

615968108

i 19779183

+ / 890

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

NUEVOS COMPUESTOS DE Mo Y W CONTENIENDO LIGANDOS
XANTATO, DINITRÓGENO, ETILENO E ISONITRILLO.
ESTUDIO DE SU REACTIVIDAD FRENTE AL CO₂.

TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR

Agustín Galindo del Pozo

SEVILLA, SEPTIEMBRE DE 1936.

NUEVOS COMPUESTOS DE Mo Y W CONTENIENDO LIGANDOS XANTATO, DINITROGENO,

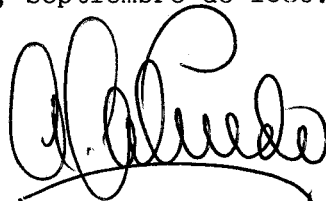
ETILENO E ISONITRILO. ESTUDIO DE SU REACTIVIDAD FRENTE AL CO₂.

por

Agustín Galindo del Pozo

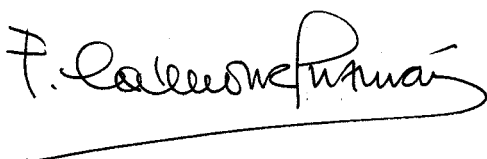
Trabajo presentado para
aspirar al Título de Doctor
en Química.

SEVILLA, Septiembre de 1986.



Fdo.: Agustín Galindo del Pozo.

Los Directores:



Fdo.: Ernesto Carmona Guzmán.
Catedrático de Q. Inorgánica.

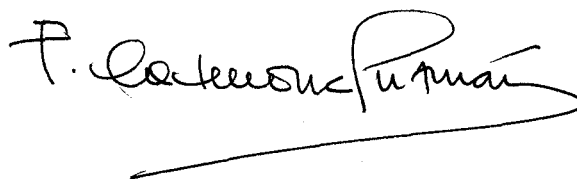


Fdo.: José M. Marín Elena.
Prof. Titular de
Q. Inorgánica.

D. Ernesto Carmona Guzmán, Catedrático Director del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla.

CERTIFICA : que los trabajos correspondientes a la Tesis Doctoral presentada por D. Agustín Galindo del Pozo han sido realizados en su totalidad en este Departamento.

Sevilla, 1 de Septiembre de 1986.

A handwritten signature in black ink, reading "E. Carmona Guzmán". The signature is written in a cursive style with a long horizontal flourish underneath.

Fdo.: Prof. Dr. Ernesto Carmona Guzmán.

INDICE

I.	INTRODUCCION.	1
I.1.	La agrupación O-alquilditiocarbonato en complejos de Mo y W.	4
I.2.	El ligando etileno en complejos organometálicos de Cr, Mo y W.	6
I.3.	El ligando isocianuro en complejos organometálicos.	9
I.4.	El dióxido de carbono como fuente química de carbono.	11
II.	MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.	20
II.1.	Compuestos de Mo y W en estado de oxidación IV.	22
II.2.	Complejos de Mo y W en estado de oxidación 0 con ligandos dinitrógeno, N ₂ , y etileno, C ₂ H ₄ .	25
II.3.	Hidruroalil derivados de Mo y W: MH(η^3 -C ₃ H ₅)(PMe ₃) ₄ (M= Mo, <u>31</u> , W <u>32</u>).	31
II.4.	Reacciones de complejos de C ₂ H ₄ , N ₂ y otros ligandos similares con el dióxido de carbono.	32
II.5.	Recogida de datos (Rayos X), determinación de la estructura y refinamiento del complejo WH ₃ (OOCe ^t)(PMe ₃) ₄ , <u>34</u> .	36
III.	RESULTADOS Y DISCUSION.	40
III.1.	Compuestos de Mo y W en estado de oxidación IV.	41

III.2.	Complejos de Mo y W en estado de oxidación 0 con ligandos dinitrógeno, N ₂ , y etileno, C ₂ H ₄ .	55
III.3.	Hidruroalil derivados de Mo y W: MH(η^3 -C ₃ H ₅) (PMe ₃) ₄ (M= Mo, <u>31</u> , W, <u>32</u>).	90
III.4.	Reacciones de complejos de C ₂ H ₄ , N ₂ y otros ligandos similares con el dióxido de carbono.	98
IV.	CONCLUSIONES.	134
V.	BIBLIOGRAFIA.	138

I. INTRODUCCION

Esta Memoria pretende efectuar una contribución al estudio de los compuestos de coordinación no clásicos y a los compuestos organometálicos de los elementos molibdeno y wolframio en diversos estados de oxidación, fundamentalmente cero, dos y cuatro. Los compuestos investigados se pueden agrupar para su estudio según la naturaleza de los ligandos, clasificación que es por otra parte habitual en Química Organometálica. Atendiendo a este criterio, la descripción de las especies estudiadas se efectuará en cada uno de los siguientes grupos :

1. Compuestos que contienen a ligandos de tipo O-alquilditiocarbonato o xantato.
2. Derivados que contienen a los ligandos dinitrógeno o etileno coordinados.
3. Isocianuro complejos.
4. Compuestos que contienen dióxido de carbono coordinado o agrupaciones derivadas de su interacción con átomos metálicos.

A continuación se realizará un breve estudio bibliográfico de cada uno de estos grupos de compuestos. Dicho estudio no pretende ser exhaustivo sino que trata tan sólo de recoger,

de forma sucinta, los conocimientos y las aportaciones recientes de otros grupos de investigación sobre los aspectos anteriores que constituyen el objeto de este trabajo. Antes de iniciar este análisis conviene señalar que algunos de los resultados de esta Memoria se han publicado en revistas especializadas y dado lugar a los siguientes trabajos de investigación :

1. "Trimethylphosphine complexes of Molybdenum and Tungsten. The synthesis and chemical properties of $\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)_3$ and the crystal and molecular structures of $\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_3$ and $\text{MoO}(\text{acac})_2(\text{PMe}_3)$ ". E.Carmona, A.Galindo, R.D.Rogers, J.L.Atwood y L.G.Canada. J.Organomet.Chem. 277 (1984) 403-415.

2. "Formation of Acrylic acid derivatives from the reaction of CO_2 with ethylene complexes of Molybdenum and Tungsten". R.Alvarez, E.Carmona, D.J.Cole-Hamilton, A.Galindo, E.Gutiérrez-Puebla, A.Monge, M.L.Poveda y C.Ruiz. J.Am.Chem.Soc. 107 (1985) 5529-5531.

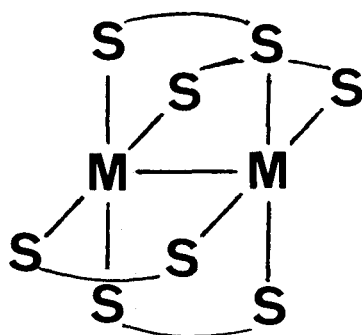
3. "Synthesis and properties of cis-Bis(dinitrogen) tetrakis(trimethylphosphine)tungsten(O). Crystal and molecular structures of $\text{W}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_5$ and trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ ". E.Carmona, A.Galindo, M.L.Poveda y R.D.Rogers. Inorg.Chem. 24 (1985) 4033-4039.

4. "Formation of zwitterionic ligands, $\text{ROC}(\text{PMe}_3)\text{S}_2$, by nucleophilic attack of PMe_3 on coordinated xanthates. X-ray structure of $\text{MoO}[\underline{\text{S}},\underline{\text{S}}-\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OPr}^i](\underline{\text{S}},\underline{\text{S}},\underline{\text{C}}-\text{S}_2\text{COPr}^i)$ ". E.Carmona, A.Galindo, E.Gutiérrez-Puebla, A.Monge y C.Puerta. Inorg.Chem. 25 (1986) En prensa.

I.1.- La agrupación O-alquilditiocarbonato en complejos de Mo y W.

La reacción general del disulfuro de carbono con diversos nucleófilos conduce a una gran variedad de ligandos sulfurados del tipo 1,1-ditioácido o 1,1-ditiolato. En particular, la interacción con RO^- origina los ligandos O-alquilditiocarbonatos o xantatos, ROCS_2^- .

Los primeros complejos de Mo con el ligando xantato se obtuvieron por reacción de la sal de potasio del ligando xantato con el acetato de Mo(II). Esta reacción permite el aislamiento de sólidos cristalinos de color rojo¹ de composición $\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{COR})_4$, con la estructura que se muestra en I.



M: Mo

$\text{S}^- \text{S} : \text{S}_2\text{COR}$

I

La interacción de estos complejos con halógenos produce² compuestos de composición $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{COR})_2\text{X}]_2$, que contienen dos grupos xantato puente y dos terminales. Cada uno de los grupos xantato puente se coordina a un átomo de Mo a través de los dos átomos de azufre y al otro a través del átomo de carbono, dando lugar a una agrupación central $\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{COR})_2$ compensada, como se muestra en la figura 1.

Aunque los derivados $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2^3$ y $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2\text{L}^4$ se conocen desde hace muchos años, los compuestos análogos con

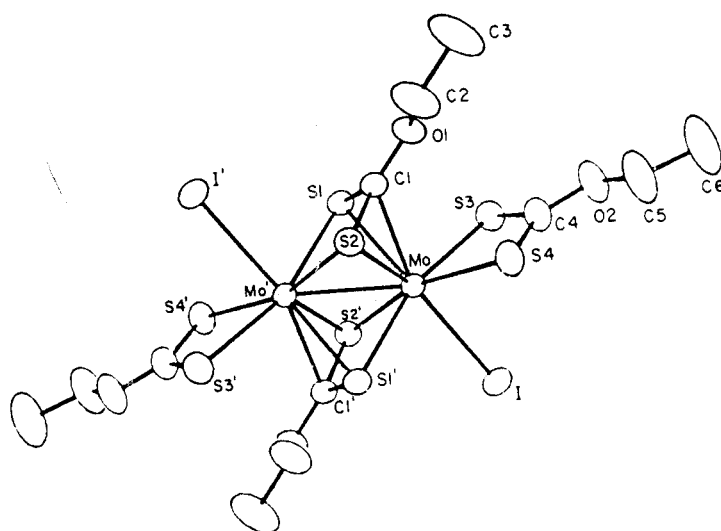


Figura 1. Estructura molecular del compuesto $\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{COEt})_4\text{I}_2$.

los ligandos xantato, ROCS_2^- , son prácticamente desconocidos. Así, existe evidencia espectral sobre los derivados $\text{MoO}(\text{S}_2\text{COR})_2$ ⁵ pero los correspondientes compuestos no han sido caracterizados en estado sólido. El complejo análogo con el ligando tioxantato, $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CSPri})_2$, se ha obtenido por adición de PPh_3 al complejo $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CSPri})_4$ y se ha caracterizado⁶ mediante difracción de rayos X. Dicho complejo contiene un ligando tioxantato coordinado en forma trihapto (η^3), es decir, unido al metal a través de los dos átomos de azufre y del átomo de carbono central.

La naturaleza electrofílica del átomo de carbono central de los 1,1-ditioligandos se ha puesto de manifiesto en algunas reacciones en las que se produce un ataque nucleófilo sobre dicho átomo. En este sentido, se ha demostrado la conversión de los ligandos tioxantato en ligandos ditiocarbamato, R_2NCS_2^- , por reacción con HNR_2 ^{7,8}. Asimismo se han estudiado las reacciones de los complejos $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{COR})_4$ con Me_2NH y ROH ⁵. Por otra parte, se ha observado un ataque nucleofílico similar de un ligando fosfina en la reacción del complejo $\text{MnH}(\text{CO})_3(\text{dppm})$ con CS_2 ⁹, inicialmente se produce la inserción del CS_2 en el enlace MnH , y este

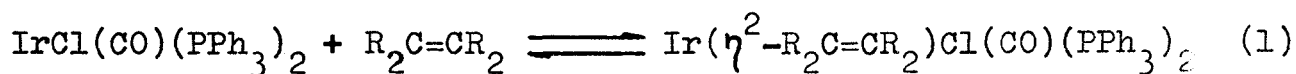
proceso va seguido del ataque nucleofílico de uno de los átomos de fósforo del ligando dppm al átomo de carbono del grupo HCS_2 , con formación del ligando tridentado $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2\text{CHSS}$.

I.2.- El ligando etileno en complejos organometálicos de Cr, Mo y W.

Desde el descubrimiento en 1831 de la sal de Zeise,¹⁰ $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{K}$, hasta nuestros días el desarrollo de la química de los complejos olefínicos ha transcurrido paralelo al de la química organometálica. Las olefinas constituyen un grupo muy importante dentro de los ligandos orgánicos donadores de tipo π y forman compuestos organometálicos con la mayoría de los metales de transición en estados de oxidación bajos. La conveniencia de que el metal se encuentre en bajo estado de oxidación (en general en estados de oxidación entre -1 y +2) se comprende con claridad cuando se tiene en cuenta el tipo de interacción M-olefina, que como se sabe puede describirse mediante el bien conocido modelo de Dewar, Chatt y Duncanson¹¹.

Los métodos sintéticos para la preparación de complejos olefínicos se pueden clasificar en tres grandes grupos :

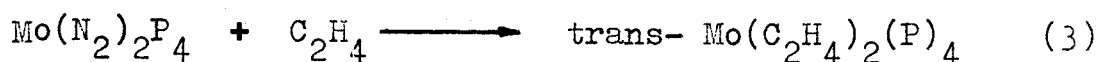
a) Reacción directa.- Algunos complejos coordinativamente insaturados reaccionan directamente con olefinas. Por ejemplo, el compuesto de Vaska reacciona con distintas olefinas con formación de especies pentacoordinadas¹² (ecuación 1).



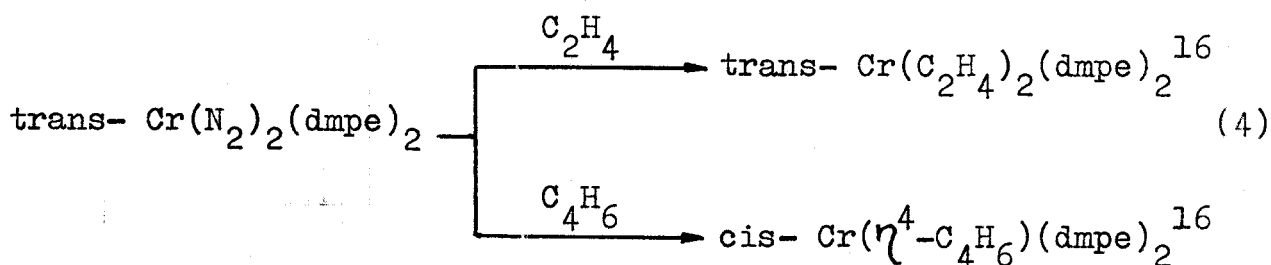
Asimismo, el derivado $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)¹³ reacciona con etileno y otros ligandos, con formación de nuevas especies $\text{M}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{H}_2, \text{N}_2, \text{etc}$)(ecuación 2).



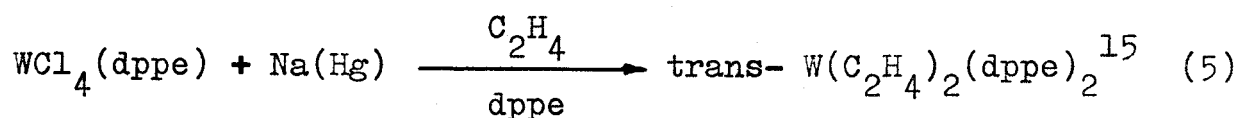
b) Desplazamiento de un ligando lábil.- Las olefinas pueden desplazar distintos tipos de ligandos lábiles en diversas condiciones de reacción. Los siguientes ejemplos están directamente relacionados con el tema de esta Memoria:



$$\begin{cases} P = PMe_3 & 14 \\ 2P = dppe & 15 \end{cases}$$



c) Reducción en presencia de olefina.- Por este procedimiento se pueden obtener derivados olefínicos por reducción de complejos en alto estado de oxidación en presencia del ligando olefina apropiado (ecuación 5).



Diversos estudios de difracción de rayos X han establecido que las olefinas coordinadas a metales de transición muestran determinadas preferencias conformacionales en estado sólido. Por ejemplo, en complejos d^8 de geometría plano cuadrada el enlace C-C es perpendicular al plano definido por el metal y los ligandos, mientras que en complejos d^{10} de simetría trigonal y d^8 de simetría bipirámide trigonal el enlace C-C permanece en el plano de coordinación trigonal (figura 2). Los complejos octaédricos d^6 , así como los compuestos de tipo sandwich angulares presentan las conformaciones preferenciales señaladas en la figura 2.

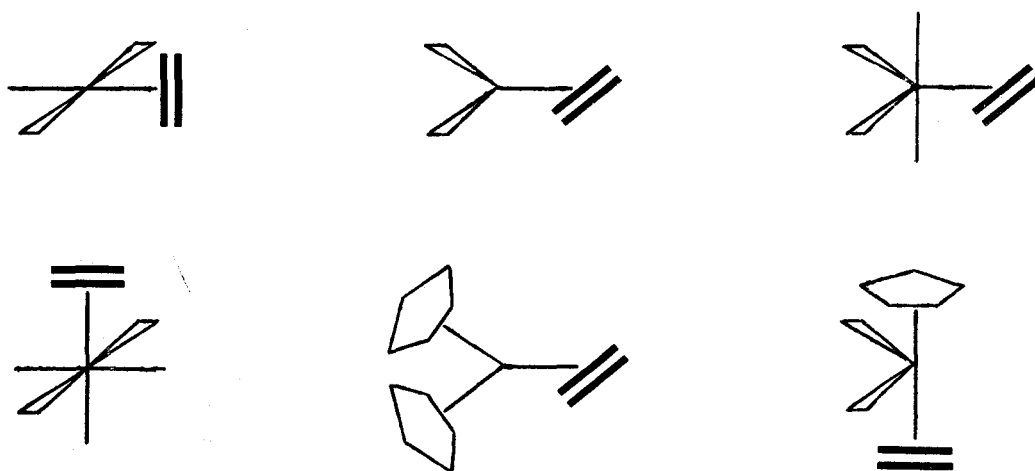


Figura 2. Preferencias conformacionales de los complejos etilénicos.

Complejo	Configuración electrónica del metal	Barrera de rotación (KJ· mol ⁻¹)
ML ₂ (olefina)	d ¹⁰	105 - 76
ML ₃ (olefina)	d ⁸	63 - 42
ML ₄ (olefina)	d ¹⁰	105 - 42
ML ₅ (olefina)	d ⁶	42 - 29

Tabla 1. Barreras energéticas rotacionales determinadas experimentalmente en distintos complejos etilénicos del tipo ML_n(olefina).

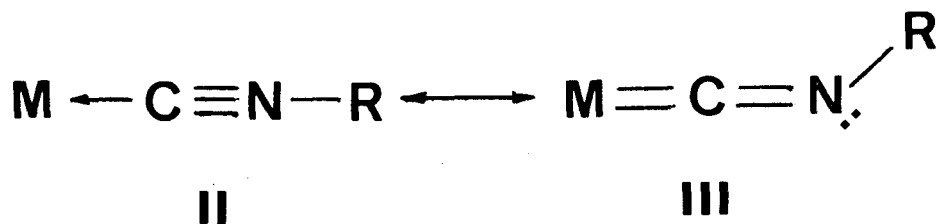
Aunque estos datos dan una clara indicación del estado conformacional más estable no indican la estabilidad relativa de dicha conformación respecto a las restantes. Los estudios de RMN pueden proporcionar esta información al permitir el cálculo de la barrera energética que corresponde al proceso de rotación de la olefina coordinada en distintos complejos, según se recoge en la Tabla 1.

El primer ejemplo de rotación de una olefina en torno al eje metal-olefina que fue estudiado en profundidad data del año 1969, y se efectuó en el complejo $\text{RhCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ¹⁷. En él, se observa por RMN de ¹H que todos los protones etilénicos son magnéticamente equivalentes a 67°C, hecho que sólo puede ser explicado mediante la rotación libre del etileno en torno al eje metal-olefina.

I.3.- El ligando isocianuro en complejos organometálicos.

El estudio de los complejos de los metales de transición con el ligando isocianuro o isonitrilo ha adquirido una gran importancia en los últimos años, considerándose en la actualidad un tema de potencial interés dentro de la química organometálica. Los isocianuros de fórmula general CNR (donde R puede ser un grupo alquilo o arilo), son isoelectrónicos con el monóxido de carbono y cabe esperar de ellos un comportamiento similar como ligandos. A pesar del importante papel que los carbonilos metálicos han desempeñado en el desarrollo de esta rama de la química, el estudio generalizado de los complejos de los metales de transición con los isonitrilos orgánicos ha resultado comparativamente tardío, de tal manera que estos compuestos no han recibido la atención suficiente hasta hace aproximadamente dos o tres décadas. En los últimos años se ha descrito una gran variedad de complejos con isocianuros coordinados. En este sentido cabe hacer referencia a las revisiones de Treichel¹⁸, Yamamoto¹⁹ y Singleton²⁰, que abarcan los estudios realizados en este área en el periodo 1967-1983.

La aproximación al modo de enlace en los isocianuros metálicos, tanto en el modelo del enlace de valencia como en el de los orbitales moleculares ha sido bien descrito en la revisión de Treichel¹⁸. La teoría del enlace de valencia postula las siguientes formas canónicas en relación con el enlace metal-isocianuro :



por lo que el enlace metal-ligando se puede considerar como la suma de una contribución δ , correspondiente a la donación del

par de electrones de no enlace del carbono al metal, y de una π en la que los electrones del metal se transfieren a un orbital π^* antienlazante del ligando. El efecto total es un enlace metal-carbono de un orden superior a uno, que conlleva un descenso en el orden de enlace C-N, tanto mayor cuanto más elevada sea la contribución π al enlace.

El modelo de los orbitales moleculares se puede aplicar a los complejos con isonitrilos coordinados proponiendo para estos ligandos un diagrama de orbitales moleculares similar al del CO (figura 3). Los orbitales que participan en el enlace con el metal son los $5\sigma'$ y $2\pi'$ que presentan una energía ligeramente mayor que los 5σ y 2π del grupo carbonilo, lo que convierte al isonitrilo en mayor donador σ y peor aceptor π que el CO. Este modelo permite explicar las variaciones de $\nu(\text{CN})$ del isonitrilo coordinado en función del estado de oxidación del metal. Así, generalmente $\nu(\text{CN})$ se desplaza a frecuencias mayores en isonitrilos coordinados a metales en alto estado de oxidación, al predominar la contribución σ en el enlace. Por el contrario, en aquellos en los que el metal se encuentra en bajo estado de oxidación, con alta densidad de carga electrónica sobre el mis-

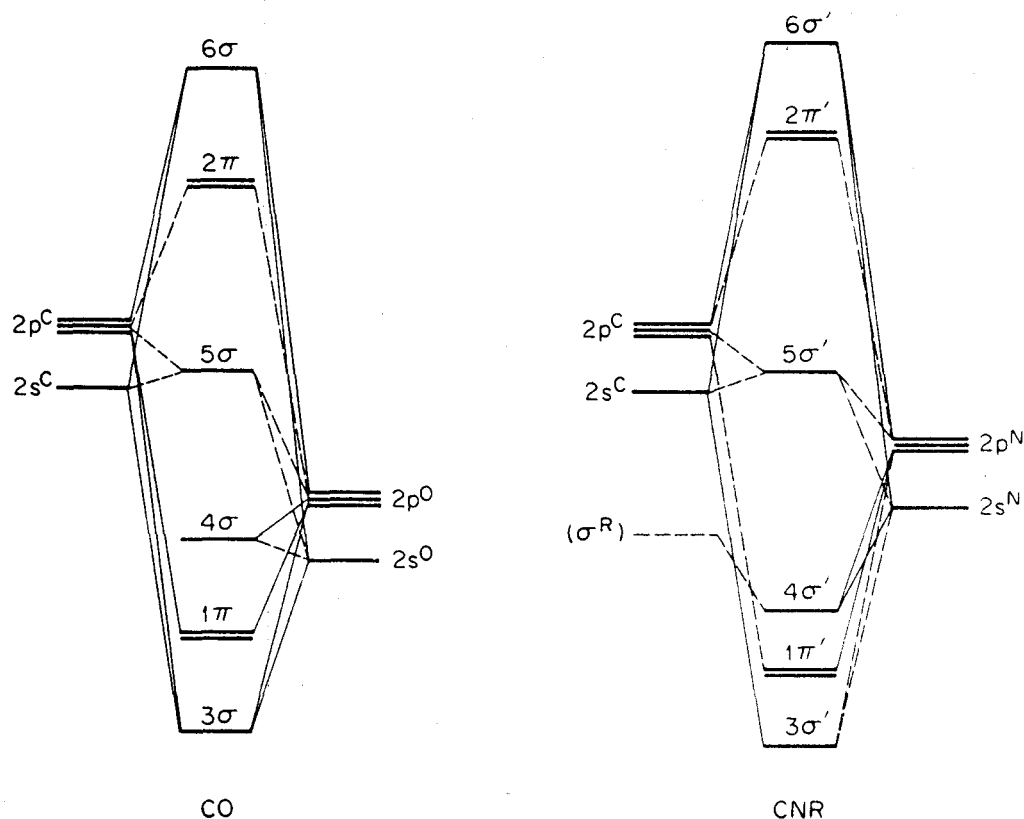


Figura 3. Diagrama de O.M. de los ligandos CO y CNR.

mo, se incrementa la contribución π en el enlace originando una disminución de la tensión $\nu(\text{CN})$ por coordinación.

Ambos modelos permiten explicar cualitativamente la existencia de isonitrilos angulares (puesta por primera vez de manifiesto en el año 1975²¹). En la teoría del enlace de valencia la falta de linealidad es debida a una mayor contribución de la forma canónica III (componente π del enlace), y en el tratamiento de orbitales moleculares para explicar este hecho es necesario que se produzca una retrodonación preferencial a uno de los orbitales π^* degenerados. A pesar de estas consideraciones se ha propuesto en ocasiones que el impedimento estérico puede jugar un papel importante en la adopción de una u otra estructura²².

Los complejos que contienen ligandos isonitrilo se pueden sintetizar mediante formas muy diversas. Este aspecto de la química de los isonitrilos complejos se ha recogido en un trabajo reciente realizado en nuestro Departamento²³ y en consecuencia no se describirá aquí.

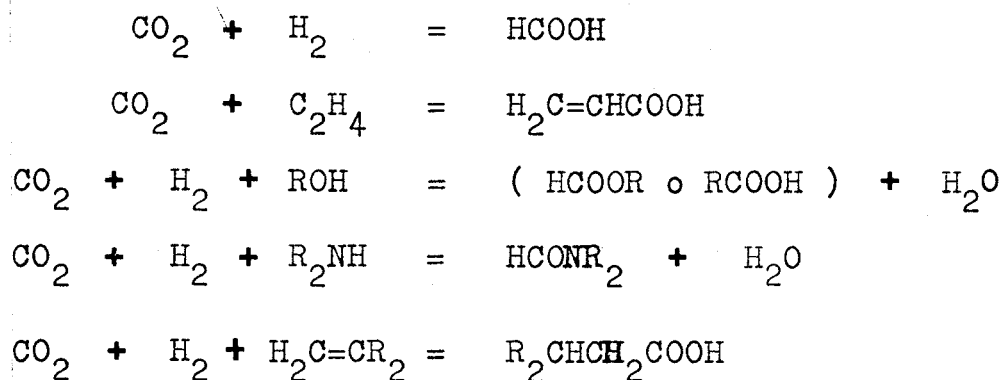
I.4.- El dióxido de carbono como fuente química de carbono.

I.4.1.- Consideraciones generales.

El dióxido de carbono constituye una importante fuente de carbono elemental, C, en numerosos procesos de síntesis natural de moléculas orgánicas. A pesar de su importancia química como tal fuente de carbono, y de que es una sustancia inocua, poco contaminante, cuyas reservas naturales pueden considerarse ilimitadas, su utilización como materia prima para la síntesis industrial de sustancias orgánicas es todavía muy restringida.

Un aspecto de especial importancia de la química del CO_2 , que acapara una gran parte de las investigaciones que se

realizan en este área, es el desarrollo de nuevos procesos catalíticos que permitan la transformación eficiente de esta sustancia en compuestos orgánicos de interés técnico. A continuación, se indican algunas transformaciones deseables :



A fin de conseguir la transformación deseada del CO_2 , es indispensable un sistema catalítico con bajas barreras cinéticas, y esto se puede, en principio, conseguir de dos formas :

a) activación del dióxido de carbono, y b) activación del sustrato orgánico.

a) Activación del dióxido de carbono.- La activación de la molécula de CO_2 está estrechamente relacionada con su coordinación a un centro metálico. Esta coordinación produce una perturbación de su estructura electrónica que en ocasiones puede ser de suficiente intensidad como para modificar su reactividad de forma sustancial. El CO_2 así activado puede experimentar subsiguientes transformaciones (por ejemplo, inserción en enlaces M-C, M-H, M-N, M-O, etc) que probablemente constituirán etapas elementales de procesos catalíticos en los que esta molécula pueda eventualmente participar.

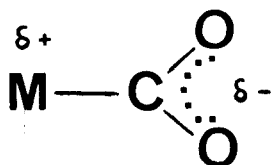
b) Activación del sustrato orgánico.- La activación de los compuestos orgánicos por interacción o coordinación con complejos de metales de transición constituye una segunda posibilidad en la búsqueda de un sistema catalítico de bajas barreras cinéticas. Dicha activación puede producirse bien por coordinación, con la consiguiente perturbación electrónica, o bien, por una interacción con el metal de la que puede resultar la forma-

ción de nuevas especies organometálicas con enlaces M-C y M-H producidos por la rotura de los enlaces C-H. En ambos casos el ataque del CO₂ al sustrato coordinado puede conducir a nuevos compuestos orgánicos. En algunas ocasiones, es también posible que el complejo metálico ejerza simultáneamente las funciones de activador del CO₂ y de la molécula orgánica por incorporación de ambas a la esfera de coordinación del metal.

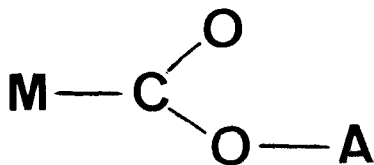
De las distintas reacciones termodinámicamente favorables en las que participa el CO₂, sólo un número muy limitado corresponde a procesos inducidos por complejos de los metales de transición, y, en todos los casos conocidos, la eficiencia del catalizador utilizado resulta todavía insuficiente para aplicaciones prácticas de tipo industrial. Sin embargo, los resultados experimentales obtenidos recientemente en este área, consecuencia del gran desarrollo alcanzado por la misma permite albergar fundadas esperanzas de que en los próximos años se desarrollen nuevos procesos catalíticos que permitan la transformación del CO₂ en moléculas orgánicas de características muy diversas y en particular en sustancias orgánicas de alto valor añadido.

I.4.2.- Activación del dióxido de carbono: compuestos que contienen CO₂ coordinado.

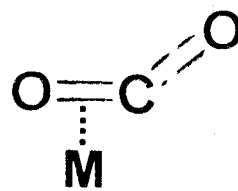
La coordinación de una molécula de CO₂ a un centro metálico puede tener lugar de alguna de las formas que se muestran :



IV



V



VI

La formación de un enlace M-CO₂ puede darse por donación de densidad de carga electrónica, desde un centro metálico rico en electrones, al átomo de carbono, con formación de un oxicarbonilcomplejo (estructura IV). La presencia simultánea de un centro aceptor de electrones, A, favorecería esta coordinación con formación de los compuestos del tipo mostrado en la estructura V (coordinación asistida). Asimismo, y por analogía con las olefinas, el enlace π (C=O) puede interaccionar con un orbital vacío del metal de la simetría adecuada, con formación de un complejo de tipo π (estructura VI). Existen además otras posibilidades que implican más de una molécula de CO₂ y/o más de un átomo metálico, que no se han incluido entre las estructuras señaladas. Los complejos mononucleares de CO₂ que se conocen hasta el presente se pueden por tanto agrupar en alguna de estas tres categorías.

Complejo	d(M-C)	d(M-O)	d(C-O)	d(C=O)	\widehat{OCO}	ref.
Ni(η^2 -CO ₂)(PCy ₃) ₂ ·0.75 tolueno	1.84(2)	1.99(2)	1.22(2)	1.17(2)	133	24
IrCl(C ₂ O ₄)(PMe ₃) ₃	1.95(1)	2.10(2)	1.24(1) 1.39(2) 1.36(1)	1.22(1) 1.23(2)	114(2)	25
Nb(η^5 -C ₅ H ₄ Me) ₂ (CH ₂ SiMe ₃)(η^2 -CO ₂)	2.144(7)	2.173(4)	1.283(8)	1.216(8)	132.4(7)	26
Co(ⁿ Pr-salen)K(CO ₂)(THF)	2.00(2)	-	1.20(2) 1.24(2)		132(1)	27
RhCl(CO ₂)(diars) ₂	2.05(2)	-	1.20(2) 1.25(2)		126(2)	28
Cp ₂ Mo(CO ₂) _n	2.112(11)	2.160(7)	1.288(14)	1.201(14)		29
Mo(CO ₂) ₂ (CNPr ⁱ)(PMe ₃) ₃	2.105(10)	2.147(7)	1.26(1)	1.22(2)	133(1)	30
Mo(CO ₂) ₂ (CNCH ₂ Ph)(PMe ₃) ₃ *	2.02(2)	2.15(1)	1.23(2)	1.28(3)	128(2)	30

* Debido a la descomposición parcial de la muestra durante el proceso de recogida de datos, los valores de los parámetros estructurales obtenidos para este compuesto deben considerarse con las debidas precauciones. (d en Å, ángulos en °)

Tabla 2. Datos cristalográficos de compuestos de dióxido de carbono caracterizados estructuralmente.

Hasta el presente se han caracterizado de manera inequívoca, mediante estudios de difracción de rayos X, algo menos de una decena de complejos de CO_2 y elementos de la serie de transición. La Tabla 2 recoge en la página anterior algunos datos cristalográficos característicos de estos compuestos y en la figura 4 se muestran algunas de las estructuras encontradas.

En la Tabla 2 se dan los datos de distancias y ángulos relacionados con el modo de enlace del dióxido de carbono en complejos caracterizados estructuralmente. Como puede observarse la distancia carbono-oxígeno del doble enlace que no interacciona con el átomo metálico oscila entre el valor de 1.17 Å que corresponde al complejo de Aresta y el de 1.22 Å característico del bisaducto de Mo con CNPr^i , mientras que la distancia C-O del grupo C=O coordinado varía entre 1.22 y 1.288 Å, siendo siempre superior a la distancia C-O del grupo C=O que no presenta interacción con el metal. Finalmente cabe señalar que el ángulo $\widehat{\text{OCO}}$ del CO_2 coordinado no varía apreciablemente con el modo de coordinación, oscilando entre 132.4 y 133.5° en los complejos que contienen al dióxido de carbono coordinado en la forma dihapto, $\eta^2\text{-CO}_2$, y en las proximidades de 126° para la coordinación monohapto, $\eta^1\text{-CO}_2$.

I.4.3.- Activación de compuestos orgánicos.

