otros isonitrilos aromáticos ($CNC_6H_4-p-OMe$) y alifáticos ($CNMe$, $CNPr^i$ y $CNBu^t$), así como el análisis de la fluxionalidad de los compuestos resultantes.

Durante el desarrollo de los trabajos mencionados han surgido como productos secundarios de algunas de las transformaciones estudiadas, el cianuro de U(IV) de composición $(C_5Me_4H)_3U(CN)$ y el complejo de U(V) de tipo oxo $(C_5Me_4H)_3U(O)$, con cuya caracterización y estudio se completa este capítulo.

III.2 MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

III.2.0 Datos experimentales previos

El uranoceno libre, $(C_5Me_4H)_3U$, y su aducto de CO $(C_5Me_4H)_3U(CO)$ fueron preparados por el Dr. J.S. Parry, de nuestro grupo de investigación, con anterioridad al desarrollo de los trabajos que se describen en este Capítulo. Los aductos de diversos isonitrilos que aquí se describen $(C_5Me_4H)_3U(CNR)$, requieren el empleo del uranoceno de partida y por otra parte, el estudio de su fluxionalidad, que constituye una parte importante del presente apartado, se ha completado con el análisis del proceso similar que experimenta el complejo carbonílico, del cual se ha preparado además su isotópomo $(C_5Me_4H)_3U(^{13}CO)$, a fin de completar su caracterización estructural. Por estas razones, la sección que aquí se inicia detallará los procedimientos de síntesis de ambos compuestos, con independencia de que en sus aspectos esenciales correspondan a los elaborados por el Dr. J.S. Parry.

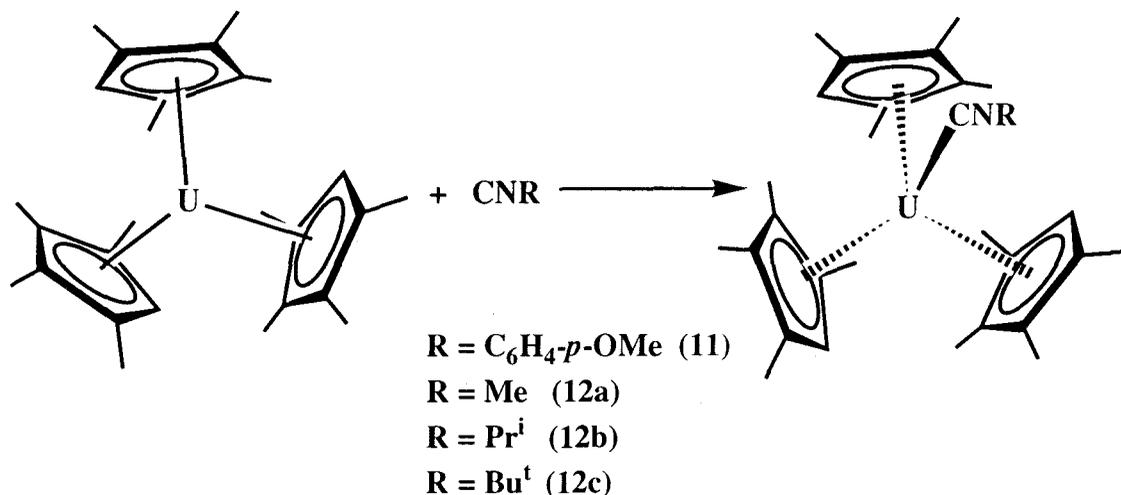
$(C_5Me_4H)_3U$ (9)

Una suspensión de naftaleno (0.243 g, 1.9 mmol) y exceso de sodio (0.62 g) en 50 ml de THF, se agitó durante 16 h a la temperatura ambiente y a continuación se trasvasó lentamente a un matraz enfriado a $-80^\circ C$, que contenía 1.21 g (1.9 mmol) de $(C_5Me_4H)_3UCl$.^[31] La mezcla así obtenida se dejó calentar, lentamente, con agitación, hasta alcanzar la temperatura ambiente y después durante un día, tras lo cual su color era rojo intenso. Al evaporar el disolvente hasta sequedad se obtuvo un sólido de color rojo oscuro que se sometió a la acción del vacío dinámico (0.05 Torr) durante 2 h, a una temperatura de $50^\circ C$, a fin de eliminar el exceso de naftaleno (durante este proceso el color del residuo cambió a verde anaranjado). El sólido resultante se extrajo con dos porciones de tolueno (40 + 15 ml) y el extracto se filtró, se concentró bajo vacío hasta un volumen final de aproximadamente 20 ml, y se enfrió a $-20^\circ C$. El compuesto **9** se obtuvo en forma de cristales muy oscuros, casi negros, con un rendimiento del 54% (0.62 g).



Una disolución de 0.97 g (1.61 mmol) del compuesto **9** en 40 ml de tolueno se agitó a 20°C bajo una atmósfera de CO durante 10-15 min, detectándose un cambio de color desde el marrón-rojizo inicial al violeta. El enfriamiento de la disolución resultante a -30°C durante una noche permitió el aislamiento del compuesto deseado en forma de sólido cristalino de color violeta oscuro, casi negro con un rendimiento del 62% (0.64 g). Este complejo pierde CO lentamente en disolución. Si para inducir la cristalización fuera necesario evaporar parcialmente el disolvente, la disolución ya concentrada debe exponerse durante otros 5-10 min a la acción del CO, antes de introducirla en el frigorífico.

III.2.1 Compuestos de composición $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CNR})$.



Como se ilustra en el esquema adjunto, se ha preparado un compuesto que contiene un isonitrilo aromático ($\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$, **11**) y los análogos de los alifáticos CNMe , **12a**; CNPr^i , **12b** y CNBu^t , **12c**. Estos tres últimos se obtienen de manera análoga por lo que sólo se detallarán el procedimiento general y los detalles particulares que sean necesarios.



Sobre una disolución de 0.19 g (0.32 mmol) de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}$ en 8 ml de tolueno, se añaden a la temperatura ambiente 42 mg (0.32 mmol) de $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$ disueltos en 5 ml de tolueno, observándose un cambio instantáneo de color, desde el marrón rojizo del $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}$ al azul añil oscuro del producto. La mezcla se agita durante treinta minutos, se filtra, se concentra (volumen final ~5 ml) y se enfría durante 24 horas a -30°C . Se obtienen cristales de color azul añil oscuro, con forma de prisma, que se separan por filtración. La evaporación parcial de las aguas madres permite la recolección de una segunda fracción cristalina. El rendimiento total de producto cristalino aislado es del 53%.



Se prepara un baño frío a -95°C con etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) y nieve carbónica (CO_2 sólido) y se introduce en él un matraz que contiene 0.25 g (0.42 mmol) de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}$ disueltos en 10 ml de tolueno. Se deja que la disolución adquiera la temperatura del baño, y se le añaden entonces 47 μl (~ 0.42 mmol) del isonitrilo de *tert*-butilo, agitando posteriormente a la temperatura anterior durante 20 minutos. Con ayuda de una cánula provista de un filtro, que se enfría mediante un algodón empapado en N_2 líquido, se filtra la disolución de color violeta, y se concentra, por evaporación a -95°C , hasta un volumen de 6 ml. Tras una noche a -30°C se obtiene una primera fracción de cristales de color violeta del compuesto. El rendimiento de esta y de otra cristalización adicional es del 43%.

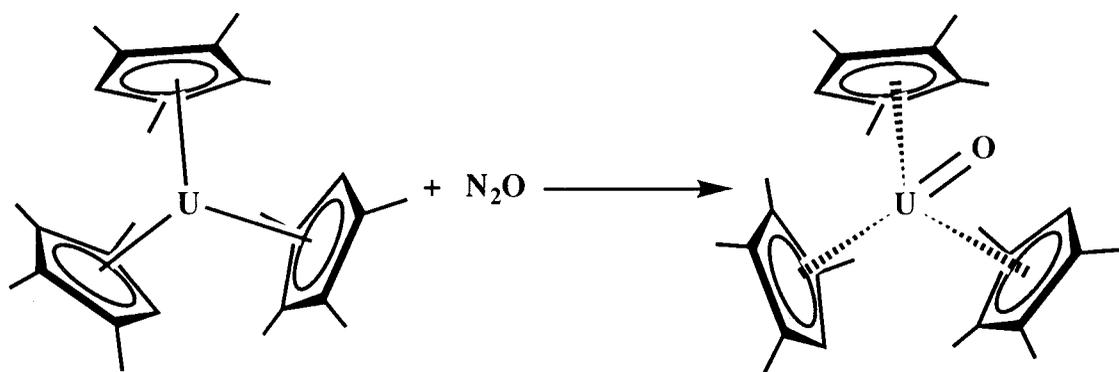
El compuesto análogo que contiene CNPr^i , $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CNPr}^i)$, **12b**, se obtiene de manera similar partiendo de 0.35 g de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}$ (0.58 mmol) en tolueno (20 ml) y 53.3 μl (0.58 mmol) de isonitrilo de CNPr^i . La temperatura de reacción fue en este caso de -78°C y el rendimiento de sólido aislado del 56%. El derivado de CNMe , **12a**, se obtiene con rendimiento inferior (37%) operando de manera análoga. En este último caso se forma además otro producto insoluble cuya naturaleza no se ha podido

determinar.

III.2.2 Síntesis del complejo cianurado de U(IV) $(C_5Me_4H)_3U(CN)$, (13).

Cuando las reacciones del uranoceno $(C_5Me_4H)_3U$, con CN^tBu o con CN^iPr se realizan a la temperatura ambiente se obtiene un mismo producto, que ha perdido el grupo *tert*-butilo o *iso*-propilo, y que se ha identificado como el compuesto cianurado **13**. El procedimiento de síntesis es el siguiente: se disuelven 0.22 g (0.37 mmol) de $(C_5Me_4H)_3U$ en 8 ml de tolueno y a $-78^\circ C$ se le añaden 41 μl de CN^tBu . Instantáneamente se observa un cambio de color desde el marrón inicial, al violeta. La mezcla se deja calentar lentamente hasta la temperatura ambiente y tras 12 h a $20^\circ C$ su color es rojo rubí. La filtración, concentración (hasta $\sim 4ml$) y enfriamiento a $-30^\circ C$ produce cristales de color rojo con un rendimiento total (dos cristalizaciones) del 56%. El mismo producto se forma también en la reacción del $(C_5Me_4H)_3UCO$ con CN^tBu .

III.2.3 Síntesis del compuesto de tipo oxo de U(V) $(C_5Me_4H)_3U(O)$ (14).



Sobre una disolución de 0.47 g (0.78 mmol) de $(C_5Me_4H)_3U$ en 30 ml de tolueno, se añaden, con ayuda de una jeringa, 18 ml de N_2O (~ 0.78 mmol). De inmediato la disolución se vuelve de color verde oscuro, y adquiere un aspecto muy viscoso, observándose en el curso de los primeros minutos el desprendimiento de un gas (N_2). La mezcla se mantuvo reaccionando durante 2 horas, transcurridas las cuales se filtró y se concentró hasta un volumen final de aproximadamente 15 ml. El enfriamiento a $-30^\circ C$ durante ~ 12 h originó cristales del compuesto de color marrón muy oscuro. Las aguas madres proporcionaron una segunda fracción de cristalización, elevando el rendimiento hasta el 56%. Este compuesto se puede sintetizar también usando N_2O bajo presión, e igualmente mediante la reacción directa con O_2 . Ambas reacciones se efectúan también en tolueno. El mismo compuesto se forma además en la reacción del $(C_5Me_4H)_3U$ con NO , aunque no se ha podido establecer de manera inequívoca el curso de la reacción, ni la naturaleza de los otros productos de la misma.

Tabla III.9: Datos analíticos y espectroscópicos de los compuestos $(C_5Me_4H)_3U(L)$ ($L = CNR, CN, O$).

Compuesto	Análisis ^a			IR[$\nu(CN)$ (nujol, cm^{-1})	T(K)	RMN de $^1H^b$					
	%C	%H	%N			CH3-Cp'	CH3-Cp'	CH3-Cp'	CH3-Cp'	CH-Cp'	CNR
$[C_5Me_4H]_3U(CNC_6H_4-p-OMe)$ (11)	57.1 (57.2)	6.3 (6.3)	2.4 (1.9)	2072	200	-44.67 (10)	-13.29 (10)	-4.97 (10)	15.63 (10)	-16.25 (10)	-7.15 CH-Ph, (3) -1.33 CH_3O -Ph, (3) 15.39 CH-Ph, (5)
$[C_5Me_4H]_3U(CNMe)$ (12a)	55.1 (54.2)	7.3 (6.5)	2.0 (2.2)	2165	205	-51.94 (37)	-14.65 (26)	-2.69 (26)	17.19 (31)	-17.00 (76)	-123.98 CH_3 , (44)
$[C_5Me_4H]_3U(CN^iPr)$ (12b)	55.6 (55.5)	6.2 (6.7)	2.1 (2.1)	2143	203	-54.62 (49)	-15.20 (43)	-3.11 (44)	18.22 (44)	-18.70 (118)	-110.36 CH- <i>i</i> Pr, (62) -13.95 CH_3 - <i>i</i> Pr, (31)
$[C_5Me_4H]_3U(CN^tBu)$ (12c)	55.3 (56.1)	6.9 (7.0)	2.1 (2.1)	2127	203	-55.74 (28)	-15.73 (22)	-3.21 (22)	18.97 (27)	-19.50 (91)	-16.13 CMe_3 (11)
$[C_5Me_4H]_3U(CN)_{0.6}(Cl)_{0.4}$ (13)	52.7 (52.5)	6.2 (6.2)	1.3 (1.3)	2044	203	-44.49 (11)	1.72 (11)	16.31 (11)	33.79 (11)	35.53 (14)	
$[C_5Me_4H]_3U(O)$ (14)	52.2 (52.5)	6.3 (6.3)		$\nu(U=O)$: 785	203	0.14 (15)	8.17 (13)	9.85 (9)	12.61 (14)	-38.03 (56)	

a. Porcentajes calculados entre paréntesis. b. Espectros registrados en C_7D_8 . Los valores de $\Delta\nu_{1/2}$, en Hz, se indican entre paréntesis.

III.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

III.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

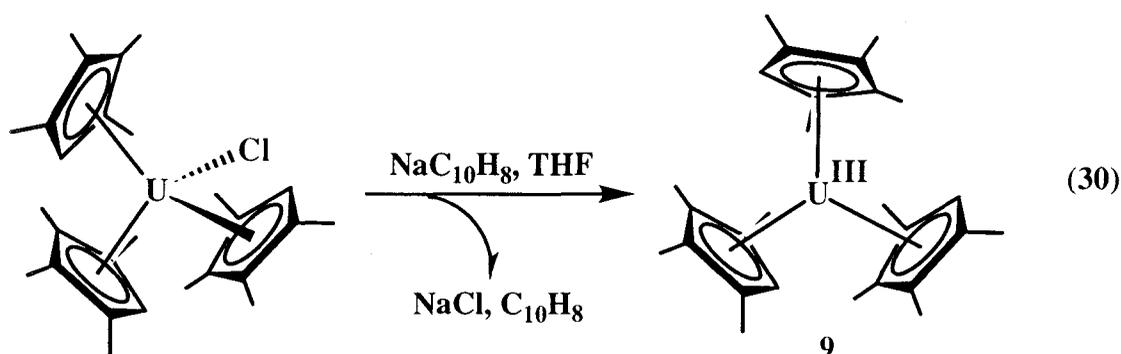
III.3.1 Consideraciones generales

Los isonitrilos orgánicos y sobre todo el monóxido de carbono, constituyen los ejemplos por excelencia de ligandos no clásicos, es decir, de ligandos aceptores π . Comparativamente, su efectividad como donadores sigma varía en el sentido $\text{CNR} > \text{CO}$, encontrándose una secuencia opuesta, $\text{CO} > \text{CNR}$, en lo que respecta a su capacidad aceptora.^[10] Como consecuencia de estas características electrónicas, los ligandos anteriores (y otros muchos similares pertenecientes a la misma familia) permiten la estabilización de los estados de oxidación bajos de los elementos de transición. En los compuestos de estos metales con, por ejemplo el monóxido de carbono, la importancia de la denominada retrodonación π disminuye al aumentar el estado de oxidación formal o la carga positiva neta del complejo, y de ahí que hasta hace poco tiempo se creyera que estos elementos no pueden formar complejos estables con el CO cuando se encuentran en estados de oxidación alto (el término *alto* es naturalmente relativo y se traduce en números distintos, dependiendo del metal que se considere; para los elementos de los grupos 8-10, los estados de oxidación + 2 y + 3 se pueden considerar incluidos en este término). El aislamiento en fechas recientes de diversos carbonilos catiónicos binarios tales como el $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ ^[32] o los $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$),^[33] en los que la retrodonación π ejerce un papel poco importante, cuestiona la creencia anterior.

Hasta hace sólo unos años se ha admitido con aquiescencia general que los elementos de las series de transición interna 4f y 5f, no forman complejos estables con el monóxido de carbono, y por ende con otros ligandos aceptores π . El desarrollo de la química de los compuestos que forman estos elementos, y de manera muy especial los actínidos, con los ligandos de tipo ciclopentadienilo de importantes requerimientos estéricos, ha obligado igualmente a modificar esta percepción.^[7,34] Como se indicó en la Introducción de este Capítulo, Andersen y colaboradores,^[5] han detectado recientemente

un complejo monocarbonilo de composición $(C_5H_4SiMe_3)_3U(CO)$ en el que la vibración de tensión del enlace $C\equiv O$ aparece a $\sim 1970\text{ cm}^{-1}$ y tiene en consecuencia un número de onda apreciablemente inferior al del CO libre. Los mismos autores han aislado algunos complejos análogos que contienen distintos isonitrilos coordinados, y concluido^[5] que el átomo de U(III) de las agrupaciones Cp'_3U , que posee configuración electrónica f^3 , puede actuar como donador π .

Hace tan sólo unos años Parry, a la sazón investigador postdoctoral de nuestro grupo de trabajo, llevó a cabo la preparación del compuesto $(C_5Me_4H)_3U$, **9**, mediante la reducción del complejo clorado de U(IV), $(C_5Me_4H)_3UCl$ con sodio, en presencia de naftaleno ($NaC_{10}H_8$), utilizando THF como disolvente (ecuación 30). Al exponer las



disoluciones de este compuesto a la acción del CO obtuvo el primer carbonilo aislable de un elemento de las series *f*, $(C_5Me_4H)_3U(CO)$ **10**. Tanto el compuesto **9** como el **10** se caracterizaron además en estado sólido mediante técnicas de difracción de rayos X.^[6] El mismo investigador llevó a cabo la reacción del metalloceno **9** con $CNXy$ ($Xy = 2,6-Me_2C_6H_3$) aislando el aducto correspondiente, $(C_5Me_4H)_3U(CNXy)$ y aunque su estructura cristalina se resolvió de manera inequívoca no fue posible determinar los parámetros de enlace con la precisión requerida debido a la existencia de importantes fenómenos de desorden cristalográfico que afectaban a los anillos de ciclopentadienilo.

Los estudios que se describen en este apartado son una extensión lógica de los ya realizados por nuestro grupo.^[6] Se ha considerado de interés estudiar la interacción del compuesto **9** con otros isonitrilos, tanto aromáticos como alifáticos y en consecuencia, se

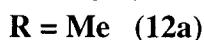
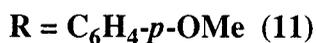
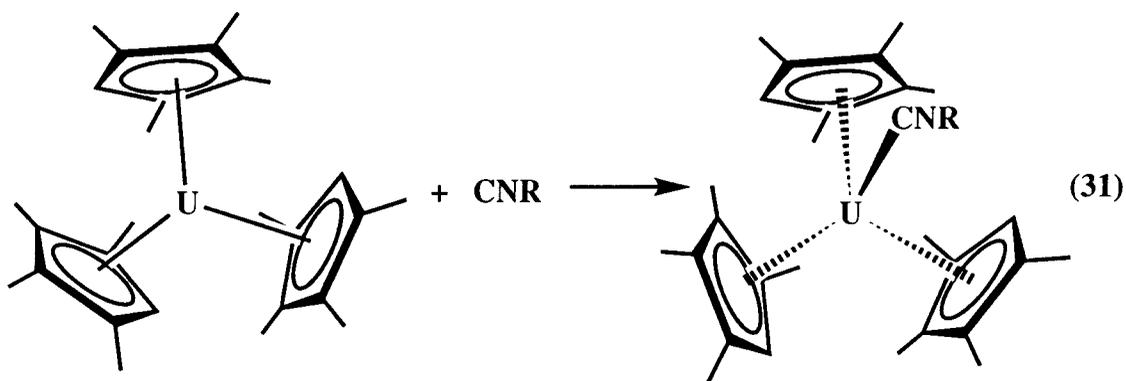
ha llevado a cabo la síntesis y la caracterización de diversos compuestos de composición $(C_5Me_4H)_3U(CNR)$, habiéndose estudiado su estabilidad química y analizado la naturaleza de su fluxionalidad en disolución, comparándola con la de otros compuestos de tipo $(C_5Me_4H)_3UL$ o $(C_5Me_4H)_3UX$, tales como el carbonilo de U(III) $(C_5Me_4H)_3U(CO)$ o los derivados de U(IV) $(C_5Me_4H)_3UCl$ y $(C_5Me_4H)_3U(CN)$. El primero de estos compuestos había sido preparado también por Parry,^[31b] y de manera independiente y simultánea por Cloke, Scott y colaboradores,^[31a] mientras que el segundo se describe aquí por vez primera. Se discute asimismo la preparación y caracterización de un compuesto de U(V) de tipo oxo de formulación $(C_5Me_4H)_3U(O)$ que por su naturaleza monómera y por tratarse de un compuesto organometálico de U en estado de oxidación elevado constituye un ejemplo muy poco usual de especie de este tipo.^[7b]

III.3.2 Los aductos de isonitrilo, $(C_5Me_4H)_3U(CNR)$ **11** y **12**. Algunos estudios adicionales del carbonilo $(C_5Me_4H)_3U(CO)$, **10**

El tratamiento de las disoluciones del uranoceno $(C_5Me_4H)_3U$, **9**, con los isonitrilos $CNC_6H_4-p-OMe$ y CNR ($R = Me, Pr^i, Bu^t$) produce de manera prácticamente instantánea los correspondientes aductos $(C_5Me_4H)_3U(CNC_6H_4-p-OMe)$ **11** y $(C_5Me_4H)_3U(CNR)$ **12** ($R = Me$, **12a**; Pr^i , **12b**; Bu^t , **12c**) respectivamente, como se ilustra en la ecuación 31.

Las reacciones van acompañadas de un significativo cambio de color y originan en todos los casos los monoadductos, no disponiéndose de evidencias que sugieran la formación de los complejos de bis(isonitrilo). Todos ellos cristalizan desde sus disoluciones de la concentración apropiada en tolueno y se aíslan como sólidos de color azul (**11**) o violeta (**12**) muy sensibles a la acción de la humedad y el oxígeno atmosféricos. El complejo **11** que contiene al isonitrilo aromático, presenta una

estabilidad moderada, comparable a la del compuesto similar que contiene al $CNXY$.^[13a] Por el contrario, los derivados de los isonitrilos alifáticos **12** se descomponen con facilidad a baja temperatura en un proceso que origina la ruptura del correspondiente



enlace CN-R y que en consecuencia da lugar al complejo cianurado $(C_5Me_4H)_3U(CN)$, **13**. Como este tipo de reacciones que origina cianuros a partir de los ligandos isonitrilo o nitrilo encuentra muchos precedentes bibliográficos,^[21,35] no se ha considerado de interés su estudio con mayor detalle. Cualitativamente la facilidad con que los compuestos **12** experimentan la rotura del enlace CN-R varía de forma paralela a la estabilidad del radical R que resulta y por ello el **12c** ($R = Bu^t$) posee una estabilidad térmica muy precaria. Como dato no sólo curioso sino además de interés, debe mencionarse que el cianuro **13** que se obtiene de esta reacción está contaminado por el complejo clorado análogo $(C_5Me_4H)_3UCl$, el cual cocrystaliza con él. La muestra analizada mediante difracción de rayos X contiene de hecho un 40% de esta última especie. La fuente de cloruro no se ha investigado con precisión. Podría tener su origen en la presencia de $(C_5Me_4H)_3UCl$, fruto de una reducción incompleta, en la muestra de uranoceno utilizada en la síntesis del complejo **12c**, o alternativamente estar presente como impureza en la

disolución del CNBu.^[36] En los espectros de IR de los compuestos **11** y **12** destaca la banda asociada a la vibración de tensión del enlace múltiple C-N del ligando isonitrilo coordinado. Su frecuencia precisa, o en realidad su número de onda, es de especial interés por la información que puede proporcionar sobre la naturaleza del enlace U-CNR, y muy especialmente sobre la componente π del mismo, en caso de que la misma exista. En la tabla 9 se recogen estos valores, junto a los que corresponden a otros complejos de U(III) y CNR preparados por Andersen y colaboradores. Por razones que se justificarán a continuación, se han incluido también los datos descritos para los compuestos análogos de Ce(III). En este caso y debido a la naturaleza más interna de los orbitales $4f$ en comparación con los $5f$, es decir, a las diferencias entre la extensión radial de ambos tipos de orbitales y entre sus energías, la capacidad de los orbitales $4f$ de los lantánidos para interactuar con los orbitales de los ligandos es muy inferior a la de los $5f$ de los actínidos, hasta el punto que los metallocenos Cp_3Ln se consideran esencialmente iónicos.^[28b] Por ello, en los de composición $Cp'_3Ce(CNR)$, el enlace Ce-CNR debe tener una alta contribución electrostática, y consistir estrictamente en la componente sigma $Ce(III) \leftarrow :CNR$. Consiguientemente el valor de $\bar{\nu}(CN)$ en estos compuestos se podría considerar en buena aproximación como el correspondiente a la ausencia de retrodonación $\pi M \rightarrow CNR$.