En términos generales los compuestos orgánicos que se activan por coordinación a un centro metálico y pueden posteriormente reaccionar con CO_2 (u otras moléculas) suelen ser sistemas de tipo π como los alquenos, los alquinos y otros compuestos similares. Así el complejo etilénico $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) reacciona en condiciones muy suaves con CO_2 , acetaldehído y otras moléculas orgánicas³¹ con formación de metalaciclos de cinco miembros :

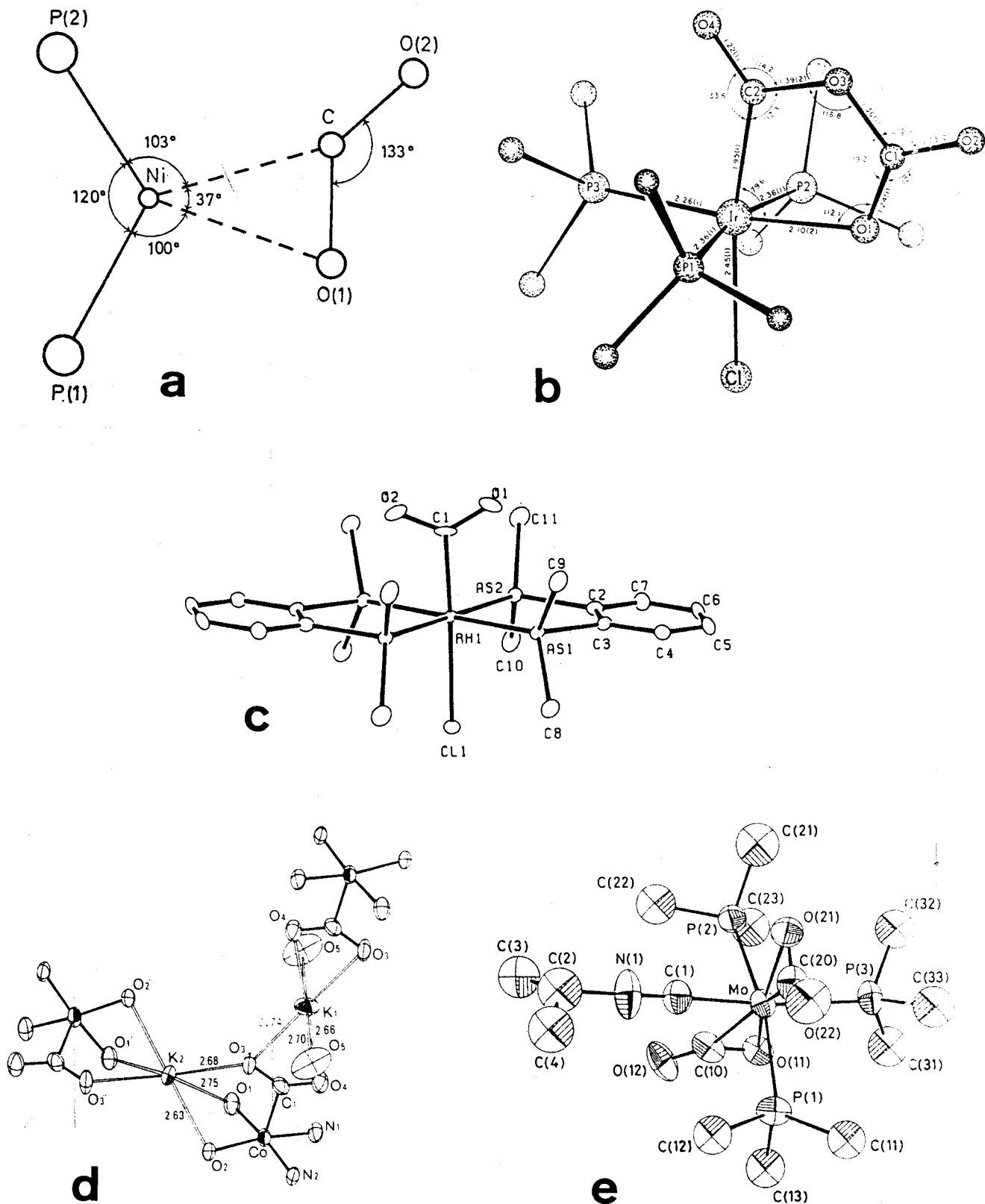
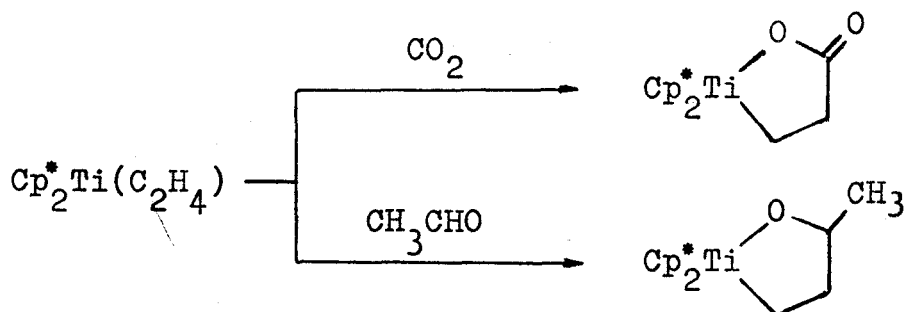
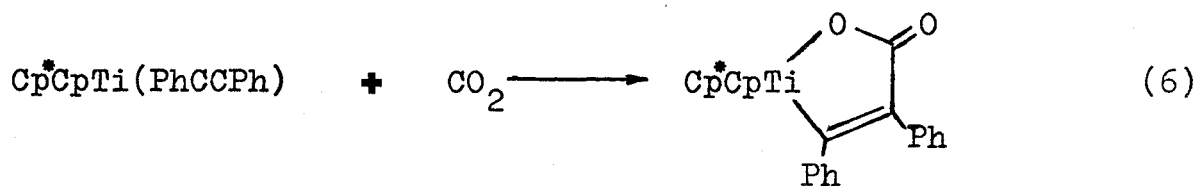


Figura 4. Estructuras moleculares de algunos de los compuestos de CO_2 caracterizados mediante difracción de rayos X : a) $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2 \cdot 0.75$ tolueno (ref 24). b) $\text{IrCl}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PMe}_3)_3$ (ref 25). c) $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{diars})_2$ (ref 28). d) $\text{Co}(\text{}^n\text{Pr-salen})\text{K}(\text{CO})_2(\text{THF})$; forma B (ref 27); y e) trans,mer- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CNPr}^i)(\text{PMe}_3)_3$ (ref 30).



La reacción consiste en un acoplamiento oxidativo y conduce a la formación de un nuevo enlace C-C por inserción del CO_2 en el enlace metal-olefina del complejo de partida.

Un ejemplo similar es la reacción con CO_2 del derivado $\text{Cp}^*\text{CpTi}(\text{C}_2\text{Ph}_2)^{32}$, (ecuación 6), en la que se produce un meta-

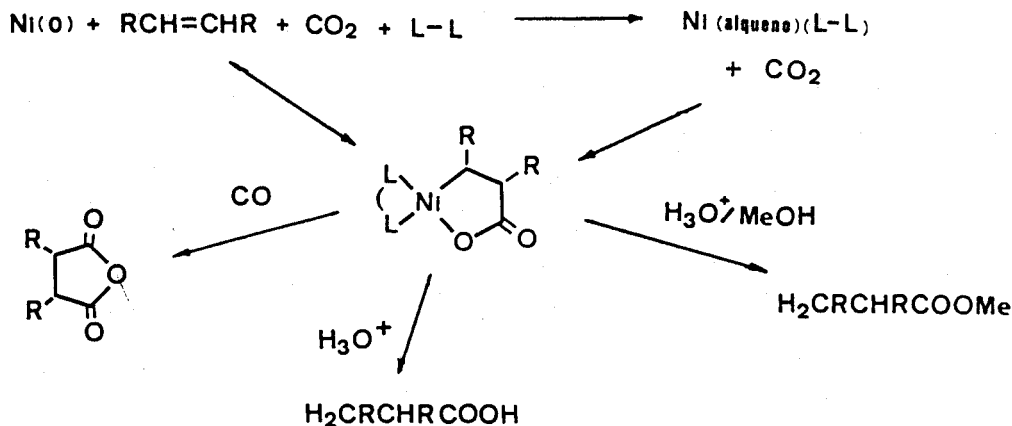


laciclopenteno por acoplamiento del CO_2 al alquino coordinado.

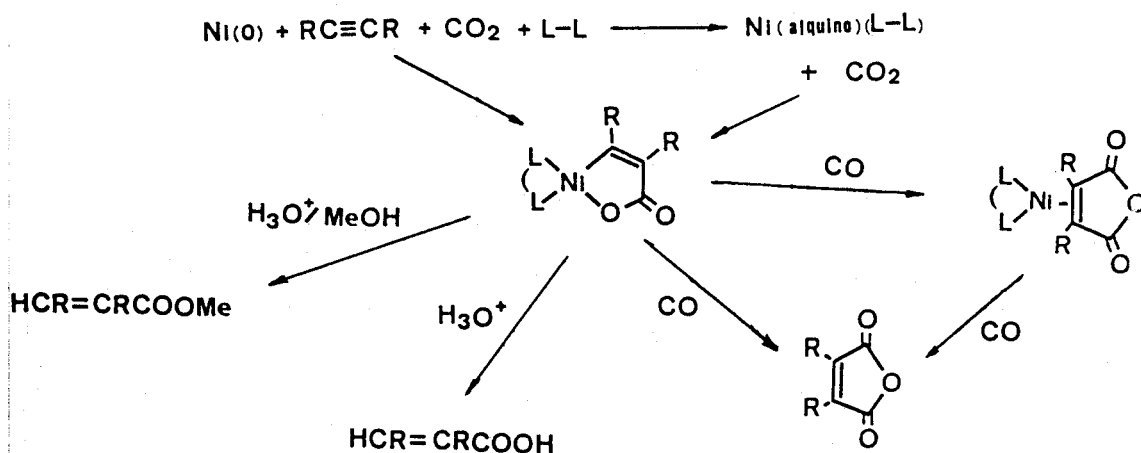
De parecidas características resulta también la formación del derivado $\text{Pt}[\text{ON}(\text{Ph})\text{C}(\text{O})\text{O}](\text{PPh}_3)_2$ por reacción³³ con CO_2 del complejo $\text{Pt}(\eta^2\text{-PhNO})(\text{PPh}_3)_2$. Como puede observarse, en todos los casos mencionados la formación de enlaces C-C en procesos de este tipo requiere un centro metálico rico en electrones y, a ser posible, con posiciones de coordinación vacantes.

Hoberg y colaboradores han estudiado numerosas reacciones de acoplamiento oxidativo del CO_2 con alquenos, alquinos, dienos y diversos cumulenos en presencia de complejos de $\text{Ni}(0)$ (generalmente $\text{Ni}(\text{cod})_2$ o $\text{Ni}(\text{cdt})$) y ligandos de tipo quelatante (como *tmeda*, *dipy*, *dcpe*, etc). En estas reacciones el centro metálico actúa como activador bien del CO_2 , bien del compuesto orgánico o, como parece más probable, de ambos simultáneamente.

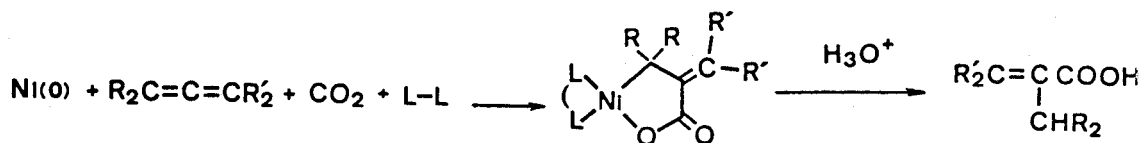
Algunos de los resultados más importantes obtenidos por Hoberg se muestran en el Esquema I de la página siguiente.



Reacción del CO_2 y alquenos, RCH=CHR , en presencia de Ni(0) -ligandos bidentados³⁴. En particular la reacción de CO_2 y C_2H_4 permite el aislamiento de ácido propiónico por hidrólisis ácida del metalaciclo que se forma.



Reacción de acoplamiento oxidativo de alquinos y CO_2 ³⁵. La reacción de CO_2 y acetileno en presencia de Ni(cdt)/dcpe produce acrilato de metilo por reacción con HCl/MeOH .



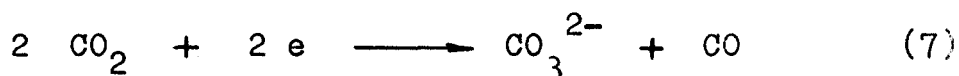
Reacción del CO_2 y 1,2 dienos, $\text{R}_2\text{C=C=CR}'_2$, en presencia de Ni(0) -ligandos bidentados³⁶. Asimismo se han estudiado otros sistemas π como los 1,3 dienos³⁷.

Esquema I. Resumen de los resultados más importantes del grupo de Hoberg en relación con el CO_2 .

El grupo de Hoberg continúa sus investigaciones sobre estos sistemas y estudia en la actualidad las reacciones de acoplamiento oxidativo de otros cumulenos como isocianatos, isotiocianatos, carbodiimidias, etc con hidrocarburos no saturados³⁸. Asimismo otros grupos de investigadores, en especial el de Walthers, investigan sistemas similares³⁹.

I.4.4.- Carbonato complejos obtenidos por desproporción reductiva del dióxido de carbono.

Algunos complejos de los metales de transición reaccionan con el CO_2 originando una transformación de dicha molécula. Los casos más frecuentes corresponden a la reducción a CO, favorecida por centros que actúen como aceptores de oxígeno, y a la desproporción reductiva de CO_2 , proceso este último que puede representarse mediante la ecuación 7.

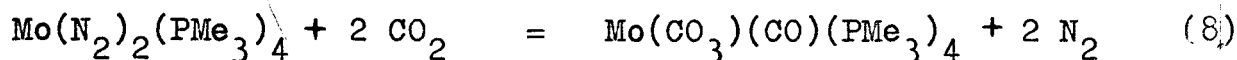


Aunque el dióxido de carbono libre no experimenta con facilidad esta transformación, la coordinación a un centro metálico puede producir su activación, y de hecho la formación del ión CO_3^{2-} y de CO a partir de CO_2 se observa con relativa frecuencia en las reacciones del CO_2 con diversos compuestos de coordinación.

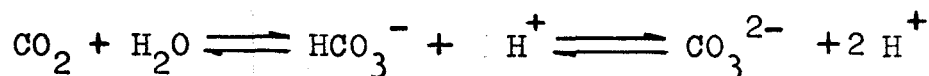
Los estudios isotópicos realizados por Floriani⁴⁰ en la reacción del complejo $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ con CO_2 han demostrado de manera inequívoca que los fragmentos CO_3^{2-} y CO se forman efectivamente en un proceso de desproporción reductiva de dos moléculas de CO_2 inducido por el metal.

En un trabajo realizado recientemente en nuestro Departamento se ha descrito la reacción del compuesto cis- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ con dióxido de carbono. Dicha reacción conduce a una mezcla de complejos que incluye el bis-aducto de CO_2 trans- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_4$ ³⁰ y los carbonilcarbonatos $\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_4$ y $[\text{Mo}(\text{CO}_3)$

$(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]_2$ ⁴¹. Estudios isotópicos realizados con $^{13}\text{CO}_2$ han demostrado que los ligandos carbonato y carbonilo de estos últimos complejos se forman en un proceso de desproporción reductiva inducido por el complejo de Mo(O) (ecuación 8).

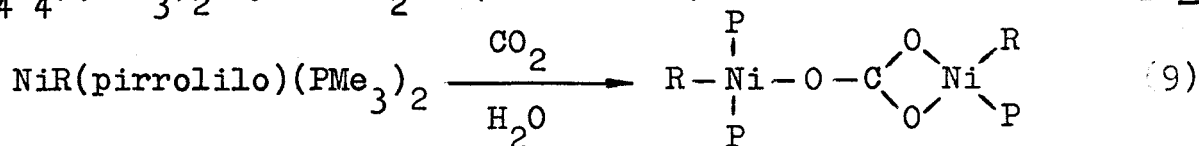


La formación del ligando carbonato a partir de CO_2 puede producirse sin que actúe el proceso de desproporción reductiva mediante la participación de agua en la reacción:



Así, el complejo $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ reacciona con CO_2 durante 10-15 días para dar un compuesto de composición $\text{Rh}_2(\text{CO}_3)(\text{PPh}_3)_5$ en el que existe, según revelan los estudios⁴² de difracción de rayos X realizados, un grupo carbonato puente entre los dos átomos metálicos. Los autores sugieren tres posibilidades para explicar la formación del ligando carbonato puente: i) el proceso de desproporción reductiva, ii) la participación de pequeñas cantidades de agua, y iii) la presencia de pequeñas impurezas de O_2 en el medio de reacción.

Recientemente se ha encontrado en nuestro Departamento una reacción similar entre un complejo de Ni, $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$ y el CO_2 ⁴³ (ecuación 9). Esta reacción no se pro



duce en condiciones estrictamente anhidras y de hecho el complejo alquílico no reacciona con CO_2 en ausencia de agua. El complejo reacciona, sin embargo, con NaHCO_3 con formación del mismo producto final, lo que pone de manifiesto que el H_2O juega un papel importante en la formación del ligando carbonato.

II. MATERIALES Y METODOS
EXPERIMENTALES

Los análisis elementales de los compuestos sintetizados en este trabajo se realizaron en el Mikroanalytisches Laboratorium del Dr. Pascher, Bonn, Alemania. Los pesos moleculares se determinaron mediante crioscopia en benceno y los espectros de IR se registraron en estado sólido (suspensión de Nujol o pastilla de KBr) o en disolución, en un disolvente apropiado, en espectroscopios Perkin-Elmer, modelos 684 y 577. Para los espectros de RMN se utilizaron los espectroscopios Varian XL-200 (^1H , ^{31}P y ^{13}C) y Perkin-Elmer R12B (^1H ; 60 MHz). Los desplazamientos químicos en los espectros de ^{31}P se determinan con respecto al H_3PO_4 85% como referencia externa, mientras que los de ^1H y ^{13}C se referencian con respecto al SiMe_4 (TMS), usando respectivamente las resonancias de ^1H y ^{13}C del disolvente como referencia interna.

Como la mayoría de los compuestos sintetizados y de los reactivos utilizados interaccionan rápidamente con el oxígeno y el vapor de agua atmosféricos, todas las operaciones y preparaciones necesarias para sintetizar e identificar los compuestos investigados se llevaron a cabo en condiciones estrictamente secas y anaerobias bajo atmósfera inerte de nitrógeno o argón, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk⁴⁴.

Los disolventes se emplearon completamente anhidros, procediéndose a su desoxigenación inmediatamente antes de su uso. La fracción de éter de petróleo utilizada tenía un intervalo de ebullición 40-60°C. La dispersión de sodio empleada en algunas reacciones de reducción procedía de una dispersión al 40% en aceite mineral. Con objeto de eliminar los hidrocarburos de alto peso molecular la dispersión se lava, antes de su uso, con Et₂O (2x25 cm³) y THF (2x25 cm³). Los experimentos de irradiación se realizaron con lámparas de filamento de W (150 W, luz visible) y de filamento de Hg (500 W, luz ultravioleta).

El ligando trimetilfosfina⁴⁵, algunos de los isocianuros utilizados⁴⁶, y los productos de partida MoCl₄(THF)₂⁴⁷ y WCl₄(PMe₃)_x (x= 2,3)^{48,49} se prepararon siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía.

II.1.- Compuestos de Mo y W en estado de oxidación IV.

II.1.1.- Preparación y propiedades químicas del compuesto MoCl₄(PMe₃)₃, 1

Tetraclorotris(trimetilfosfina)molibdeno(IV). MoCl₄(PMe₃)₃, 1

A una suspensión de MoCl₄(THF)₂ (3.8 g, 10 mmoles) en 100 cm³ de THF se le añaden 3 equivalentes de PMe₃ (3 cm³, aprox. 30 mmoles), observándose la aparición casi inmediata de una coloración rojo púrpura y de un sólido del mismo color. La mezcla resultante se agita a la temperatura ambiente durante 50-60 min. Al cabo de este tiempo resulta una suspensión del complejo 1 en THF, que puede utilizarse directamente como material de partida para síntesis posteriores. El aislamiento del producto puro se consigue por filtración, extracción del residuo sólido con THF-Cl₂CH₂ (1:1) y cristalización de esta disolución, parcialmente evaporada, por enfriamiento a -25°C. Se obtienen 2.3 g (5 mmoles) de cristales de color rojo del producto 1 (Rdto. ~55%).

Reacciones del complejo 1 :

a) Con amalgama de sodio :

La reducción de 0.94 g (2 mmoles) de $\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)_3$ con amalgama de sodio (1%, 10 g, 4 mmoles de Na) en 45 cm³ de THF y en presencia de PMe_3 (0.2 cm³, 2 mmoles) conduce al compuesto trans- $\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ ⁵⁰ con un rendimiento del 65%.

La reducción con 1 equivalente de Na, en ausencia de PMe_3 libre, produce el compuesto $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3$ ⁵¹.

b) Con tetrahidroborato de sodio :

La reacción de 1.4 g (3 mmoles) del compuesto 1 con 1 g de NaBH_4 , en 50 cm³ de EtOH y en presencia de PMe_3 (0.3 cm³, 3 mmoles) conduce al hidruro complejo $\text{MoH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)_4$ ⁵¹ con un rendimiento del 45%.

c) Con dispersión de sodio bajo atmósfera de N_2 :

Se añaden 2.8 g de $\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)_3$ (6 mmoles) sobre una suspensión de dispersión de sodio (1.5g) en 200 cm³ de THF bajo atmósfera de N_2 . Después de 2-3h de agitación todo el $\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)_3$ desaparece y la disolución se torna marrón, oscureciéndose paulatinamente hasta color rojo oscuro. La suspensión se agita durante 30-40 min, al cabo de los cuales se observa una tonalidad verde, en este momento se añaden 0.4 cm³ de PMe_3 (4 mmoles). El color verde se transforma en unos minutos en marrón oscuro y la mezcla se continúa agitando durante otras 4-5h. La disolución resultante se centrifuga, se evapora a sequedad mediante vacío y se extrae con éter de petróleo (60 cm³). Por centrifugación, eliminación parcial del disolvente y enfriamiento a -25°C durante 15-20h, se obtienen cristales amarillos del cis- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ ¹⁴. El rendimiento total considerando las sucesivas cristalizaciones de las aguas madres es del 60% (1.4g; referido a PMe_3).

d) Con amalgama de sodio bajo atmósfera de C_2H_4 :

Sobre una suspensión de sodio amalgamado (1%, exceso de 0.8g de Na) en 90 cm³ de THF saturado de C_2H_4 se añaden 2.8g del complejo 1 (6 mmoles). La mezcla se agita a la temperatura

ambiente bajo atmósfera de C_2H_4 hasta que la disolución se torna de color gris verdoso. Aproximadamente 25 min después de la aparición de este color se añaden 0.4 cm^3 de PMe_3 (4 mmoles) y la mezcla se agita durante otras 4-5h. La suspensión resultante se centrifuga y la disolución se evapora a sequedad mediante vacío. Por extracción con éter de petróleo, concentración en volumen y enfriamiento a $-25^\circ C$ se obtienen cristales de color blanco del trans- $Mo(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ ¹⁴ (1.55g; Rdto 60%).

e) Con agua y PMe_3 :

Sobre una suspensión de 0.48g de $MoCl_4(PMe_3)_3$ (1 mmol) en 50 cm^3 de THF se añaden sucesivamente 0.2 cm^3 de PMe_3 (2 mmol) y H_2O (aprox. 1 mmol). La mezcla se agita a $50-60^\circ C$ durante la noche y la suspensión resultante se evapora en vacío hasta sequedad. El residuo sólido se cristaliza de etanol produciendo 0.33g de $MoOCl_2(PMe_3)_3$ ⁵² (Rdto 80%).

II.1.2.- Oxocompuestos de Mo y W que contienen al ligando O-alquilditiocarbonato, $MO[S_2C(PMe_3)OR](S_2COR)$ 2-7.

Oxo(C-trimetilfosfonioO-metilditiocarbonato)(O-metilditiocarbonato)molibdeno(IV). $MoO[S_2C(PMe_3)OMe](S_2COMe)$, 2

Sobre una mezcla de 0.42g de $MoOCl_2(PMe_3)_3$ (1 mmol) y 0.29g (2 mmoles) de KS_2COMe anhidro se adicionan 40 cm^3 de THF y la suspensión resultante se agita durante toda la noche a la temperatura ambiente. La mezcla final se centrifuga y la disolución se evapora a sequedad mediante vacío. El residuo se extrae con una mezcla 1:1 petróleo- Cl_2CH_2 (o tolueno- Cl_2CH_2). La disolución resultante se centrifuga, se concentra en volumen y se enfría a $-25^\circ C$. Se obtienen cristales de color amarillo del compuesto 2 con un rendimiento del 55%.

Otros derivados análogos, $MoO[S_2C(PMe_3)OEt](S_2COEt)$, 3; $MoO[S_2C(PMe_3)OPr^i](S_2COPr^i)$, 4; $WO[S_2C(PMe_3)OMe](S_2COMe)$, 5;

$\text{WO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OEt}](\text{S}_2\text{COEt})$, 6 y $\text{WO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OPr}^i](\text{S}_2\text{COPr}^i)$, 7, se obtienen mediante el mismo procedimiento experimental con rendimientos similares, partiendo en el caso de los complejos de W del oxoderivado $\text{WCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ ⁴⁹. Todos estos complejos pueden cristalizarse de acetona o de mezclas éter de petróleo- Cl_2CH_2 ·tolueno- Cl_2CH_2 o Et_2O -THF.

II.2.- Complejos de Mo y W en estado de oxidación 0 con ligandos dinitrógeno, N_2 , y etileno, C_2H_4 .

II.2.1.- Complejos de dinitrógeno, cis- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, 8, y $\text{W}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_5$, 9.

cis-bis(dinitrógeno)tetrakis(trimetilfosfina)wolframio(0).

cis- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, 8

Se añade 1 cm^3 de PMe_3 (aprox. 10 mmoles) sobre una suspensión de 2g de Na (aproximadamente 80 mmoles) en THF (100 cm^3), preparada como se indicó con anterioridad. A continuación se adicionan 4.8g (10 mmoles) de $\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_2$ y se comienza la agitación. Inmediatamente se forma un precipitado de $\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_3$ de color rojo púrpura que desaparece después de agitar durante 60-70 min, a la temperatura ambiente. La disolución del producto inicial de reducción, $\text{WCl}_3(\text{PMe}_3)_3$, adquiere una tonalidad verde brillante que se va oscureciendo lentamente. Cuando la suspensión presenta color verde oscuro, casi negro, (aprox. 40-50 min después de la aparición del color verde) se adicionan 0.8 cm^3 de PMe_3 (8 mmoles) y se continúa la agitación en atmósfera de N_2 toda la noche. La mezcla resultante se centrifuga. El disolvente se elimina por evaporación en vacío y el residuo sólido se extrae con 60 cm^3 de éter de petróleo. Se centrifuga y la disolución se agita durante 7-8h en un recipiente Fischer-Porter con 3-4 atm de presión de N_2 a la luz indirecta del sol. Tras esta operación la disolución se evapora a sequedad y el residuo se extrae con

éter de petróleo (25 cm³). La disolución que resulta se concentra hasta un volumen de 5-6 cm³ y se enfría a -30°C. Se obtiene el producto esperado en forma de cristales de color amarillo-anaranjado con un rendimiento, basado en la cantidad de PMe₃ utilizada, del 45-50%. La síntesis de este compuesto se puede llevar a cabo con rendimientos similares utilizando el derivado WCl₄(PMe₃)₃ como material de partida.

Dinitrógenopentakis(trimetilfosfina)wolframio(0). W(N₂)(PMe₃)₅ 9

Se disuelven 0.54g (1 mmol) de cis-W(N₂)₂(PMe₃)₄, 8, en 25 cm³ de éter de petróleo y sobre la disolución resultante, que se conserva en atmósfera de argón (o He), se añade un exceso de 0.25 cm³ de PMe₃ (2.5 mmoles). La mezcla se agita a 40-45°C durante 24h, se evapora la disolución a sequedad y el residuo se extrae con éter de petróleo (20 cm³). Se centrifuga y la disolución se concentra hasta que el volumen final sea de 8-10 cm³. Por enfriamiento a -25°C se obtienen cristales de color amarillo de 9 con un rendimiento aproximado del 90%.

II.2.2.- Preparación de los complejos etilénicos trans-W(C₂H₄)₂(PMe₃)₄, 10, trans-W(C₂H₄)₂(dmpe)(PMe₃)₂, 11, trans,mer-W(C₂H₄)₂(CO)(PMe₃)₃, 12, y trans,trans,trans-M(C₂H₄)₂(CO)₂(PMe₃)₂ (M= Mo, 13; W, 14).

trans-bis(etileno)tetrakis(trimetilfosfina)wolframio(0).

trans-W(C₂H₄)₂(PMe₃)₄, 10

Se añaden 0.8 cm³ de PMe₃ (aprox. 8 mmoles) sobre una suspensión de 0.9g de Na (en forma de amalgama al 1%) en 80 cm³ de THF saturado de etileno. Se adicionan a continuación 4.1g (8 mmoles) de WCl₄(PMe₃)₂ y se comienza la agitación en atmósfera de C₂H₄. Inmediatamente se observa la formación de WCl₄(PMe₃)₃ como microcristales de color rojo púrpura. El complejo WCl₄(PMe₃)₃ se puede usar directamente como material de partida. Este complejo se reduce a WCl₃(PMe₃)₃, más soluble, y al cabo de unos minu-

tos de reacción, la suspensión adquiere color gris verdoso. 30-40 min más tarde de la aparición de este color se añaden 0.4 cm³ de PMe₃ (~4 mmoles) y se continúa la agitación durante 5h. La suspensión que resulta se centrifuga y la disolución se lleva hasta sequedad mediante vacío. El residuo sólido se extrae con éter de petróleo (50 cm³), se centrifuga y la disolución se enfría a -25°C. Se obtienen 2.6g del compuesto 10 en forma de cristales de color blanco-amarillento. Rendimiento 60%.

trans-bis(etileno)dimetilfosfinoetanobis(trimetilfosfina)wolframio(0). trans- W(C₂H₄)₂(dmpe)(PMe₃)₂, 11

Sobre una disolución de 0.35g del complejo 10 (0.64 mmoles) en éter de petróleo (30 cm³) se añaden 8cm³ de una disolución 1M de dmpe en Et₂O. La mezcla de reacción se agita a la temperatura ambiente durante 28h. la disolución resultante se evapora a sequedad y el residuo se extrae con éter de petróleo (30 cm³). Por filtración, evaporación parcial del disolvente y enfriamiento a -20°C se obtienen cristales de color ámbar del compuesto 11. Rdto. 61%.

trans,mer-carbonilbis(etileno)tris(trimetilfosfina)wolframio(0). trans,mer- W(C₂H₄)₂(CO)(PMe₃)₃, 12

Se hace reaccionar CO (burbujeo, 1 atm) durante 2-3 min con una disolución de 0.5g (1mmol) de 10 en 20 cm³ de éter de petróleo a la temperatura ambiente. La disolución se evapora a sequedad mediante vacío y el residuo que resulta se cristaliza por extracción con 20 cm³ de éter de petróleo, centrifugación, evaporación parcial del disolvente (hasta un volumen final de 5-8 cm³) y enfriamiento a -25°C. Se obtienen 0.45g (aprox. 0.9 mmoles) de cristales incoloros del compuesto deseado trans,mer- W(C₂H₄)₂(CO)(PMe₃)₃, 12. Rendimiento 90%.

trans,trans,trans-bis(carbonil)bis(etileno)bis(trimetilfosfina)molibdeno(0). trans,trans,trans- Mo(C₂H₄)₂(CO)₂(PMe₃)₂, 13

Una disolución de 0.41g (1 mmol) del complejo trans,mer- Mo(C₂H₄)₂(CO)(PMe₃)₃¹⁴ en 35 cm³ de éter de petróleo se ha-

ce reaccionar con CO bajo una presión de 2 atm, a la temperatura ambiente, manteniendo la mezcla de reacción agitada magnéticamente. La disolución inicial incolora o débilmente amarilla se torna de color amarillo pálido. Después de 8h de agitación se evapora la disolución a sequedad mediante vacío y el residuo sólido obtenido se cristaliza por extracción con 40 cm³ de éter de petróleo, centrifugación, evaporación parcial del disolvente y enfriamiento a -20°C. Se obtienen 0.32g (0.9 mmoles) de cristales de color amarillo pálido del compuesto deseado. Rendimiento 90%. Este complejo se puede obtener también, de un modo más directo, por reacción del derivado trans-Mo(C₂H₄)₂(PMe₃)₄, con monóxido de carbono a presión (2-3 atm).

La síntesis del complejo análogo de W, trans,trans,trans-W(C₂H₄)₂(CO)₂(PMe₃)₂, 14, se realiza siguiendo el mismo procedimiento experimental, usando como compuestos de partida trans-W(C₂H₄)₂(PMe₃)₄, 10, o trans,mer-W(C₂H₄)₂(CO)(PMe₃)₃, 12. Esta reacción, sin embargo, requiere un tiempo de agitación mayor (3-4 días) y condiciones más energéticas de reacción (3 atm de CO). El compuesto 14 se obtiene en forma de cristales de color amarillo pálido con un rendimiento del 80%.

II.2.3.- Derivados de isonitrilo. Preparación de los complejos
trans,mer-M(C₂H₄)₂(CNR)(PMe₃)₃; trans,trans,trans-
M(C₂H₄)₂(CNR)₂(PMe₃)₂ y trans,trans-M(C₂H₄)₂(CO)(CNR)
(PMe₃)₂.

trans,mer-bis(etileno)tercbutilisocianurotris(trimetilfosfina)
molibdeno(O). trans,mer-Mo(C₂H₄)₂(CNBu^t)(PMe₃)₃, 15

Sobre una disolución de 0.46g (1 mmol) de trans-Mo(C₂H₄)₂(PMe₃)₄ en 50 cm³ de éter de petróleo, a -20°C, se añaden 0.11 cm³ de CNBu^t (1 mmol). La reacción se agita a -20°C durante 5 min y posteriormente se deja que alcance la temperatura ambiente en unos 20-25 min. La agitación se continúa durante 5h

y el disolvente se elimina por evaporación en vacío. El residuo de color amarillo se extrae con 15 cm³ de éter de petróleo y se centrifuga. La disolución se concentra en volumen hasta inicio de la cristalización y se enfría a -25°C, resultando cristales de color amarillo del complejo 15. Rendimiento 76% (0.35 g).

Este mismo procedimiento experimental se utiliza para la síntesis de los complejos análogos trans,mer- Mo(C₂H₄)₂(CNPrⁱ)(PMe₃)₃, 16, y trans,mer- W(C₂H₄)₂(CNBu^t)(PMe₃)₃, 17, caracterizados espectroscópicamente (IR y RMN de ¹H, ³¹P y ¹³C). Debido a su elevada solubilidad, la cristalización de estos complejos sólo puede hacerse de disoluciones muy concentradas.

trans,trans,trans-bis(etileno)bis(isopropilisocianuro)bis(trimetilfosfina)molibdeno(0). trans,trans,trans- Mo(C₂H₄)₂(CNPrⁱ)₂(PMe₃)₂, 18

A una disolución de 0.46g (1 mmol) del complejo trans-Mo(C₂H₄)₂(PMe₃)₄ en 30 cm³ de éter de petróleo se le adicionan 0.25 cm³ (2.5 mmoles, exceso) de CNPrⁱ. La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 24h. De la disolución final se evapora el disolvente mediante vacío y el residuo sólido que resulta se extrae con 20-25 cm³ de éter de petróleo. Por centrifugación y enfriamiento a -25°C de la disolución resultante se obtienen cristales de color amarillo del compuesto 18 con un rendimiento del 85%.

El mismo procedimiento descrito se puede aplicar para la síntesis de otros derivados de idéntica composición, trans,trans,trans- M(C₂H₄)₂(CNR)₂(PMe₃)₂, obteniéndose en todos los casos sólidos cristalinos de color amarillo con rendimientos elevados : Mo(C₂H₄)₂(CNBu^t)₂(PMe₃)₂, 19, 78%; Mo(C₂H₄)₂(CNCy)₂(PMe₃)₂, 20, 70%; W(C₂H₄)₂(CNPrⁱ)₂(PMe₃)₂, 21, 68%; W(C₂H₄)₂(CNBu^t)₂(PMe₃)₂, 22, 84%; W(C₂H₄)₂(CNCy)₂(PMe₃)₂, 23, 70%. En general, los derivados de W requieren tiempos de reacción mayores que los de Mo (entre 35 y 45h).

trans,trans-bis(etileno)ciclohexilisocianurotercbutilisocianuro

bis(trimetilfosfina)molibdeno(0). trans,trans- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CN}(\text{Cy}))(\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)_2$, 24

Sobre una disolución de 0.4g (0.9 mmoles) del compuesto 15 en 20 cm³ de éter de petróleo se añade un exceso de 0.22 cm³ de CNCy. La mezcla de reacción se agita a la temperatura ambiente durante 18h y la disolución resultante se evapora a sequedad mediante vacío. Por extracción del residuo con éter de petróleo y cristalización a -25°C se obtienen 0.25g del compuesto deseado en forma de cristales de color amarillo. Rdto. 56%.

trans,trans-carbonilbis(etileno)tercbutylisocianurobis(trimetilfosfina)molibdeno(0). trans,trans- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)_2$, 25

Se disuelven 0.41g (1 mmol) del complejo trans,mer- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ en 30 cm³ de éter de petróleo y sobre la disolución se añade un exceso de CNBu^t (0.22 cm³, ~2 mmoles). La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 20-24h, la disolución resultante se evapora a sequedad y el residuo de color amarillo pálido se extrae con éter de petróleo (25-30 cm³). La mezcla se centrifuga y la disolución resultante, una vez concentrada, se enfría a -25°C, obteniéndose el compuesto 25 como sólido cristalino de color blanco-amarillento (0.34g; 83%).

La síntesis de otros derivados de formulación trans,trans- $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{CNR})(\text{PMe}_3)_2$ se realiza según el procedimiento descrito, usando el isocianuro, CNR, y el complejo trans,mer- $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (M= Mo, W) apropiados. Todos los complejos obtenidos con esta formulación son sólidos cristalinos de color blanco o amarillo muy pálido : $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{CNPr}^i)(\text{PMe}_3)_2$, 26, 90%; $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{CNCy})(\text{PMe}_3)_2$, 27, 89%; $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)_2$, 28, 65%; $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)_2$, 29, 78%; $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{CNCy})(\text{PMe}_3)_2$, 30, 80%. Los derivados de wolframio necesitan mayor tiempo de reacción que los de molibdeno (alrededor de 2 días). La síntesis del compuesto 28 debe llevarse a cabo adicionando el isocianuro, CNCH₂Ph, en relación molar 1:1, ya que

debido a su elevado punto de ebullición, resulta difícil eliminar su exceso por evaporación a vacío.

Esta serie de compuestos 25-30, se puede también obtener por carbonilación a presión de los derivados trans,mer- $M(C_2H_4)_2(CNR)(PMe_3)_3$ en disolución de éter de petróleo. En los casos investigados, los rendimientos son menores que los descritos en el procedimiento experimental precedente.

II.3.- Hidruro-alil derivados de Mo y W : $MH(\eta^3-C_3H_5)(PMe_3)_4$
(M= Mo, 31; W, 32).