En la Tabla 9 se han incluido también los valores de dos parámetros, Δ_1 y Δ_2 . El primero mide la diferencia en el valor de $\nu(CN)$ entre el isonitrilo coordinado y el libre, correspondiendo por tanto los valores negativos a una disminución de $\nu(CN)$ por coordinación. El Δ_2 corresponde a la diferencia en la magnitud de $\nu(CN)$ entre los compuestos análogos de Ce(III) y U(III), los primeros teniendo, sin excepción, valores superiores. El signo de Δ_1 y su valor absoluto están claramente relacionados con la naturaleza del enlace M-CNR.^[37] Si el metal se encuentra en un estado de oxidación bajo, Δ_1 suele ser negativo, y esta observación indica claramente que el isonitrilo se comporta como ligando aceptor- π . Por el contrario cuando el CNR se une a un metal en

Table 9. Datos de IR (en cm^{-1}) para algunos aductos $\text{Cp}'_3\text{M}(\text{CNR})$.

Compuestos	$\bar{\nu}$ (CNR)	Δ_1^a	Δ_2^b	Referencia
$[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})]$ (11)	2072	-50		Tesis
$[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CNMe})]$ (12a)	2165	+7		Tesis
$[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CNPr}^i)]$ (12b)	2143	+3		Tesis
$[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CNBu}^t)]$ (12c)	2127	-5		Tesis
$[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CNXyl})]$	2052	-62		13a
$[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}(\text{CNEt})]$	2170	+20		13a
$[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}(\text{CNEt})]$	2155	+5	+45	13a
$[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}(\text{CNXyl})]$	2060	-54	+90	13a
$[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{U}(\text{CNEt})]$	2178	+28	+22	13a
$[(\text{Me}_3\text{CC}_5\text{H}_4)_3\text{U}(\text{CNEt})]$	2180	+30	+20	13a
$\{[1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3]_3\text{U}(\text{CNBu}^t)\}$	2140	+8	+30	13a
$[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{Ce}(\text{CNEt})]$	2200	+50		13b
$[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{Ce}(\text{CNBu}^t)]$	2175	+43		13b
$[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{Ce}(\text{CNXyl})]$	2150	+36		13b
$[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{Ce}(\text{CNEt})]$	2200	+50		13b
$[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{Ce}(\text{CNBu}^t)]$	2170	+38		13b
$\{[1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3]_3\text{Ce}(\text{CNBu}^t)\}$	2170	+38		13b

a. $\bar{\nu}(\text{CNR})$ coordinado- libre. Para los isonitrilos libres $\bar{\nu}(\text{CNMe})=2158$, $\bar{\nu}(\text{CNPr}^i)=2140$, $\bar{\nu}(\text{CNBu}^t)=2132$, $\bar{\nu}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})=2122$, $\bar{\nu}[\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$, $\text{CNXyl}=2114$ y $\bar{\nu}(\text{CNEt})=2150\text{ cm}^{-1}$.

b. $\bar{\nu}[\text{Cp}'_3\text{Ce}(\text{CNR})]$ - $\bar{\nu}[\text{Cp}'_3\text{U}(\text{CNR})]$.

estado de oxidación elevado, la retrodonación π juega un papel muy poco significativo. En estos casos, el ligando CNR cede al metal densidad electrónica del par no compartido que reside esencialmente en el átomo de C. No obstante, y al igual que en el CO, este par posee un ligero carácter de antienlace respecto a la unión C-N, y a consecuencia, su compartición con el metal se traduce en un incremento del orden del enlace C-N y de la frecuencia correspondiente a la vibración de tensión de dicha unión, o en otras palabras, en valores positivos de Δ_1 . Comparativamente, los isonitrilos aromáticos son mejores aceptores π que los alifáticos y esta diferencia se ve incluso acrecentada en los complejos de los metales en alto estado de oxidación es decir en aquéllos en los que el átomo metálico es un donador π pobre.

Los datos de la Tabla 9 ilustran que para los compuestos de Ce(III) Δ_1 es positivo y en consecuencia que la interacción Ce(III)-CNR es esencialmente de tipo sigma. En los análogos de uranio se detectan, sin embargo, distintas situaciones que se pueden ilustrar mediante las siguientes aseveraciones:

(a) En los compuestos $\text{Cp}'_3\text{U}(\text{CNR})$ o $\text{Cp}'_3\text{U}(\text{CNR})$ que contienen un isonitrilo aromático $\Delta_1 < 0$, mientras que, con pocas excepciones en aquéllos que poseen uno alifático $\Delta_1 > 0$. Se concluye que el sustituyente R o Ar del isonitrilo modula el valor de $\bar{\nu}(\text{CN})$ de la forma esperada: los grupos aceptores lo hacen disminuir, mientras que los donadores lo incrementan.

(b) La influencia de los sustituyentes de los anillos de Cp' es menos notoria. Para un mismo CNR, $\bar{\nu}(\text{CN})$ varía en el orden $\text{CMe}_3 \sim (\text{SiMe}_3) \sim (\text{SiMe}_3)_2 > \text{H} > \text{Me} > \text{Me}_4$. Sin embargo como las diferencias son pequeñas, y por otra parte reflejan la variación de tanto la componente σ como la π del enlace, no parece apropiado abundar en este punto.

(c) De nuevo para un mismo ligando isonitrilo, sea este alifático o aromático, el valor de $\bar{\nu}(\text{CN})$ del complejo de uranio es siempre menor que el del análogo de cerio. Por ejemplo en los compuestos de composición $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{M}(\text{CNXy})$, $\bar{\nu}(\text{CN})$ toma valores de 2060 y 2150 cm^{-1} , respectivamente, de los que se deduce que $\Delta_2 = +90 \text{ cm}^{-1}$. Es evidente que los fragmentos $\text{Cp}'\text{U}(\text{III})$ son mejores donadores π que los complejos

Cp'Ce(III), observación que unida a la incapacidad hasta el presente manifestada por los metallocenos de cerio, Cp'₃Ce para unirse al CO ilustra con claridad las diferencias de comportamiento que existen entre las series 4f y 5f.

(d) Por último conviene reiterar la importante basicidad de la agrupación (C₅Me₄H)₃U. Los complejos de este fragmento con los isonitrilos (CNC₆H₄-*p*-OMe y CNXy) son los que presentan los mayores desplazamientos de $\bar{\nu}(\text{CN})$ hacia las regiones de frecuencia inferior, con valores de Δ_1 de -50 y -62 cm⁻¹, respectivamente.

Con la finalidad de conseguir una caracterización estructural más completa de estos compuestos, que incluyera datos estructurales en estado sólido, se procedió a la determinación de la estructura molecular y cristalina de los compuestos **11** y **12c** mediante difracción de rayos X. El aducto de CNC₆H₄-*p*-OMe (Figura 30) cristaliza en el sistema monoclinico grupo espacial *P*2₁, y sus moléculas poseen simetría idealizada C₃.

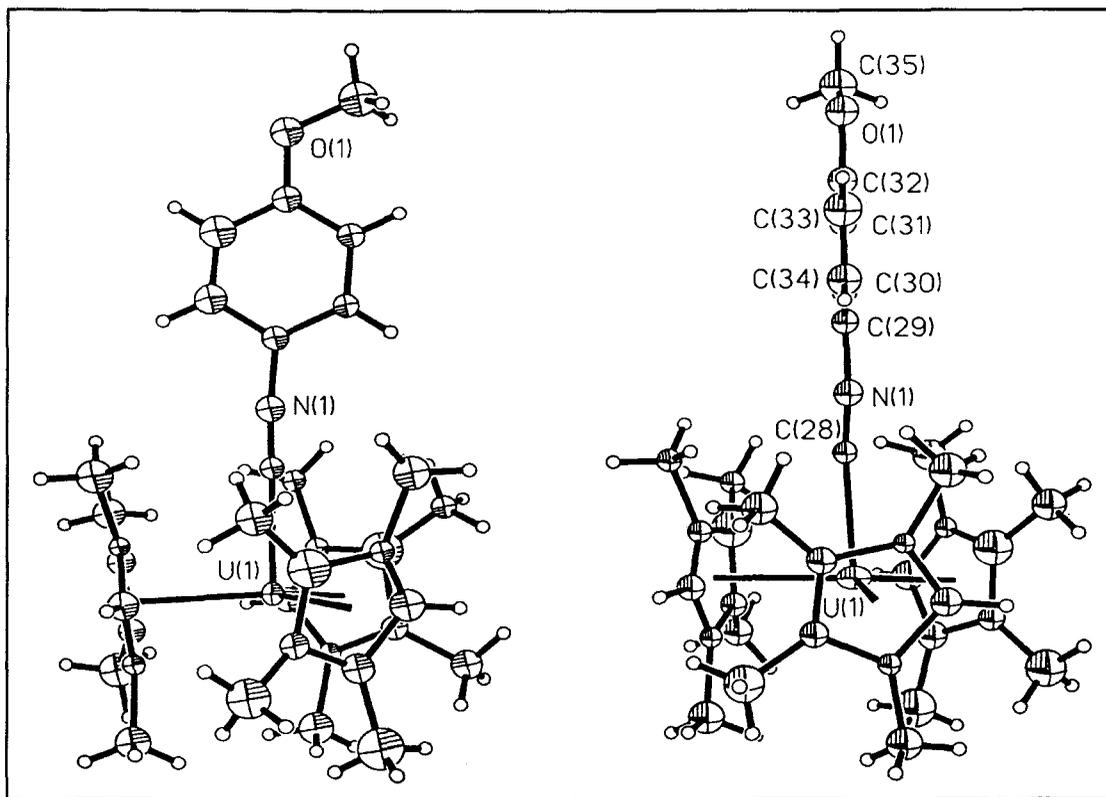


Figura 30: Se muestran dos perspectivas ORTEP del compuesto (C₅Me₄H)₃U(CNC₆H₄-*p*-OMe) (**11**).

Tabla 10: Algunos datos cristalográficos para los compuestos 11 y 13.

Datos	(C ₅ Me ₄ H) ₃ U(CNC ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe) (11)	(C ₅ Me ₄ H) ₃ U(CN) _{0.6} (Cl) _{0.4} (13)
U-C (Å)	2.464 (4)	2.31 (4), 2.14 (3)
U-Cp ₁ (Å)	2.478	2.5147, 2.5108
U-Cp ₂ (Å)	2.636	2.5152, 2.5078
U-Cp ₃ (Å)	2.550	2.5200, 2.5214
C-N (Å)	1.166 (6)	1.23 (5), 1.38 (4)
Cp ₁ -U-Cp ₂ (°)	119.3	118.96, 118.58
Cp ₂ -U-Cp ₃ (°)	115.7	118.61, 118.66
Cp ₁ -U-Cp ₃ (°)	123.8	119.03, 118.67
U-C-N (°)	173.7 (9)	176 (2)

En la tabla 10 se recogen algunas distancias y ángulos de interés. El promedio de las distancias U-C a los anillos de C₅Me₄H vale 2.816(6) Å, mientras que el promedio U-Cp_{centroide} es de 2.554 Å. Los ángulos Cp'_{centroide}-U-Cp_{centroide} son muy próximos a 120°, el promedio de los mismos tiene prácticamente este valor (119.6°). El aspecto estructural de mayor interés de este estudio es la naturaleza de la agrupación U-CNAr, que se caracteriza por una d(U-C) de 2.464(4) Å, y un ángulo U-C-N de 173.7(9)°. La distancia anterior es semejante (aunque ligeramente más larga) a la d(U-CO) del carbonilo (C₅Me₄H)₃U(CO) (2.383(6) Å^[6]). Esta circunstancia y la ya referida, concerniente al valor de $\bar{\nu}(\text{CN})$, indican la existencia de una apreciable retrodonación π en este compuesto.

El estudio análogo del compuesto (C₅Me₄H)₃U(CNBu^t) puso de manifiesto que los cristales investigados contenían una mezcla de (C₅Me₄H)₃U(CN) y (C₅Me₄H)₃UCl, en una proporción aproximada de 60% y 40%, respectivamente. En la unidad asimétrica existen dos moléculas independientes del complejo cianurado, cuyos parámetros de enlace se resumen en la Tabla 10. Los compuestos anteriores cocrystalizan en el grupo

espacial $Fdd2$, y la perspectiva ORTEP obtenida, que se representa en la Figura 31, pone de manifiesto la mezcla ya aludida en el cristal. Aunque la información sobre el cuarto ligando (CN^- o Cl^-) es muy imprecisa por la razón anterior, estos estudios demuestran de modo inequívoco la ruptura del enlace $CN-R$.