$(\eta^3$ -alil)hidrurotetrakis(trimetilfosfina)molibdeno(II) y wolframio(II). $MH(\eta^3-C_3H_5)(PMe_3)_4$ (M= Mo, 31; W, 32)

Se añaden 6 mmoles del complejo $MCl_4(PMe_3)_3$ (M= Mo, 2.8g; W, 3.3g) sobre una suspensión de 0.7g de Na en forma de amalgama al 1%, en 50 cm³ de THF saturado de propileno, C₃H₆, y la mezcla se agita a la temperatura ambiente. Tras 40-50 min de agitación, durante los cuales se producen distintos cambios de color en la disolución hasta alcanzar una tonalidad marrón-amarillenta, se añaden 5 cm³ de PMe_3 (~5 mmoles). La reacción se continúa durante 3-4h en atmósfera de propileno y la suspensión resultante se centrifuga. La disolución se evapora en vacío hasta sequedad y el residuo sólido se extrae con éter de petróleo (45 cm³). Se centrifuga y la disolución obtenida concentrada a la mitad se enfría a -20°C durante la noche. Si aparece algún sólido se separa por filtración y la disolución se evapora a sequedad. Los complejos 31 y 32 se obtienen así en forma de sólidos de color amarillo-verdoso (rdto bruto: 52% para Mo; 48% para W, ambos sobre PMe_3). Los intentos de obtenerlos como productos sólidos cristalinos han resultado infructuosos.

Reacciones del complejo 31 :

a) Con H₂ :

0.6g (1.4 mmoles) de 31 en éter de petróleo (20 cm³)

reaccionan con H_2 (4 atm) para dar el compuesto $MoH_4(PMe_3)_4$ ⁵³ con un rendimiento del 55% (tiempo de reacción 20h).

b) Con C_2H_4 :

La reacción análoga con etileno a presión (3 atm) en Et_2O origina el complejo trans- $Mo(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ con un rendimiento del 70%.

c) Con CO :

En condiciones similares a las anteriores la interacción con CO (2.5 atm) produce una mezcla de los complejos cis- $Mo(CO)_2(PMe_3)_4$ ⁵⁴ y fac- y mer- $Mo(CO)_3(PMe_3)_3$ ⁵⁴.

d) Con CO_2 :

La reacción del complejo 31 con CO_2 (3 atm) origina una mezcla de los compuestos ya descritos^{30,41} trans- $Mo(CO_2)_2(PMe_3)_4$, $Mo(CO_3)(CO)(PMe_3)_4$ y $(Mo(CO_3)(CO)(PMe_3)_3)_2$. De manera análoga, la reacción del dióxido de carbono con el derivado de W, 32, produce, en condiciones similares, los complejos 35 y 36 que se describen en esta Memoria.

II.4.- Reacciones de complejos de C_2H_4 , N_2 , y otros ligandos similares con el dióxido de carbono.

II.4.1.- Reacción del compuesto $trans-W(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ con CO_2 : síntesis del complejo $(W(H_2C=CHCOOH)(C_2H_4)(PMe_3)_2)_2$, 33.

Se hace reaccionar CO_2 (burbujeo, 1 atm) con una disolución de 0.96g (1.75 mmoles) del complejo 10 en 80 cm³ de Et_2O a la temperatura ambiente durante 35 min. La disolución resultante (el complejo 33 puede haber comenzado a precipitar) se enfría a $-20^\circ C$. De ésta y de subsiguientes cristalizaciones de las aguas madres se obtienen 0.5g del complejo $(W(H_2C=CHCOOH)(C_2H_4)(PMe_3)_2)_2$ 33, en forma de cristales de color blanco (rendimiento 65%). El

derivado análogo de Mo se ha preparado también en nuestro Departamento en un trabajo⁵⁵ independiente a esta Memoria.

Reacciones del complejo 33 :

a) Con $n\text{BuLi}$ y PMe_3 bajo atmósfera de C_2H_4 :

Sobre una disolución de 0.47g de 33 (0.5 mmoles) en 20 cm^3 de C_6H_6 , mantenida en atmósfera de etileno, se añaden sucesivamente 0.4 cm^3 de PMe_3 (4 mmoles, exceso) y 2 cm^3 de una disolución 0.9M de $n\text{BuLi}$ en hexano. Se agita la mezcla a la temperatura ambiente durante 30-40 min. La disolución que resulta se evapora mediante vacío hasta sequedad. El residuo sólido se extrae con 35 cm^3 de éter de petróleo y se centrifuga. En el sólido blanco, insoluble en éter de petróleo se identifica espectroscópicamente, entre otros productos, el acrilato de litio, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOLi}$. En la disolución se identifica espectroscópicamente y mediante el estudio de su reacción con CO el complejo 10. El complejo análogo de Mo presenta una reactividad similar obteniéndose el derivado trans- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ como producto organometálico de la reacción.

b) Con CO :

La reacción del compuesto 33 (0.54g, 0.6 mmoles) con CO (3 atm) en THF, bajo irradiación (lámpara de filamento de W), produce una mezcla de derivados carbonílicos, fundamentalmente $\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$ ⁵⁴ y $\text{W}(\text{CO})_5(\text{PMe}_3)$ ⁵⁴. Los intentos de detectar ácido acrílico dieron resultado negativo.

II.4.1.1.- Preparación y propiedades químicas del hidruro complejo $\text{WH}_3(\eta^1\text{-OOCCH}_2\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_4$, 34.

trihidruro(η^1 -propionato)tetrakis(trimetilfosfina)wolframio(IV).
 $\text{WH}_3(\eta^1\text{-OOCe}t)(\text{PMe}_3)_4$, 34

Se disuelven 1.2g del complejo 33 (1.3 mmoles) en 30

cm³ de THF y a la disolución se le añaden 0.9 cm³ de PMe₃ (exceso, 9 mmoles). La mezcla se somete a una presión de H₂ de 3-4 atm y se agita a la temperatura ambiente durante 11 días bajo la irradiación de una lámpara de filamento de W. Se elimina la presión del matraz de reacción, se centrifuga y la disolución que resulta se evapora a sequedad mediante vacío. El residuo sólido se extrae con dos porciones de 20 cm³ de éter de petróleo y se centrifuga. La disolución se concentra parcialmente y se enfría a -20°C. Se obtiene 1g (70%) del complejo 34 en forma de cristales de color blanco por cristalizaciones sucesivas de las aguas madres. La reacción produce además un sólido microcristalino de color amarillo cuya insolubilidad en los disolventes orgánicos comunes no ha permitido su caracterización. A continuación se indican los datos espectroscópicos obtenidos : IR (KBr): 1935 m, 1895 m, 1070 f, 870-840 a. RMN (¹H): -1.2 señal compleja y sinétrica (hidruros); 1.7 (PMe₃). RMN (³¹P): -8.3 t (¹J(P-W)= 191 Hz); -9.2 t (¹J(P-W)= 210 Hz); ²J(P-P)= 10 Hz.

Reacciones del complejo 34 :

a) Con CO :

Una disolución de 0.25g de 34 (0.4 mmoles) en 20 cm³ de Et₂O se hace reaccionar con CO (3 atm) durante 7h con agitación. La disolución, débilmente amarilla, que resulta se centrifuga y evapora a vacío, obteniéndose un aceite de color amarillo en el que se identifica el ácido propiónico, CH₃CH₂COOH, mediante RMN de ¹H y los compuestos W(CO)₄(PMe₃)₂ y W(CO)₅(PMe₃) por RMN de ³¹P.

De la reacción análoga con el complejo de Mo, el derivado MoH(OOCEt)(PMe₃)₄⁵⁵, se obtiene igualmente ácido propiónico y una mezcla de carbonilos algo más compleja, entre los que se encuentran el mer- Mo(CO)₃(PMe₃)₃, cis- Mo(CO)₂(PMe₃)₄ y fac- Mo(CO)₃(PMe₃)₃⁵⁴.

b) Con CO₂ :

Una disolución de 0.27g del complejo 34 (0.5 mmoles) en 20 cm³ de éter de petróleo se somete a una presión de CO₂ de 3 atm. La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 20h, obteniéndose un precipitado de color amarillo y una disolución amarillo anaranjada. El precipitado se identifica espectroscópicamente como WH₂(CO₃)(PMe₃)₄ (complejo 35), mientras que el espectro de RMN de ¹H de la disolución, llevada a sequedad, permite la identificación del ácido propiónico, EtCOOH, en la misma.

II.4.2.- Reacción del etilén-derivado trans- W(C₂H₄)₂(PMe₃)₄ con CO₂ e H₂ : síntesis del complejo WH₂(CO₃)(PMe₃)₄, 35.

Dihidrurocarbonatotetrakis(trimetilfosfina)wolframio(IV).

WH₂(CO₃)(PMe₃)₄, 35

Se disuelven 0.86 g del complejo 10 (1.6 mmoles) en 50 cm³ de THF y la disolución resultante se hace reaccionar con una mezcla de H₂ (2 atm) y CO₂ (2 atm). La reacción se agita a la temperatura ambiente durante 30-40 h tras las cuales se obtiene un precipitado de color amarillo y una disolución naranja rojiza. El precipitado se separa por centrifugación, se lava con 10 cm³ de THF y se seca a vacío. Se obtienen 0.3g del compuesto 35 (Rendimiento 36%). El complejo se recristaliza de Cl₂CH₂.

II.4.3.- Reacción de los complejos cis- W(N₂)₂(PMe₃)₄ y W(N₂)(PMe₃)₅ con CO₂ : síntesis del complejo W(CO₃)(CO)(PMe₃)₄, 36.

Carbonilcarbonatotetrakis(trimetilfosfina)wolframio(II).

W(CO₃)(CO)(PMe₃)₄, 36

Se disuelven 0.46g (0.85 mmoles) del complejo 8 en

17 cm³ de acetona. La disolución resultante se hace reaccionar con CO₂ (1 atm, atmósfera estática) sin agitación, durante 90 min con iluminación de una lámpara de Hg. La mezcla de reacción se deja en reposo 24h sin iluminación y el complejo 36 precipita de la disolución en forma microcristalina de color azul-violeta oscuro. La suspensión se decanta y el sólido, una vez lavado con Et₂O (2 x 5 cm³), se seca a vacío. Se obtienen 0.3g de 36. Rendimiento 61%. La reacción es análoga si se utiliza el complejo W(N₂)(PMe₃)₅ como material de partida.

II.5.- Recogida de datos (Rayos X), determinación de la estructura y refinamiento del complejo WH₃(OOCEt)(PMe₃)₄, 34.

Los cristales únicos del complejo 34 adecuados para un estudio de difracción de rayos X se pueden obtener por enfriamiento a -30°C de las disoluciones diluidas del mismo en éter de petróleo. El cristal único seleccionado se sella bajo atmósfera de nitrógeno en un capilar de vidrio (0.5 mm de diámetro).

Los parámetros de la celda unidad (Tabla 3) se determinaron mediante refinamiento de mínimos cuadrados de los valores de $(\sin\theta/\lambda)^2$ de 22 reflexiones rigurosamente centradas.

La recogida de datos se realizó en un difractómetro Enraf-Nonius CAD4 (Departamento de Optica, Facultad de Física) según las constantes y parámetros de control que se recogen en la Tabla 4.

Las ausencias sistemáticas (0k0, k impar; h0l, l impar) determinaron de manera única el grupo espacial monoclinico P₂₁/c.

Los datos se corrigieron para los efectos de Lorentz y polarización, considerándose como observadas (I > 3σ(I)) 1963 reflexiones de las 2775 recogidas. Al final del refinamiento isotrópico se aplicó una corrección de absorción empírica⁵⁶ sobre dichos datos.

Complejo	$\text{WH}_3(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_4$
Peso Molecular	564.3
Dimensiones del cristal (mm)	0.65 x 0.23 x 0.28
Grupo espacial	P_{21}/c
Constantes de la celda (\AA y $^\circ$)	
a	12.813(2)
b	8.903(3)
c	21.671(3)
β	88.62(1)
Volumen (\AA^3)	2471.4
Moléculas/celda unidad	4
ρ (calc) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.52
μ (calc) (cm^{-1})	52.04

Tabla 3. Datos cristalográficos de $\text{WH}_3(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_4$.

La estructura se resolvió mediante la técnica del átomo pesado (Patterson y Fourier). La posición del átomo de W se determinó mediante el análisis de las correspondientes líneas (0, $0.5 \pm 2y$, 0.5), planos ($\pm 2x$, 0.5, $0.5 \pm 2z$) de Harker y picos de peso mitad que pasan a través de los centros de inversión ($\pm 2x$, $\pm 2y$, $\pm 2z$) del mapa de Patterson. Los restantes átomos distintos del H se localizaron mediante sucesivas síntesis de Fourier (F-observado y F-diferencia) usando las fases calculadas a partir de las posiciones conocidas de los átomos ya localizados. El refinamiento isotrópico convergió para un valor de R de 0.064.

Los átomos W1, P2, C22, P3, C32, P4, C41, C43, O6 y C7 se refinaron anisotrópicamente. Uno de los átomos de H que actúa como ligando hidruro se localizó en un mapa de Fourier diferencia, mientras que los restantes átomos de H se situaron geométricamente, incluyéndose en el refinamiento con contribuciones

Radiación (λ)	Mo K α (0.71069 \AA)
Monocromador	Grafito
Rango de θ ($^\circ$)	$0 \leq \theta \leq 29$
Anchura de barrido	$1.12 + 0.35 \text{ tg}\theta$
Apertura horizontal del detector (mm)	3
Técnica de barrido	$\omega/2\theta$
Parámetro de aceptación del pre-barrido ($\sigma(I)/I$) _{pre}	0.8
Parámetro de aceptación final ($\sigma(I)/I$) _f	0.01
Velocidad del pre-barrido ($^\circ/\text{min}$)	5.5
Máxima velocidad del barrido ($^\circ/\text{min}$)	19.4
Tiempo máximo de barrido (s)	65
Posición de barrido	Bisectora ($\psi = 0$)
Modo de recogida	Zigzag
Rango de h,k,l	h: -17 - 17; k: 0 - 12; l: 0 - 11
Intervalo del control de intensidad (s)	5200
Variación de la intensidad de los standards	$\pm 3\%$
Intervalo del control de orientación (reflexiones)	210
Desviación máxima del vector \vec{S}_{hkl} ($^\circ$)	0.2
Temperatura de recogida de datos ($^\circ\text{C}$)	20
Reflexiones independientes medidas	2775

Tabla 4. Recogida de datos del compuesto $\text{WH}_3(\text{OOCeT})(\text{PMe}_3)_4$.

Reflexiones observadas ($I \geq 3\sigma(I)$)	1963
Nº de parámetros refinados	139
R^a	0.048
R_w^b	0.057
Indicador de acierto (IDA ^c)	1.4
Máximo cambio/error, ciclo final	0.15
Máxima densidad electrónica residual ($e/\text{Å}^3$)	1.0
$a_{R=} = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o } \quad b_{R_w=} = \left \frac{\sum \omega (F_o - F_c)^2}{\sum \omega F_o ^2} \right ^{1/2}$	
$c_{IDA=} = \left \frac{\sum \omega (F_o - F_c)^2}{(N_{\text{observ}} - N_{\text{paramet}})} \right ^{1/2}$	
Tabla 5. Magnitudes de refinamiento de la estructura de <u>34</u> .	

fijas. El refinamiento converge para $R = 0.048$ y $R_w = 0.057$.

Los factores atómicos de difusión (átomos neutros) y sus componentes para difusión anómala se tomaron de las Tablas Internacionales de Cristalografía⁵⁷.

Todos los cálculos se llevaron a cabo usando el sistema de programas CRYSTALS⁵⁸, adaptado a un ordenador VAX 11/780.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Relación ordenada de los compuestos sintetizados.

- (1) $\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)_3$
- (2) $\text{MoO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OMe}](\text{S}_2\text{COMe})$
- (3) $\text{MoO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OEt}](\text{S}_2\text{COEt})$
- (4) $\text{MoO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OPri}](\text{S}_2\text{COPri})$
- (5) $\text{WO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OMe}](\text{S}_2\text{COMe})$
- (6) $\text{WO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OEt}](\text{S}_2\text{COEt})$
- (7) $\text{WO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OPri}](\text{S}_2\text{COPri})$
- (8) cis- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$
- (9) $\text{W}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_5$
- (10) trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$
- (11) trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$
- (12) trans,mer- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$
- (13) trans,trans,trans- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$
- (14) trans,trans,trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$
- (15) trans,mer- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)_3$
- (16) trans,mer- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNPr}^i)(\text{PMe}_3)_3$
- (17) trans,mer- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)_3$
- (18) trans,trans,trans- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNPr}^i)_2(\text{PMe}_3)_2$
- (19) trans,trans,trans- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNBu}^t)_2(\text{PMe}_3)_2$
- (20) trans,trans,trans- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNCy})_2(\text{PMe}_3)_2$
- (21) trans,trans,trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNPr}^i)_2(\text{PMe}_3)_2$
- (22) trans,trans,trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNBu}^t)_2(\text{PMe}_3)_2$
- (23) trans,trans,trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNCy})_2(\text{PMe}_3)_2$

- (24) trans,trans- Mo(C₂H₄)₂(CNBu^t)(CNCy)(PMe₃)₂
- (25) trans,trans- Mo(C₂H₄)₂(CO)(CNBu^t)(PMe₃)₂
- (26) trans,trans- Mo(C₂H₄)₂(CO)(CNPrⁱ)(PMe₃)₂
- (27) trans,trans- Mo(C₂H₄)₂(CO)(CNCy)(PMe₃)₂
- (28) trans,trans- Mo(C₂H₄)₂(CO)(CNCH₂Ph)(PMe₃)₂
- (29) trans,trans- W(C₂H₄)₂(CO)(CNBu^t)(PMe₃)₂
- (30) trans,trans- W(C₂H₄)₂(CO)(CNCy)(PMe₃)₂
- (31) MoH(η³-C₃H₅)(PMe₃)₄
- (32) WH(η³-C₃H₅)(PMe₃)₄
- (33) [W(H₂C=CHCOOH)(C₂H₄)(PMe₃)₂]₂
- (34) WH₃(η¹-OOCCH₂CH₃)(PMe₃)₄
- (35) WH₂(CO₃)(PMe₃)₄
- (36) W(CO₃)(CO)(PMe₃)₄

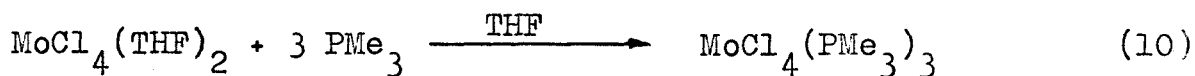
III.1.- Compuestos de Mo y W en estado de oxidación IV.

En esta sección se describen las características más importantes de los compuestos de Mo(IV) y W(IV) sintetizados. El estudio de estos complejos se iniciará con la preparación del derivado heptacoordinado $\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)_3$, 1.

III.1.1.- Preparación y propiedades químicas del compuesto $\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)_3$, 1.

Los compuestos de composición MoCl_4L_n ($n=2, 3$) se conocen desde hace muchos años gracias a los trabajos de Chatt y colaboradores, quienes llevaron a cabo la síntesis y la caracterización de numerosos derivados de este tipo para distintos ligandos L^{59} . Algunos de estos compuestos constituyen excelentes productos de partida para la síntesis de complejos de Mo en distintos estados de oxidación⁵⁹.

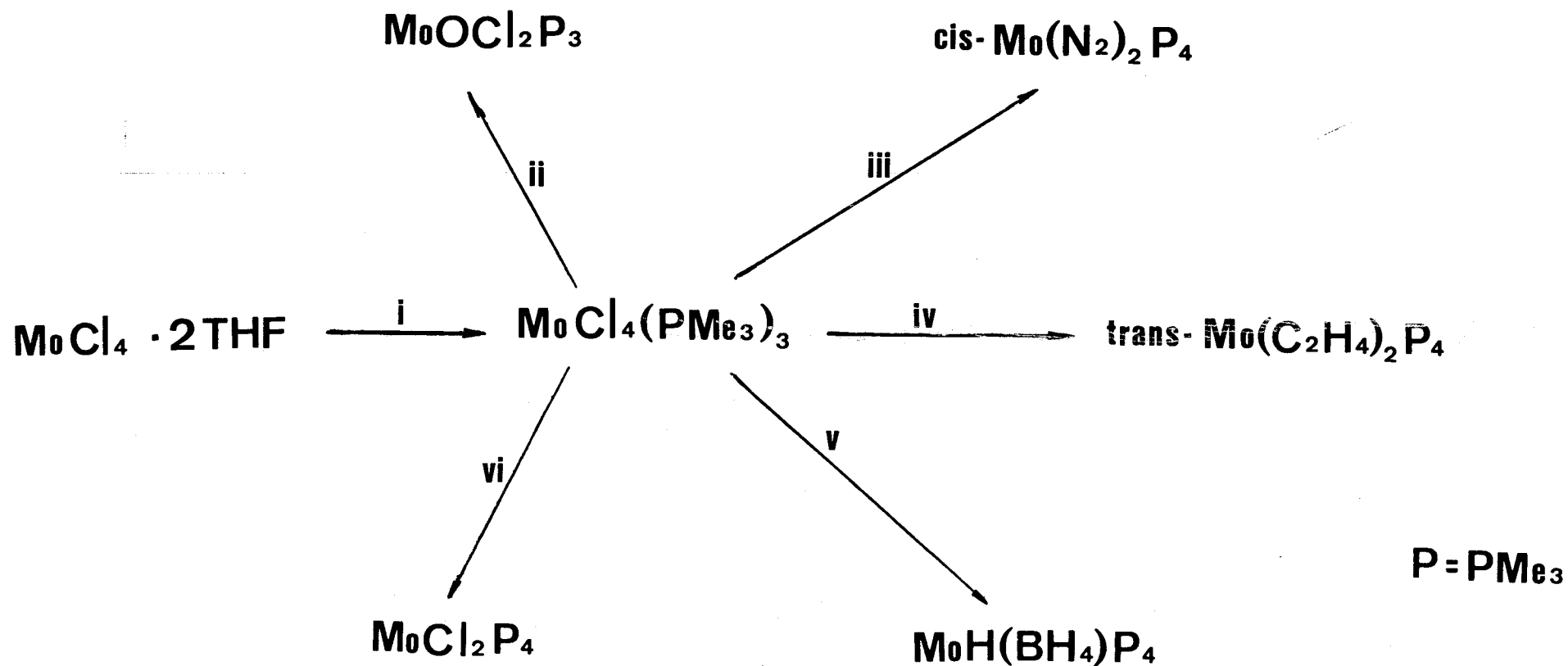
La reacción del complejo $\text{MoCl}_4(\text{THF})_2$ con un ligero exceso de PMe_3 (3.5 equiv.) conduce a la especie heptacoordinada $\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)_3$ con buenos rendimientos (ecuación 10).



El nuevo complejo es un sólido cristalino, moderadamente estable al aire en estado sólido y mucho más sensible en disolución. Como cabía esperar, el estudio de su reactividad química ha demostrado que se trata de un excelente material de partida, de gran utilidad para la síntesis de numerosos complejos de molibdeno en distintos estados de oxidación. En el Esquema II se muestran las reacciones estudiadas. El oxocomplejo $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ y algunos derivados conteniendo los ligandos cianato, tiocianato, di-tiocarbamato y acetilacetato, se han descrito con detalle en trabajos anteriores a esta Memoria por lo que no se discutirán aquí^{52,60}.

La reducción del $\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)_3$ con un equivalente de sodio amalgamado, en THF, produce el triclorocomplejo $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3$ mientras que con dos equivalentes de Na, y en presencia de PMe_3 , se obtiene la especie de 16 electrones trans- $\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4$. Estas reacciones transcurren en condiciones suaves con rendimientos elevados y constituyen mejoras sustanciales de los procedimientos de síntesis descritos para estos compuestos^{50,51}. Por otra parte, la reducción con NaBH_4 produce directamente el borohidruro-complejo $\text{MoH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)_4$, para el que el procedimiento original de síntesis requiere la formación previa de $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3$ o de $\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ ⁵¹.

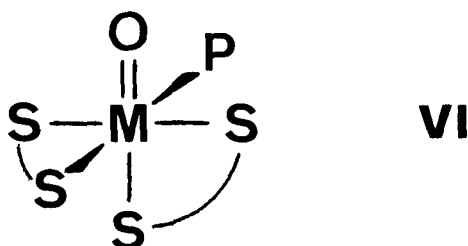
Las reacciones de reducción a derivados de $\text{Mo}(0)$ son de mucho más interés desde un punto de vista sintético. Así, la reacción del $\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)_3$ con dispersión de sodio, bajo atmósfera de N_2 , produce el complejo de dinitrógeno cis- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ con un rendimiento próximo al 60%. El nuevo procedimiento resulta mucho más simple y útil que el desarrollado originalmente, como puede deducirse de la comparación de las siguientes secuencias de reacción :



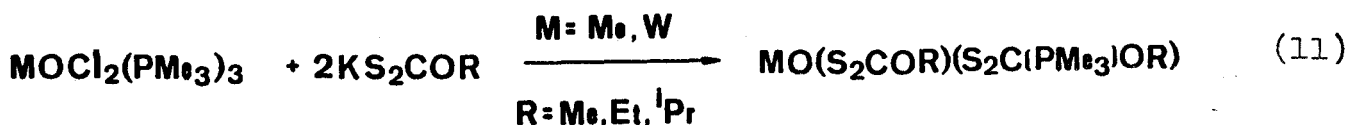
Esquema II. Reacciones del complejo $\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)_3$, 1 : i) PMe_3 , (THF); ii) H_2O , PMe_3 , (THF); iii) Na (disp.), PMe_3 , N_2 , (THF); iv) Na(Hg) , PMe_3 , C_2H_4 , (THF); v) NaBH_4 , PMe_3 , (EtOH); vi) Na(Hg) , PMe_3 , (THF).

framio, que se forman en la reacción de los complejos $\text{MOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), con las sales de potasio de diversos ligandos O-alquilditiocarbonato o xantato, KS_2COR ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i$). Los nuevos compuestos, 2 a 7, tienen composición $\text{MO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OR}](\text{S}_2\text{COR})$, ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i$), según se deduce de los datos analíticos y de los estudios espectroscópicos resumidos en la Tabla 6 y que se discutirán a continuación.

La interacción de los complejos $\text{MOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ con dos equivalentes del O-alquilditiocarbonato de potasio, KS_2COR , en THF, a la temperatura ambiente, produce compuestos cristalinos de color amarillo de composición analítica $\text{MO}(\text{S}_2\text{COR})_2(\text{PMe}_3)$. Aunque inicialmente se consideró para estos complejos una estructura hexacoordinada (estructura VI), similar a la encontrada para los



derivados análogos con ligandos ditiocarbamato^{49,52}, las diferencias observadas en el color y en la solubilidad y, sobre todo, los estudios de RMN realizados sugieren una formulación distinta. Los espectros de RMN (^1H , ^{31}P y ^{13}C) indican que los dos ligandos xantato se encuentran en entornos químicos diferentes, estando uno de ellos acoplado al núcleo de fósforo de la PMe_3 , la cual no se une al metal sino que participa en una interacción betaínica del tipo $\text{S}_2\text{C}^+(\text{PMe}_3)\text{OR}$. Los nuevos oxocompuestos deben en consecuencia formularse como se indica en la ecuación 11,

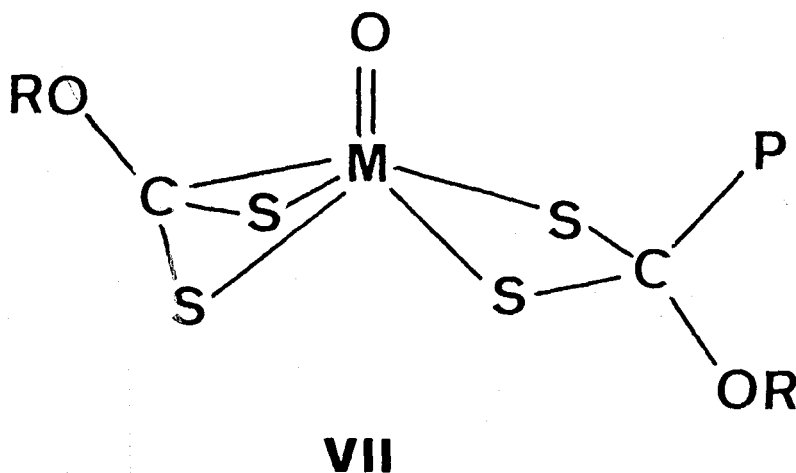


M	R	Anal. ^a		RMN ³¹ P ¹ H ^b	RMN ¹ H, δ	RMN ¹³ C ¹ H , δ				
		%C	%H		PMe ₃ (² J _{PH})	OR (⁴ J _{PH})	PMe ₃ (² J _{PC})	OR (³ J _{PC})	S ₂ COR (¹ J _{PC})	
Mo	Me	21.2 (20.9)	3.8 (3.7)	46.1 s ^c	2.2 d(13.4) ^c	3.2 d(1.4)CH ₃ 3.6 s CH ₃	7.3 d(54) ^c	50.4 d(11.3)CH ₃ 59.1 s CH ₃		
	Et	25.1 (25.1)	4.5 (4.5)	44.0 s ^d	2.1 d(13) ^d	1.1 t CH ₃ 1.2 t CH ₃ 3.5 dc(1) CH ₂ 3.9 c CH ₂	6.7 d(53) ^d	14.3 s CH ₃ 14.7 s CH ₃ 59.0 d (10) CH ₃ 68.0 s CH ₂	110.5 d(84) 139.2 s	
	Pr ⁱ			51.0 s	1.3 d(13.3) ^e	1.0 d CH ₃ 1.2 d CH ₃ 4.2 dh(1.8)CH 4.7 h CH	7.1 d(54) ^d	22.2 s CH ₃ 24.1 s CH ₃ 68.2 d(10.5)CH ₃ 76.0 s CH	110.4 d(89) 139.3 s	
W	Me	17.3 (17.1)	3.1 (3.1)	53.8 s	2.3 d(14)	3.2 d(1) CH ₃ 3.4 s CH ₃	7.4 d(54)	51.0 d(11) CH ₃ 58.9 s CH ₃		
	Et			55.1 s	2.3 d(14)	1.0 t CH ₃ 1.1 t CH ₃ 3.5 dc(1.3)CH ₂ 3.8 c CH ₂	6.4 d(54)	14.7 s CH ₃ 15.0 s CH ₃ 59.7 d(10) CH ₂ 67.6 s CH ₂	111.5 d(86) 122.6 s	
	Pr ⁱ	24.2 (24.2)	4.2 (4.2)	54.4 s	1.4 d(13.5)	1.0 d CH ₃ 1.2 d CH ₃ 4.2 dh(1.2)CH 4.6 h CH	6.4 d(54)	22.5 s CH ₃ 24.0 s CH ₃ 68.6 d(10) CH 75.4 s CH		

^aValores calculados entre paréntesis. ^b85% H₃PO₄ como referencia externa. Registrado en acetona-d⁶. ^cEn Cl₂CD₂.
^dEn Cl₃CD. ^eEn C₆D₆.

Tabla 6 . Datos analíticos y de RMN de los complejos MO|S₂C(PMe₃)OR|(S₂COR) .

y su estructura se puede representar esquemáticamente como se muestra en VII.



Los compuestos 2-7 son sólidos cristalinos de color amarillo, moderadamente estables al aire en estado sólido aunque muy inestables en disolución. Son solubles en disolventes orgánicos como el THF, la acetona y el Cl_2CH_2 , pero insolubles en otros de menor polaridad.

Como los complejos de composición $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{PMe}_3)$ disocian con facilidad el ligando PMe_3 coordinado, parece razonable suponer que la reacción inicial de metátesis va acompañada de la disociación de PMe_3 , con el subsiguiente ataque nucleofílico de la fosfina al átomo de carbono del grupo $\text{C}(\text{OR})\text{S}_2^-$ originando el ligando zwitteriónico. Los ataques nucleofílicos a ligandos de tipo ditiolato se han observado con anterioridad, pudiéndose mencionar entre otros ejemplos la conversión de tioxantato coordinado, S_2CSR , en ditiocarbamato, S_2CNR_2^- , por ataque nucleofílico de aminas secundarias, HNR_2 ^{7,8}, o la formación del ligando tridentado $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{C}(\text{H})\text{SS}$ por ataque nucleofílico de uno de los átomos de fósforo del ligando dppm al átomo de carbono del grupo CHS_2 en el complejo $\text{Mn}(\text{S}_2\text{CH})(\text{CO})_3(\text{dppm})$ ⁹.

Los espectros de IR (Nujol) de estos complejos son muy similares entre sí y muestran tres absorciones fuertes, en

la región de $1200-1000\text{ cm}^{-1}$, que se deben a vibraciones características de los ligandos xantato (figura 5). Estos datos están de acuerdo con los existentes para otros complejos similares.

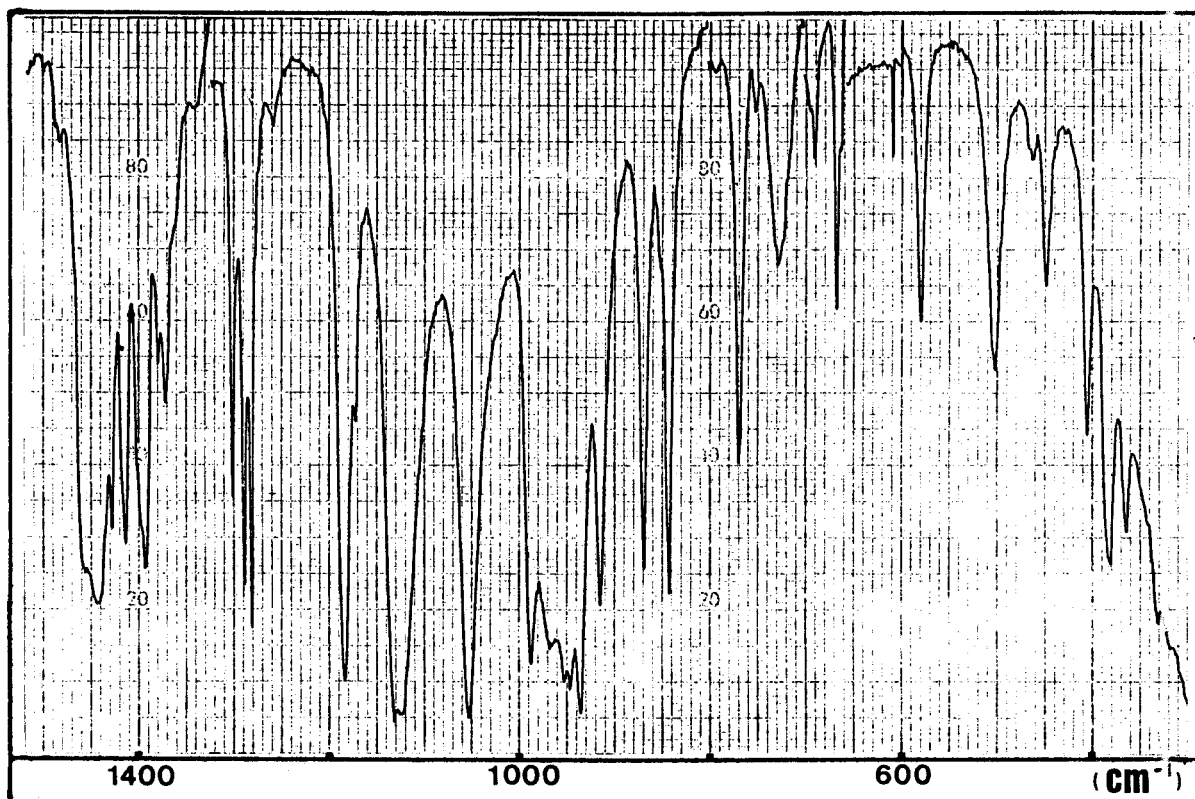


Figura 5. Espectro de IR (Nujol) del compuesto $\text{MoO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OMe}](\text{S}_2\text{COMe})$.

puesto que el grupo ROCS_2^- origina tres bandas⁶¹ en la región de $1250-1000\text{ cm}^{-1}$ y una cuarta a 550 cm^{-1} , todas ellas correspondientes a combinaciones de los modos normales de vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{S})$ y $\nu(\text{O}-\text{R})$. Los compuestos 2-7 presentan además dos absorciones intensas a 980 y 950 cm^{-1} , que se deben a los ligandos fosfina y oxo. Como los espectros registrados en disolución para estos complejos en la región de $1200-900\text{ cm}^{-1}$ son esencialmente idénticos a los de las muestras sólidas es razonable suponer que la estructura encontrada para los compuestos sólidos, que se discutirá más adelante, persiste en disolución.

La existencia de un ligando zwitteriónico $\bar{\text{S}}_2\bar{\text{C}}(\overset{+}{\text{P}}\text{Me}_3)\text{OR}$, en la molécula de estos complejos se demuestra mediante estudios de RMN. Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ están constituidos por un singulete en la región de $44-54\text{ ppm}$, es decir, a campo mucho más bajo que el esperado para el ligando PMe_3 coordina-

do (-19.8 ppm para $\text{WO}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{PMe}_3)^{49}$) y en la región correspondiente a los núcleos de fósforo cuaternario que soportan una carga formal positiva (por ejemplo 32.9 ppm en $\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)^{62}$). La inexistencia de interacción directa M-PMe₃ se deduce de la falta de acoplamiento $^{183}\text{W}-^{31}\text{P}$ en los compuestos de wolframio. Como es bien sabido, los espectros de ^{31}P de complejos de wolframio y ligandos fosfina presentan satélites característicos debido al acoplamiento $^{31}\text{P}-^{183}\text{W}$.