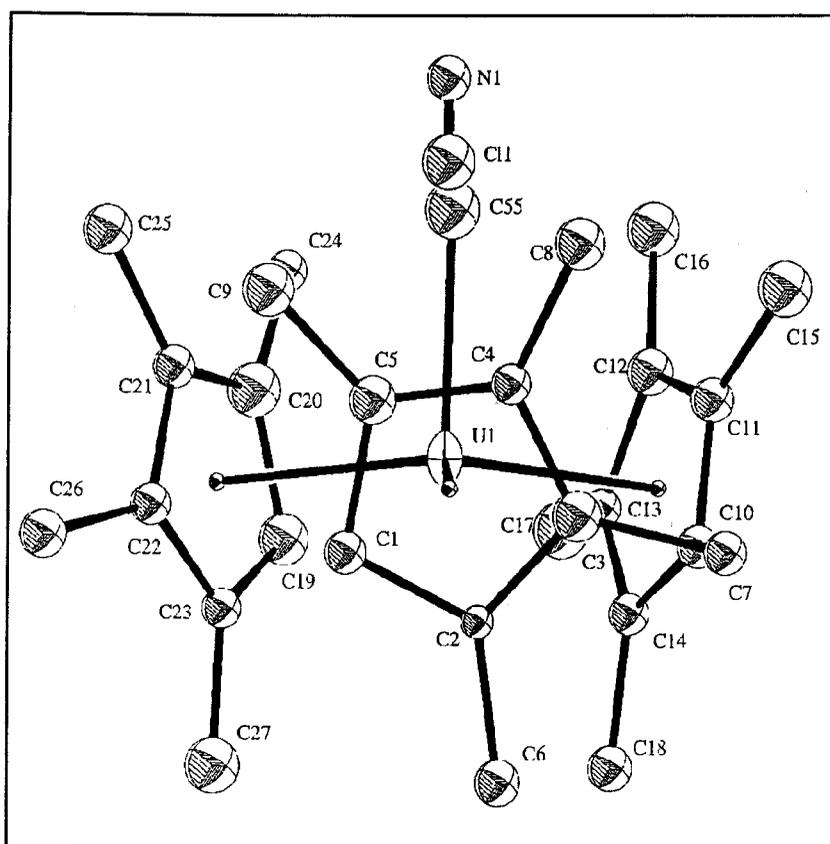
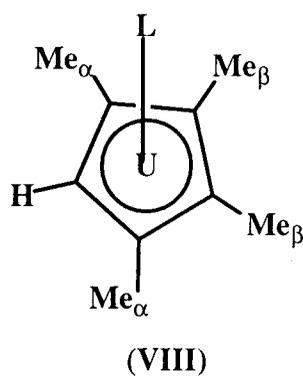
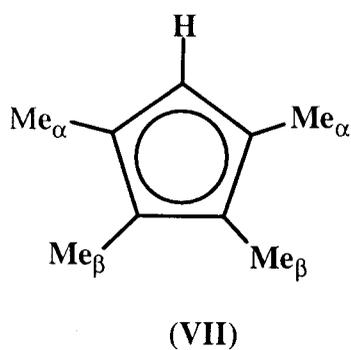


Figura 31: Representación ORTEP del compuesto $(C_5Me_4H)_3U(CN)_{0.6}(Cl)_{0.4}$ (13).

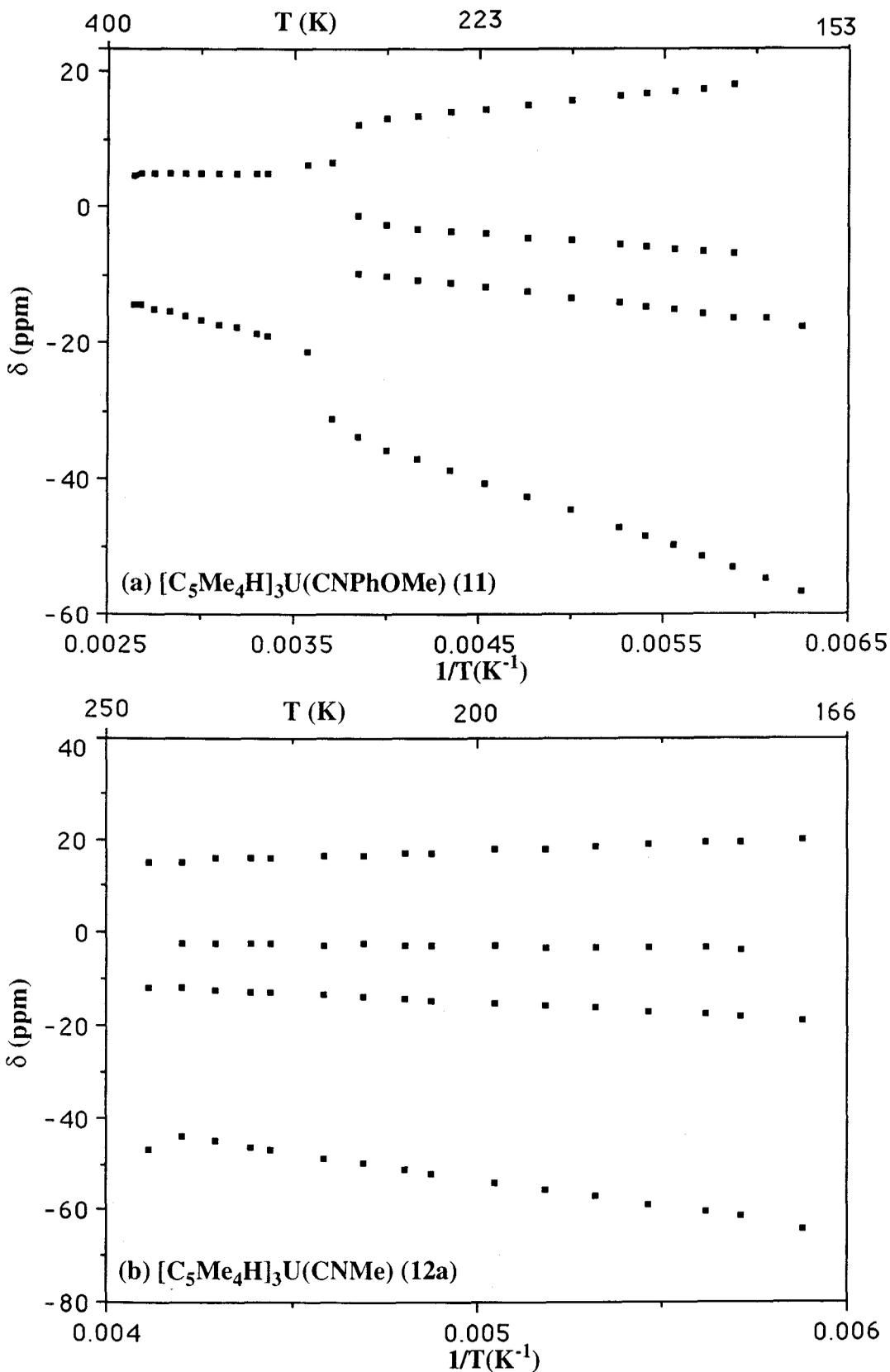


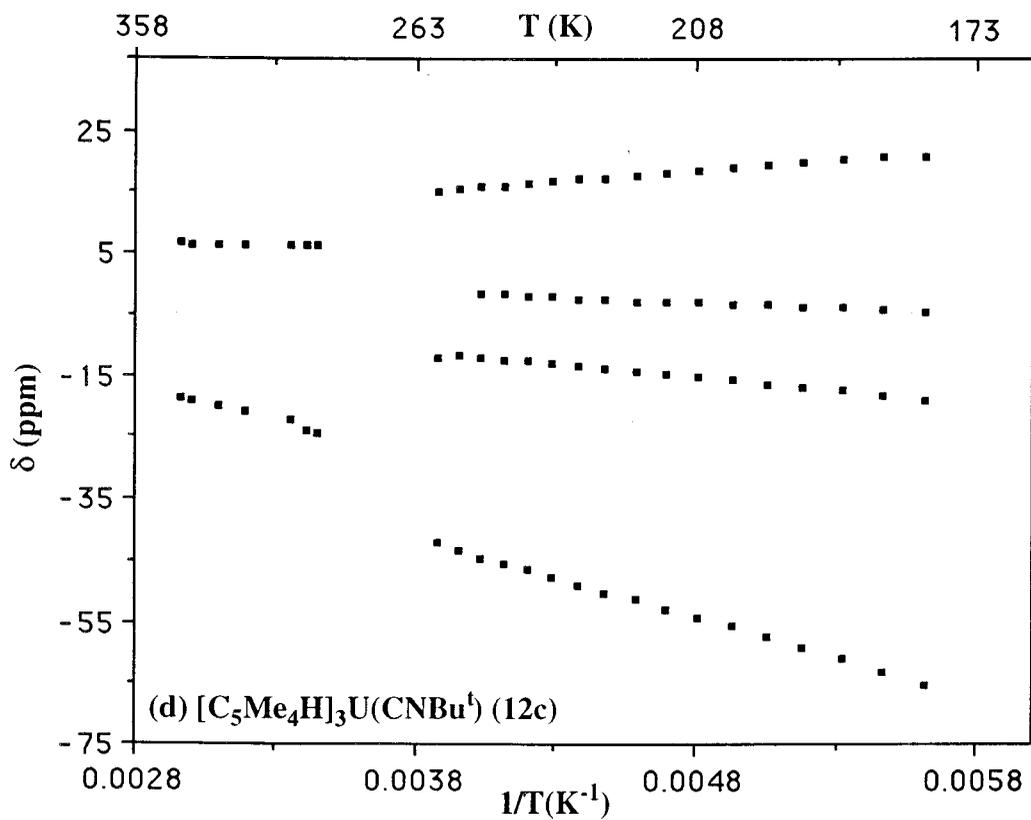
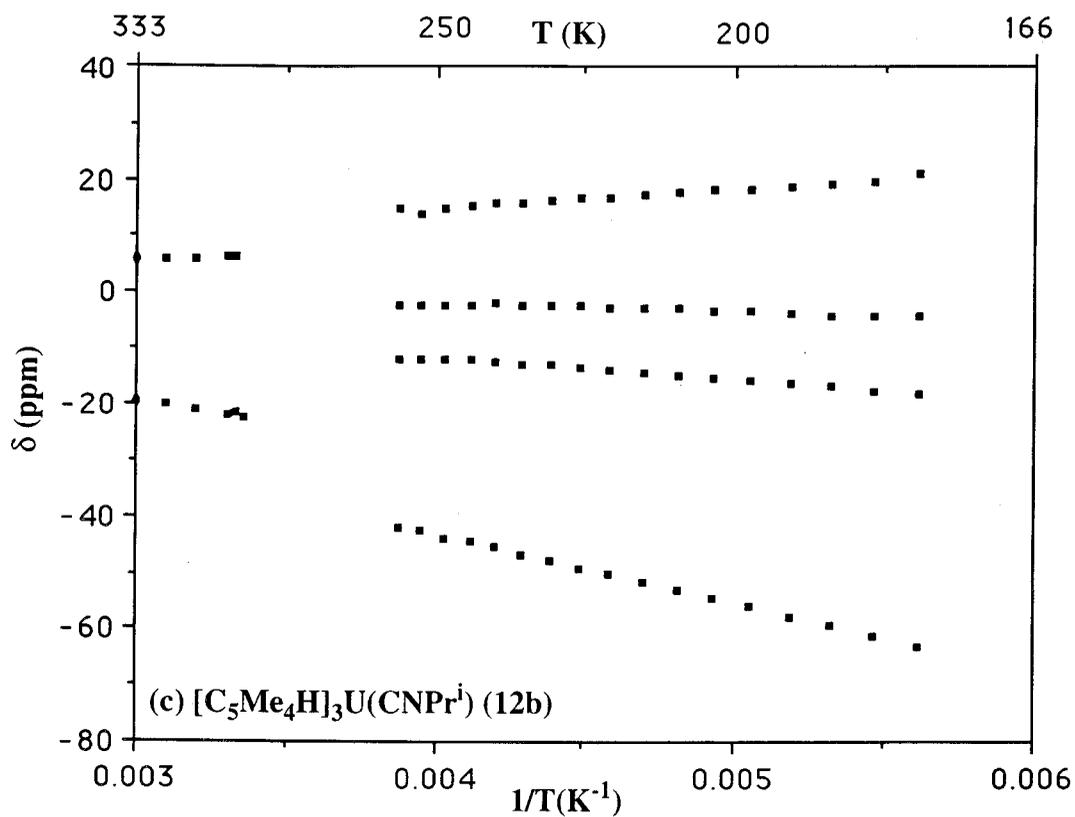
Una propiedad interesante de los aductos de isonitrilo anteriormente discutidos que merece analizarse con detalle es el comportamiento dinámico que exhiben sus disoluciones. La propia naturaleza del grupo C_5Me_4H , en el que existen dos grupos Me en los átomos de C_α respecto a la unidad CH y otros dos en los C_β , proporciona una situación ideal para estos estudios. En el metaloceno libre, $(C_5Me_4H)_3U$, la geometría molecular idealizada es C_{3h} ,^[6] disponiéndose los centroides de los tres anillos de Cp' en los vértices de un triángulo equilátero en cuyo centro se encuentra el átomo de U. El plano definido por estos elementos de referencia contiene a los enlaces C-H de los tres anillos, los cuales se relacionan entre sí mediante las operaciones C_3 y C_3^2 . Los tres anillos son, en consecuencia equivalentes (dentro de las series respectivas). En buen acuerdo con estos argumentos en el rango de temperatura estudiado (-80° a $120^\circ C$) se detectan en el espectro de RMN de 1H dos señales para los grupos Me y una para los CH.

Los aductos $(C_5Me_4H)_3UL$ tienen simetría axial C_3 , coincidiendo el eje ternario con el enlace U-L. Los tres anillos de Cp' siguen siendo equivalentes, pero el ligando axial L no permite la existencia del plano horizontal σ_h y en consecuencia en una estructura rígida semejante a la anterior (aunque con el ligando adicional, claro está) los dos grupos Me_α y los dos Me_β tendrían entornos químicos perfectamente diferenciados. El giro libre de los anillos de Cp' podría producir una simetría efectiva C_{3v} , en la que por ejemplo los enlaces C-H de los anillos estuviesen alineados con el eje del enlace U-L, y en estas circunstancias los dos grupos Me_α y los dos Me_β volverían a equilibrarse entre sí. Como se discutirá a continuación estas consideraciones reflejan con precisión el comportamiento dinámico observado para estos compuestos.

La figura 32 recoge los valores de los desplazamientos químicos de las señales debidas a los protones de los anillos, en forma de representación gráfica frente a la inversa de la temperatura absoluta. Para facilitar su análisis, en la escala horizontal superior se especifican algunos valores de T. La variación lineal observada pone de

Figura 32: Representación gráfica de los desplazamientos químicos de las señales de ^1H de los anillos $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ frente a $1/T$.



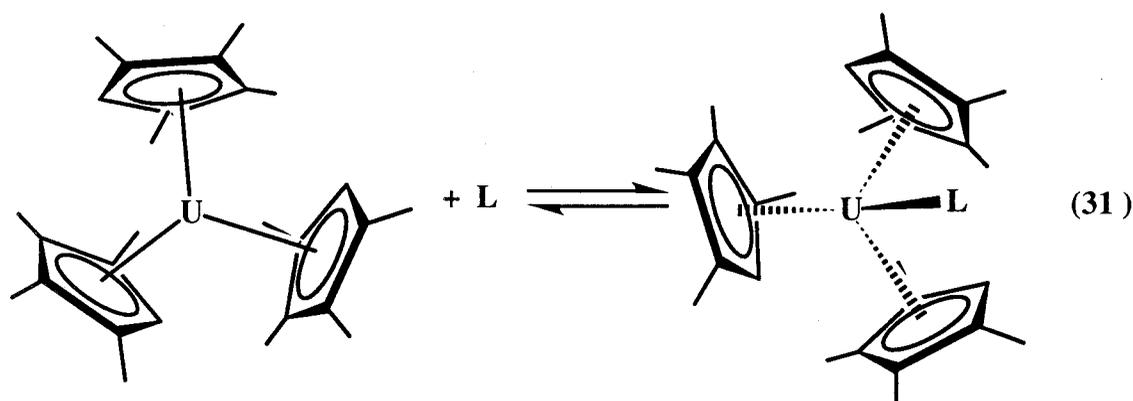


manifiesto un comportamiento de tipo Curie-Weiss en el rango de temperaturas estudiado. Es conveniente hacer notar que estas representaciones constituyen una importante simplificación de los espectros obtenidos puesto que recogen *sólo* las señales de los compuestos **11** y **12**, ignorando las del complejo cianurado **13**, generado en su descomposición térmica. Puede observarse que en un amplio rango de temperaturas que corresponde a la región de intercambio lento los cuatro grupos Me de cada uno de estos compuestos tienen entornos químicos distintos, como cabe esperar para una estructura rígida del tipo encontrado en el estado sólido para el aducto de $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$ **11** (Figura 32a). A temperaturas más altas, los grupos Me se equilibran dos a dos y por encima de la temperatura de coalescencia se detectan sólo dos señales para los mismos. La coalescencia se alcanza a temperaturas ligeramente por encima de 0°C ($\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$, 280 K; CNPr^t , 288 K; CNBu^t , 290 K). El compuesto que contiene CNMe , **12a** es muy inestable y por esta circunstancia las temperaturas más altas de registro de sus espectros son próximas a -20°C . Para este compuesto no puede ofrecerse un valor fidedigno de T_c . A partir de los datos obtenidos se puede calcular una ΔG^\ddagger para este proceso de intercambio a la temperatura de coalescencia que resulta idéntica, dentro del rango de error experimental, para todos los compuestos investigados ($11.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La circunscripción del proceso dinámico responsable de estos cambios a los anillos de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$, y su atribución a los efectos estéricos derivados de los mismos explican la coincidencia de los valores de ΔG^\ddagger en los diferentes aductos $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{UCNR}$ y sugiere además la relativa insensibilidad de esta magnitud (es decir, su escasa variación) respecto a la naturaleza del ligando axial, tanto si se trata de un ligando neutro (complejos de U^{III}) como de uno aniónico X, en los compuestos de $\text{U}(\text{IV})$ o $\text{U}(\text{V})$ de formulación $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{UX}$, aunque en estos últimos casos, y dado el menor radio iónico del U en estos estados de oxidación cabe esperar barreras de energía algo superiores.

Además de esta evolución fluxional que se acaba de describir, los aductos $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CNR})$ parecen experimentar en disolución un proceso de disociación del

ligando CNR que los equilibra con el uranoceno libre (ecuación 31). Sin embargo, el



estricto cumplimiento de la ley de Curie-Weiss que se deduce de la variación lineal δ vs. T^{-1} (Figura 32) indica que en el rango de temperaturas estudiado dicho equilibrio está muy desplazado hacia la derecha, de forma que la concentración del uranoceno se mantenga por debajo de los límites detectables. Con el fin de confirmar esta hipótesis se mezclaron cantidades equimoleculares del aducto **11** y el $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$ libre, con los resultados que se muestran en la Figura 33, cuya inspección revela un importante ensanchamiento de las resonancias debidas a los protones del isonitrilo que confirma dicho proceso de intercambio. Aunque no se ha considerado de interés efectuar un estudio detallado de su mecanismo, la constancia del desplazamiento químico de los protones de los anillos de Cp' en ambas situaciones parece estar más de acuerdo con el mecanismo disociativo de la ecuación que con un proceso asociativo que implicaría la formación de un bis(aducto) " $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_2$ ". En todo caso la concentración de esta especie hipotética debería mantenerse por debajo de los límites de detección del experimento.

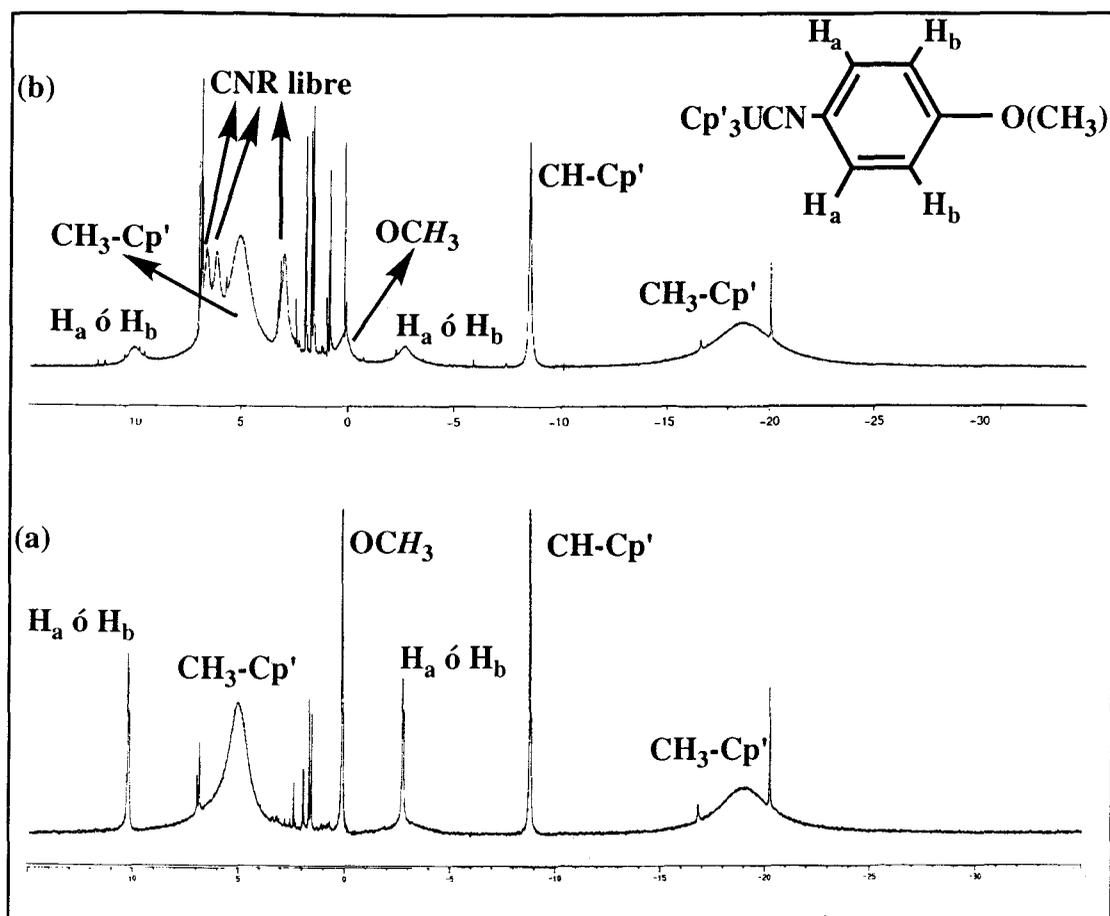


Figura 33: (a) Espectro de RMN de ^1H (298 K) del compuesto $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})$ (11). (b) Espectro de RMN de ^1H (298 K) de disoluciones de este compuesto a las que se han añadido cantidades equimoleculares del $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$ libre.

Con el fin de completar la caracterización del aducto carbonilado $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CO})$ **10** se ha llevado a cabo un estudio similar al anterior, y se ha procedido también a preparar el compuesto marcado isotópicamente con ^{13}C O, $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(^{13}\text{C}\text{O})$, **10***. En la Figura 34 se representa el espectro de IR de las muestras de composición isotópica normal y enriquecida en ^{13}C O. La banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O, que aparece a 1880 cm^{-1} en el compuesto **10** se desplaza hasta 1840 cm^{-1} en el compuesto **10***. Este número de onda es muy próximo al valor de 1838 cm^{-1} que se calcula suponiendo que el grupo CO vibra como un oscilador armónico. En el espectro de esta última sustancia se aprecia además un

hombro a 1793 cm^{-1} cuyo origen es incierto. Su número de onda coincide prácticamente con el valor esperado para un supuesto oscilador armónico C^{18}O coordinado al uranio (1791 cm^{-1}) y por ello dicha banda podría atribuirse al isotópomo $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{C}^{18}\text{O})$ y ser en consecuencia indicativa de la presencia de C^{18}O en la muestra comercial de ^{13}CO .

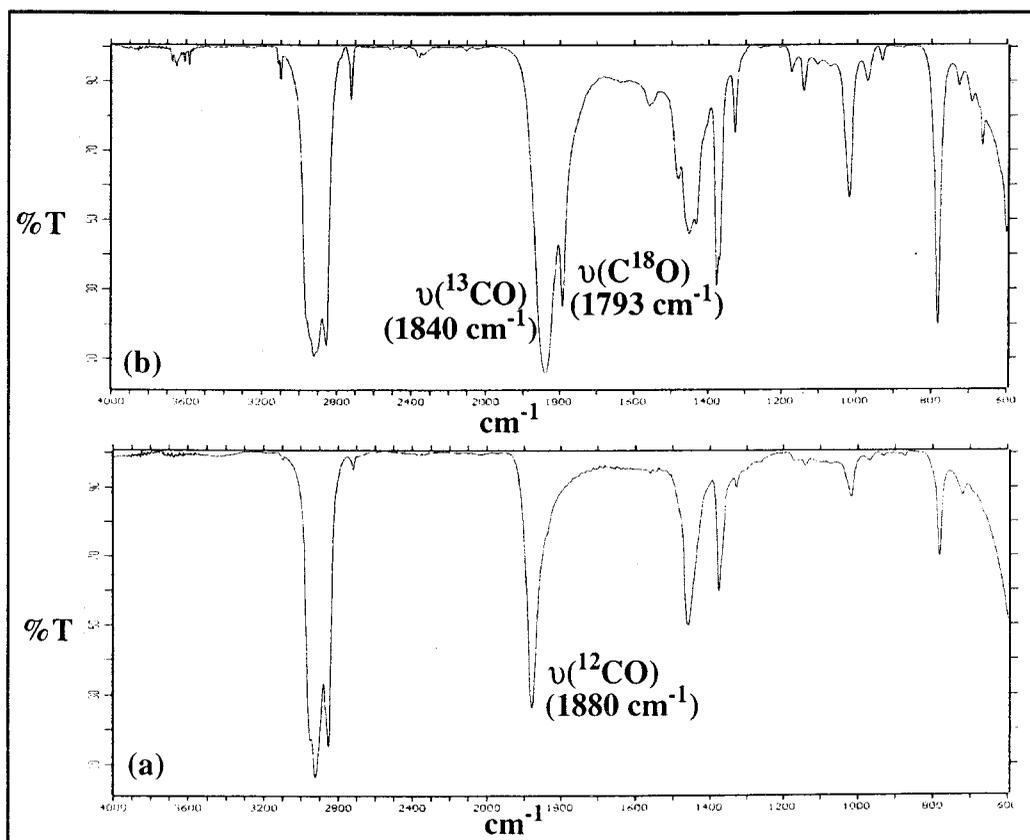


Figura 34: Espectros de IR del compuesto $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CO})$, de composición isotópica natural (a) y marcado con ^{13}C (b). El hombro que aparece a 1793 cm^{-1} se atribuye a la presencia de C^{18}O en el gas utilizado.