El estudio de los espectros de RMN de protón pone claramente de manifiesto que los dos ligandos xantato dan lugar a dos series de resonancias distintas, y que las señales que componen una de las series están desdobladas por el acoplamiento con el núcleo de ^{31}P (figura 6). Por otra parte, el ligando PMe_3 origina un doblete con $^2\text{J}(\text{P-H}) = 13-14$ Hz, y como ha señalado recientemente Ibers⁶², este hecho está de acuerdo con la utilización del par de electrones no compartidos del átomo de fósforo, es decir, con la formación de un enlace dativo $\text{P} \rightarrow \text{C}$. El valor de la constante de acoplamiento, $^2\text{J}(\text{P-H})$, cambia de 2.7 Hz en la PMe_3 libre a 5-10 Hz en la PMe_3 coordinada y a valores superiores (>13 Hz) en las sales de fosfonio, y en los complejos similares al que nos ocupa como $\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)^{62}$, $\text{Ni}[\overline{\text{C}(\text{PMe}_3)(\text{Ph})\text{CH}(\text{COCH}_2\text{MePh})}]\text{Cl}(\text{PMe}_3)^{63}$ y otros parecidos.

Los estudios de RMN de $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ están también de acuerdo con la formación del ligando zwitteriónico. Aunque debido a la baja solubilidad de los complejos no resulta posible observar en todos los casos la resonancia correspondiente al átomo de carbono del grupo CS_2 , en algunos compuestos aparecen dos señales a 110-113 y 122-140 ppm correspondientes a este átomo en los dos tipos de ligandos xantato. La primera es un doblete de separación ~85 Hz, lo que demuestra claramente la existencia de un enlace P-C. Este valor de $^1\text{J}(\text{C-P})$ es muy similar al encontrado en el complejo $\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)$ (73.3 Hz). Además la resonancia del átomo de carbono adyacente al de oxígeno ($\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OC} \leq$) se desdobla también por acoplamiento con el átomo de fósforo ($^3\text{J}(\text{C-P}) = \sim 10$ Hz).

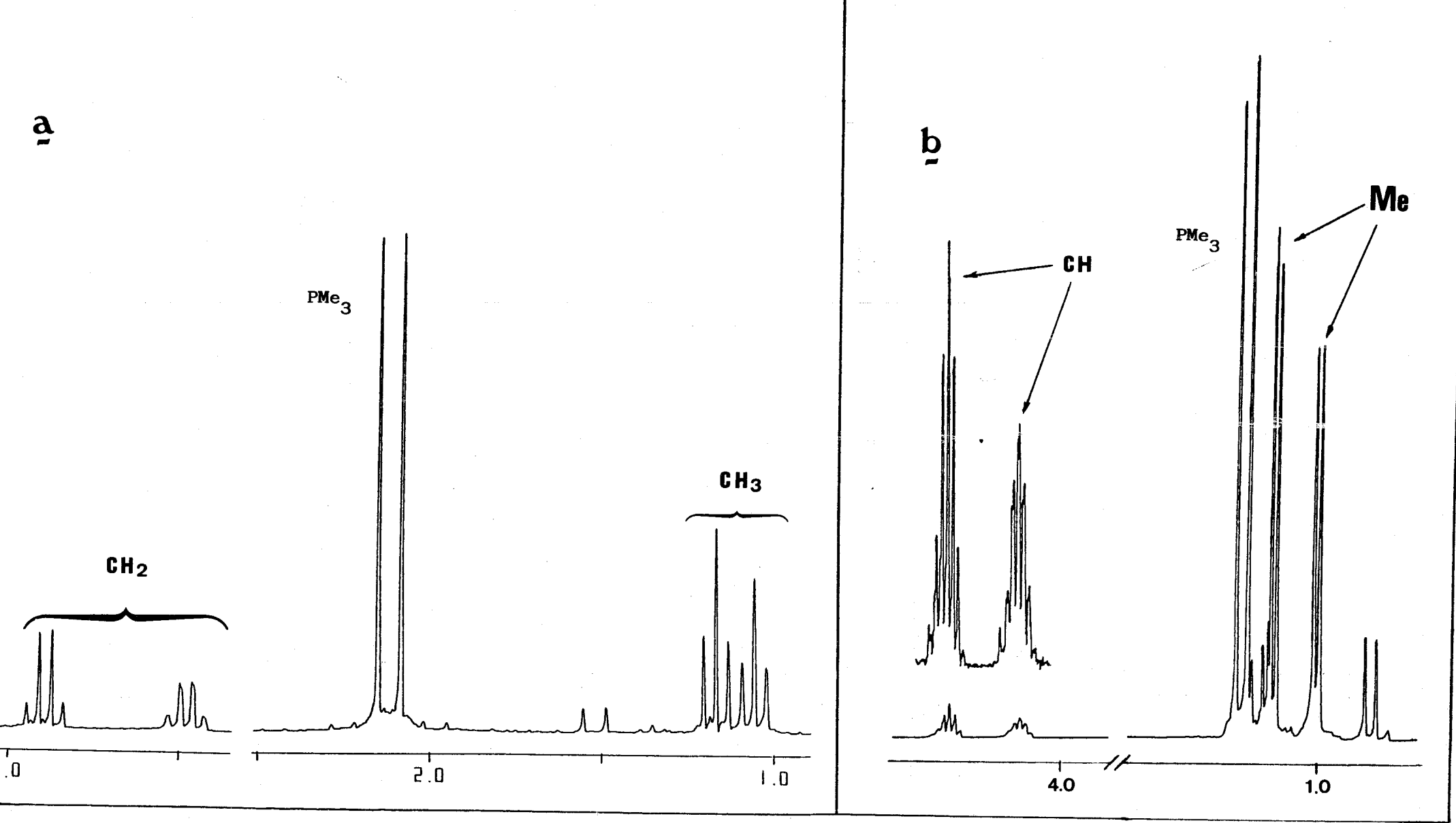


Figura 6. Espectros de RMN de ^1H de los compuestos: a) $\text{MoO}|\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OEt}|$
 (S_2COEt) , 3, y b) $\text{WO}|\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OPr}^i|(\text{S}_2\text{COPr}^i)$, 7.

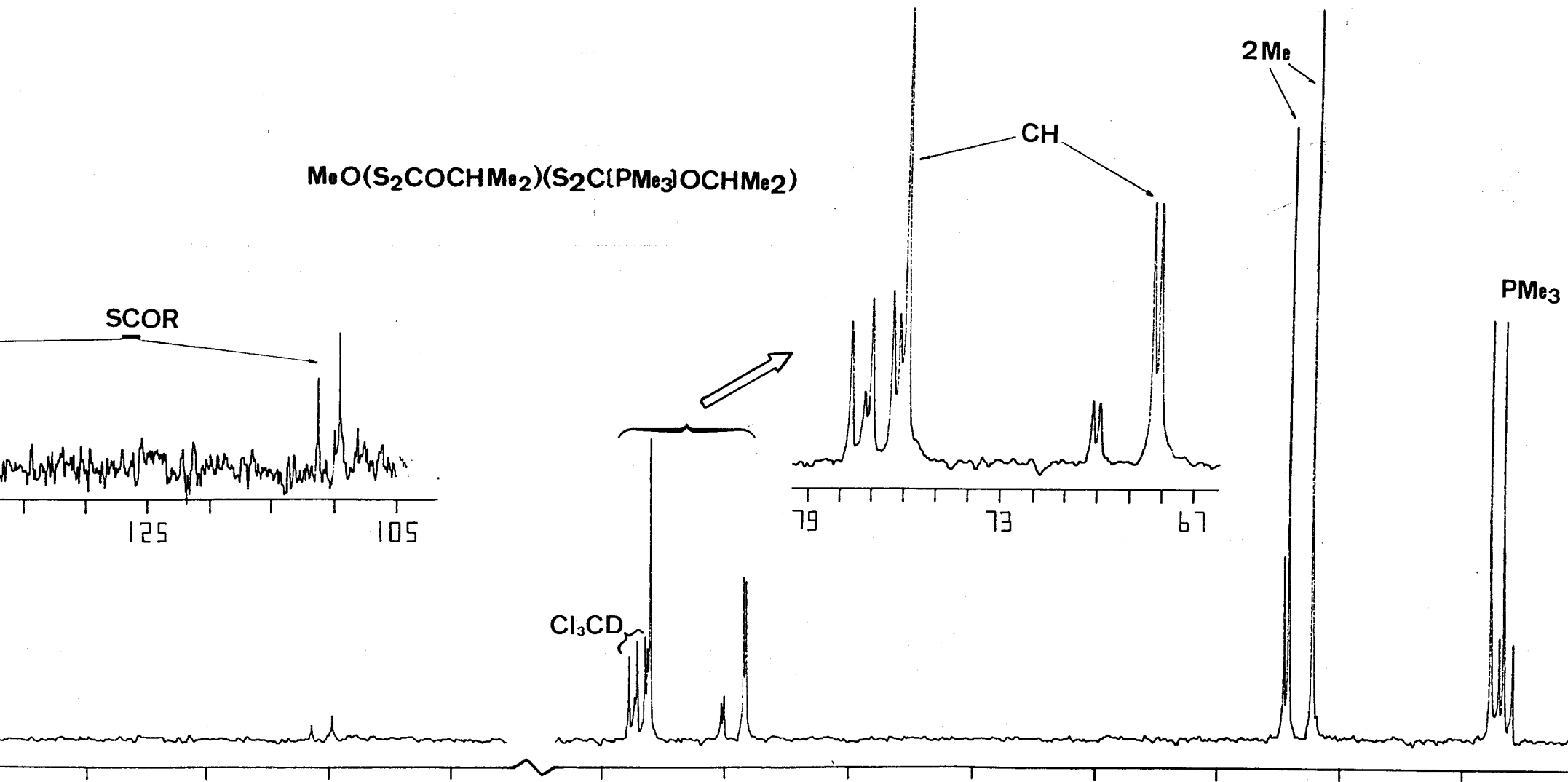
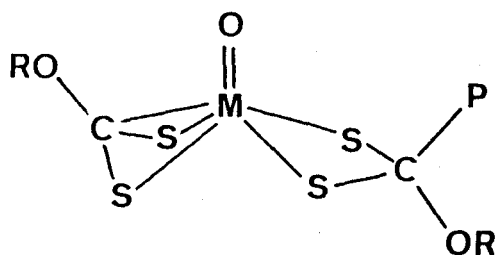


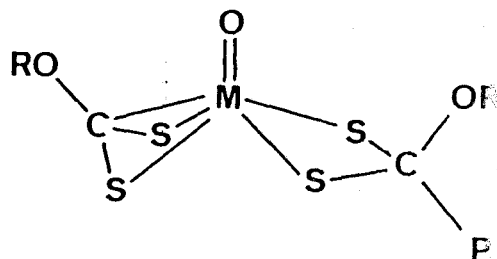
Figura 7. Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) del derivado $\text{MoO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OPr}^i](\text{S}_2\text{COPr}^i)$, 4.

En lo que respecta al otro ligando xantato, la señal del átomo de carbono del grupo CS_2 aparece, como se indicó anteriormente, en el rango de 122-140 ppm, es decir, a campo considerablemente más alto de lo esperado ($\text{KS}_2\text{C}(\text{OMe})_2$ y $\text{KS}_2\text{C}(\text{OEt})_2$ originan señales a aprox. 234 ppm). La escasez de datos de RMN de ^{13}C de xantato complejos hace difícil extraer conclusiones definitivas con respecto al modo de enlace de dicho grupo. No obstante, el acentuado desplazamiento hacia campo alto de este átomo de carbono y la semejanza de los espectros de IR registrados en disolución y en estado sólido para estos compuestos, sugieren que el modo de coordinación $\eta^3\text{-S}_2\text{COR}$, o sea, $\underline{\text{S}}_2\text{C-S}_2\text{COR}$ (ver estructura VII) encontrado para este grupo mediante difracción de rayos X, se mantiene en disolución.

Los espectros de RMN de estos complejos informan asimismo sobre la existencia de dos isómeros en disolución, puesto que, además de las señales ya discutidas, se pueden observar otras análogas de intensidad mucho menor debidas a una segunda especie que contiene también dos tipos de ligandos xantato. El grupo PMe_3 origina un doblete de separación 13 Hz en el espectro de RMN de ^1H , lo que sugiere la presencia del ligando zwitteriónico. Sobre la base de lo anterior y de otros datos complementarios se propone que los estereoisómeros se diferencian en la orientación de los grupos PMe_3 y OR respecto al grupo oxo, como se muestra en



VIII



IX

las estructuras VIII y IX. En estado sólido existe únicamente un isómero y como la relación molar entre isómeros no cambia después

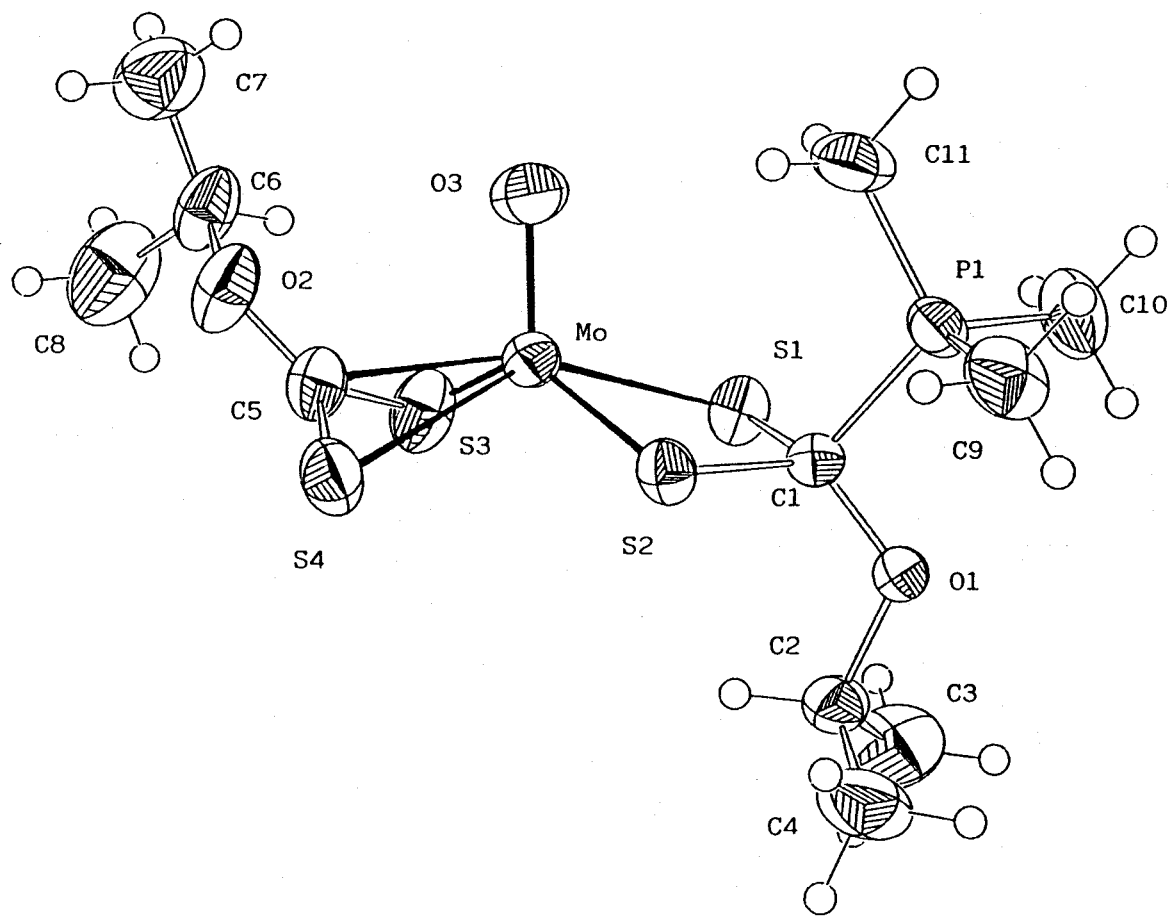
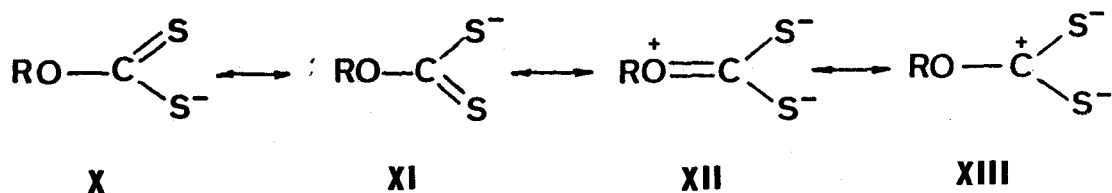


Figura 8. Estructura Molecular del complejo $\text{MoO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OPr}^i](\text{S}_2\text{COPr}^i)$, 4.

de agitar durante 2-3 días a la temperatura ambiente, parece muy probable que el equilibrio entre ellos se alcance rápidamente y que una vez alcanzado no cambie con el tiempo. A partir de datos de RMN de ^{31}P se puede calcular un valor de 3.5 para la constante del equilibrio entre los isómeros del compuesto $\text{MoO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OEt}]$ (S_2COEt), 3.



La estructura molecular del derivado $\text{MoO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OPr}^i]$ (S_2COPr^i), 4, se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X independiente a este trabajo. En la figura 8 se muestra una perspectiva ORTEP de la geometría molecular del complejo. El átomo de Mo se halla en un entorno de pirámide cuadrangular de simetría aproximada C_{2v} , 0.83 Å por encima del plano que forman los átomos de azufre. La esfera de coordinación del metal está constituida por un grupo oxo, con una separación Mo-O de 1.668(3) Å, y dos ligandos xantato diferentes: uno de tipo zwitteriónico, $-\text{S}_2\bar{\text{C}}(\overset{+}{\text{PMe}}_3)\text{OPr}^i$, que se une al metal a través de los dos átomos de azufre, y el otro un ligando trihapto muy poco usual que se enlaza al átomo de Mo a través de los dos átomos de azufre y del de carbono de la unidad CS_2 , de una forma que recuerda a la interacción de tipo M- π -alilo. Este modo de coordinación peculiar se ha encontrado previamente⁶ en el complejo $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CSPr}^i)_2$. En relación con la existencia del ligando xantato- PMe_3 betaínico, cabe señalar que su formación, por ataque de una molécula de PMe_3 sobre el átomo de carbono electrofílico de la unidad CS_2 de uno de los grupos xantato, sugiere que la forma resonante XIII (cuya contribución a la estructura del ligando xantato se ignora con frecuencia) debe contribuir de manera significativa a la estructura to-



tal del grupo xantato en este tipo de complejos.

III.2.- Complejos de Mo y W en estado de oxidación cero, con ligandos dinitrógeno, N_2 , y etileno, C_2H_4 .

En esta sección se describen la síntesis y la caracterización química y espectroscópica de diversos complejos de Mo y W que contienen N_2 o C_2H_4 coordinados y PMe_3 como coligando. Al haberse estudiado con anterioridad en nuestro Departamento¹⁴ los complejos cis- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, $\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_5$ y trans- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$, nuestra discusión se iniciará con la descripción de los compuestos análogos de wolframio cis- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, **8**, $\text{W}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_5$, **9**, y trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$, **10**, para abordar después la síntesis y la caracterización del derivado mixto de PMe_3 y dmpe (dmpe = $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$) trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$, **11**. Se consideran asimismo otros complejos de composición $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{L})(\text{L}')(\text{PMe}_3)_2$ (M = Mo, W) para diversas combinaciones de M, L y L', representando los dos últimos símbolos a ligandos CO, PMe_3 y CNR (R = Bu^t , Pr^i , Cy y CH_2Ph , compuestos **12** a **30**). Los datos analíticos y espectroscópicos correspondientes a estos complejos se recogen en las Tablas 7 á 12.

III.2.1.- Complejos de dinitrógeno, cis- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, **8** y $\text{W}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_5$, **9**.

En trabajos recientes, realizados por otros grupos de

investigadores, se ha demostrado que la reducción de WCl_4 o de WCl_4L_x (L= fosfina terciaria, $x= 2, 3$) con diversos agentes reductores conduce^{48,64} a distintas especies mono o binucleares que contienen al metal en estado de oxidación inferior (+2 o +3), entre las que se encuentran los complejos de composición $W_2Cl_4L_4$, caracterizados por la existencia de un enlace cuádruple $W\equiv W$; en ningún caso se ha observado, sin embargo, la reducción a $W(0)$.

Como una extensión lógica de los trabajos realizados en nuestro Departamento sobre compuestos de Mo y dinitrógeno, se llevó a cabo la reducción del complejo $WCl_4(PMe_3)_3$ con dispersión de sodio, bajo atmósfera de N_2 . La reacción produce inicialmente una disolución del complejo $WCl_3(PMe_3)_3$, cuyo color cambia lentamente a verde intenso, el cual se oscurece a su vez de forma gradual hasta dar una coloración muy oscura, casi negra. La adición en este momento de 0.7-0.8 equiv. de PMe_3 y la agitación a la temperatura ambiente durante varias horas, produce una disolución marrón-rojiza de la que se aísla el complejo 8 con buenos rendimientos. El proceso se puede representar de forma simplificada mediante la ecuación 12 :



El compuesto 8, muy soluble en éter de petróleo y otros disolventes orgánicos de baja polaridad, es muy sensible a la acción del oxígeno y la humedad atmosféricos, tanto en disolución como en estado sólido. La distribución cis de los ligandos N_2 se deduce de la existencia de dos absorciones intensas a 1980 y 1920 cm^{-1} en el espectro de IR y de los estudios de RMN de 1H y ^{31}P realizados. El espectro de protón contiene un pseudotriplete a $\delta 1.5$ y un doblete con intensidad central a $\delta 1.3$ para las dos series de ligandos fosfina, mientras que el de $^{31}P(^1H)$ corresponde a un sistema de spin A_2X_2 ($\delta P_A = -34.4$, $\delta P_X = -36.5$ ppm; $^2J(P_A-P_X) = 7.6$ Hz, $^1J(P_A-W) = 314$ Hz, $^1J(P_X-W) = 312$ Hz). El desplazamiento hacia campo alto de la señal de resonancia de ^{31}P al descender en un grupo, en compuestos de composición análoga, es

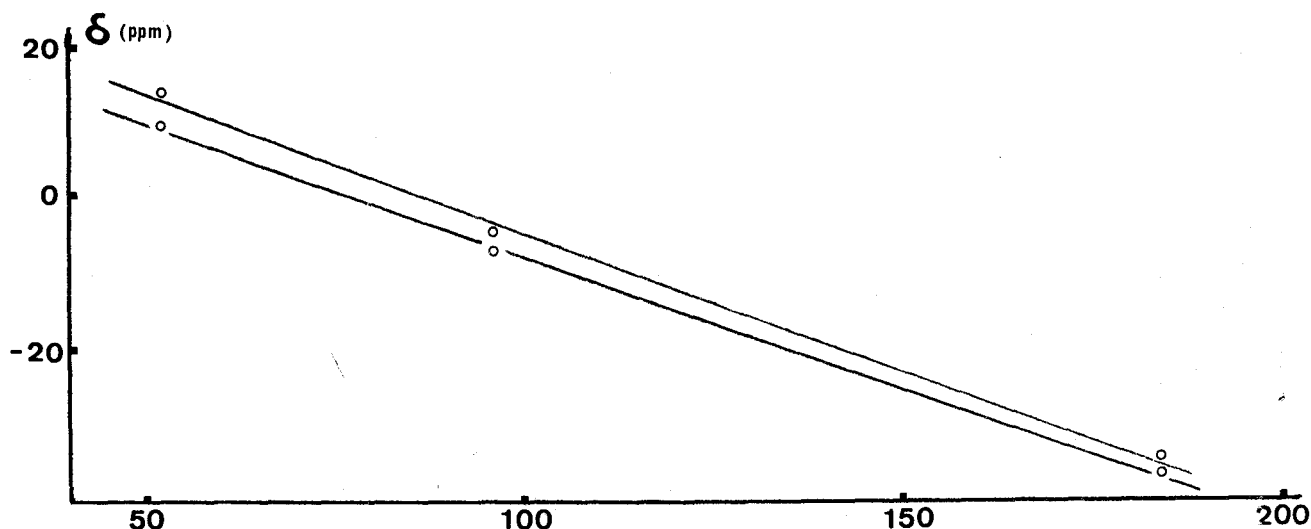
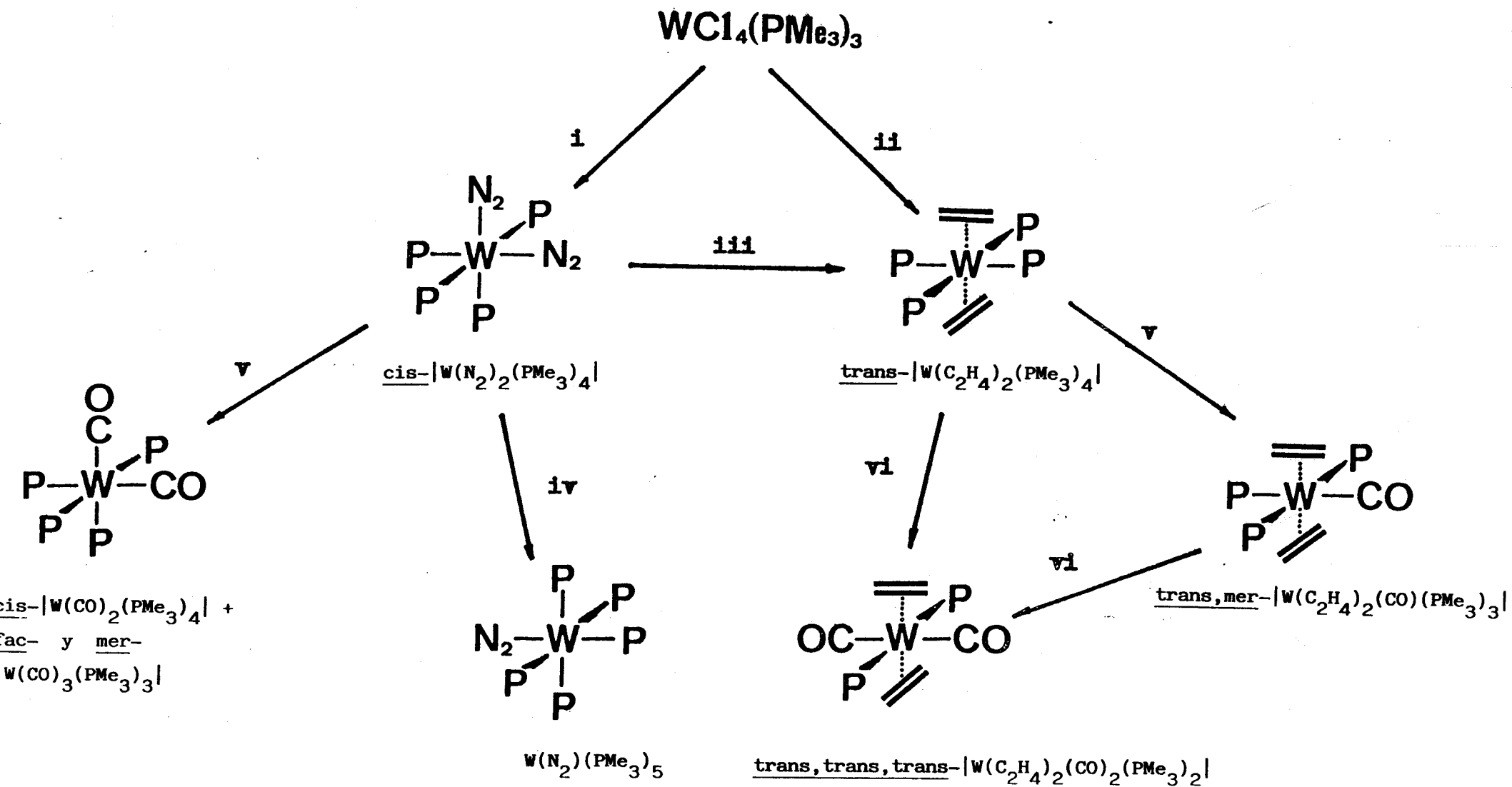


Figura 9. Representación gráfica de los valores de δ (ppm) de los espectros de $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ de los complejos $\text{cis-}[M(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) frente al peso atómico.

un hecho empírico bien conocido⁶⁵, que se pone claramente de manifiesto al comparar los compuestos $\text{cis-}M(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ ($M = \text{Cr}^{66}, \text{Mo}^{14}$ y W^{67}), puesto que, como se observa en la figura 9, la representación de δ_{P_A} o δ_{P_X} frente al número atómico origina correlaciones lineales excelentes.

El complejo **8** presenta una reactividad química muy similar a la del derivado análogo de Mo, aunque, como se encuentra con frecuencia en otros sistemas semejantes, las reacciones del complejo de W son por lo general más lentas y requieren activación térmica o luminosa. En el Esquema III se muestran algunas de las reacciones estudiadas para este complejo, incluyéndose también, por su estrecha relación con ellas, las del compuesto de etileno, $\text{trans-}W(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ **10**, que se describe en el siguiente apartado de esta Memoria.

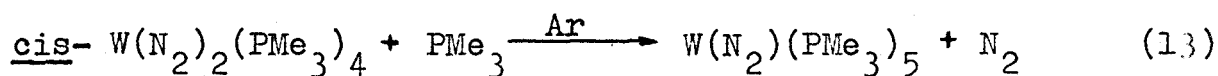
La reacción con C_2H_4 transcurre con lentitud en las condiciones ordinarias y conduce a $\text{trans-}W(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con rendimientos muy bajos, quedando sin reaccionar la mayoría del complejo de partida. Esta transformación no mejora apreciablemente en condiciones algo más energéticas (50°C , 2-3 atm de C_2H_4), aunque la irradiación con una lámpara de filamento de W aumenta suficientemente el rendimiento. La reacción con CO (20°C , 1 atm), tie



Esquema III. Reacciones de los compuestos $W(L)_2(PMe_3)_4$ ($L = N_2$, 8; C_2H_4 , 10): i) Na (disp.), PMe_3 , N_2 , (THF); ii) Na(Hg), PMe_3 , C_2H_4 , (THF); iii) C_2H_4 , (hv), 2 atm; iv) PMe_3 , Ar, 40-50°C; v) CO (1 atm); vi) CO (3 atm, 3 días).

ne lugar inicialmente con la sustitución del N_2 coordinado por CO y formación de cis- $W(CO)_2(PMe_3)_4$, aunque por tratamiento pro-
longado se forman también otros carbonilos $W(CO)_x(PMe_3)_{6-x}$.

La interacción con PMe_3 , bajo atmósfera de Ar, trans-
curre con lentitud a la temperatura ambiente, pero por agitación
durante 24h a 40-50°C, se obtiene el compuesto $W(N_2)(PMe_3)_5$, 9,
con rendimientos elevados (ecuación 13).



El espectro de IR de este compuesto presenta una ab-
sorción intensa a 1905 cm^{-1} debida a la vibración de tensión del
enlace N-N del ligando dinitrógeno coordinado. Los datos de RMN
de 1H y ^{31}P , que se incluyen en la Tabla 7, están de acuerdo con

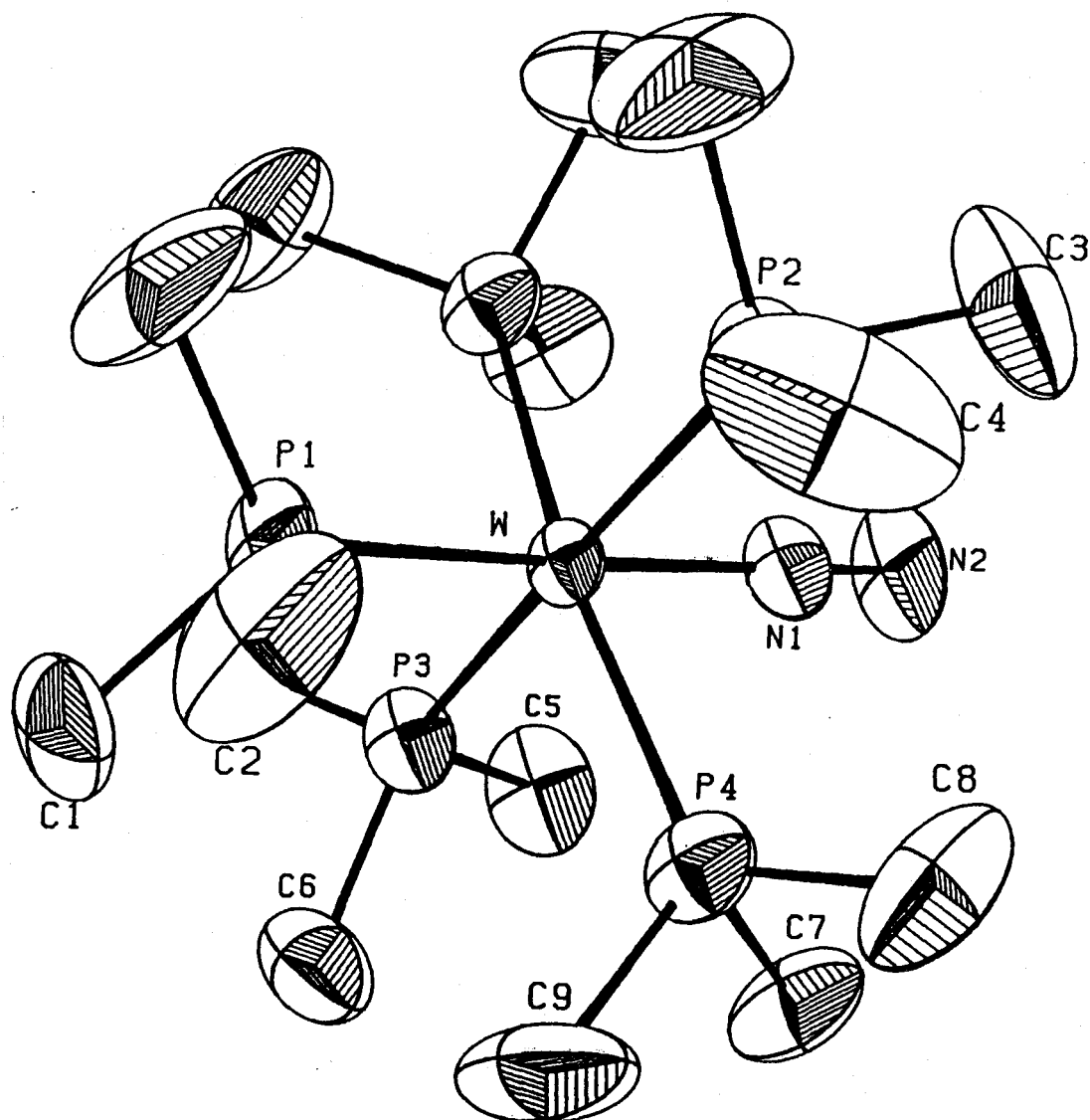


Figura 10. Estructura molecular del compuesto $W(N_2)(PMe_3)_5$.

Complejo	Color	Análisis (%) ^a				IR(CM ⁻¹) ^b ¹ H		³¹ P ¹ H	
		C	H	N	P	ν(N-N)	PMe ₃	ppm	¹ J(W-P)
cis- W(N ₂) ₂ (PMe ₃) ₄	Amarillo-anaranjado	26.7	6.7	10.8	21.9	1980 s	1.5 d	-34.4 t	313
		(26.5)	(6.7)	(10.3)	(22.7)	1920 s	1.3 st	-36.5 t	313
								J(P-P)= 7.6	
W(N ₂)(PMe ₃) ₅	Amarillo	29.7	7.5	4.6		1905 s	1.7 sa	-38.6 q	303
		(30.4)	(7.6)	(4.7)			1.4 d	-36.6 d	295
								J(P-P)= 9	

^aEntre paréntesis los valores calculados. ^bEn Nujol. (d= doblete, t= triplete, q= quintete, st= pseudotriplete, sa= singlete ancho). Espectros de RMN registrados en C₆D₆.

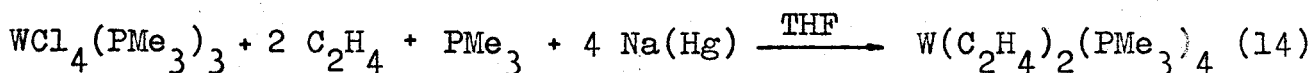
Tabla 7. Datos analíticos y espectroscópicos de los dinitrógeno-derivados

cis-|W(N₂)₂(PMe₃)₄|, 8 y |W(N₂)(PMe₃)₅|, 9.

la formulación propuesta para este compuesto. Su estructura molecular se ha determinado mediante difracción de rayos X, en un estudio realizado con independencia a nuestro trabajo. La figura 10 muestra una vista ORTEP de la molécula, que tiene geometría aproximadamente octaédrica. El ligando N_2 se une al metal con una distancia $W-N(1) = 2.04(2) \text{ \AA}$, semejante a la encontrada en otros complejos análogos. La longitud del enlace $N-N$, igual a $1.11(2) \text{ \AA}$, es también comparable a la hallada en derivados similares (por ejemplo, $1.12(3) \text{ \AA}$ en $Mo(N_2)(PMe_3)_5$ ¹⁴). Por último, cabe mencionar que el enlace $W-P$ en trans respecto al N_2 es algo más largo que los restantes ($2.473(4)$ vs. $2.444(7) \text{ \AA}$).

III.2.2.- Preparación y propiedades de trans- $W(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$, 10 y trans- $W(C_2H_4)_2(dmpe)(PMe_3)_2$, 11.

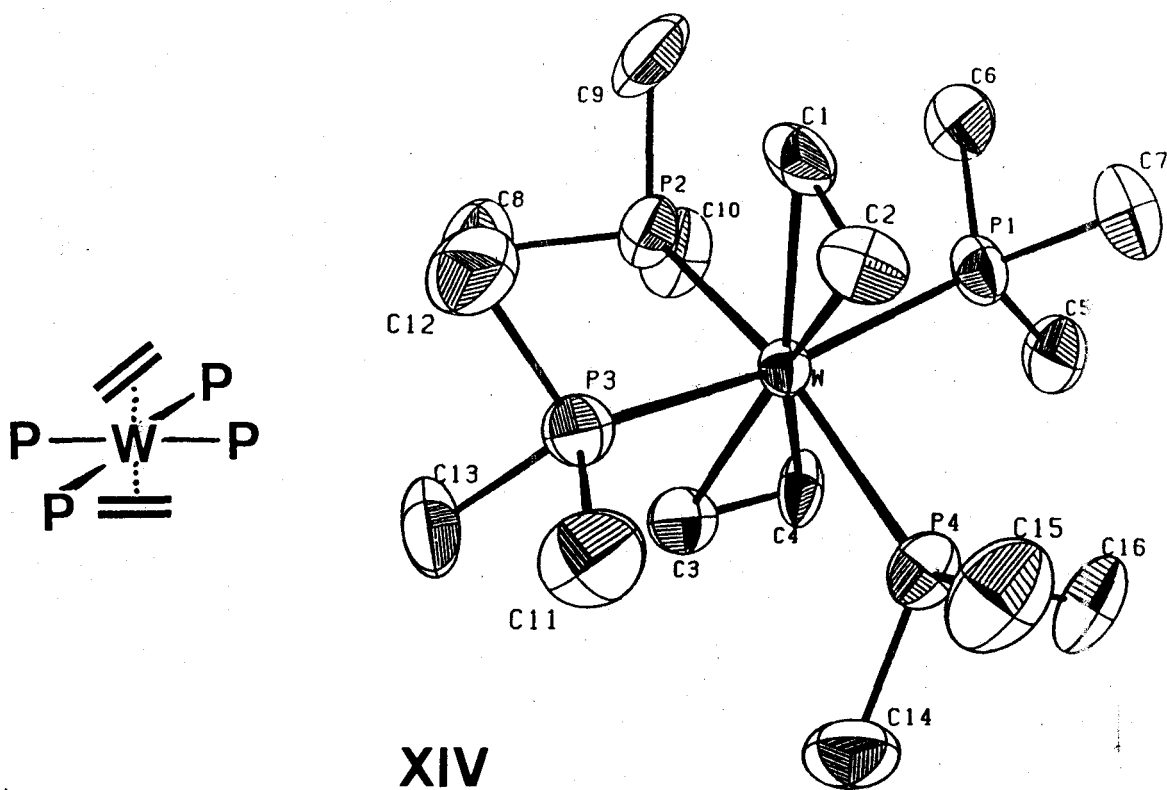
La reducción del compuesto $WCl_4(PMe_3)_3$ con amalgama de sodio, bajo atmósfera de etileno, permite el aislamiento, con rendimiento elevado, del complejo trans- $W(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$, 10, de acuerdo con la ecuación 14.



La reducción se puede llevar también a cabo utilizando Na disperso en aceite mineral, aunque los rendimientos son menores.

El complejo 10 es un sólido cristalino, de color ámbar (casi incoloro en estado muy puro), muy soluble en disolventes orgánicos no polares como el éter de petróleo, benceno, tolueno, etc. El compuesto es muy sensible a la acción del oxígeno y de la humedad atmosféricos, descomponiéndose rápidamente en contacto con el aire. Aunque su espectro de IR (Nujol o KBr) no muestra bandas atribuibles a la vibración de tensión del enlace $C-C$ del etileno coordinado, la presencia de este ligando queda reflejada por otras absorciones características a $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ (débil) y 1125 cm^{-1} (aguda de intensidad media).

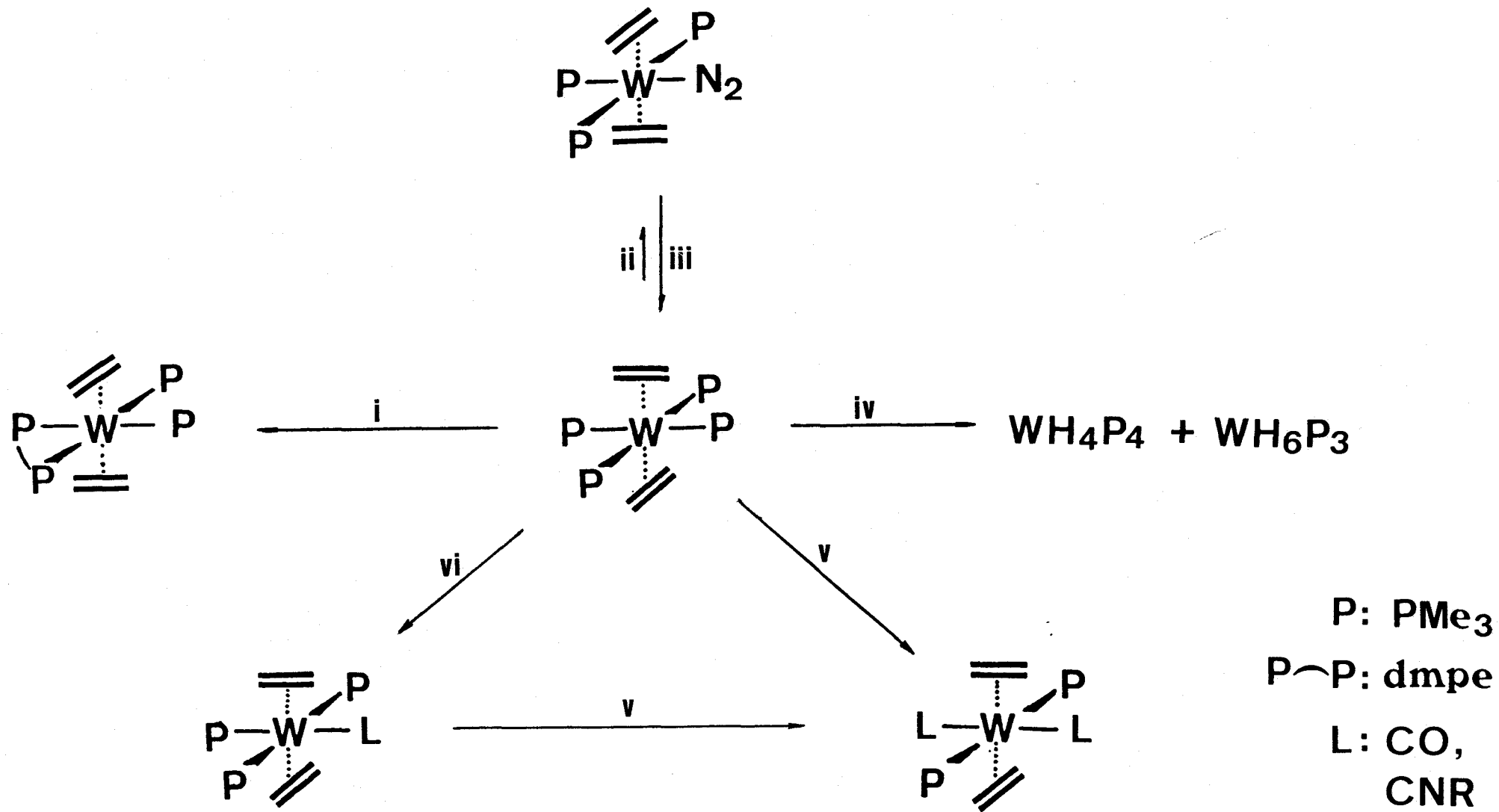
Los espectros de RMN (^1H y ^{31}P) de este compuesto no proporcionan información de gran interés en lo que respecta a su estructura. Así, el espectro de ^1H está constituido por un pseudotriplete a δ 1.1 (PMe_3) y una serie compleja de señales entre δ 1.2 y 1.6 debida al etileno coordinado, mientras que el de ^{31}P es un singulete ancho a -36.2 ppm, con constante de acoplamiento $^1\text{J}(\text{P}-\text{W}) = 239$ Hz. Estos datos sugieren una disposición trans de los ligandos etileno, lo que se confirmó mediante estudios de difracción de rayos X, realizados de manera independiente a este trabajo⁶⁷. El complejo es aproximadamente octaédrico, con las moléculas de etileno en configuración oblicua una respecto a la otra, como se muestra en XIV, y eclipsada respecto a los vectores



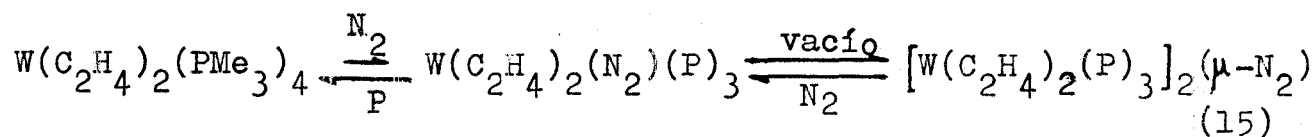
trans-P-W-P del plano ecuatorial. Esta orientación conformacional se ha predicho mediante cálculos teóricos⁶⁸ como la más estable de las distintas posibles, y es por otra parte idéntica a la encontrada para el complejo análogo de molibdeno, trans- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ ¹⁴.

En el Esquema IV se muestran algunas reacciones químicas del compuesto 10. De los procesos investigados, sólo en la interacción con H_2 se produce la sustitución de la olefina coordinada, con formación de los hidruros complejos⁵³ $WH_4(PMe_3)_4$ y $WH_6(PMe_3)_3$, mientras que las restantes reacciones transcurren con sustitución de uno o dos ligandos trimetilfosfina. Este hecho pone de manifiesto la tendencia del complejo 10 a experimentar, en disolución, procesos de disociación de PMe_3 , aspecto que, como se verá más adelante, domina la química de este compuesto. Las reacciones con CO y con diversos isonitrilos constituyen un capítulo importante de esta Memoria y se describirán en un apartado posterior.

Reacción con N_2 : los espectros de IR de las disoluciones del complejo 10 en éter de petróleo, mantenidas bajo atmósfera de N_2 , presentan una absorción aguda a 2040 cm^{-1} que desaparece al reemplazar el N_2 por Ar o He, o en presencia de un exceso de PMe_3 . Estos hechos sugieren la existencia de un proceso de intercambio de un ligando PMe_3 con N_2 , pero en claro contraste con el sistema análogo de Mo, dicho proceso transcurre con lentitud a la temperatura ambiente. Así, el espectro de ^{31}P de una disolución del complejo 10, a través de la cual se ha burbujeado N_2 durante varias horas, pone de manifiesto que dicho complejo es la especie mayoritaria, aunque se ha formado una pequeña cantidad de trans,mer- $W(C_2H_4)_2(N_2)(PMe_3)_3$ (δ -34.4 ppm, doblete, $^1J(P-W) = 251\text{ Hz}$; δ -29.1 ppm, triplete, $^1J(P-W) = 281\text{ Hz}$; $^2J(P-P) = 11\text{ Hz}$). Al evaporar estas disoluciones parcialmente mediante vacío, precipita un sólido microcristalino, de color amarillo, que se redisuelve al restaurar la atmósfera de N_2 , y cuyo espectro de ^{31}P muestra las señales características de los compuestos 10 y trans,mer- $W(C_2H_4)_2(N_2)(PMe_3)_3$. Es probable que exista un equilibrio semejante al encontrado para los complejos análogos de molibdeno, el cual estaría, en este caso, más desplazado hacia el complejo $W(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ (ecuación 15). Aunque los datos obtenidos resultan insuficientes para determinar con exactitud

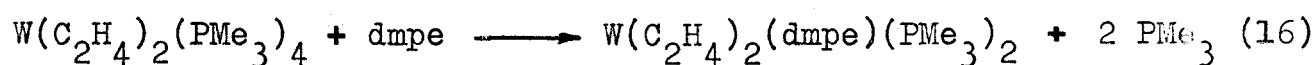


Esquema IV. Reactividad del compuesto $\text{trans-}[W(C_2H_4)_2(PMe_3)_4]$, 10 : i) dmpe; ii) N_2 , (1 atm); iii) PMe_3 ; iv) H_2 , (3 atm); v) L (1:2); vi) L (1:1).



la naturaleza del sólido microcristalino de color amarillo, puede proponerse formulación dimérica, como se muestra en la ecuación 15, pero como se ha indicado antes, los datos actuales son insuficientes y en consecuencia esta proposición debe acogerse con las debidas reservas.

Reacción con dmpe : síntesis de trans- $W(C_2H_4)_2(dmpe)(PMe_3)_2$, 11 : la tendencia ya comentada del complejo 10 a experimentar en disolución procesos disociativos de PMe_3 , se pone de nuevo de manifiesto en su interacción con dmpe, que conduce a la formación del complejo trans- $W(C_2H_4)_2(dmpe)(PMe_3)_2$, 11, como se indica en la reacción 16 :



El complejo 11 es un sólido cristalino, de color ámbar amarillento, apreciablemente más estable frente al aire, tanto en estado sólido como en disolución, que el complejo de partida. Es soluble en éter de petróleo y en otros disolventes orgánicos comunes como Et_2O , THF, C_6H_6 , etc. Su espectro de IR muestra las absorciones características del ligando etileno (3010 y 1125 cm^{-1}), así como bandas debidas a los dos tipos de ligandos fosfina, PMe_3 y dmpe.

La formulación trans- $W(C_2H_4)_2(dmpe)(PMe_3)_2$ que se propone para este compuesto se deduce del análisis de sus espectros de RMN de 1H , ^{31}P y ^{13}C (Tabla 8). El espectro de protón muestra dos dobletes de igual intensidad a 0.6 y 1.2 ppm debidos a los grupos metilo del ligando dmpe, y un tercer doblete a 1.1 ppm, de intensidad triple que los anteriores, asignable a los ligandos PMe_3 . Los protones etilénicos resuenan a δ 4.0 y dan lugar a una banda ancha no resuelta. La figura 11 presenta el espectro de $^{31}P(^1H)$, que como puede verse consiste en una serie de líneas atribuible a un sistema de spin AA'XX', con $\delta A = 11.3$, $\delta X = -33.9$,

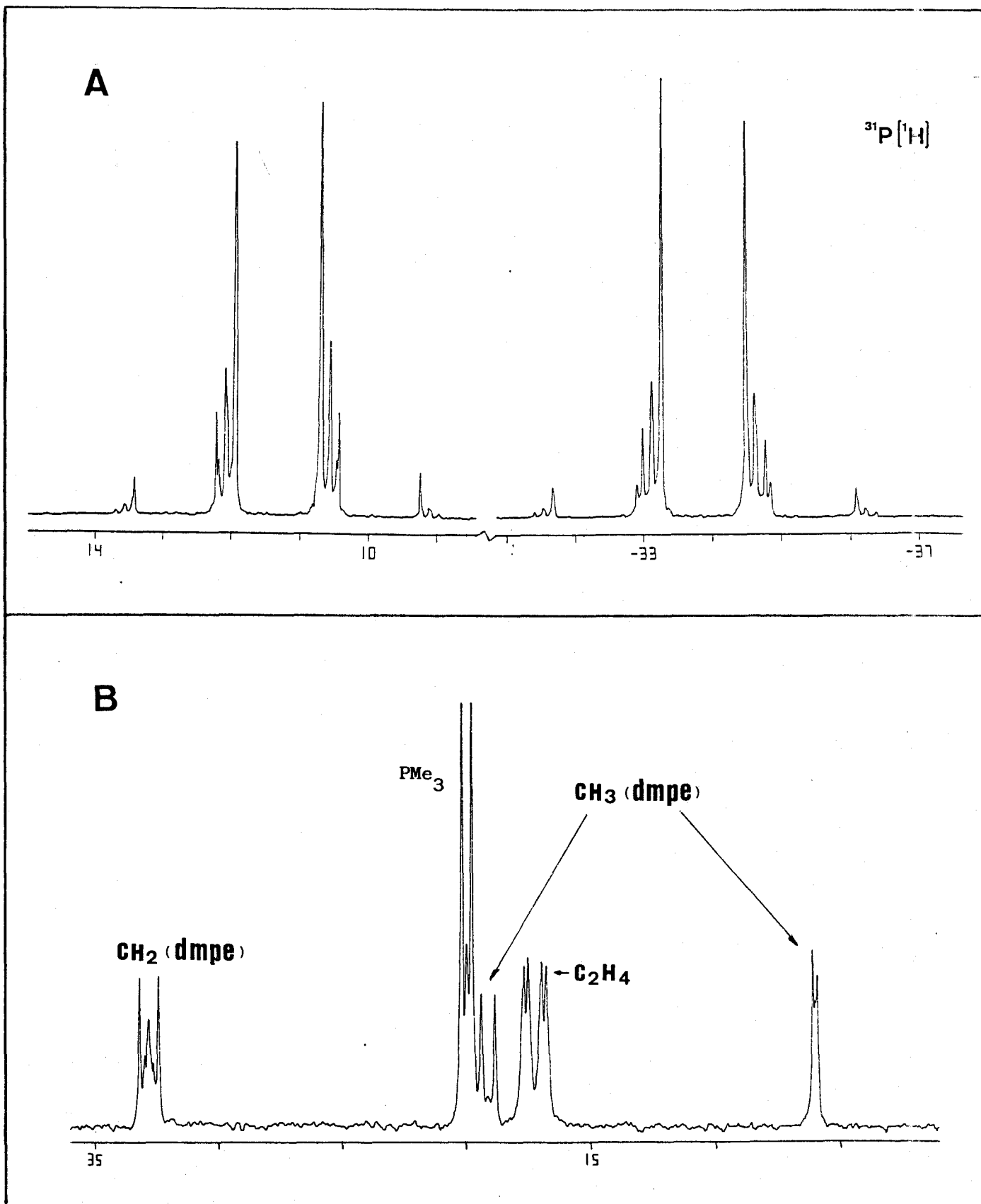


Figura 11. Espectros de RMN del compuesto $\text{trans-}[W(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2]$, 11 : a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, y b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

	Análisis(%) ^a		³¹ P ¹ H ^c		¹ H ^c		¹³ C ¹ H ^c			
	C	H	IR(CM ⁻¹) ^b	ppm	¹ J(P-W)	PMe ₃	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	CO	² J(C-P)
trans- W(C ₂ H ₄) ₂ (PMe ₃) ₄	34.9 (35.3)	8.0 (8.1)	3020 w C ₂ H ₄ 1127 s	-36.2 s	239	1.1 sa	1.3 m 1.4 m 1.5 m	n.o.		
trans- W(C ₂ H ₄) ₂ (dmpe)(PMe ₃) ₂	35.3 (35.4)	7.8 (7.8)	3010 w C ₂ H ₄ 1120 s	11.3 m -33.9 m	336 357	0.6 d* 1.1 d* 1.2 d	4.0 sa	17.3 m		
trans,mer- W(C ₂ H ₄) ₂ (CO)(PMe ₃) ₃	33.1 (33.9)	7.0 (7.1)	3050 w C ₂ H ₄ 3010 w C ₂ H ₄ 1855 s CO	-31.2 t -35.8 d J(P-P)=18.5	186 234	1.0 t 0.8 d	1.4 a 1.9 a	18.5 sa 22.0 sa 27.1 sa	217.8 dt	37.6 trans 7 cis
trans,trans,trans- Mo(C ₂ H ₄) ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₂	40.0 (40.0)	7.3 (7.2)	3060 w C ₂ H ₄ 3010 w C ₂ H ₄ 1950 m } 1840 s } CO 1790 m }	-0.3 s		1.0 t	2.1 t	33.1 sa	216.5 t	10
trans,trans,trans- W(C ₂ H ₄) ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₂	32.6 (32.1)	6.2 (5.8)	3060 w C ₂ H ₄ 3010 w C ₂ H ₄ 1940 w 1850 s CO 1790 sh	-32.9 s	235	0.9 t	1.6 sa	n.o.	208.1 t	6

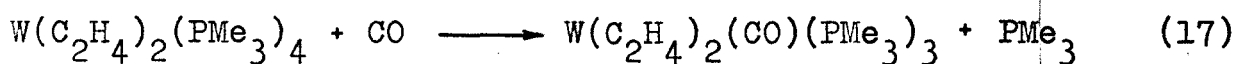
^aValores calculados entre paréntesis. ^bEn Nujol. ^cEspectros registrados en C₆D₆ a 20°C. (s= singulete, d= doblete, t= triplete, m= multiplete, sa= señal ancha, dt= doblete de triplete, n.o.= no observado, *grupos PMe₂ de la dmpe).

Tabla 8. Datos analíticos y espectroscópicos de los compuestos 10, 11, 12, 13 y 14.

$^1J(P_A-W) = 336$ Hz y $^1J(P_X-W) = 357$ Hz. El solapamiento parcial de algunas de las doce líneas características de este sistema de spin no permite el cálculo de las constantes $J(P-P)$. En buen acuerdo con lo anterior, el espectro de ^{13}C muestra un doblete con intensidad central para los ligandos PMe_3 (19.9 ppm, $^2J(C-P) = 20$ Hz) y dos dobletes para los grupos metilo de la $dmpe$ (19.0 ppm, $^2J(C-P) = 27$ Hz; 6.0 ppm, $^2J(C-P) = 9$ Hz). Los grupos CH_2 de este ligando dan lugar a una señal compleja, centrada a 32.7 ppm, mientras que los átomos de carbono de los ligandos etileno resuenan a 17.3 ppm, originando también una señal simétrica compleja.

III.2.3.- Preparación y propiedades de los compuestos trans,mer- $W(C_2H_4)_2(CO)(PMe_3)_3$, **12** y trans,trans,trans- $M(C_2H_4)_2(CO)_2(PMe_3)_2$ ($M = Mo, 13$; $W, 14$).

Cuando se hace pasar una corriente de monóxido de carbono a través de una disolución de **10** en éter de petróleo, tiene lugar la sustitución de un ligando PMe_3 por una molécula de CO con formación del complejo **12** (reacción 17) con rendimientos ele



vados. El curso de la reacción se puede seguir mediante espectros copia de IR, analizando la evolución de la banda intensa a 1860 cm^{-1} , debida a $\nu(C-O)$ del monóxido de carbono coordinado. Al término de la reacción, el complejo **12** se aísla como un sólido cristalino incoloro, de estabilidad moderada frente al aire, y solubilidad similar a la del compuesto de partida.

El complejo **12** se ha caracterizado mediante datos analíticos y espectroscópicos (Tabla 8). La presencia de un ligando carbonilo se pone de manifiesto por la existencia de una intensa absorción en el IR a 1860 cm^{-1} , frecuencia que sugiere una fuerte retrodonación $d\pi(W) \rightarrow \pi^*(CO)$, y de un doblete de tripletes a 217.8 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C (figura 12) ($^2J(C-P \text{ trans})$)

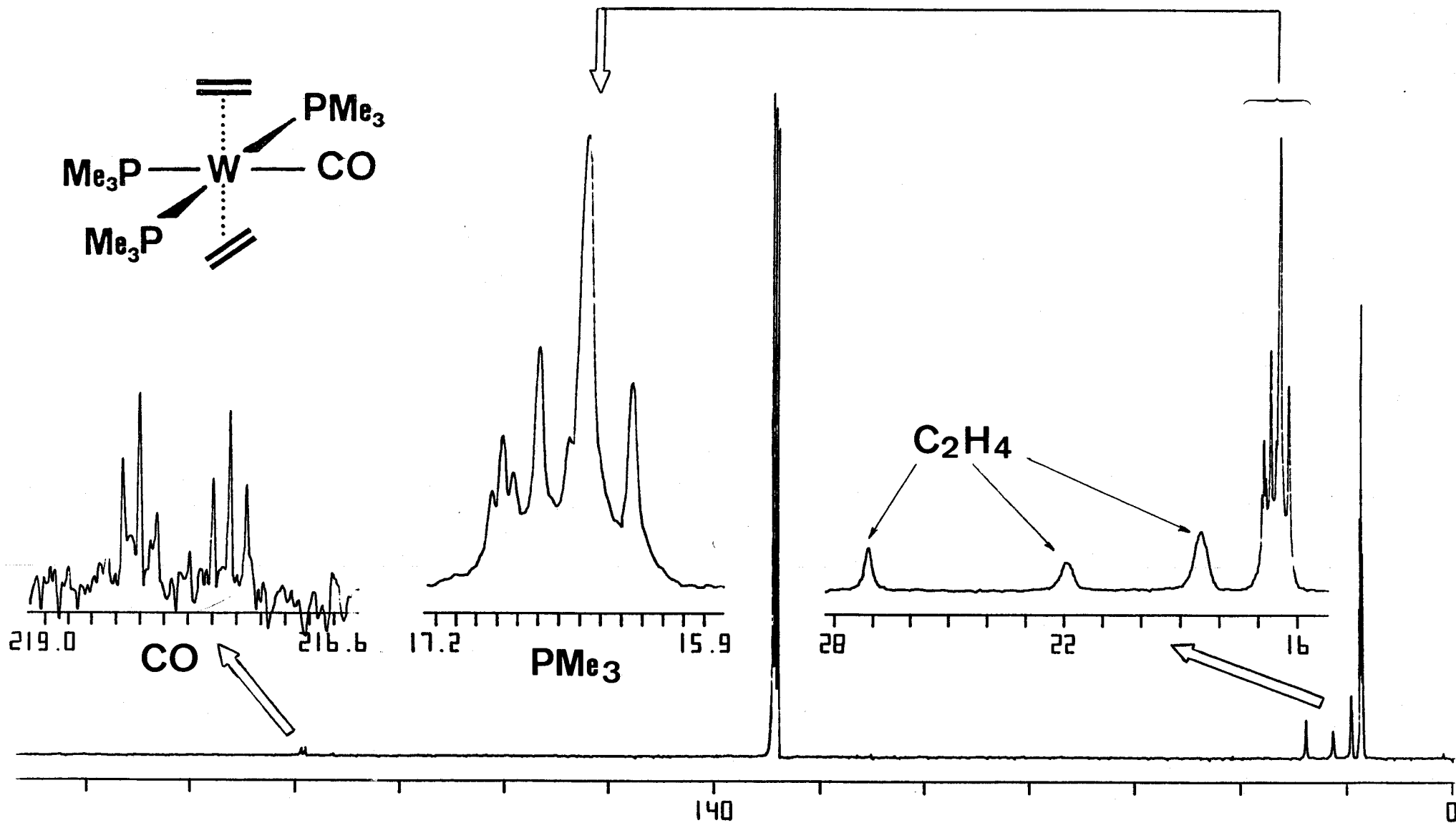
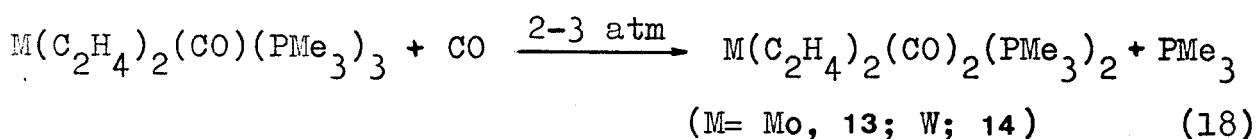


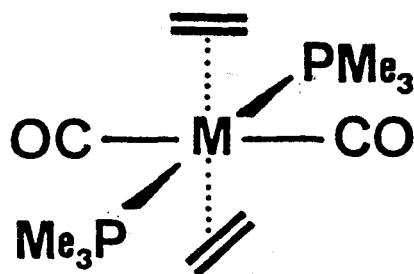
Figura 12. Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) del trans,mer- $[\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$, 12.

= 37.6 Hz, $^2J(\text{C-P cis}) = 7$ Hz). Por otra parte, la disposición meridional de los ligandos PMe_3 resulta evidente del análisis de las señales de resonancia que dichos grupos originan en los espectros de RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C (Tabla 8), (por ejemplo, sistema de spin AX_2 en el espectro de ^{31}P con $\delta_{\text{P}_A} = -31.2$, $\delta_{\text{P}_X} = -35.8$ ppm; $^2J(\text{P}_A-\text{P}_X) = 18.5$, $^1J(\text{P}_A-\text{W}) = 186$ y $^1J(\text{P}_X-\text{W}) = 234$ Hz).

El compuesto análogo de molibdeno, trans,mer- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$, se había preparado con anterioridad en nuestro Departamento y caracterizado mediante estudios de difracción de rayos X^{14} que pusieron de manifiesto la mayor longitud de enlace Mo-P en trans respecto al CO en comparación con las uniones Mo-P en trans respecto a PMe_3 (2.56 vs. 2.49 Å). Estas diferencias en las distancias de enlace indican que el ligando CO ejerce una influencia trans superior a la de la trimetilfosfina en estos complejos, y si esta ordenación se mantiene en la serie correspondiente al efecto trans, cabe esperar que la reacción de los compuestos trans,mer- $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ con CO tenga lugar con sustitución del ligando PMe_3 que ocupa la posición trans respecto al CO, con formación de los dicarbonil derivados trans,trans,trans- $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (M= Mo, 13; W, 14), como se muestra en la reacción 18 :



Los nuevos complejos 13 y 14 presentan reactividad frente al aire y solubilidad similares a las de los monocarbonilos de partida. La disposición mutuamente trans que se propone para los dos ligandos C_2H_4 , los dos CO y los dos PMe_3 (estructura XV) se deduce de los datos espectroscópicos obtenidos (Tabla 8). Así, aunque los espectros de IR (Nujol) muestran absorciones muy anchas para los grupos CO debido a efectos de estado sólido, en disolución estos ligandos originan una banda aguda, muy intensa, a $\sim 1840 \text{ cm}^{-1}$, junto con absorciones más débiles a ~ 1950 y $\sim 1790 \text{ cm}^{-1}$. Por otra parte, estos grupos dan lugar a un triplete



XV

en los espectros de RMN de ^{13}C en las proximidades de 210 ppm con constantes de acoplamiento $^2J(\text{C-P}) = 6\text{--}10$ Hz. Los restantes datos obtenidos están de acuerdo con esta proposición estructural, y por su simplicidad no se discutirán. Cabe únicamente señalar que el carácter fluxional de estos compuestos hace difícil, en algunos casos, la observación de las señales de resonancia de los átomos de carbono etilénicos.

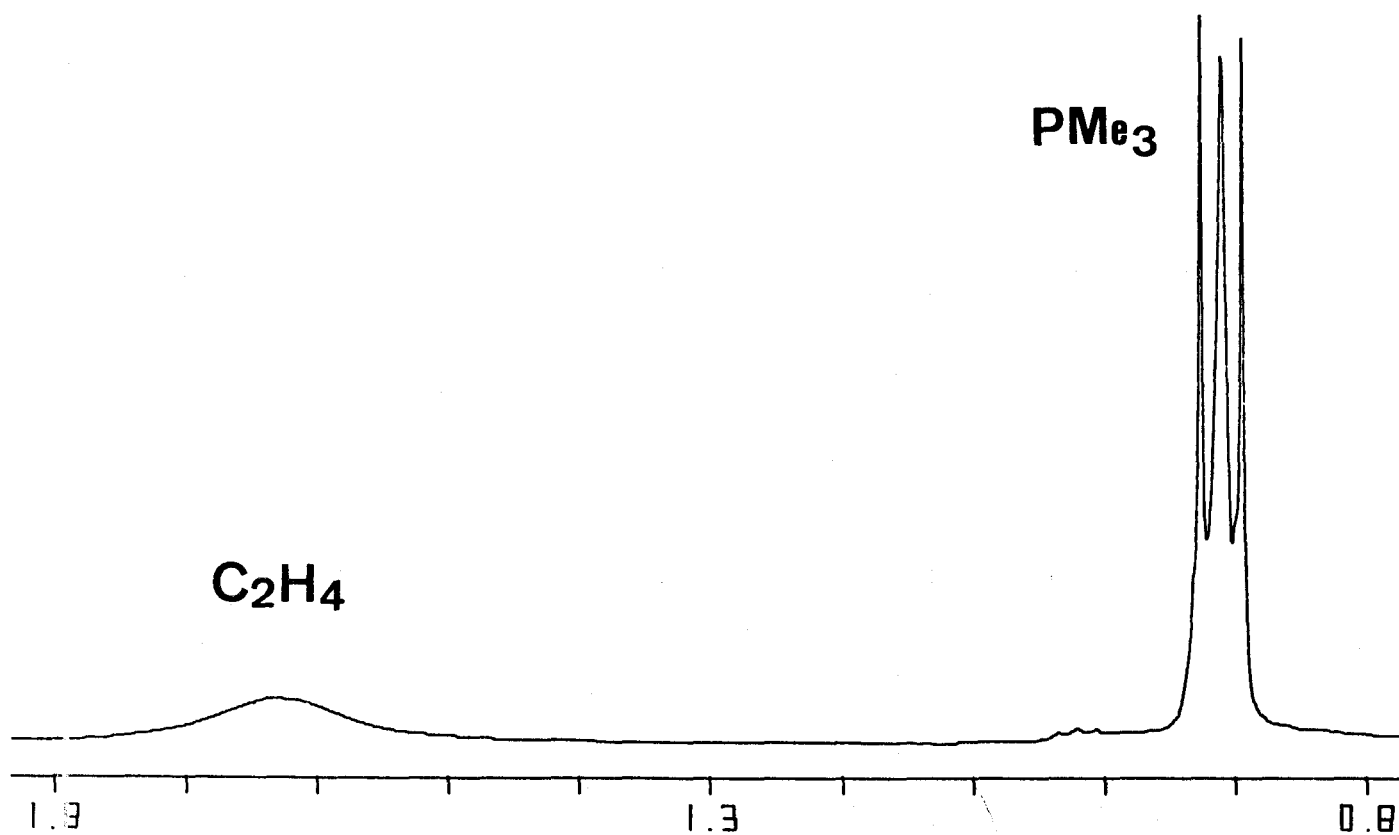
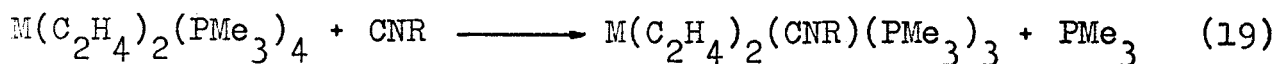


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H del compuesto trans,trans,trans- $[\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$, 14.

III.2.4.- Derivados de isonitrilo. Preparación y propiedades de complejos de composición trans,mer- $M(C_2H_4)_2(CNR)(PMe_3)_3$ trans,trans,trans- $M(C_2H_4)_2(CNR)_2(PMe_3)_2$ y trans,trans- $M(C_2H_4)_2(CO)(CNR)(PMe_3)_2$.

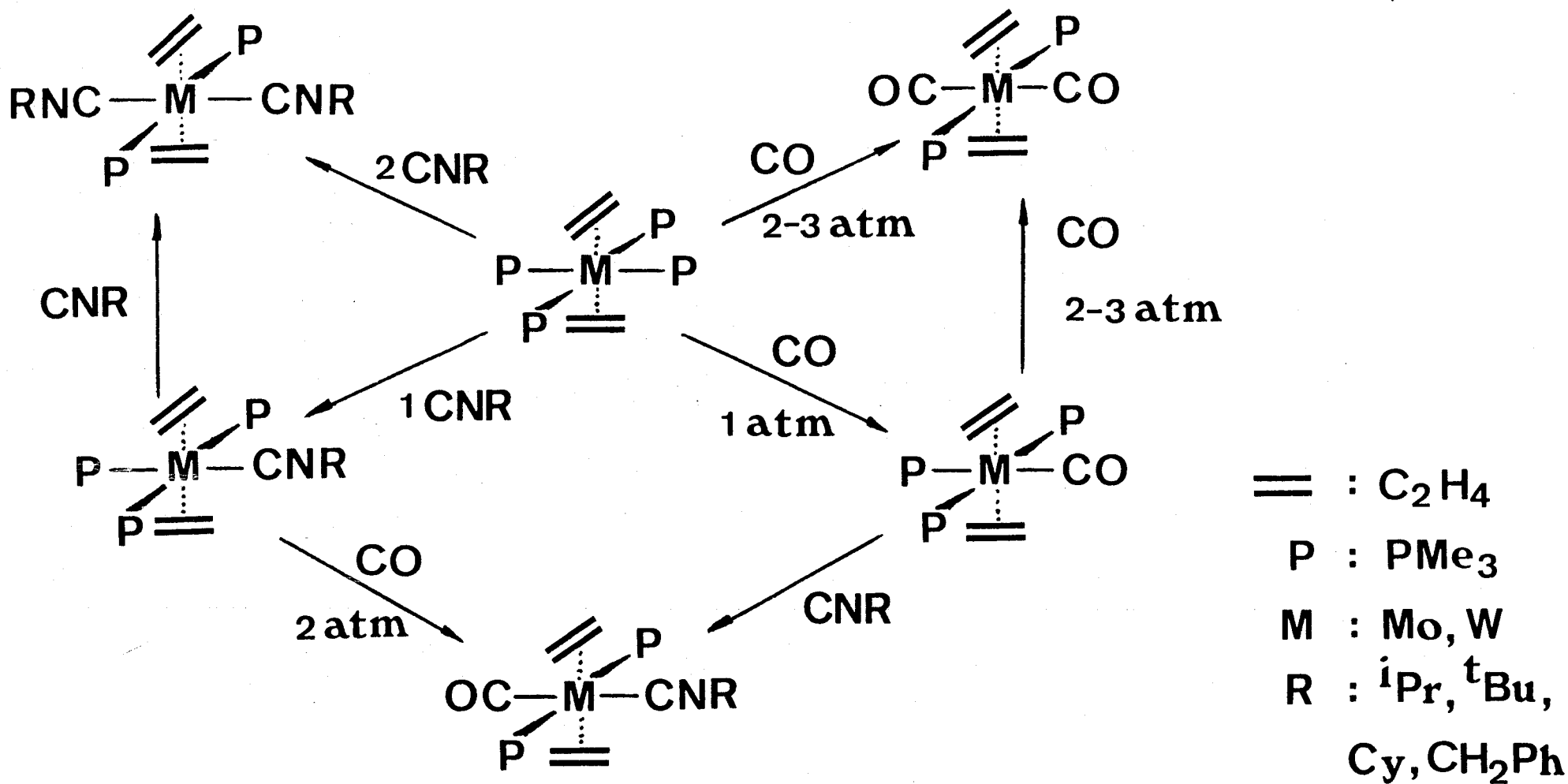
La facilidad con que transcurren las reacciones que conducen a los carbonilderivados $M(C_2H_4)_2(CO)(PMe_3)_3$ y $M(C_2H_4)_2(CO)_2(PMe_3)_2$, sugirió la posibilidad de extender estos resultados a otros ligandos similares al CO, y en particular, a los ligandos isonitrilo, CNR, isoelectrónicos con el carbonilo. En esta sección se describe la formación de compuestos de las composiciones arriba indicadas, a partir de materiales de partida apropiados. En el Esquema V se resumen las reacciones investigadas y se comparan con las que conducen a los carbonilcomplejos descritos en el apartado anterior. Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para los nuevos compuestos (15 a 30) se recogen en las Tablas 9, 11 y 12.