Sin menoscabo de la importancia de los datos de IR que se acaban de discutir, el mayor interés de la preparación del compuesto **10*** residía en la posibilidad de observar la señal de RMN de ^{13}C del ligando carbonilo coordinado al átomo de uranio. Por desgracia, y al igual que en otros compuestos que se describieron en el Capítulo anterior,

no ha resultado posible la detección de dicha señal, casi con toda probabilidad por causa de la influencia del centro metálico paramagnético al que se enlaza directamente la molécula de ^{13}CO .

Como es de esperar el aducto **10** tiene un comportamiento fluxional en disolución muy similar al del derivado de $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$, **11**. En la Figura 35 se representa la

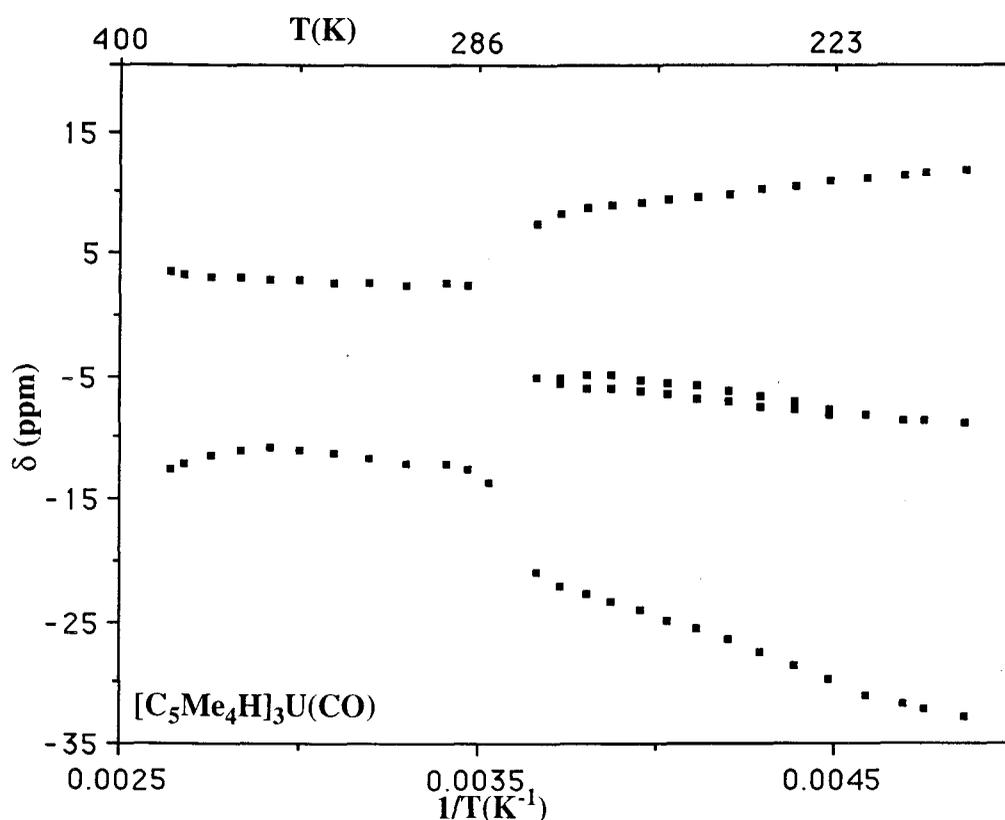


Figura 35: Representación gráfica de los desplazamientos químicos de las señales de ^1H de los anillos $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ frente a $1/T$ para el compuesto $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{UCO}$ (**10**). En la escala horizontal superior se especifican algunos valores de T .

variación del desplazamiento químico con la temperatura para los protones de los anillos de Cp' . En este caso las desviaciones con respecto a la linealidad resultan evidentes, sobre todo por encima de aproximadamente 0°C , y este hecho indica que a diferencia de

la situación encontrada para el compuesto **11**, la pérdida de CO se produce en una extensión apreciable. Esta conclusión encuentra un firme apoyo en el comportamiento químico de este compuesto: en la escala de tiempos del laboratorio las disoluciones del aducto **10** revierten al metalloceno libre $(C_5Me_4H)_3U$, en ausencia de CO. No obstante, la Figura 35 pone claramente de manifiesto la existencia del otro proceso dinámico análogo al descrito para los aductos de isocianuro que consiste en la rotación libre de los anillos de C_5Me_4H . La temperatura de coalescencia es en este caso de 283 K y la barrera de energía $\Delta G^\ddagger = 11.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, en excelente acuerdo con los argumentos ya expuestos a este respecto.

A modo de epílogo de esta sección dedicada al estudio de los aductos $(C_5Me_4H)_3UL$ que contienen ligandos aceptores π , cabe reseñar que el fragmento $(C_5Me_4H)_3U^{III}$, que al igual que otros Cp'_3U^{III} análogos tiene una acidez de Lewis muy marcada (apartado III.1.2), se comporta además como un donador π moderado, aunque muy superior en esta capacidad donadora π a los análogos de Ce(III), Cp'_3Ce^{III} (y por extensión de otros lantánidos). La participación de los orbitales $5f$ del U en el enlace con los ligandos es apreciablemente mayor que la de los $4f$ del Ce (o de los lantánidos en general). La mayor distancia de los primeros respecto al núcleo es en gran medida responsable de ello, pero también deben tenerse en cuenta los efectos relativistas^[24,38], que son especialmente importantes para los átomos más pesados (elementos $5f > 4f$). En la tabla 11 se muestran los valores de las energías y los radios de los orbitales atómicos $7s$, $6d$ y $5f$ del uranio, calculados sin considerar o teniendo en cuenta los efectos relativistas. Como puede apreciarse, estos se traducen en un aumento significativo de ambas magnitudes, y se une por tanto al efecto anterior. La mayor extensión espacial de los orbitales $5f$ y su mayor energía (y por tanto menor disimilitud respecto a la energía de los orbitales de los ligandos) se traducen en mayores valores de las correspondientes integrales de solapamiento. Haciendo uso de un modelo sencillo de enlace basado en la teoría de orbitales moleculares, la componente σ del enlace entre la agrupación $(C_5Me_4H)_3U$ y el ligando aceptor π resultaría del solapamiento del HOMO del CO o del

Tabla 11: Valores calculados de los radios y las energías de los orbitales atómicos $7s$, $6d$ y $5f$ del U sin tener en cuenta (N.R.) y considerando (R.) los efectos relativistas.

Orbital	Radio (Å)		Energía (eV)	
	N.R.	R	N.R.	R.
$7s$	2.67	2.30	-4.54	-5.51
$6d$	1.52	1.71	-7.25	-5.69
$5f$	0.67	0.76	-17.26	-9.01

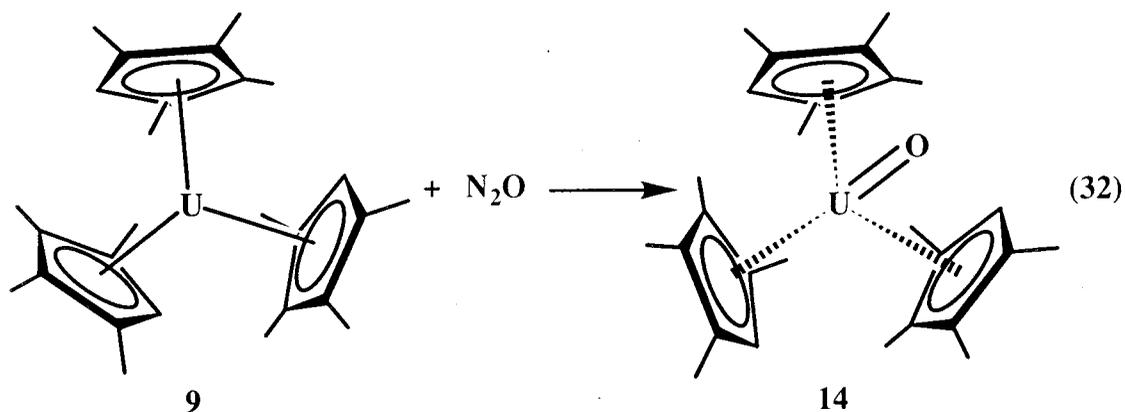
CNR, que contiene un par de electrones no compartido, con el LUMO de la agrupación $(C_5Me_4H)_3U$ que es un orbital de tipo σ con carácter, predominantemente, del orbital atómico $6d_{z^2}$ del metal. La retrodonación π pone en juego a los electrones $5f^3$ del uranio que al compartirse con el ligando aceptor π poblarían parcialmente sus orbitales moleculares de tipo π^* .

III.3.3 El compuesto de U(V) de tipo oxo $(C_5Me_4H)_3UO$, 14.

Los compuestos de U(III) que se han descrito en la sección anterior presentan una extraordinaria reactividad frente al O_2 y el H_2O . Aunque todos los aductos anteriores se han obtenido en forma de sólidos cristalinos de pureza analítica, y se han caracterizado de modo inequívoco, en algunos casos incluso en el estado sólido mediante difracción de rayos X, al efectuar los estudios de RMN de 1H a distintas temperaturas se detecta de manera casi indefectible, la presencia de cantidades muy pequeñas (por lo general del orden del 5-10%) de una especie que tiene simetría molecular análoga a la de los aductos, según se desprende de la observación para la misma a bajas temperaturas de cuatro señales debidas a los grupos Me de los anillos de Cp', que se equilibran dos a dos en el

límite de intercambio rápido. (Figura 36, en la escala horizontal superior se especifican algunos valores de T.)

Considerando la posibilidad de que se tratara de un complejo *oxo* de uranio, se diseñó una posible ruta de síntesis para un compuesto de formulación $(C_5Me_4H)_3UO$, consistente en la reacción del metaloceno de U(III), $(C_5Me_4H)_3U$, con N_2O .^[39] Como se discutirá más adelante, las señales de RMN de 1H características de la sustancia obtenida, el complejo *oxo* **14**, no sólo no se corresponden con las de la impureza, sino que las debidas a ésta también se hacían evidentes (de nuevo en proporciones muy pequeñas) en las disoluciones de dicho complejo. Como se observa en la figura anterior, la variación del desplazamiento de los protones de los ligandos C_5Me_4H de esta especie minoritaria frente a la inversa de la temperatura absoluta presenta evidentes desviaciones respecto a la linealidad que son indicativas del establecimiento en disolución de equilibrios dependientes de la temperatura que podrían implicar a especies de tipo *oxo*, o tal vez más posiblemente de tipo *hidroxo*. Aunque hasta el presente no ha resultado posible caracterizar esta sustancia de modo inequívoco, existen algunos indicios experimentales que apuntan hacia esta última posibilidad, y por ello se procede en la actualidad a la búsqueda de rutas de síntesis que pudieran conducir a complejos *hidroxo* de composición " $(C_5Me_4H)_3U(OH)$ " y " $(C_5Me_4H)_2U(OH)_2$ ", o a otros compuestos derivados de los mismos.



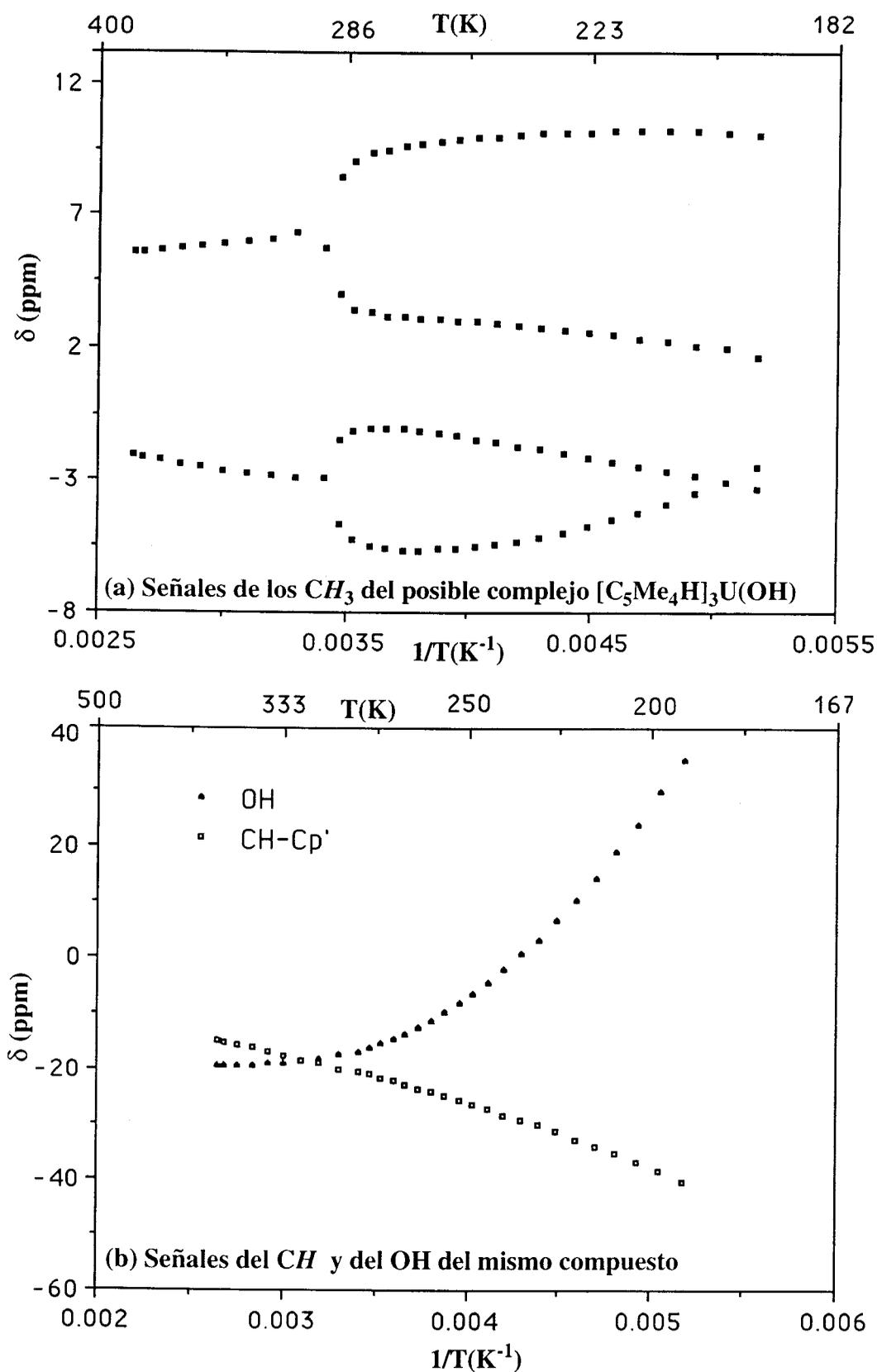


Figura 36: Representación gráfica de los desplazamientos químicos de las señales de ¹H frente a 1/T para el posible compuesto (C₅Me₄H)₃U(OH).