Compuestos $M(C_2H_4)_2(CNR)(PMe_3)_3$ ($M= Mo, R= Bu^t, 15; R= Pr^i, 16.$ $M= W, R= Bu^t, 17$) : La interacción de una disolución de los complejos trans- $M(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ con un equivalente del alquilisonitrilo apropiado, a baja temperatura ($-20^\circ C$), permite (reacción 19) el aislamiento de nuevos complejos de composición $M(C_2H_4)_2(CNR)$



$(PMe_3)_3$ (15 a 17). Los nuevos isonitrilderivados presentan comportamiento físico similar al de los complejos de partida, aunque su solubilidad en los disolventes orgánicos comunes es muy superior, y ello hace difícil su cristalización.

El ligando isonitrilo coordinado origina una banda intensa, muy ancha, centrada en la región $1990-1960\text{ cm}^{-1}$, debida a la vibración de tensión del enlace C-N. Esta banda se desplaza aproximadamente $180-150\text{ cm}^{-1}$ hacia regiones de frecuencia inferior



Esquema V. Reacciones de los complejos $\text{trans-}[M(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$ con los ligandos CO y CNR. Reacciones de interconversión de los productos que resultan.

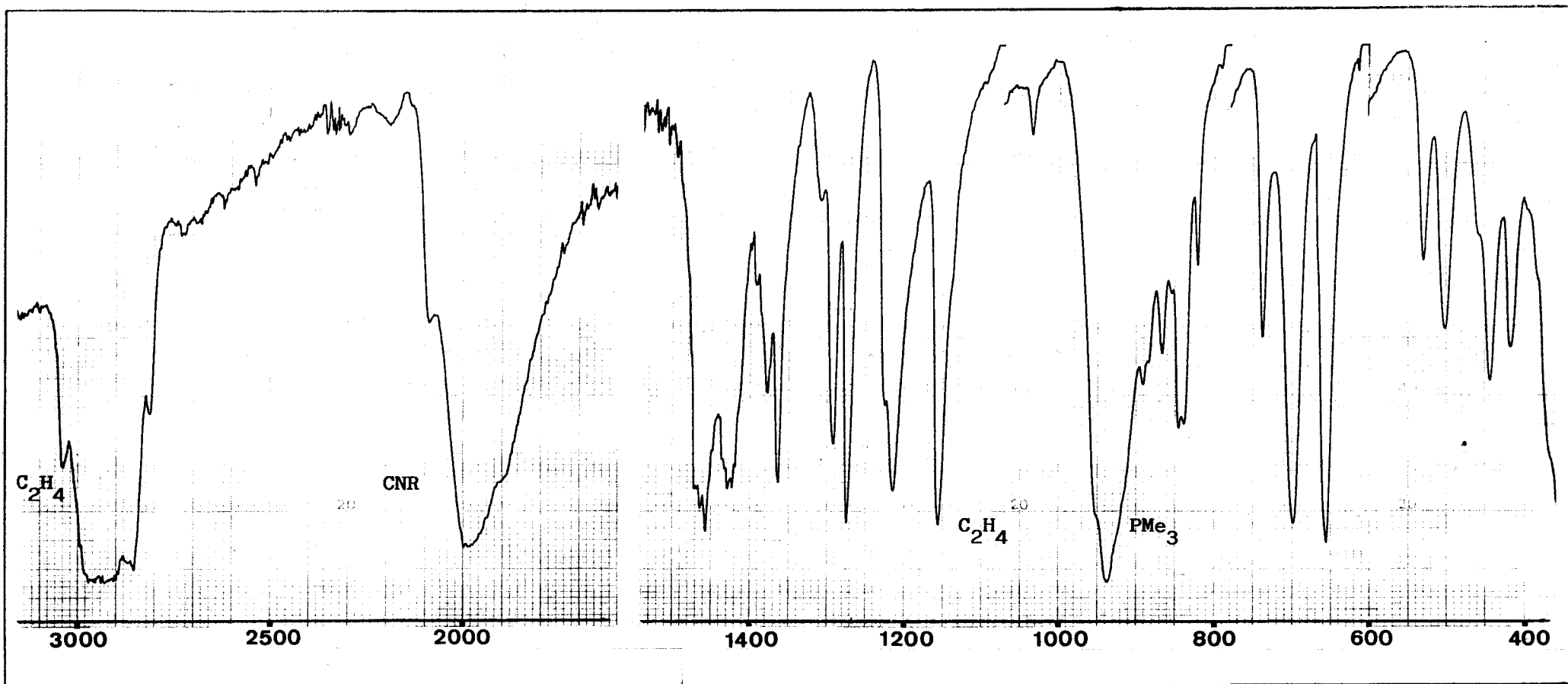
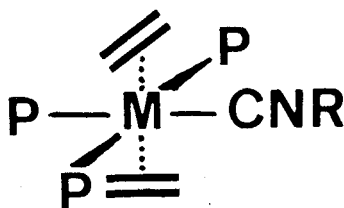


Figura 14. Espectro de IR (Nujol) del complejo trans,mer- $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)_3]$, 15.

respecto al ligando isonitrilo libre, lo cual sugiere la existencia de retrodonación π del metal al ligando isonitrilo, aunque no de magnitud tan elevada como la encontrada en los complejos trans- $M(CNR)_2(dppe)_2$ ⁶⁹ ($\Delta\nu = 217-336 \text{ cm}^{-1}$).

La caracterización de los compuestos análogos trans, mer- $Mo(CO_2)_2(CNR)(PMe_3)_3$ ³⁰, que contienen CO_2 en lugar de etileno, realizada con anterioridad en nuestro laboratorio, permite comparar la capacidad aceptora global de los ligandos etileno y CO_2 , y esta comparación resulta de especial interés habida cuenta de la escasísima información disponible hasta el presente sobre las características electrónicas de este último ligando. Los compuestos $Mo(C_2H_4)_2(CNR)(PMe_3)_3$ y $Mo(CO_2)_2(CNR)(PMe_3)_3$ se diferencian, para un mismo grupo alquilo R, únicamente en los ligandos C_2H_4 y CO_2 . En los primeros, $\nu(C-N)$ aparece a $1990-1960 \text{ cm}^{-1}$, mientras que en los segundos lo hace en el rango $2140-2090 \text{ cm}^{-1}$, lo que indica mayor retrodonación π $Mo \rightarrow CNR$ en los complejos de etileno que en los de CO_2 , es decir, mayor densidad de carga negativa sobre el átomo de Mo en el fragmento " $Mo(C_2H_4)_2(PMe_3)_3$ " que en el " $Mo(CO_2)_2(PMe_3)_3$ " y en consecuencia menor capacidad aceptora neta del ligando C_2H_4 respecto al CO_2 .

La geometría trans,mer se propone para estos compuestos (estructura XVI) sobre la base de los datos espectroscópicos incluidos en las Tablas 9 y 12. La figura 15 muestra, a título de ejemplo, el espectro de RMN de ^{31}P del complejo 16 y el de $^{13}C(^1H)$ del compuesto 15.



XVI

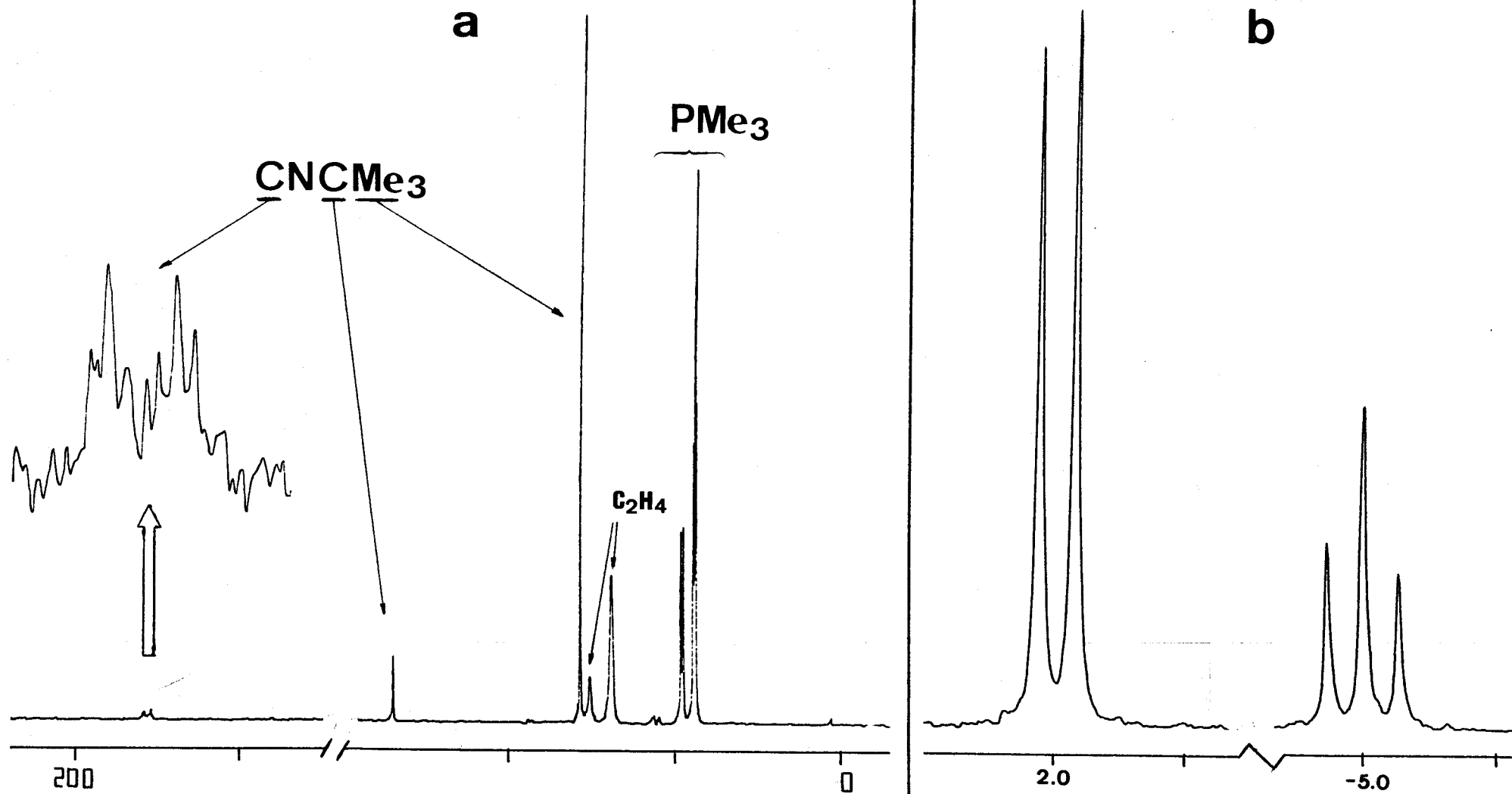


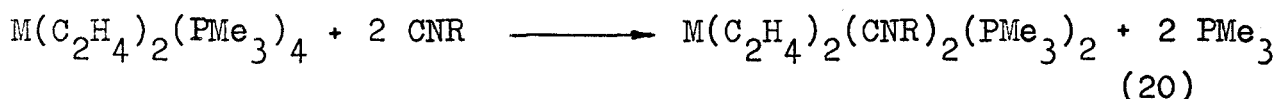
Figura 15. Espectros de RMN : a) ^{13}C (^1H) de trans,mer- $|\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)_3|$, 15; b) ^{31}P (^1H) de trans,mer- $|\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNPr}^i)(\text{PMe}_3)_3|$, 16.

M(C ₂ H ₄) ₂ (CNR)(L)(PMe ₃) ₂				Análisis ^a		IR(cm ⁻¹) ^b		¹ H ^c			³¹ P(¹ H) ^c		
M	R	L		Color	Rdto(%)	C%	H%	ν(C-N)	C ₂ H ₄	PMe ₃ (J _{H-P})	R	δ ^d	¹ J(W-P)
Mo	Bu ^t	PMe ₃	<u>15</u>	amarillo	75	46.4 (46.6)	9.4 (9.5)	1990 s,a	1.2 a 1.4 a	0.9 d (5) 1.0 t (2)	1.1 s CH ₃	1.6 d -3.2 t (22 Hz)	
Mo	Pr ⁱ	PMe ₃	<u>16</u>	amarillo- marronaceo	70			1960 s,a	1.4 a 1.7 a	0.9 d (4.5) 1.1 t (2.3)	1.0 d CH ₃ 3.5 h CH ₃	2.0 d -5.0 t (22 Hz)	
W	Bu ^t	PMe ₃	<u>17</u>	amarillo	65			1990 s,a	1.5 a	1.0 d (5) 1.2 t (3)	1.1 s CH ₃	-36.6 t -35.3 d	215 241
Mo	Pr ⁱ	CNPr ⁱ	<u>18</u>	amarillo- anaranjado	85	48.4 (48.9)	8.9 (9.1)	1935 s,a	2.0 t	1.4 t (3)	1.2 d CH ₃ 3.6 h CH ₃	4.1 s	
Mo	Bu ^t	CNBu ^t	<u>19</u>	amarillo	78	51.4 (51.1)	9.6 (9.4)	1930 s,a	1.8 a	1.2 t (2.5)	1.2 s CH ₃	3.5 s	
Mo	Cy	CNCy	<u>20</u>	amarillo	70	55.2 (55.2)	9.3 (9.2)	1950 s,a	1.8 a	1.2 t (2.6)	1.5 a 3.2 a	4.6 s	
W	Pr ⁱ	CNPr ⁱ	<u>21</u>	amarillo- anaranjado	68			1910 s,a	1.5 a	1.4 t (3)	1.1 d CH ₃ 3.6 h CH ₃	-31.1 s	244
W	Bu ^t	CNBu ^t	<u>22</u>	amarillo- anaranjado	84	43.1 (43.0)	8.1 (7.9)	1930 s,a	1.4 a 1.6 a	1.2 t (3)	1.1 s CH ₃	-32.5 s	244
W	Cy	CNCy	<u>23</u>	amarillo	71	47.5 (47.2)	7.9 (7.9)	1940 s,a	1.6 a	1.4 t (3)	1.5 a 3.4 a	-30.8 s	245
Mo	Bu ^t	CNCy	<u>24</u>	amarillo	68	52.6 (53.2)	9.1 (9.3)	1950 s,a	1.6 a	1.1 t (3)	1.1 s CH ₃ 1.5 a 3.2 a	4.0 s	

^aValores calculados entre paréntesis. ^bEn Nujol. ^cRegistrados en C₆D₆ a 20°C (a= señal ancha, s= singulete, d=doblete, t= triplete, h= heptete). ^dEntre paréntesis ²J(P-P).

Tabla 9. Datos analíticos y espectroscópicos (IR, ¹H y ³¹P(¹H)) de los complejos trans,mer-|M(C₂H₄)₂(CNR)(PMe₃)₃| 15-17, y trans,trans,trans-|M(C₂H₄)₂(CNR)₂(PMe₃)₂|, 18-24 (M= Mo, W).

Compuestos $M(C_2H_4)_2(CNR)_2(PMe_3)_2$ ($M= Mo, R= Pri^i, 18; Bu^t, 19; Cy, 20. M= W, R= Pri^i, 21; Bu^t, 22; Cy, 23$) : Los resultados descritos en apartados anteriores, relativos a la síntesis de los carbonilderrivados de composición $W(C_2H_4)_2(CO)(PMe_3)_3$ y $M(C_2H_4)_2(CO)_2(PMe_3)_2$ y de los monoisonitrilos $M(C_2H_4)_2(CNR)(PMe_3)_3$, hacen prever la formación de los bis(isonitril)-derivados, $M(C_2H_4)_2(CNR)_2(PMe_3)_2$, por reacción de los compuestos $M(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ o $M(C_2H_4)_2(CNR)(PMe_3)_3$ con el isonitrilo apropiado. En efecto, la interacción de los complejos $M(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ con 2.5 equiv. de CNR a la temperatura ambiente conduce a la formación de los compuestos 18 a 23 con buenos rendimientos, de acuerdo con la ecuación 20.



Los nuevos complejos son sólidos cristalinos de color amarillo, muy solubles en disolventes orgánicos poco polares. Son muy inestables frente al oxígeno en disolución y algo menos reactivos en estado sólido. Los espectros de IR de estos compuestos son muy similares a los de los correspondientes derivados monosustituídos (15 a 17), y muestran (figura 16) una absorción ancha, muy intensa, centrada en la región $1950-1910\text{ cm}^{-1}$, que se debe a las tensiones de los enlaces C-N de los ligandos isonitrilo, cuya anchura no disminuye apreciablemente al registrar los espectros en disolución. La frecuencia de esta banda sugiere retrodonación π $M \rightarrow CNR$, lo que según la TEV corresponderá a una mayor contribución de la estructura resonante III (pag. 9) al enlace metal-isocianuro. En ocasiones la aparición de bandas anchas en complejos con ligando isonitrilo o el desdoblamiento de la banda en complejos que contienen sólo un isonitrilo coordinado se ha atribuido a la adopción de geometría angular de este ligando (Tabla 10), como correspondería a una importante contribución de la forma canónica III. Los estudios de difracción de rayos X realizados con nuestros compuestos, a los que se aludirá más adelante ponen

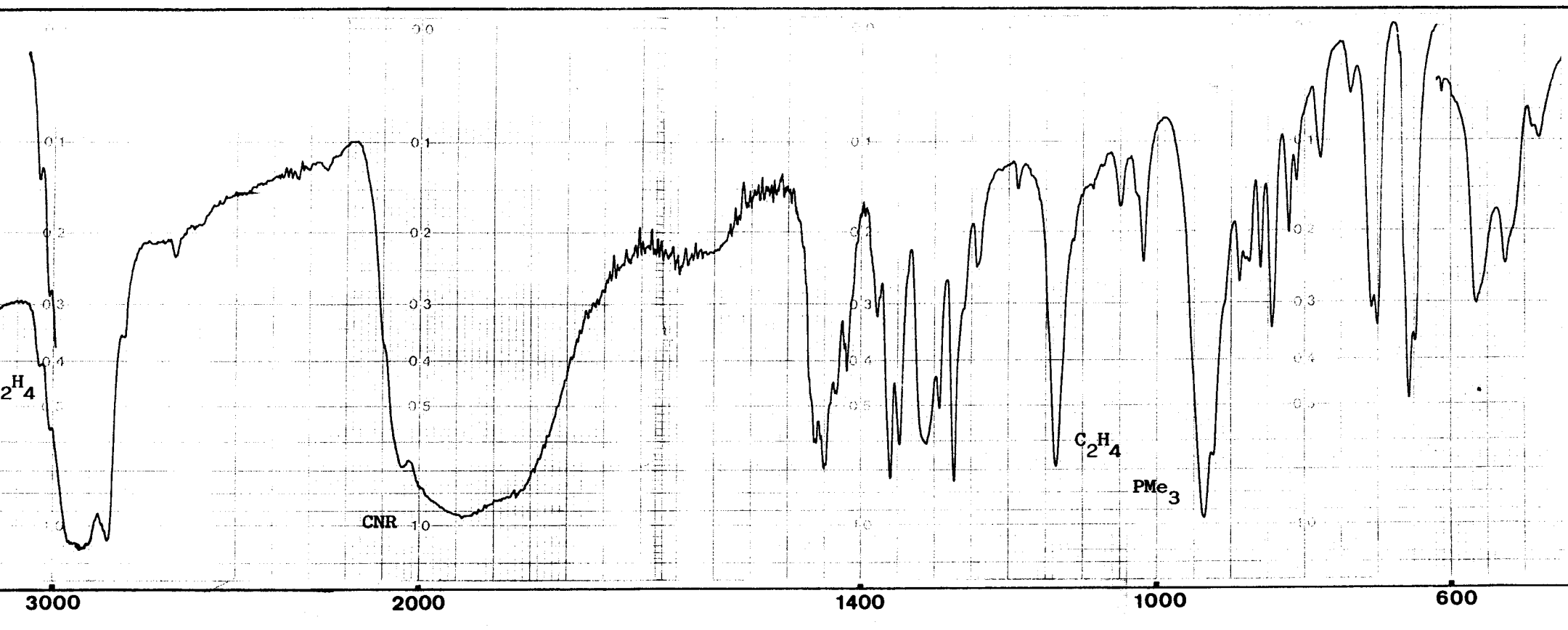


Figura 16. Espectro de IR (Nujol) del complejo $\text{trans,trans,trans-}[W(C_2H_4)_2(CNCy)_2(PMe_3)_2]$.

Complejo	Angulo $\widehat{\text{CNR}}$, ($^{\circ}$)	$\nu(\text{CN})$, cm^{-1}
$\text{Ru}(\text{CNBu}^{\text{t}})_4(\text{PPh}_3)$	130(2)	1830 s, a
$\text{Fe}(\text{CNBu}^{\text{t}})_5$	135.2(8)	1830 s, a
$\text{Mo}(\eta^6\text{-PhPMePh})(\text{CNBu}^{\text{t}})(\text{PMePh})_2$	150(1)	1940 s, a
$\text{Mo}(\text{CNMe})_2(\text{dppe})_2$	156(1)	1862 s, a
$\text{Co}_2(\text{CNBu}^{\text{t}})_8$	160.5(16)	2010 s, a
$\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOMe})(\text{CO})_2(\text{CNBu}^{\text{t}})$	166.8(4)	2100 s 2060 sh

Tabla 10. Datos comparativos del ángulo $\widehat{\text{CNR}}$ y el valor de la frecuencia $\nu(\text{CN})$ para varios complejos con isonitrilos coordinados en estado de oxidación cero.

claramente de manifiesto que la presencia de bandas anchas $\nu(\text{C-N})$ no implican necesariamente la adopción de geometría angular.

Los espectros de RMN de ^1H de los complejos 18 - 23 consisten, en todos los casos, en un triplete para los ligandos PMe_3 en posiciones mutuamente trans, una señal ancha no resuelta (1.4-2.0 ppm) para los ligandos etileno y las señales características del grupo alquilo (Pr^i , Bu^{t} , Cy) de los isocianuros coordinados. El complejo 18 presenta un espectro de RMN de proton a 35°C (C_6D_6 , 60 MHz) algo singular (figura 17), pues muestra un triplete a 2.0 ppm ($^2\text{J}(\text{H-P}) = 5$ Hz) debido a los protones etilénicos, los cuales se acoplan de igual manera a los dos átomos de fósforo, debido posiblemente a la rotación rápida de los ligandos C_2H_4 alrededor del enlace metal-olefina. La existencia de dos ligandos PMe_3 equivalentes (en posición trans) se pone también de manifiesto en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ (Tabla 9) que muestran una única señal en forma de singulete ($M = \text{Mo}$: 3.5-4.6 ppm. $M = \text{W}$: -32.5- -30.8 ppm, $^1\text{J}(\text{P-W}) = 244\text{-}245$ Hz).

En la figura 18 se representa el espectro de RMN de $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ del complejo 22. Cabe destacar, en general, además de las señales debidas a los ligandos PMe_3 (triplete a 16-17 ppm) y a

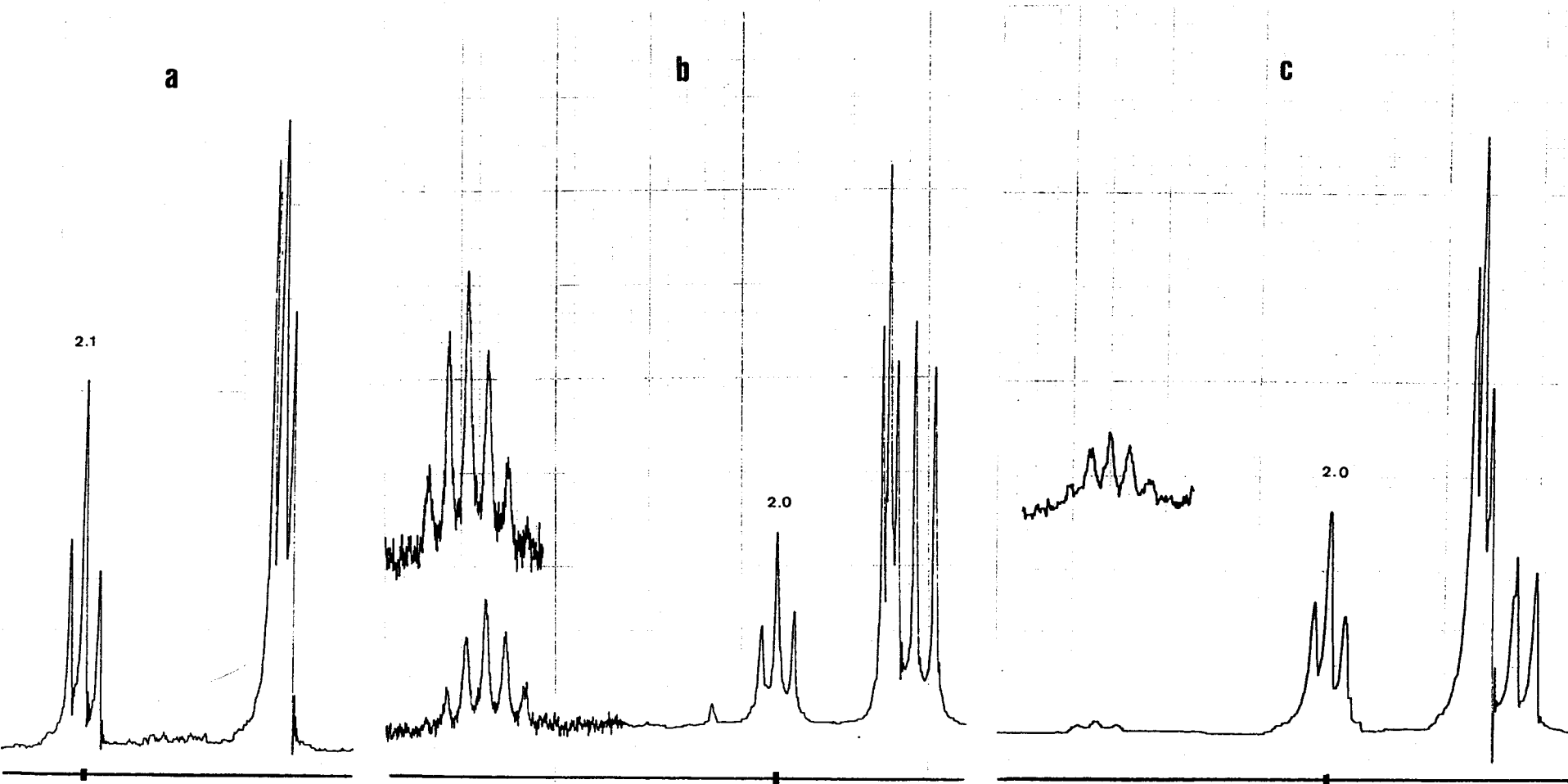


Figura 17. Espectros de RMN de ^1H (35°C , 60 MHz) en los que los ligandos etileno dan lugar a un triplete como señal : a) trans,trans,trans- $|\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2|$, 13; b) trans,trans,trans- $|\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNPr}^i)_2(\text{PMe}_3)_2|$, 18; y c) trans,trans- $|\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{CNPr}^i)(\text{PMe}_3)_2|$, 26.

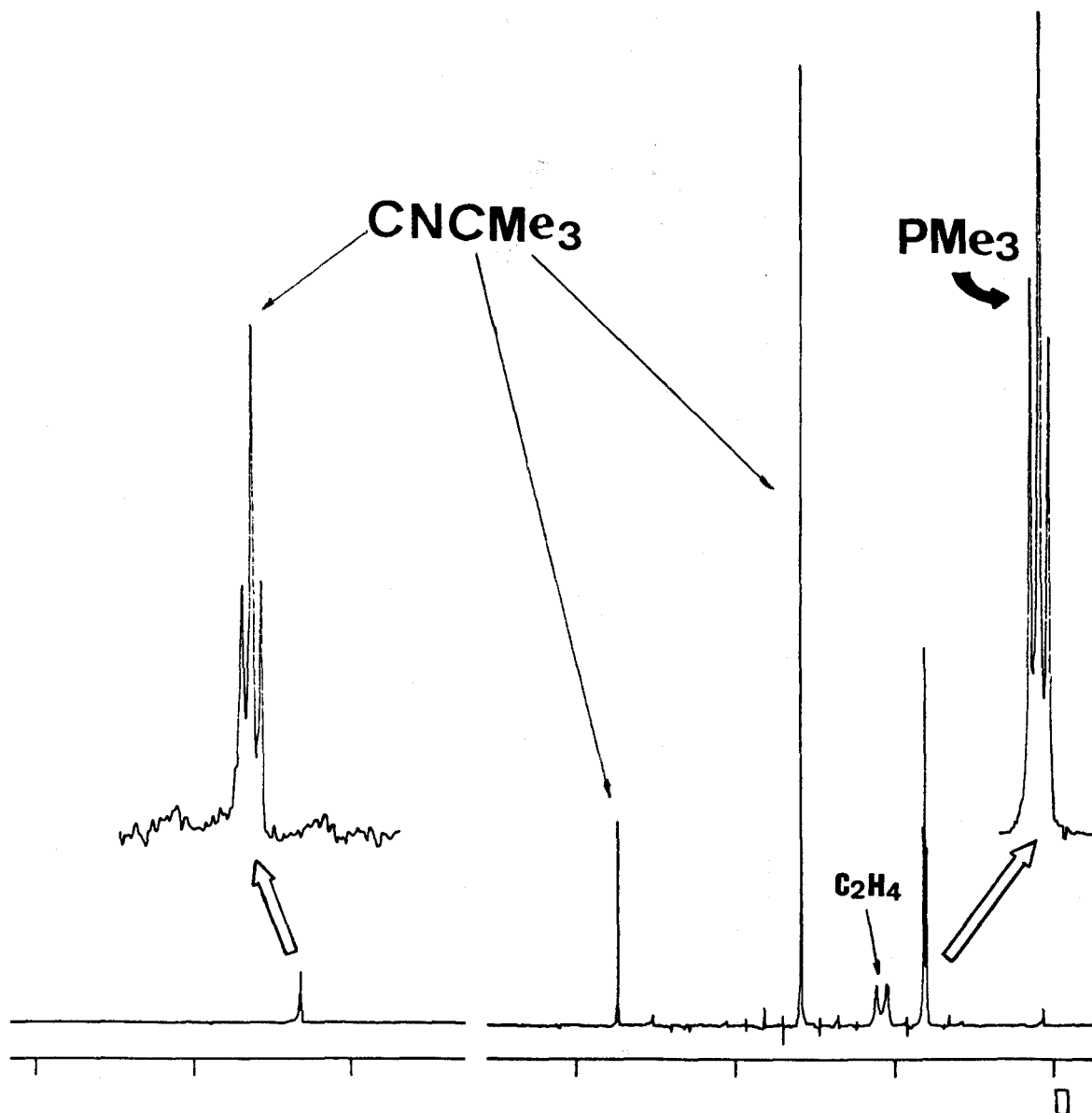


Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de trans,trans,trans-
 $|\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNBu}^t)_2(\text{PMe}_3)_2|$, 22.

los grupos alquilo del isonitrilo coordinado, las resonancias correspondientes a las moléculas de etileno, que aparecen como singulete ancho a ~ 30 ppm en los complejos de Mo y como dos singuletes anchos (relación de intensidades 1:1) a ~ 21 - 22 ppm en los de W, y la señal correspondiente al átomo de carbono del ligando CNR que se une al metal. Este último aparece en forma de triplete centrado en el rango 185-195 ppm, con $^2J(\text{C-P}) = 7$ - 10 Hz (Tabla 12).

Los bis-isonitrilcomplejos se pueden obtener también a partir de los derivados monosustituídos (15 a 17) por reacción con un ligero exceso (1:1.5) del alquilisocianuro, CNR, (reacción 21).

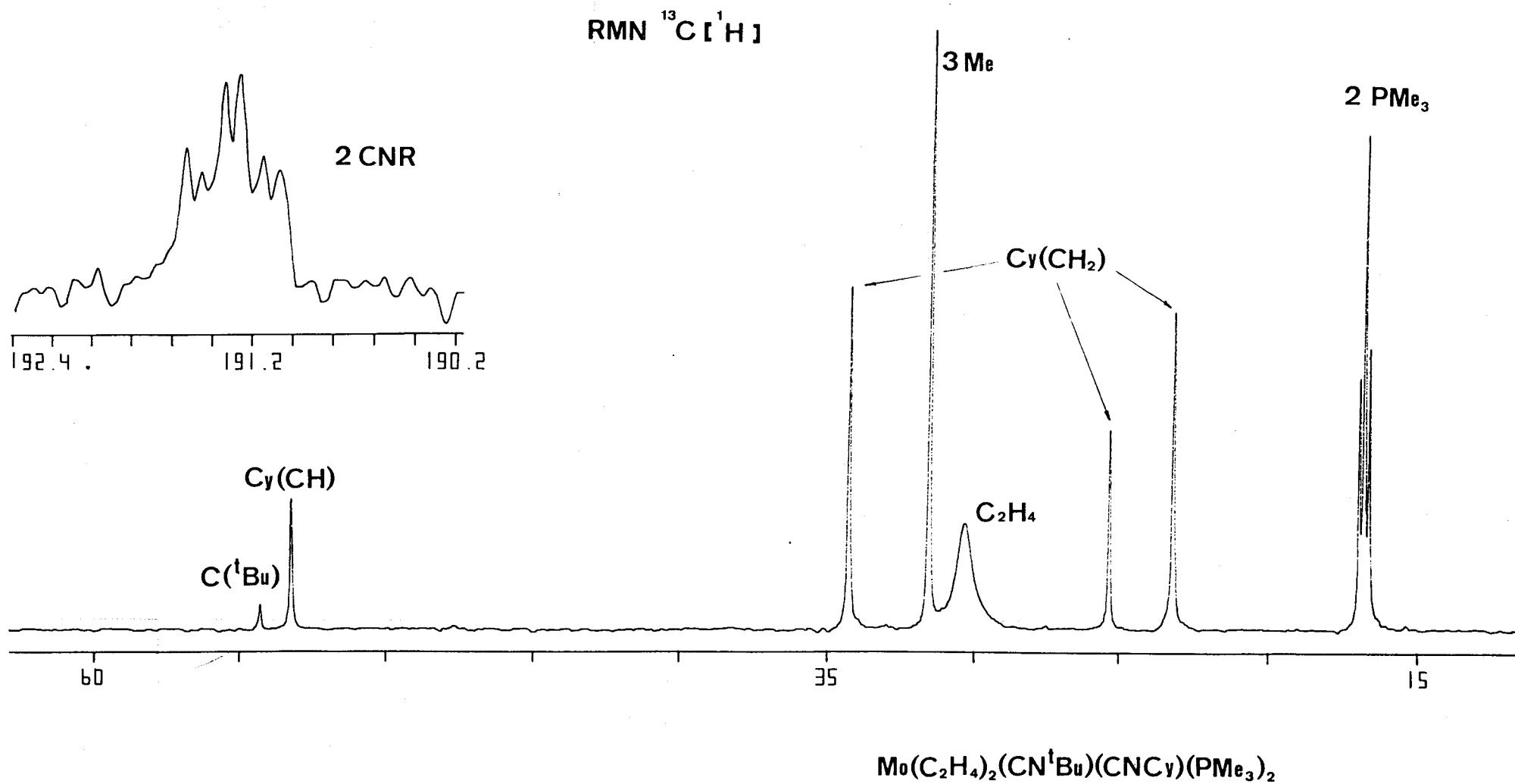
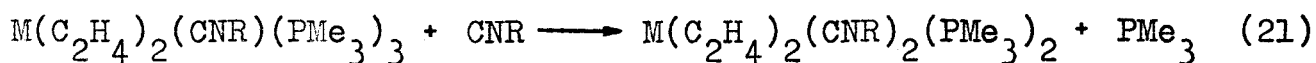
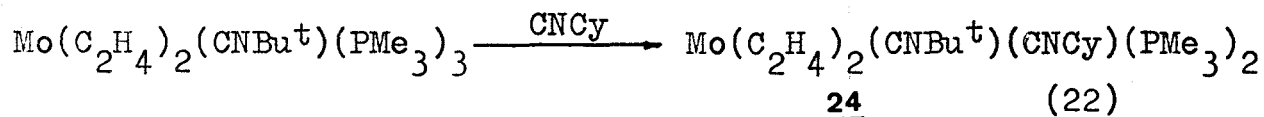


Figura 19. Espectro de RMN de $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ de trans,trans- $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNBu}^t)(\text{CNCy})(\text{PMe}_3)_2]$, 24.

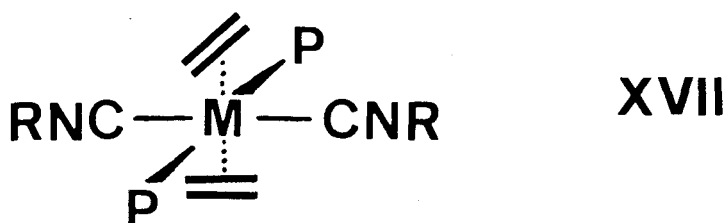


La interacción con un isocianuro distinto al coordinado, CNR', conduce a derivados mixtos $M(C_2H_4)_2(CNR)(CNR')(PMe_3)_2$, como se muestra en la reacción 22 para el complejo 24 :



Este complejo tiene propiedades análogas a las de las especies 18 - 23 y se ha caracterizado mediante datos analíticos y espectroscópicos (Tablas 9 y 12, figura 19).

La estructura trans,trans,trans (XVII) propuesta para



estos compuestos a partir de los datos espectroscópicos obtenidos se ha confirmado mediante un estudio de difracción de rayos X realizado con el complejo $Mo(C_2H_4)_2(CNBu^t)_2(PMe_3)_2$, 19⁷⁰.

Compuestos $M(C_2H_4)_2(CO)(CNR)(PMe_3)_2$, (M= Mo, R= Bu^t, 25; Prⁱ, 26; Cy, 27; CH₂Ph, 28. M= W, R= Bu^t, 29; Cy, 30) : Como se discutió en una sección anterior, la reacción de los compuestos $M(C_2H_4)_2(CO)(PMe_3)_3$ con CO tiene lugar con sustitución de una molécula de PMe_3 por CO con formación de los dicarbonilos $M(C_2H_4)_2(CO)_2(PMe_3)_2$. De un modo similar, la interacción de los monocarbonilos con un ligero exceso del ligando isoelectrónico isonitrilo, conduce a nuevos derivados de composición $M(C_2H_4)_2(CO)(CNR)(PMe_3)_2$ (25 a 30) como se muestra en la reacción 23 :

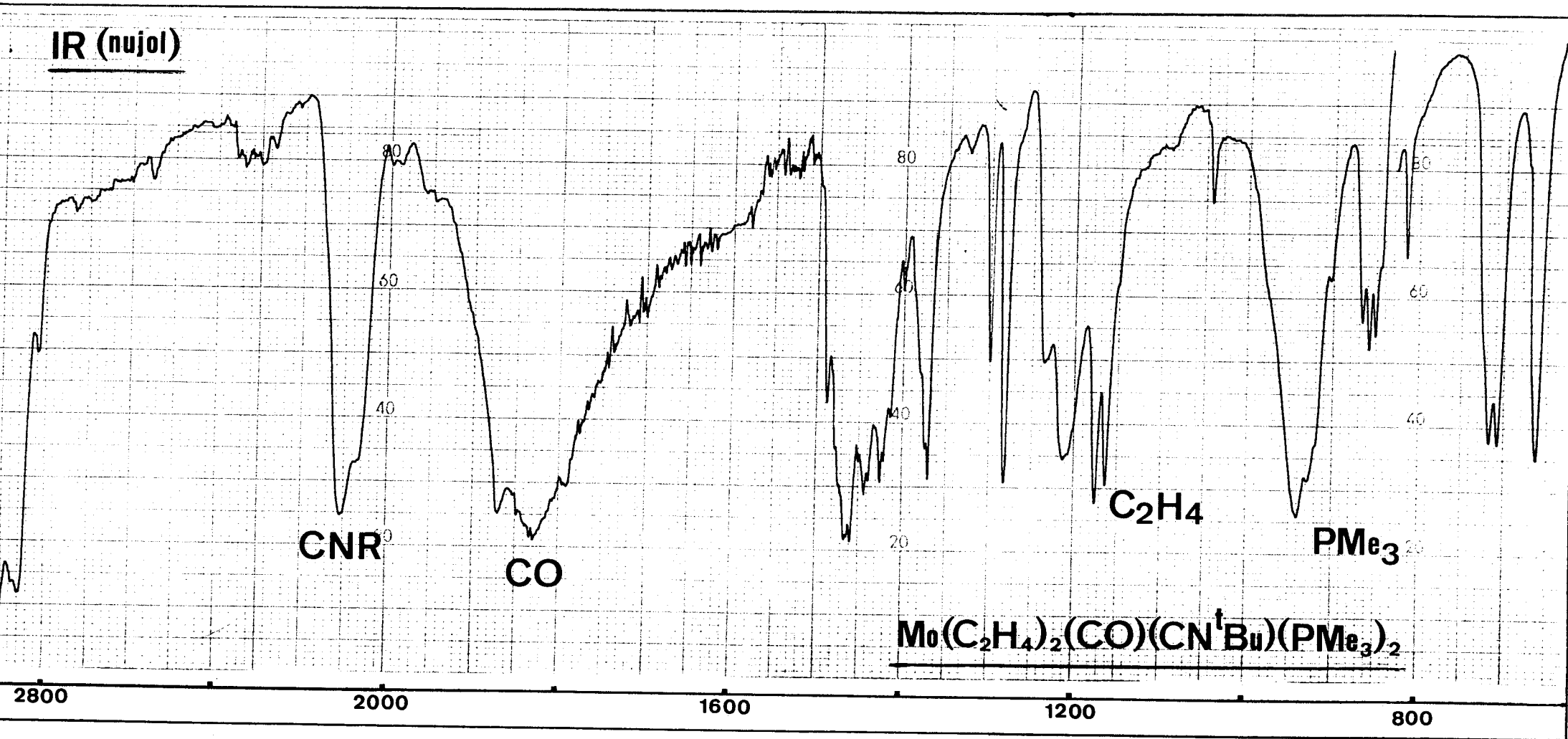
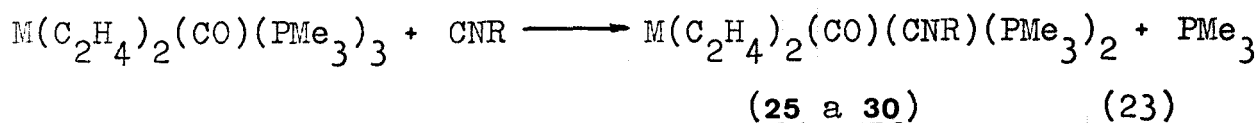


Figura 20. Espectro de IR (Nujol) del complejo trans,trans- $Mo(C_2H_4)_2(CO)(CNBu^t)(PMe_3)_2$.



Las Tablas 11 y 12 contienen datos analíticos y espectroscópicos correspondientes a estos compuestos, los cuales son sólidos cristalinos, de color blanco o blanco-amarillento, muy solubles en éter de petróleo y en otros disolventes orgánicos poco polares, y relativamente estables en estado sólido, frente a la acción del oxígeno y la humedad atmosféricos.

Las diferencias en la densidad de carga electrónica sobre el átomo central en los compuestos descritos en este apartado y en otros anteriores, originadas por la distinta capacidad donadora δ y aceptora π de los ligandos CO, CNR y PMe_3 , se reflejan fielmente en los espectros de IR, cuya comparación resulta en consecuencia de interés. Los complejos 25 a 30 presentan dos absorciones características en las regiones $2110-2070\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(C-N)$, CNR) y $1870-1830\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(C-O)$, CO). A diferencia de los restantes isonitrilinderivados estudiados en esta Memoria, la banda correspondiente a $\nu(C-N)$ no es ancha sino aguda (figura 20) y con frecuencia muy próxima a la del ligando isonitrilo libre ($\Delta\nu = 80\text{ cm}^{-1}$). Esta diferencia respecto a los complejos 15 - 17 y 18 - 24 se debe obviamente a la mayor capacidad aceptora global del grupo carbonilo respecto a la fosfina PMe_3 o al isonitrilo, CNR, y sugiere que la contribución de la forma resonante III (pag 9) a la estructura total es menor que en los complejos 25 a 30.

Los datos de RMN de 1H , ^{31}P y ^{13}C obtenidos para estos compuestos son similares a los ya descritos para otros complejos análogos con distribución trans,trans de los ligandos C_2H_4 y PMe_3 . Dichos datos se resumen en las Tablas 11 y 12, presentándose en la figura 21 el espectro de $^{13}C(^1H)$ del complejo 29 a título representativo. Cabe destacar que la señal correspondiente al átomo de carbono CNR del ligando isonitrilo en los complejos mixtos de CO y CNR (25 a 30) aparece a campo más alto (Mo: 172-179 ppm; W: ~164 ppm) que en los complejos $M(C_2H_4)_2(CNR)_x(PMe_3)_{4-x}$

M(C ₂ H ₄) ₂ (CO)(CNR)(PMe ₃) ₂			Anal. ^a			RMN ¹ H, δ ^c			RMN ³¹ P ¹ H , δ ^c	
M	R	Rdto(%)	%C	%H	IR(cm ⁻¹) ^b	C ₂ H ₄	PMe ₃ (² J _{HP})	R	ppm	¹ J(P-W)
Mo	Bu ^t	83	46.4 (46.4)	8.6 (8.6)	2100 s CNR 1830 s CO	1.8 a	1.0 t (3)	0.9 s CH ₃	2.6	
Mo	Pr ⁱ	90	45.9 (44.9)	8.3 (8.2)	2070 s CNR 1840 s CO	2.0 t	1.2 t (3)	0.9 d CH ₃ 3.2 h CH ₃	2.6	
Mo	Cy	89	48.9 (49.0)	8.6 (8.4)	2120 s CNR 1870 s CO	1.9 a	1.0 t (3)	2.9 a Cy	2.8	
Mo	CH ₂ Ph	65	51.1 (50.8)	7.4 (7.4)	2110 s CNR 1840 s CO	1.9 a	1.0 t (3)	3.9 s CH ₂ 7 a Ph ²	2.9	
W	Bu ^t	78	38.3 (38.2)	7.2 (7.0)	2100 s CNR 1870 s CO	1.4 a	1.1 t (3)	0.9 s CH ₃	-31.4	241
W	Cy	80	40.8 (40.8)	7.1 (7.0)	2110 s CNR 1870 s CO	1.7 a	1.2 t (3)	3.2 a Cy	-31.0	240

^aValores calculados entre paréntesis. ^bNujol. ^cRegistrado en C₆D₆ a 20°C.

Tabla 11. Datos analíticos y espectroscópicos de los complejos
trans,trans-|M(C₂H₄)₂(CO)(CNR)(PMe₃)₂|, 25 - 30.

M(C ₂ H ₄) ₂ (CO)(CNR)(PMe ₃) ₂											R ^a
M	R	L		PMe ₃ (² J _{C-P})	C ₂ H ₄	CNR(² J _{C-P})	CO(² J _{C-P})	CH ₃	CH ₂	CH	C
Mo	Bu ^t	PMe ₃	<u>15</u>	17.6 t (8) 19.0 d (13)	27.5 a 30.1 a	190.9 dt (10.7cis) (40.3trans)		31.4			53.9
Mo	Pr ⁱ	PMe ₃	<u>16</u>	17.5 t (8) 18.5 d (12)	27.8 a 30.9 a	n.o.		24.6		47.4	
Mo	Pr ⁱ	CNPr ⁱ	<u>18</u>	16.8 t (8)	30.4 a	194.0 t (10)		24.6		47.0	
Mo	Bu ^t	CNBu ^t	<u>19</u>	16.6 sa	30.3 a	191.3 t (10)		31.5			54.2
Mo	Cy	CNCy	<u>20</u>	16.9 t	30.2 a	191.2 t (10)			23.1 25.3 34.2	53.2	
W	Bu ^t	CNBu ^t	<u>22</u>	15.9 t (11)	20.7 a 22.0 a	186.2 t (7)		31.6			54.5
W	Cy	CNCy	<u>23</u>	16.3 t (11.3)	20.8 a 21.8 a	186.5 t (7)			23.3 25.4 34.5	53.7	
Mo	Bu ^t	CNCy	<u>24</u>	16.7 t (8)	30.2 a	191.2 t (10) 191.3 t (10)		31.5	23.1 25.3 34.2	53.1	54.2
Mo	Bu ^t	CO	<u>25</u>	16.5 t (9)	31.5 a	172.1 a	224.4 t (9.3)	30.4			54.4
Mo	Pr ⁱ	CO	<u>26</u>	16.9 t (9.2)	32.0 a	173.8 a	224.3 t (9.6)	24.0		47.0	
Mo	Cy	CNCy	<u>27</u>	16.5 t (9)	31.5 a	172.9 a	224.3 t (10)		22.7 24.8 33.0	52.4	
Mo	CH ₂ Ph	CO	<u>28</u>	16.6 t (9)	31.8 a	178.8 a	223.6 t (9)	31.8	46.5	126.3 127.9 128.6 135.0	
W	Bu ^t	CO	<u>29</u>	15.9 t (11.6)	20 a 23 a 27 a	163.8 t	216.2 t	30.5			54.6
W	Cy	CO	<u>30</u>	16.0 t (11.5)	19.7 a 27.2 a	164.4 t (8)	216.0 t (6.3)		22.7 24.5 33.2	52.6	

^aSinguletes. Espectros registrados en C₆D₆ a 20°C (sa= singulete ancho, d= doblete, t= triplete, dt= doblete de tripletes, n.o.= no observado, a= ancha).

Tabla 12. Datos espectroscópicos de RMN de ¹³C(¹H) de los compuestos

|M(C₂H₄)₂(CNR)(L)(PMe₃)₂|, (L= PMe₃, CNR, CO), 15 - 30.

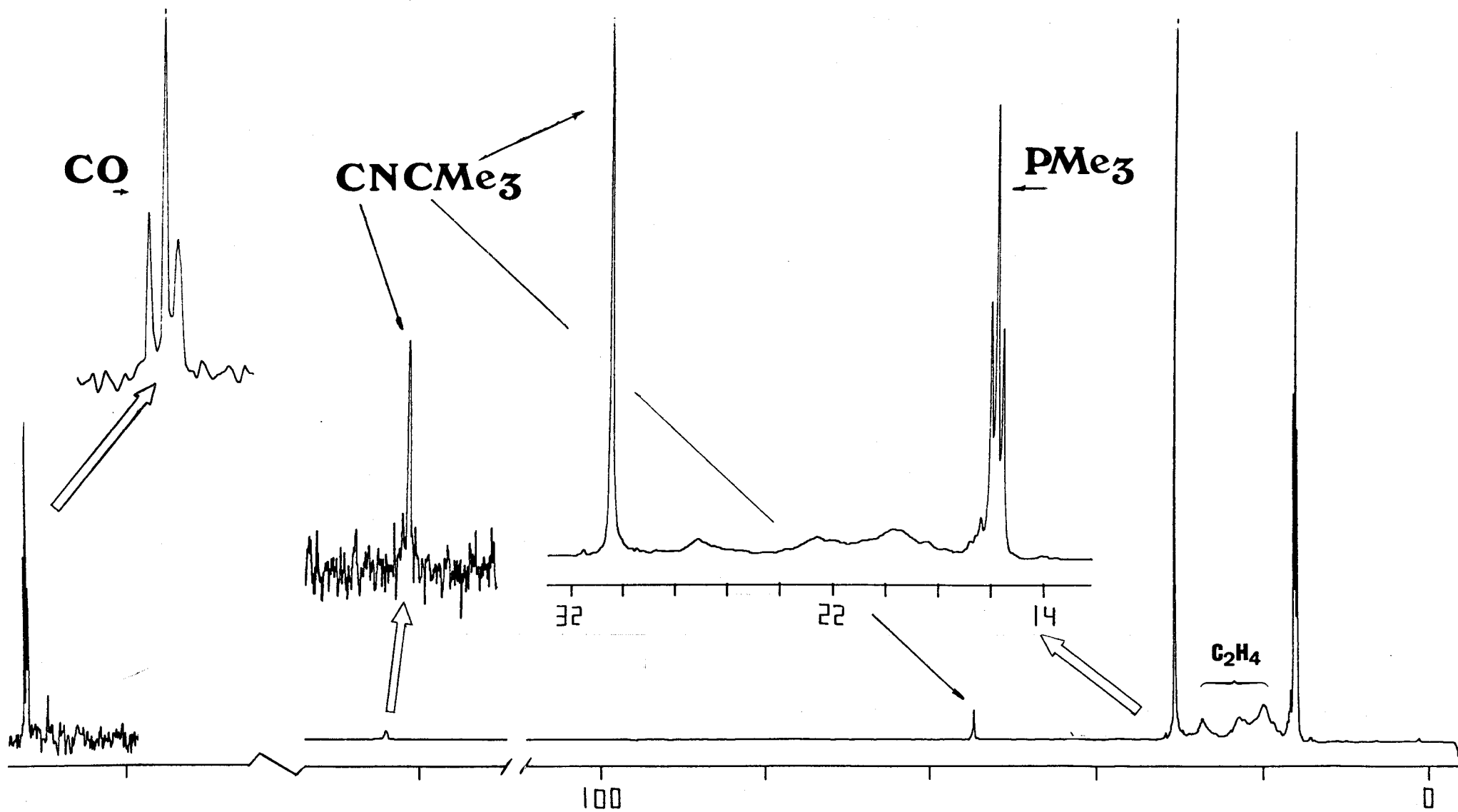


Figura 21. Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) de trans,trans- $[W(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)_2]$, 29.

($x = 1, 2$), lo que de nuevo está de acuerdo con una menor contribución de la forma canónica III a la estructura total de estos complejos.

Según se acaba de indicar, los datos espectroscópicos obtenidos para estos complejos (25 - 30), están de acuerdo con una distribución trans de los ligandos etileno y fosfina, como



se muestra en XVIII. Esta geometría se ha confirmado mediante la determinación por difracción de rayos X de la estructura molecular del compuesto trans,trans- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)_2$, 25, cuya perspectiva ORTEP se recoge en la figura 22.

El complejo tiene aproximadamente geometría octaédrica, con las dos moléculas de etileno ocupando posiciones mutuamente trans, en disposición alternada una respecto de la otra y eclipsada respecto a los vectores C-Mo-C y P-Mo-P del plano formado por el metal y los restantes ligandos. Al parecer, las importantes variaciones en la densidad de carga negativa sobre el metal, que cabe esperar al sustituir uno o dos ligandos PMe_3 , fuertemente básicos, por los ligandos aceptores π CO y CNR no ejercen una influencia acusada sobre la configuración de los ligandos etileno.

III.3.- Hidruro-alil derivados de Mo y W : $\text{MH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_4$, (M= Mo, 31; W, 32).

Con la finalidad de extender los estudios descritos

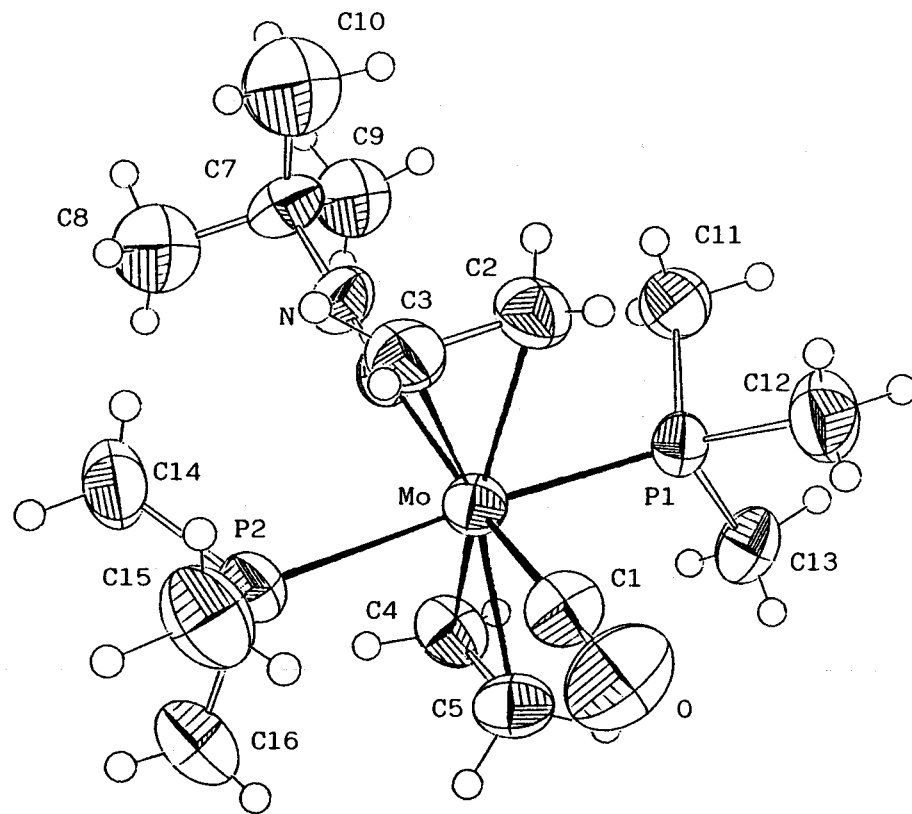
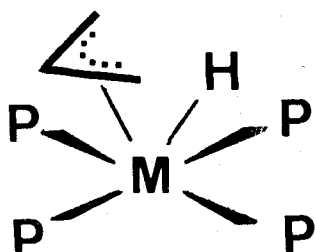


Figura 22. Estructura ORTEP del compuesto trans,trans- $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)_2]$, 25.

en apartados anteriores, relativos a complejos que contienen al ligando etileno, a derivados de otras olefinas, se llevó a cabo la reducción del compuesto $\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)_3$ con $\text{Na}(\text{Hg})$ bajo atmósfera de propileno. Esta reacción produce un sólido de color amarillo extremadamente soluble en éter de petróleo y en otros disolventes orgánicos comunes, para el que los datos espectroscópicos que se discutirán a continuación (Tabla 13) indican formulación $\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_4$, **31**. La reducción del derivado de wolframio, $\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_3$, en condiciones similares, produce el compuesto análogo $\text{WH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_4$, **32**. Estas transformaciones, conducentes a la formación de hidruroalil complejos, son semejantes a las observadas por Osborn¹⁵ para el derivado de la dppe, $\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2$.

La presencia de un ligando hidruro en las moléculas de estas sustancias se deduce del estudio de sus espectros de IR y de RMN. Dicho ligando da lugar a una absorción infrarroja poco intensa a $1730\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, y a un quintete en el espectro de RMN de protón (figura 23), centrado en las proximidades de -4.5 ppm con constante de acoplamiento $^2J(\text{H-P}) = 40\text{-}50\text{ Hz}$. El espectro de $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ consiste en un singulete ancho, que se convierte en un doblete ($^2J(\text{P-H}) = 40\text{-}50\text{ Hz}$) en experiencias de desacoplamiento parcial (figura 24), lo que de nuevo confirma la existencia de un ligando hidruro. Finalmente el ligando alilo se ha caracterizado mediante la observación de sus espectros típicos de RMN de ^1H y ^{13}C (figuras 23 y 24). Sobre la base de los resultados anteriores se propone para estos compuestos la estructura que se muestra en XIX :



XIX

M	Rdto(%)	Color	IR(cm ⁻¹)	M-H ^a	¹ H		³¹ P ¹ H	¹³ C ¹ H		
					C ₃ H ₅	4PMe ₃	δ ^b	PMe ₃	CH ₂ ^c	CH
Mo	52	Amarillo	1700 Mo-H	-4.7 q (51)	1.3 d 3.9 m 4.4 q	1.2 sa	7.7 s	25.6 sa	35.0 q (4)	81.4 s
W	48	Amarillo	1730 W-H	-4.2 q (46)	2.0 d 3.3 m 4.0 sa	1.2 st	-30.8 s (264)	26.0 sq	27.2 q (4)	72.1 s

^aEntre paréntesis ²J(H-P). ^bEntre paréntesis ¹J(W-P). ^cEntre paréntesis ²J(C-P). Espectros de RMN registrados en C₆D₆ a 20°C. (d=doblete, q=quintete, m=multiplete, st=pseudotriplete, sq=pseudoquintete, sa=singulete ancho).

Tabla 13. Datos espectroscópicos de los complejos $[\text{MH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_4]$, 31 - 32.

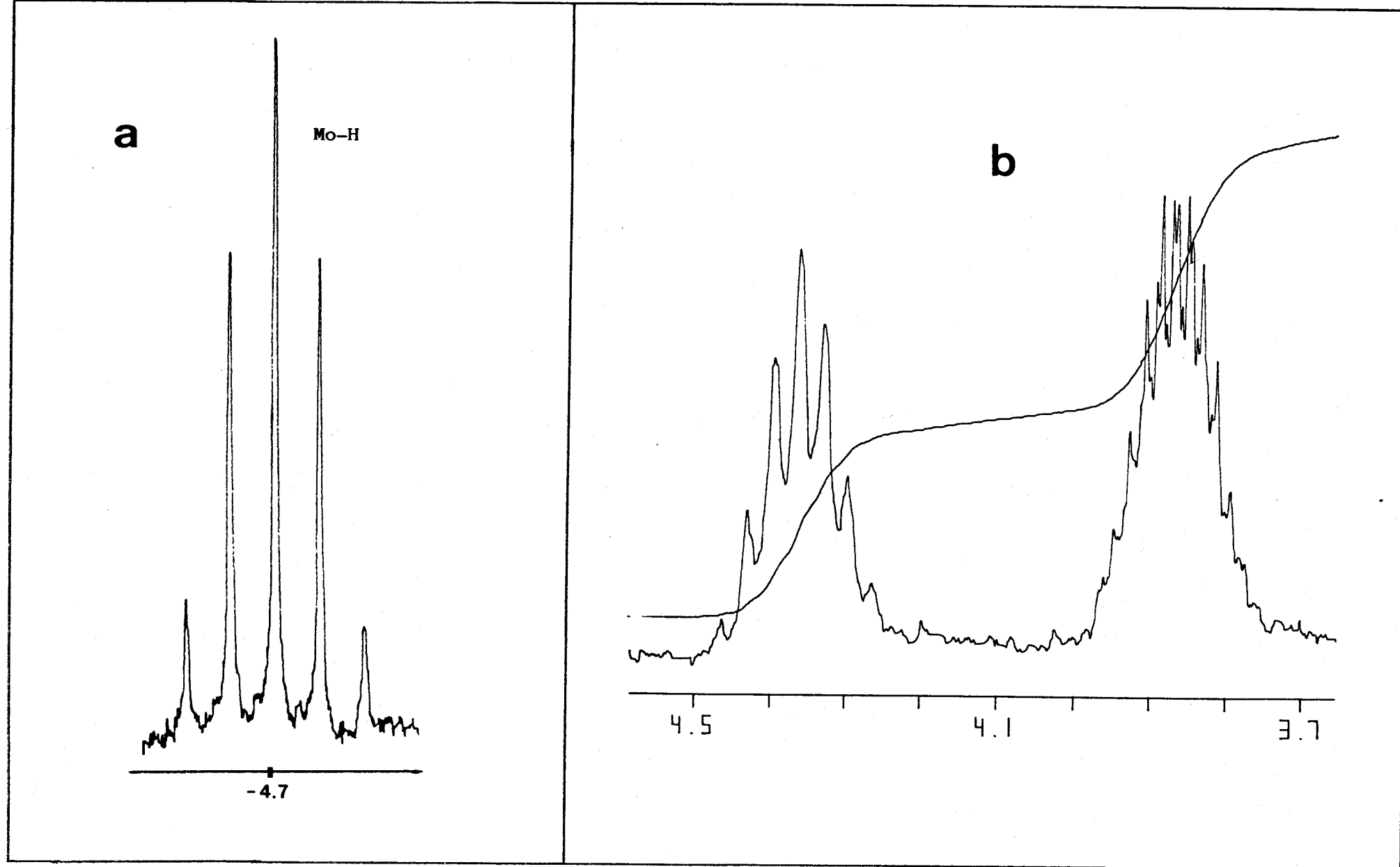


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_4$, 31 :
 a) zona de hidruros, y b) zona alílica.

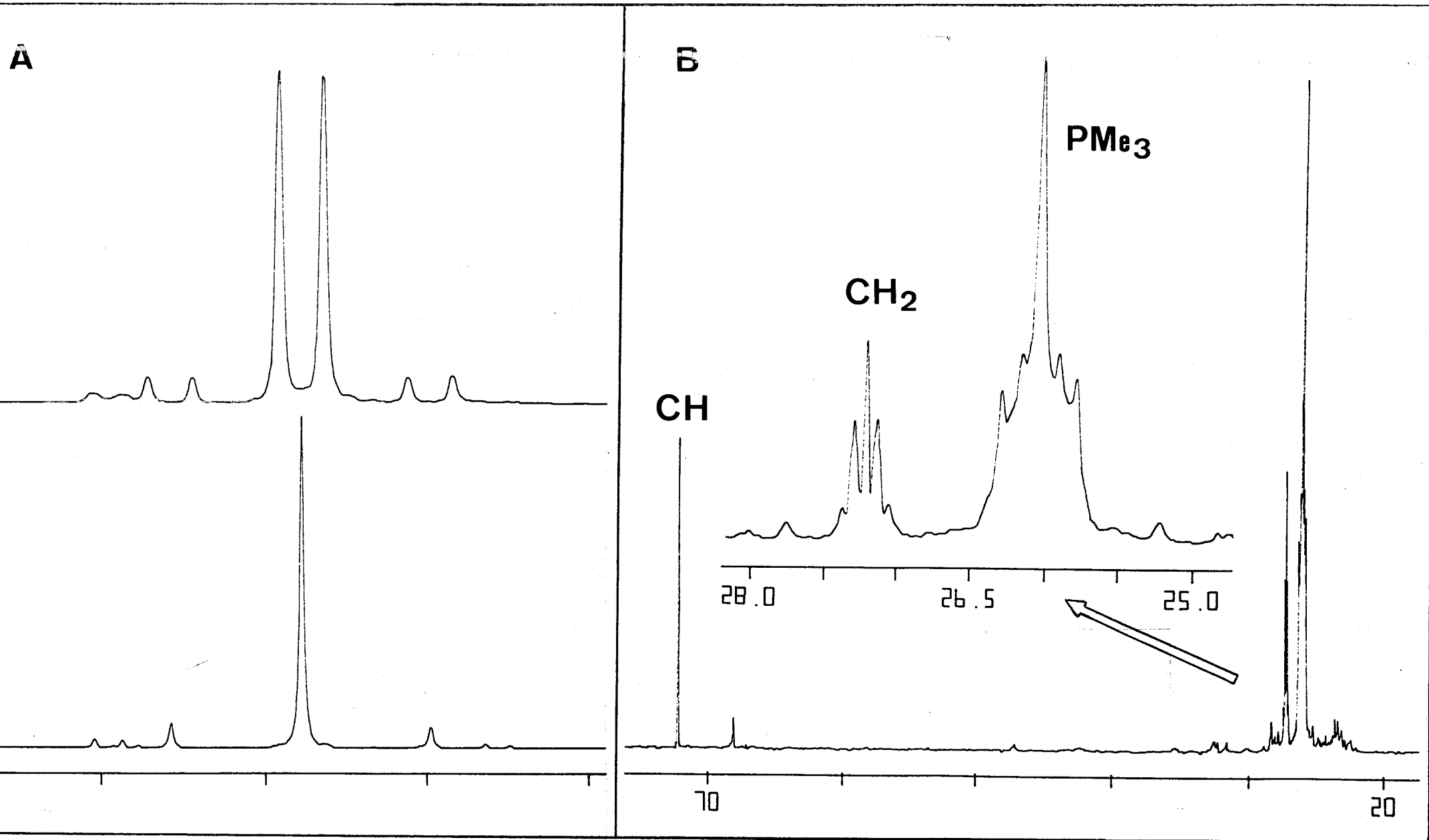
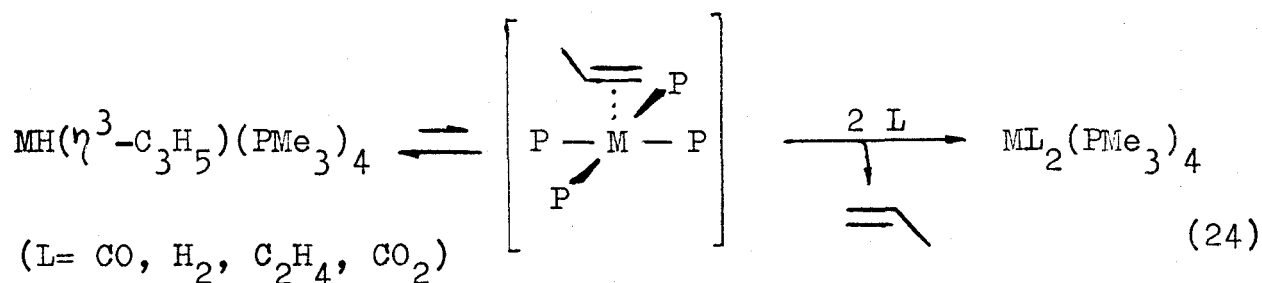
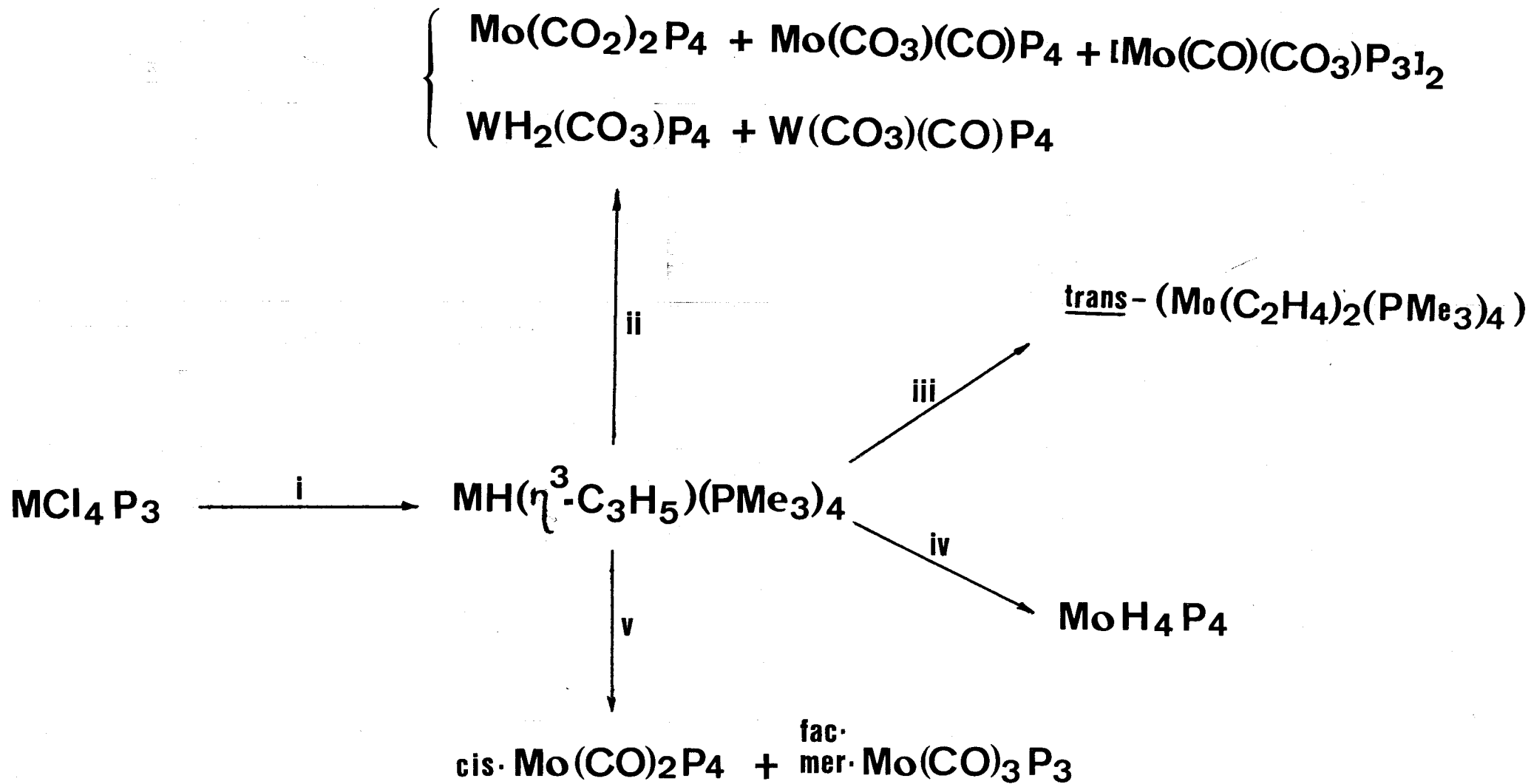


Figura 24. Espectros de RMN de $\text{WH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_4$, 32 : a) $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ (parte inferior) y ^{31}P desacoplando ^1H excepto hidruros (parte superior); b) $^{13}\text{C}(^1\text{H})$.