Cuando una disolución del uranoceno **9** se hace reaccionar en tolueno con una cantidad equimolar de N_2O , a la temperatura ambiente y bajo una atmósfera de gas argón, se produce una reacción instantánea (Ecuación 32) que conduce al complejo de tipo *oxo* **14** con desprendimiento de un gas que se supone es dinitrógeno. El nuevo compuesto de U(V) se puede aislar desde estas disoluciones en forma de sólido cristalino, de color marrón verdoso muy oscuro, soluble en tolueno y tetrahidrofurano, aunque insoluble en éter etílico o en éter de petróleo. Los datos analíticos obtenidos para el mismo están en excelente acuerdo con la formulación propuesta, y de otro lado la observación del ión molecular característico en el espectro de masas (obtenido por la Dra. M. Schultz, Universidad de California, Berkeley) sugiere una formulación monómera. Los estudios de difracción de rayos X que se encuentran en curso confirman esta propuesta, aunque hasta el presente no ha sido posible obtener los parámetros de enlace con la precisión suficiente debido a importantes problemas de desorden. Los estudios de RMN de 1H registrados a distintas temperaturas que se discutirán más adelante están asimismo en excelente acuerdo con la estructura que se representa de modo esquemático en la ecuación 32.

El ligando *oxo* es extraordinariamente común en la química de coordinación y organometálica de los metales de transición y muy especialmente en la de los elementos de los grupos 3 á 6. En los actínidos, los compuestos de los cationes dioxo AnO_2^{2+} resultan bien conocidos,^[40] existiendo un número muy elevado de los mismos con ligandos que poseen átomos donadores de O, N o incluso S,^[10] pero por contra, el número de especies moleculares de An(VI) que contienen un grupo oxo terminal es muy reducido, siendo el complejo oxo-imiduro $(C_5Me_5)_2U(O)(NC_6H_2Me_3-2,4,6)$ uno de los pocos ejemplos descritos.^[41] La información es, si cabe, aún más limitada para los complejos *oxo* de U(V). En este caso incluso el catión UO_2^+ es inestable,^[40] y la única especie monómera, que por tanto posee un enlace $U=O$ terminal de la que tenemos referencia, es el compuesto $(C_5Me_5)_2U(O)(OC_6H_3Pr^i-2,6)$, es decir, un compuesto que contiene además dos anillos de Cp^* y un grupo ariloxo.^[42] Además de estas sustancias se

conocen también algunos complejos de U(IV) con ligandos oxo, entre los que figuran el $\{[\text{C}_5\text{H}_3(\text{CMe}_3)_{2-1,3}]_2\text{U}\}_2(\mu\text{-O})_2$,^[43] $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2(\mu\text{-O})$,^[39b,44] $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{U}]_2(\mu\text{-O})$ ^[44] y $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{U}]_3(\mu\text{-O})_3$.^[45] Todos ellos se han caracterizado mediante difracción de rayos X, mas como indica su composición son especies bi o trinucleares en las que los ligandos oxo actúan de puente entre los átomos de uranio.

La frecuencia del movimiento de vibración de tensión del enlace U-O en estos compuestos es de gran interés por la información que puede proporcionar sobre la naturaleza múltiple de dicha unión. En los compuestos de uranilo, UO_2^{2+} , la $d(\text{U-O})$ tiene un valor de 1.70-1.76 Å^[46] y las tensiones de estos enlaces aparecen a $\bar{\nu}_s = 860 \text{ cm}^{-1}$ y $\bar{\nu}_{as} = 930 \text{ cm}^{-1}$. En los compuestos oxo de U(V) y U(IV) de composición $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Pr}^i\text{-}2,6)$ ^[42] y $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\text{O})(\text{NC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-}2,4,6)$,^[41] respectivamente, $\bar{\nu}(\text{U-O})$ toma valores de 775 cm^{-1} (UV) y 755 cm^{-1} (UVI). En ambos se observa una disminución significativa del valor de $\bar{\nu}(\text{U-O})$ con respecto al ión dioxouranio (VI), que sugiere un orden de enlace U-O inferior del triple que se postula para esta especie (en el ión O-U-O^{2+} , como resultado del solapamiento de los orbitales atómicos $5f$ y $6d$ del U de la simetría apropiada con los p de los átomos de O se forman dos orbitales moleculares de tipo sigma (σ_g y σ_u) y cuatro de tipo pi (π_u y π_g) que contendrían a los 12 electrones disponibles para el enlace en este fragmento.^[47] Esta suposición acerca de la disminución del orden de enlace U-O encuentra un soporte adicional en las mayores distancias U-O características de estos compuestos (1.84 - 1.86 Å).^[41] En la Figura 37 se muestra el espectro de IR del compuesto $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{O})$. La comparación con el del metaloceno de U(III) permite asignar la banda que aparece a 785 cm^{-1} a la vibración de tensión del enlace U-O en este compuesto. La pequeña diferencia que existe entre este valor y el de 775 cm^{-1} que corresponde al oxo de U(V) $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Pr}^i\text{-}2,6)$ puede tomarse como indicativa de un orden de enlace U-O similar en ambos compuestos.

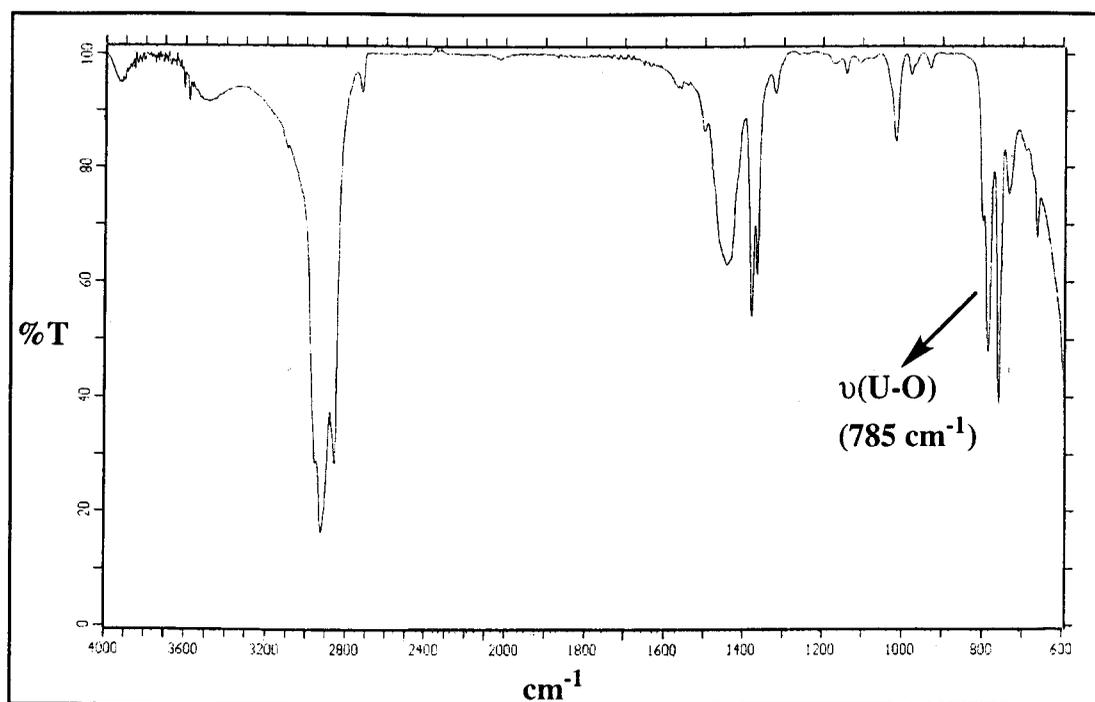


Figura 37: IR del compuesto $(C_5Me_4H)_3U(O)$ (14).

Los espectros de RMN de 1H obtenidos para el complejo **14** a distintas temperaturas están en buen acuerdo con la estructura propuesta. Aunque, como era de esperar el rango de desplazamientos químicos observados es diferente, a bajas temperaturas los grupos Me de los ligandos C_5Me_4H originan cuatro señales bien diferenciadas. Esta observación se puede interpretar considerando que aunque los tres anillos de Cp' son equivalentes merced a la existencia de un eje ternario, los grupos Me α y α' , y asimismo los β y β' , son inequivalentes. Las señales coalescen a aproximadamente $17^\circ C$, observándose sólo dos resonancias en el límite de intercambio rápido ($> 30^\circ C$). La Figura 38, pone de manifiesto que la variación de δ frente a $1/T$ es lineal. El valor calculado para ΔG^\ddagger a la temperatura de coalescencia es de $12.25 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, es decir, muy parecido, aunque algo superior al obtenido para otros compuestos ya estudiados que exhiben este mismo tipo de comportamiento fluxional, y en excelente acuerdo con las consideraciones realizadas a este respecto en un apartado precedente de esta Memoria.

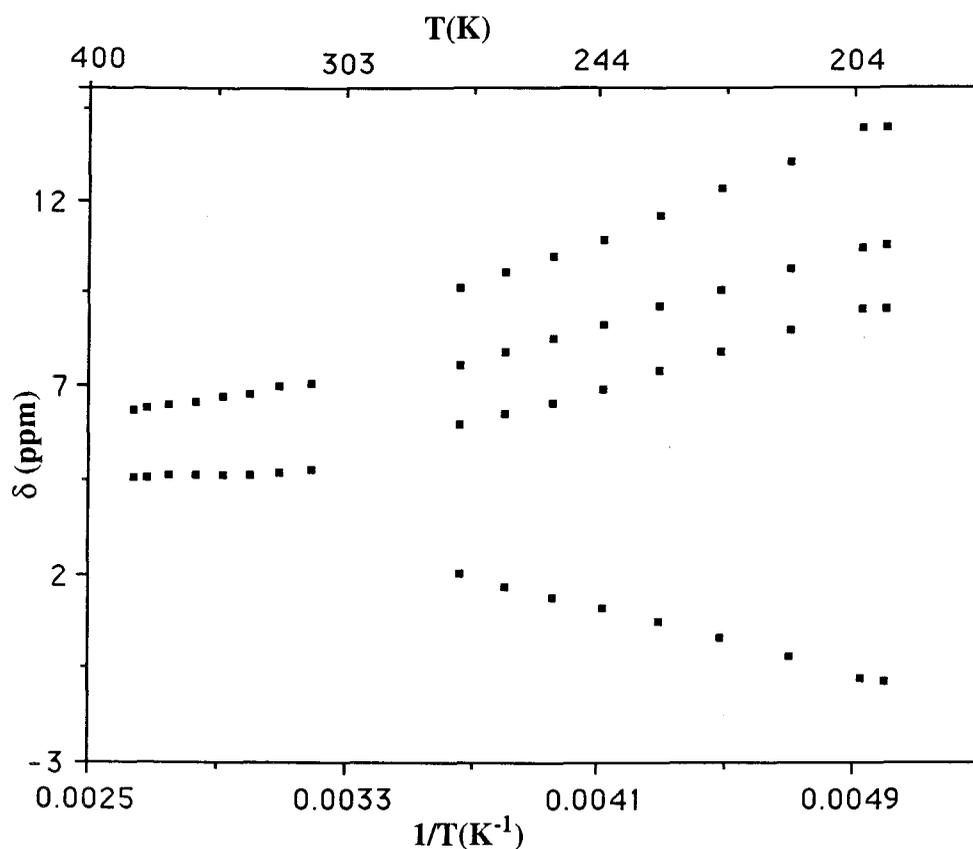


Figura 38: Representación gráfica de los desplazamientos químicos de las señales de ^1H de los Me del anillo frente a $1/T$ para el posible compuesto $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{O})$ (14). En la escala horizontal superior se especifican algunos valores de T .

III.4 REFERENCIAS

III.4 REFERENCIAS

- [1] (a) D.L. Clark, A.P. Sattelberger, S.G. Bott, R.N. Vrtis, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 1771. (b) L.R. Avens, S.G. Bott, D.L. Clark, A.P. Sattelberger, J.G. Watkin, B.D. Zwick, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2248. (c) A.R. Schake, L.R. Avens, C.J. Burns, D.L. Clark, A.P. Sattelberger, W.H. Smith, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1447. (d) Y. Sun, R. McDonald, J. Takats, V.W. Day, T.A. Eberpacher, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4433.
- [2] W.G. Van der Sluys, C.J. Burns, A.P. Sattelberger, *Organometallics*, **1989**, *8*, 855.
- [3] (a) H.W. Turner, R.A. Andersen, A. Zalkin, D.H. Templeton, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1221. (b) R.A. Andersen, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1507.
- [4] (a) P. Roussel, P. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1070. (b) A.L. Odom, P.L. Arnold, C.C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5836.
- [5] J.G. Brennan, R. A. Andersen, J.L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 335.
- [6] J. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 2649.
- [7] (a) T.J. Marks, *Prog. Inorg. Chem.*, **1979**, 223. (b) F.T. Edelman, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, **1995**, *vol. 4*, Capítulo 2. Editor del volumen 4 : M.F. Lappert. Editores jefes: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson. Editorial Pergamon. (c) M. Ephritikhine, *New. J. Chem.*, **1992**, *16*, 451. (d) T.J. Marks, A. Streitwieser, Jr.; *The Chemistry of the Actinides Elements*. Editores: J.J. Katz, G. T. Seaborg, L.R. Morss. Editorial: Chapman & Hall, London, New York, **1986**, *Vol. 2* , Capítulos 22 y 23.
- [8] (a) J.-F. Le Maréchal, C. Villiers, P. Charpin, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 308. (b) J.-F. Le Maréchal, E. Bulot, D. Baudry, M. Ephritikhine, D. Hauchard, R. Godard, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *354*, C17. (c) J.-F. Le Maréchal, C. Villiers, P. Charpin, M. Nierlich, M. Lance, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *379*, 259.

- [9] B. Kanellakopoulos, E.O. Fischer, E. Dornbeger, F. Baumgärtner, *J. Organomet. Chem.*, **1970**, *24*, 507.
- [10] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5ª Edición, Editorial: Wiley Interscience Publication, USA. **1988**.
- [11] (a) J.G. Brennan, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1756. (b) S.D. Stults, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1623.
- [12] W. Evans, K.J. Forrestel, J.W. Ziller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 774.
- [13] (a) R.A. Andersen, W.W. Lukens, Jr.; M. Shultz, E. Carmona, J. Parry, M.M. Conejo, artículo en redacción. (b) S.D. Stults, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics*, **1990**, *9*, 115.
- [14] P.C. Blake, M.F. Lappert, J.L. Atwood, H. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1148.
- [15] J.G. Brennan, S.D. Stults, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *139*, 201.
- [16] (a) J.G. Brennan, S.D. Stults, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics*, **1988**, *7*, 1329. (b) J.G. Brennan, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1761.
- [17] M. Adam, U. Behrens, R.D. Fischer, *Acta Crystallogr.*, **1991**, *C47*, 968.
- [18] S.H. Eggars, J. Kopf, R.D. Fischer, *Organometallics*, **1986**, *5*, 383.
- [19] W. W. Lukens, Jr., R. A. Andersen, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3435.
- [20] J.L. Atwood, K.D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 1488.
- [21] L.R. Lucas, M.L.H. Green, R.A. Forder, K.W. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 97.
- [22] (a) C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, J. Rebizant, M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *396*, 315. (b) C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, J. Rebizant, M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *411*, 171. (c) C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, J. Rebizant, M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *409*, 243.

- [23] B.N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Editorial: Interscience Publishers, **1966**, USA.
- [24] S.F.A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry A Coordination Chemistry Approach*, Editorial: Spektrum, **1996**.
- [25] B.E. Douglas, C.A. Hollingsworth, *Symmetry in Bonding and Spectra: An Introduction*.
- [26] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.-H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2ª Edición, **1994**, Editorial: Oxford University Press.
- [27] J.W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 1729.
- [28] (a) B.E. Bursten, R.J. Strittmatter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 1069. (b) R.J. Strittmatter, B.E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 552. (c) B.E. Bursten, L.F. Rhodes, R.J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2756. (d) B. E. Bursten, L. F. Rhodes, R. J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2758. (e) B.E. Bursten, R.J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6606.
- [29] (a) K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, P. Stauffert, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4440. (b) P. Hofmann, P. Stauffert, K. Tatsumi, A. Nakamura, R. Hoffmann, *Organometallics*, **1985**, *4*, 404.
- [30] La caracterización cristalográfica fue realizada por los doctores S. Coles y M. Hursthouse, en la Universidad de Cardiff.
- [31] (a) F. G. N. Cloke, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, P. Scott, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2895. (b) De manera independiente, y simultánea este compuesto fue sintetizado en nuestro grupo de trabajo por el Dr. J.S. Parry.
- [32] (a) C. Bach, H. Willner, C. Wang, S.J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1974. (b) H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2402.
- [33] G. Hwang, C. Wang, F. Aubke, H. Willner, M. Bodenbinder, *Can. J. Chem.*, **1993**, *71*, 1532.
- [34] C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.*, **1991**, *33*, 291.

- [35] (a) R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 599. (b) W. J. Evans, D. K. Drummond *Organometallics*, **1988**, *7*, 797. (c) Y. Obora, T. Ohta, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3745. (d) G. Poszmik, P. J. Carroll, B. B. Wayland, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3410. (e) R. Adam, C. Villiers, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *445*, 99.
- [36] G. W. Gokel, R. P. Widera, W. P. Weber, *Org. Synth.*, **1988**, *VI*, 232.
- [37] (a) A. C. Sarapu, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 247. (b) M. H. Chisholm, D. L. Clark, D. Ho, J. C. Huffman, *Organometallics*, **1987**, *6*, 532. (c) P. M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.*, **1973**, *11*, 21. (d) Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, *32*, 193. (e) E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, **1983**, *22*, 207.
- [38] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 563.
- [39] (a) G.A. Vaughan, P.B. Rupert, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5538. (b) J.C. Berthet, J.-F. Le Maréchal, M. Nierlich, M. Lance, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *408*, 335.
- [40] F. Weigel, *The Chemistry of the Actinides Elements*. Editores: J.J. Katz, G. T. Seaborg, L.R. Morss. Editorial: Chapman & Hall, London, New York, **1986**, *Vol. 1*, Capítulo 5.
- [41] D.S.J. Arney, C.J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 9448.
- [42] D.S.J. Arney, C.J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9840.
- [43] W.W. Lukens, Jr; S.M. Beshouri, L.L. Blosch, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 901.
- [44] M.-R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis, E. Dornberger, B. Kanellakopulos, B. Powietzka, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 1503.
- [45] J.-C. Berthet, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *460*, 47.

[46] J.H. Burns, *The Chemistry of the Actinides Elements*. Editores: J.J. Katz, G. T. Seaborg, L.R. Morss. Editorial: Chapman & Hall, London, New York, **1986**, Vol. 2 , Capítulo 20.

[47] (a) S. Cotton, *Lanthanides & Actinides*. Editorial: Macmillan Physical Sciences Series, **1991**. (b) K. Tatsumi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2656. (c) W.R. Wadt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6053.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. El estudio de la reactividad química de diversos compuestos de molibdeno que, además de un ligando dihaptoacilo o dihaptoiminoacilo, poseen una agrupación $H_2B(pz')_2$ unida al átomo de molibdeno, permite concluir la existencia de varios caminos de reacción que conducen a productos de naturaleza diferente y que pueden resultar favorecidos merced a pequeños cambios en las características de los restantes ligandos o en las condiciones de la reacción. Entre tales caminos se encuentran los siguientes : (a) la isomerización de la agrupación $\{[Mo](\eta^2-C(O)R)(CNR')\}$ en la $\{[Mo](\eta^2-C(NR')R)(CO)\}$, termodinámicamente más estable que aquélla; (b) la hidroborcación intramolecular del ligando acilo o iminoacilo; (c) la disociación de un ligando auxiliar PMe_3 y subsiguiente aparición de una interacción compensatoria, de tipo no clásico, Mo-H-B; (d) la inserción de una molécula de isonitrilo en el enlace Mo-acilo o Mo-iminoacilo que, tanto en un caso como en otro puede ir o no seguida de la reacción de hidroborcación intramolecular.

2. Los estudios cinéticos de la isomerización η^2 -acilo \rightarrow η^2 -iminoacilo indican que la etapa controlante de la velocidad de la reacción es la desinserción del CO para generar un alquil-carbonil-isonitrilo heptacoordinado, $\{[Mo]R(CO)(CNR')\}$, que evoluciona muy fácilmente hacia el correspondiente isómero de η^2 -iminoacilo. Por su parte, la reacción de hidroborcación intramolecular del ligando acilo o iminoacilo parece implicar la disociación transitoria de uno de los anillos de pz' , a fin de facilitar la aproximación del enlace B-H reactivo a la función $>C=X$ ($X = O, NR'$). Tal hipótesis estaría de acuerdo con el aislamiento, bajo determinadas condiciones de reacción, de un complejo hidroborado en el que hay una molécula de PMe_3 reemplazando a uno de los anillos de pirazolilo.

3. Todos los datos obtenidos hasta el presente están de acuerdo con una adición *syn* de la agrupación B-H a la función acilo o iminoacilo coordinada. El estereoisómero que resulta en cada caso puede convertirse, mediante una reacción de eliminación de un átomo de hidrógeno en la posición β respecto al metal que genera un hidruro complejo, en otro isómero que parece diferenciarse del primero en la configuración del átomo de C del ligando acilo o iminoacilo funcionalizado.

4. La bien conocida tendencia de los isonitrilos (en especial los aromáticos) a participar en procesos de inserción migratoria, se manifiesta en la facilidad con que reaccionan con los complejos Mo-acilo y Mo-iminoacilo y forman los correspondientes compuestos de inserción. Este proceso, aparentemente simple, puede dar lugar a compuestos de naturaleza diferente (por ejemplo **18**, **21-24** y **25-26**) según que ocurra o no además la adición B-H sobre el ligando acilo o iminoacilo u otra función insaturada que se genere en la molécula compleja.

5. Los compuestos de U(IV) de composición Cp'_2UCl_2 ($Cp' = C_5Me_4H$, $C_5Me_4Bu^t$), preparados por reacción del UCl_4 con MCp' o $MgCp'_2$ ($M =$ metal alcalino), son excelentes materiales de partida para la síntesis de otros compuestos organometálicos de este elemento. La carbonilación del alquilo $(C_5Me_4H)_2U(CH_2SiMe_3)Cl$, transcurre en condiciones suaves con producción del enolato $(C_5Me_4H)_2U(OC(SiMe_3)=CH_2)Cl$, resultado que está de acuerdo con la formación de un dihaptoacilo intermedio que posee naturaleza de tipo oxicarbeno. Uno de los átomos de cloro del compuesto $(C_5Me_4H)_2UCl_2$ se puede también reemplazar por otro anillo de ciclopentadienilo, permitiendo de este modo la síntesis de los compuestos mixtos $(C_5Me_4H)_2(Cp')UCl$, y la subsiguiente de sus derivados alquilados, $(C_5Me_4H)_2(Cp')UR$.

6. Los datos espectroscópicos (IR) y de difracción de rayos X obtenidos para los compuestos de composición $(C_5Me_4H)_3UL$ ($L = CO, CNR$) permiten concluir que el

centro de U(III) de la agrupación $(C_5Me_4H)_3U$ posee una elevada densidad electrónica que le permite retrodonar parte de la misma a los orbitales moleculares π^* del ligando aceptor π , utilizando para tal interacción orbitales $5f$ de la simetría apropiada. En los aductos de los isonitrilos aromáticos, la vibración de tensión del enlace $-C\equiv N$ tiene un número de onda $50-60\text{ cm}^{-1}$ inferior al del ligando libre, mientras que para los isonitrilos alifáticos este efecto es mucho menos acentuado.

7. A pesar del carácter paramagnético de los complejos de U(III) y U(IV) investigados (y del derivado *oxo* de U(V) **14**) la aplicación de la Resonancia Magnética Nuclear de 1H y de $^{13}C\{^1H\}$ ha proporcionado información de gran interés no sólo acerca de la estructura de los compuestos sino también, y de modo especial, sobre el comportamiento dinámico que los de composición $(C_5Me_4H)_3UX$ ($X =$ ligando neutro, halógeno, oxo, etc.) presentan en disolución. Los estudios de RMN de 1H realizados a distintas temperaturas indican que el valor de ΔG^\ddagger que corresponde al proceso de giro libre de los anillos de C_5Me_4H es poco sensible a la naturaleza del ligando X .

FOU 17/18



MARCA DE MARCA CONEJO ARGENTINA
ESTUDIO DE ALGUNOS COMPONENTES
ORGANOMETRICOS DE MO Y O

STRASBURGO CON CADE

22
Richard Gordon

Marta
Garcia

[Signature]

79
[Signature]

[Signature]