Se ha estudiado la reactividad de estos complejos frente a diversas moléculas, CO, H₂, C₂H₄ y CO₂, con los resultados que se resumen en el Esquema VI. La interacción con CO, bajo una presión de 2-3 atm, produce una mezcla de carbonilderivados cuyas especies constituyentes se han caracterizado⁵⁴ mediante espectroscopía de IR y de RMN de ³¹P. La reacción con H₂ (20°C, 4 atm) tiene también lugar con desplazamiento del ligando orgánico y formación del hidruro complejo MoH₄(PMe₃)₄⁵³. La reacción con C₂H₄, bajo una presión de 3 atm, conduce al bis(etileno) complejo, trans- Mo(C₂H₄)₂(PMe₃)₄. Finalmente, las reacciones de los compuestos 31 y 32 con CO₂ (THF, 3-4 atm) producen complejos ya conocidos. Así, el derivado de Mo, 31, conduce al ya mencionado trans- Mo(CO₂)₂(PMe₃)₄³⁰ como compuesto mayoritario, y a los carbonilcarbonatos⁴¹ Mo(CO₃)(CO)(PMe₃)₄ y [Mo(CO₃)(CO)(PMe₃)₃]₂ como productos secundarios. De la reacción con el complejo de W, 32, se identifican espectroscópicamente como productos de la reacción los compuestos W(CO₃)(CO)(PMe₃)₄, 36, y WH₂(CO₃)(PMe₃)₄, 35, cuyas propiedades se discutirán más adelante en esta Memoria.

Las reacciones anteriormente comentadas tienen lugar con eliminación reductiva de los ligandos alilhidruro, en forma de propileno y de acuerdo con los estudios¹⁵ realizados por Osborn es probable que el proceso tenga lugar con formación de un complejo de olefina intermedio, como se muestra en la ecuación 24





Esquema VI. Reactividad de los hidruroalil complejos $\text{MH}(\text{alilo})(\text{PMe}_3)_4$: i) Na(Hg) , PMe_3 , propileno, (THF); ii) CO_2 (2-3 atm); iii) C_2H_4 , (3 atm); iv) H_2 , (4 atm); v) CO , (3 atm).

III.4.- Reacciones de complejos de C_2H_4 , N_2 y otros ligandos similares con el dióxido de carbono.

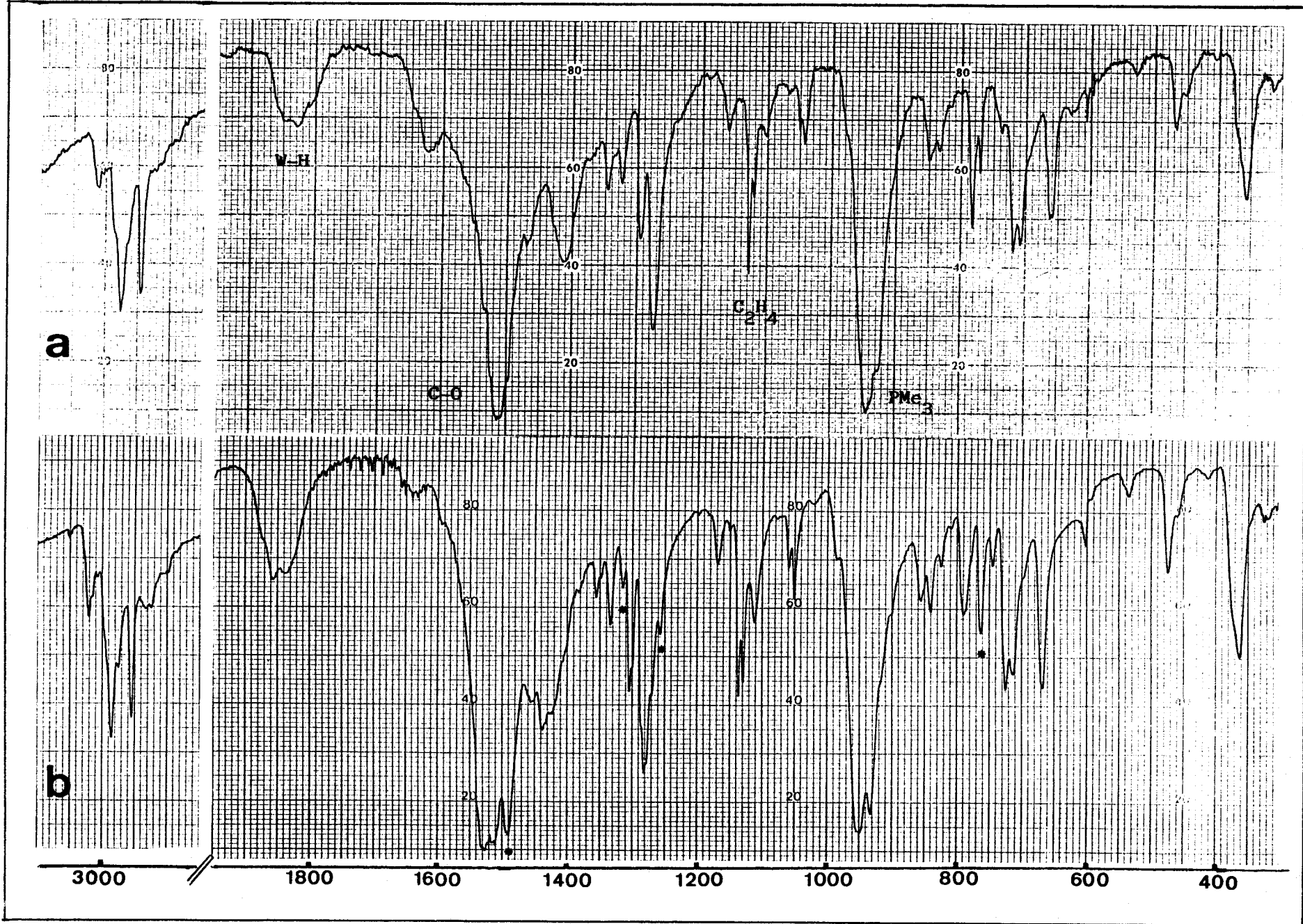
III.4.1.- Formación de ácido acrílico, $H_2C=CHCOOH$, por acoplamiento de C_2H_4 con CO_2 inducido por el complejo $trans-W(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$

El extraordinario interés que despierta en la actualidad la química organometálica del CO_2 , y los resultados obtenidos por nuestro grupo en este área^{30,41} hicieron aconsejable investigar las reacciones de los complejos $trans-M(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ ($M=Mo, W$) con CO_2 . Aunque hay algunas diferencias en el comportamiento de ambos complejos frente al CO_2 , los productos finales de la reacción tienen composición análoga. El sistema de Mo se ha investigado en un trabajo independiente, aunque realizado en nuestro Departamento de manera simultánea⁵⁵, mientras que el de W se describe en esta Memoria de Tesis Doctoral⁷⁵.

La reacción del complejo $trans-W(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ con CO_2 a la temperatura y presión ambientales, produce un sólido cristalino, de color blanco (rdto. ~70%), para el que los datos de análisis elemental y la determinación crioscópica de su peso molecular revelan composición " $[W(C_2H_4)_2(CO_2)(PMe_3)_2]_2$ ". El nuevo compuesto tiene una apreciable estabilidad frente al oxígeno y la humedad, en estado sólido, y es soluble en benceno, tolueno, THF, etc, y menos soluble en Et_2O (Tabla 14).

El espectro de IR de esta sustancia presenta, además de las absorciones características de los ligandos etileno y trimetilfosfina, una banda de poca intensidad a 1830 cm^{-1} , que sugiere la existencia de una interacción $W\cdots H$, y otra fuerte a 1510 cm^{-1} que podría deberse a un grupo carboxilato. La banda de 1510 y las que aparecen a 1350 , 1295 y 785 cm^{-1} están asociadas al grupo " CO_2 " puesto que se desplazan a 1480 , 1310 , 1250 y 760 cm^{-1} cuando se utiliza CO_2 enriquecido al 50% en ^{13}C (figura 25)

Figura 25. Espectros de IR (KBr) de $[\text{W}(\text{H}_2\text{CCHCOOH})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$, $\underline{33}$: a) muestra isotópicamente normal; b) muestra isotópicamente enriquecida al 50% en $^{13}\text{C}\text{O}_2$.



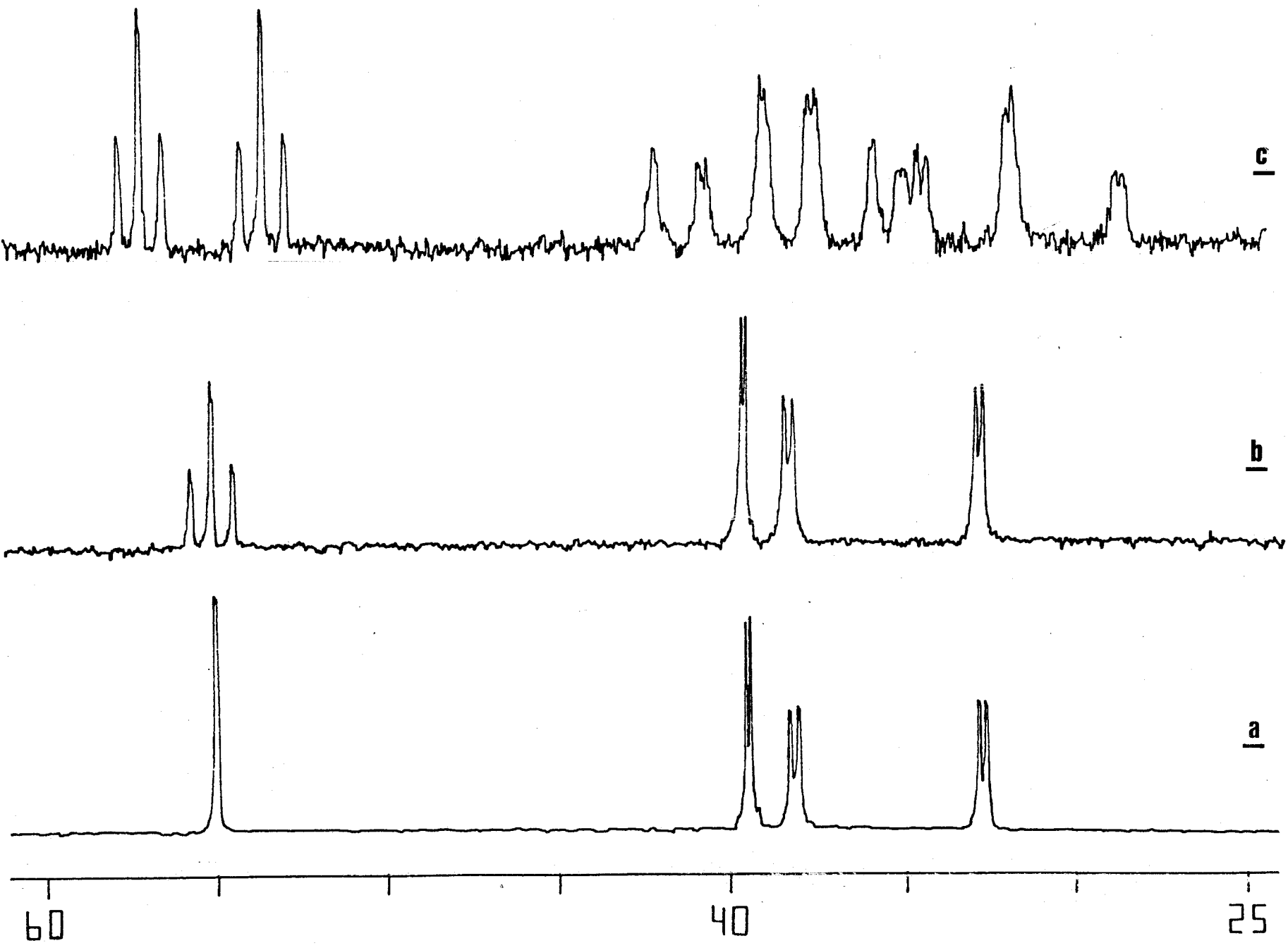
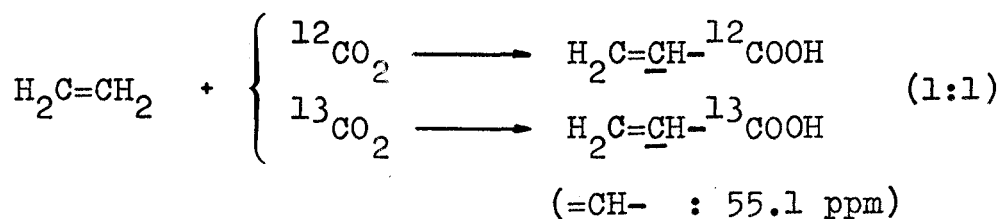


Figura 26. Zona etilénica de los espectros de RMN de ^{13}C del complejo 33 :
 a) $^{13}\text{C}(\text{H})$, b) $^{13}\text{C}(\text{H})$ de la muestra enriquecida al 50% en $^{13}\text{CO}_2$, y, c) ^{13}C "grated" de la muestra enriquecida $[\text{W}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^*\text{COOH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2](\text{PMe}_2)_2$ al 50%.

Aunque los espectros de RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C se describen con todo detalle más adelante, resulta de interés comentar en este momento algunas características del espectro de ^{13}C por la importante información que proporcionan en relación con la naturaleza del ligando resultante de la incorporación de la molécula de CO_2 . Los cuatro átomos de carbono de los dos ligandos etileno originales dan lugar a resonancias bien diferenciadas a 32.8, 38.3, 39.6 y 55.1 ppm, mientras que el átomo de carbono de la agrupación CO_2 es responsable de la señal que aparece a 177.5 ppm, es decir, en la región característica de los grupos carboxilato. El empleo de CO_2 enriquecido en ^{13}C aproximadamente al 50% permite confirmar la asignación de la última banda, pero lo que resulta de mayor interés en el espectro de la muestra enriquecida es que la señal de 55.1 ppm se convierte en un triplete aparente, con relación de intensidades 1:2:1, lo que demuestra que la reacción tiene lugar por acoplamiento de una molécula de etileno con una de CO_2 y formación de ácido acrílico :



Estos datos sugieren en consecuencia que el complejo debe formularse como $[\text{W}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$, **33**. Otras experiencias espectroscópicas adicionales (Attached Proton Test (ATP), espectro acoplado "gated", etc) que avalan la suposición y formulación anterior se discutirán más adelante.

El acoplamiento $\text{C}_2\text{H}_4-\text{CO}_2$ para dar una molécula de 3 átomos de carbono se ha demostrado de forma inequívoca mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal (realizados con independencia a este trabajo), cuyos resultados se muestran en forma de perspectiva ORTEP en la figura 27. El complejo es aproximadamente centrosimétrico y posee dos moléculas de ácido acrílico que actúan como puente entre los dos átomos de W. Cada uno

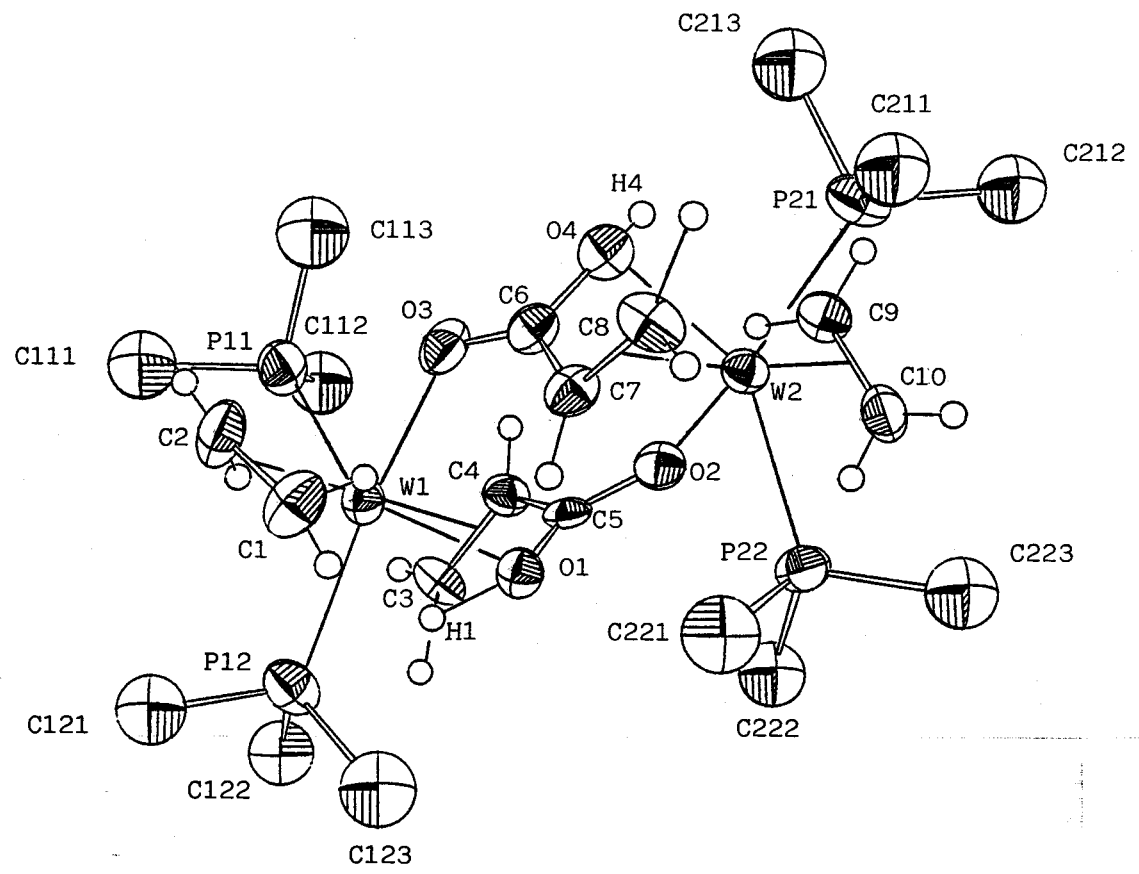
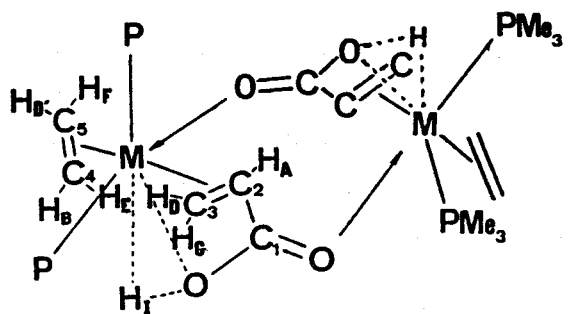


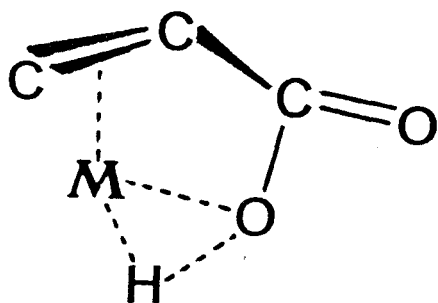
Figura 27. Estructura molecular del compuesto dimérico $[\text{W}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$.

Complejo	Color	Análisis ^a		Peso Molecular ^a	IR(cm ⁻¹) ^b	³¹ P(¹ H) ^c				
		C%	H%			δ	¹ J(W-P)	² J(P-P)		
 <p>M:W</p>	Blanco	31.6 (31.7)	6.3 (6.3)	822 (872)	1830 $\overline{W-O-H}$ 1510 C≡O	9.3 0.7	177 204	58		
	¹³ C(¹ H) ^c									
	PMe ₃	¹ J(C-P)	C ₄ y C ₅	² J(C-P)	C ₁	³ J(C-P)	C ₂	² J(C-P)	C ₃	² J(C-P)
	17.2 d	33	38.3 dd	13	175.5 d	4.7	55.1 d	3	39.6 d	6
	14.5 d	34		2.8						
			32.8 dd	10.9						
				2						
¹ H ^c										
PMe ₃	A	B	D+D'	E	F	G	I			
1.13 d 0.96 d	3.77 sc*	2.10 m	1.93 m	1.76 m	1.62 m	1.44 dt**	-1.06 ddt***			

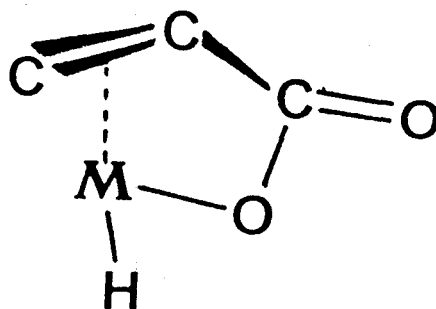
^a Valores calculados entre paréntesis. ^b En Nujol. ^c Espectros registrados en C₆D₆ a 20°C (d= doblete, m= multiplete, dd= doblete de doblete, sc= pseudocuartete, dt= doblete de triplete, ddt= doblete de doblete de triplete). * ³J(H_A-H_D) ≈ ³J(H_A-H_G) ≈ ³J(H_A-P) = 7 Hz. ** ²J(H_G-P) = 21.6 Hz; ²J(H_G-H_D) ≈ ²J(H_G-H_A) = 5 Hz. *** ³J(H_I-H_D) ≈ ³J(H_I-H_F) = 8 Hz; ²J(H_I-P) = 90.4 y ²J(H_I-P') = 97.7 Hz.

Tabla 14. Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto $[W(H_2CCHCOOH)(C_2H_4)(PMe_3)_2]_2$, 33.

de los ligandos acrílicos se une a un átomo de W mediante el doble enlace C=C, y al parecer mediante el enlace O-H, en una interacción de tipo agóstico, $\overline{W-OH}$, y al segundo átomo de W a través del otro átomo de oxígeno del grupo carboxílico. Las moléculas de etileno coordinadas eclipsan los vectores W_1-P_{11} y W_2-P_{22} , mientras que los dobles enlaces del acrílico, $H_2C=CH-$, eclipsan los vectores W_1-P_{12} y W_2-P_{21} . Los parámetros estructurales encontrados para la agrupación W-OH no permiten diferenciar entre las estructuras XX y XXI, que corresponden respectivamente a la for-



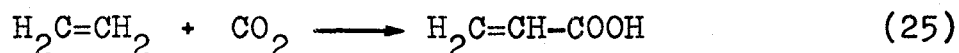
XX



XXI

mulación del compuesto como un derivado del ácido acrílico, con una interacción no clásica de 3 centros-2 electrones W-O-H (XX), y un hidruro acrilato (XXI), aunque los datos espectroscópicos parecen estar más de acuerdo con la primera formulación. Los estudios de difracción de neutrones que realiza en la actualidad el Dr. Savariault (C.N.R.S., Toulouse, Francia) permitirán, muy probablemente, distinguir entre ambas posibilidades.

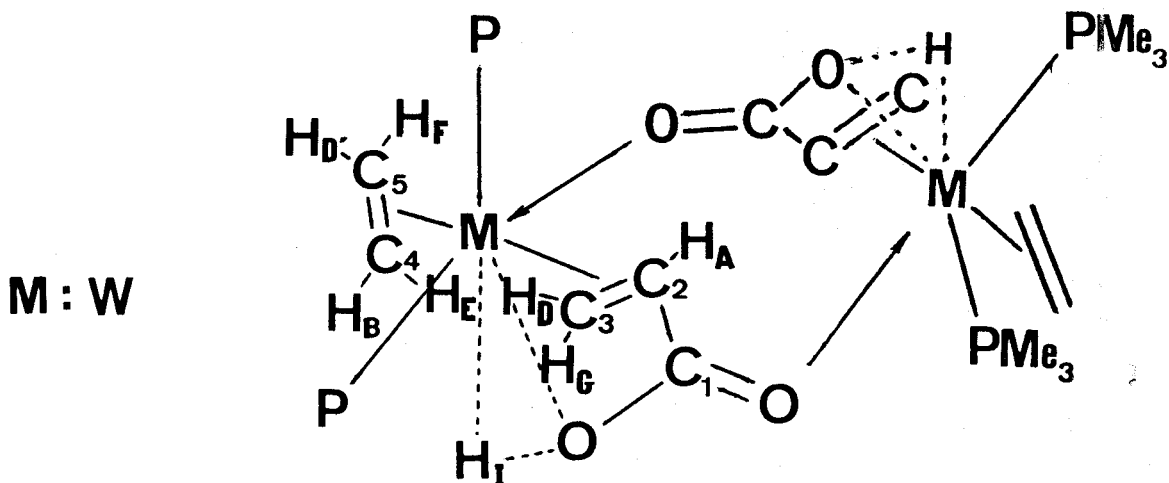
La formación del complejo 33 implica, en un sentido formal, la inserción de CO_2 , en uno de los enlaces C-H del etileno, en un proceso inducido por el complejo de $W(O)$, que corresponde a la reacción denominada "carboxilación" de etileno (ecuación 25).



Este proceso no se había observado con anterioridad, resultando probable que la existencia de una elevada densidad de

carga negativa sobre el átomo metálico en los complejos $M(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ ($M= Mo, W$), y la facilidad con que los mismos disocian uno de los ligandos PMe_3 , produciendo una posición de coordinación vacante, hayan hecho posible su realización en condiciones tan suaves como las descritas.

La naturaleza peculiar y muy poco usual de este complejo hace conveniente realizar un análisis detenido de sus propiedades espectroscópicas, por lo que a continuación se describe con detalle sus características más importantes. Para dicha discusión los distintos átomos que componen la molécula compleja se designarán con los símbolos que se muestran en la estructura XXII (Tabla 14).



XXII

Espectro de RMN de 1H : En la figura 28 se muestra el espectro de RMN de protón del compuesto 33. Dicho espectro es extraordinariamente complejo, apreciándose dos dobletes a 0.96 y 1.13 ppm, que corresponden a dos ligandos PMe_3 no equivalentes, que ocupan posiciones mutuamente cis ($^2J(P_A-P_X) = 58$ Hz, ver espectro de ^{31}P más adelante). En el resto del espectro se distinguen dos señales claramente diferenciadas correspondientes a los protones I y A, que aparecen respectivamente a campo alto (-1.06 ppm, doble

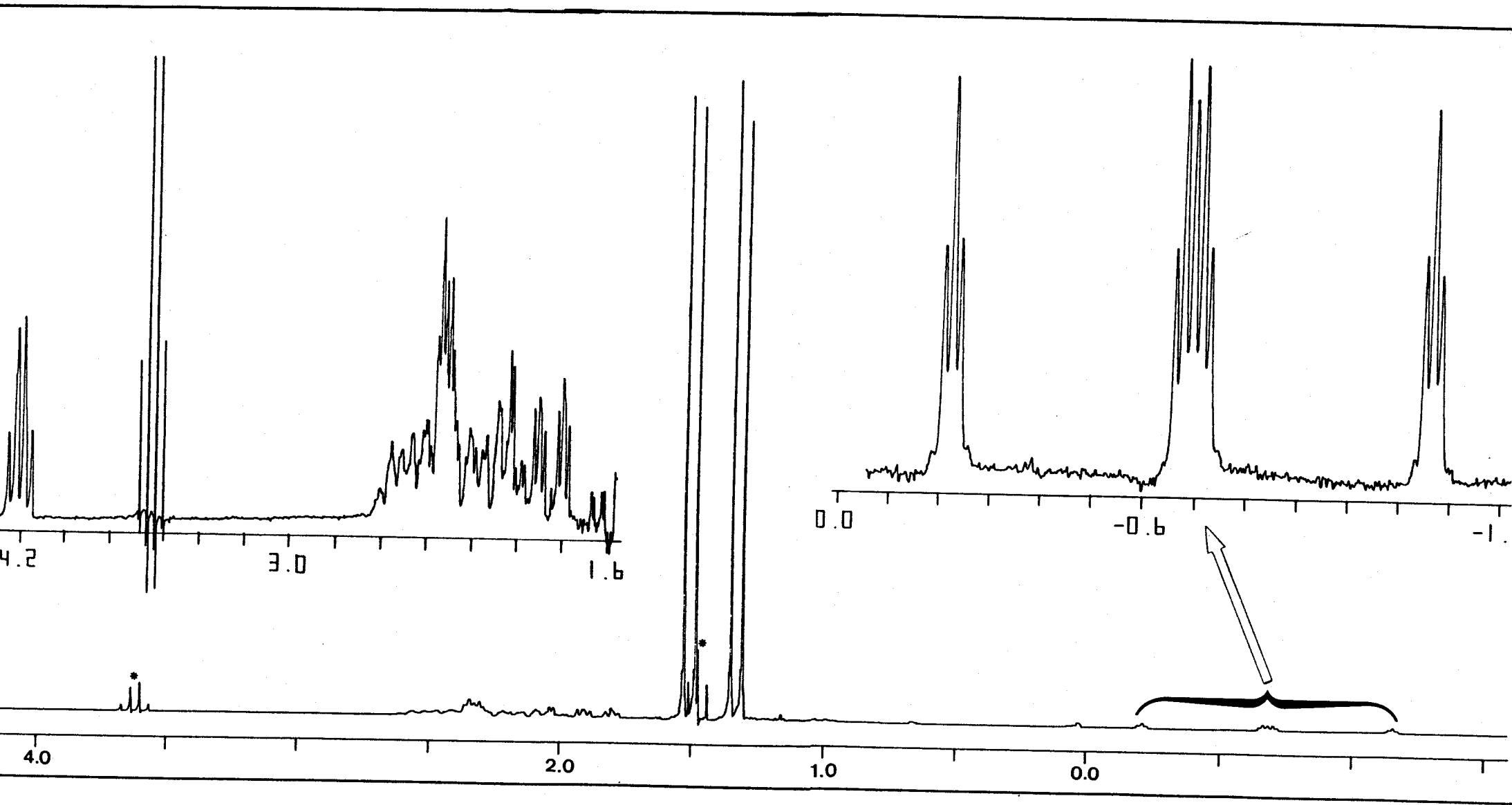


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) del compuesto $[\text{W}(\text{H}_2\text{CCHCOOH})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$, 33.

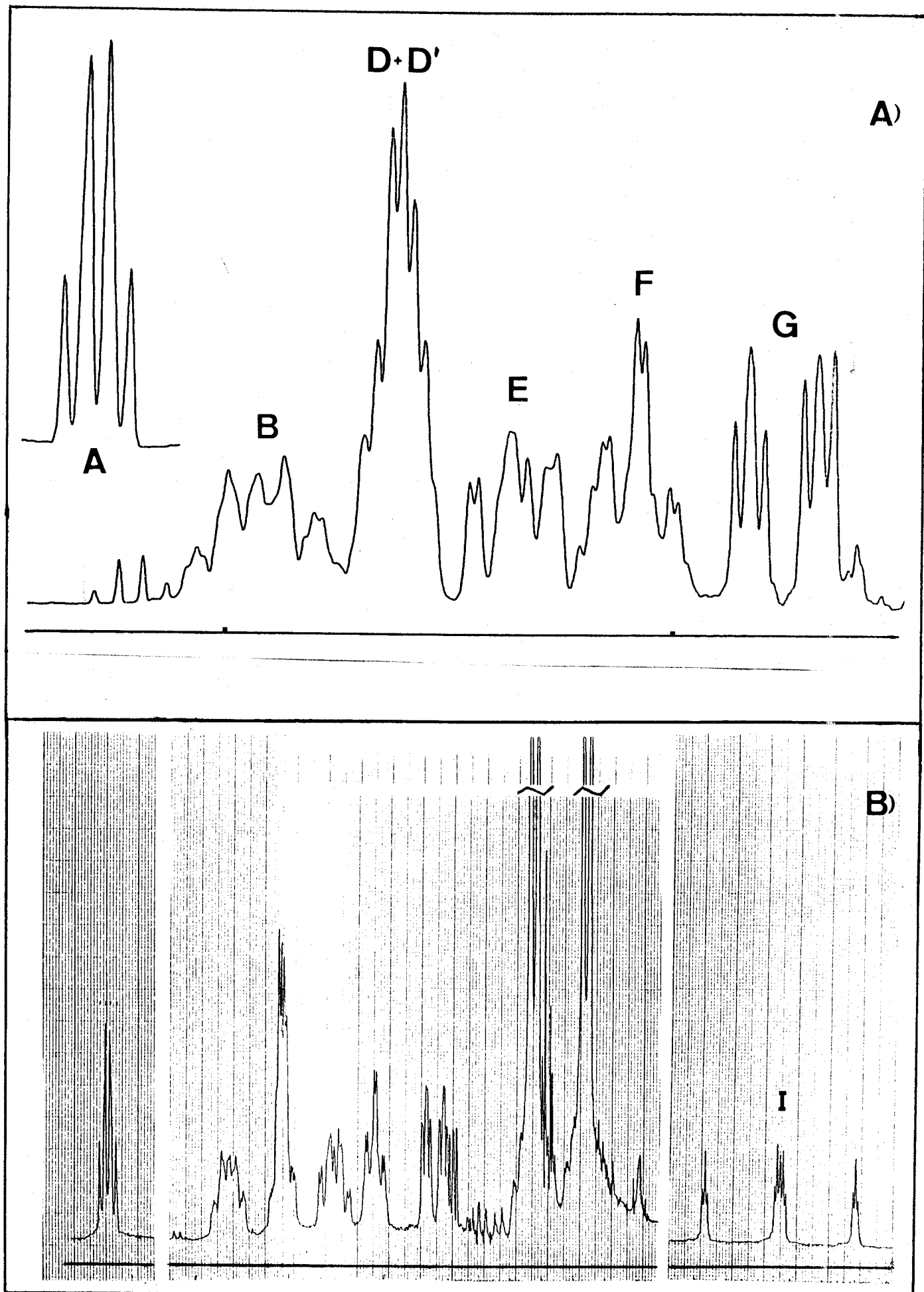


Figura 28 (cont.). A) Zona etilénica ampliada del espectro de RMN de ^1H (250 MHz) del compuesto $[\text{W}(\text{H}_2\text{CCHCOOH})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$ (señales A, B, D, D', E, F y G). B) Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) de $[\text{W}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$, 33.

doblete de tripletes) y a campo bajo (3.77 ppm, pseudocuartete) y una serie compleja de señales entre 1.3 y 2.2 ppm, debidas a los protones B, D+D', E, F y G, a las que corresponde intensidades relativas 1:2:1:1:1. La multiplicidad de las señales F y G no se observa en el espectro registrado a 200 MHz, aunque resulta evidente en el de 400 MHz. Las asignaciones realizadas están basadas en numerosas experiencias de desacoplamiento selectivo homonuclear y heteronuclear, $^1\text{H}(^{31}\text{P})$, las cuales han permitido además el cálculo de la mayoría de las constantes de acoplamiento $J(\text{H-H})$ y $J(\text{H-P})$. Así, el pseudocuartete A corresponde al átomo de hidrógeno metínico del ácido acrílico coordinado, el cual se acopla a los protones D y G con constantes $^3J(\text{H-H})$ aproximadamente iguales (~ 7 Hz) y a uno de los átomos de fósforo (aquel cuyos grupos metilo resuenan a 1.13 ppm, P_1) también con la misma constante $^3J(\text{H-P}) = \sim 7$ Hz. El átomo de hidrógeno I, que origina la señal a campo alto, y participa al parecer en la interacción de tipo agóstico, se acopla con constantes aproximadamente iguales (~ 8 Hz) a los protones D' y F del ligando etileno, y más fuertemente a los dos núcleos de fósforo aunque con constantes distintas: $^2J(\text{H}_I-\text{P}_2) = 90.4$ y $^2J(\text{H}_I-\text{P}_1) = 97.7$ Hz. Los protones D y G del grupo $=\text{CH}_2$ del ligando acrílico originan las señales centradas a 1.93 (multiplete, $^2J(\text{H}_D-\text{H}_G) = \sim 5$ Hz) y 1.44 (doblete de tripletes, $^2J(\text{H}_G-\text{P}_1) = 21.6$ Hz, $^2J(\text{H}_G-\text{H}_D) = \sim 5$ Hz).

Por otra parte, el espectro de ^1H del compuesto 33* (enriquecido en $^{13}\text{CO}_2$ al 50%) no presenta diferencias con el de la muestra de composición isotópica natural y ello indica que las constantes $^2J(\text{C}_1-\text{H}_A)$, $^2J(\text{C}_1-\text{H}_I)$, $^3J(\text{C}_1-\text{H}_D)$ y $^3J(\text{C}_1-\text{H}_G)$ son nulas o muy pequeñas. Las constantes $^2J(\text{C-H})$ suelen tener valores pequeños, mientras que las $^3J(\text{C-H})$ dependen de forma muy acentuada de la orientación relativa de los átomos implicados, así como de la conjugación cuando ésta es posible, y tienen valores finitos en el ácido acrílico libre ($^2J(\text{C-H}) = 4.1$; $^3J(\text{C-H}_{\text{cis}}) = 7.6$ y $^3J(\text{C-H}_{\text{trans}}) = 14.1$ Hz⁷¹). Es por tanto probable que la pérdida de la planaridad (y en consecuencia de la conjugación) que impli

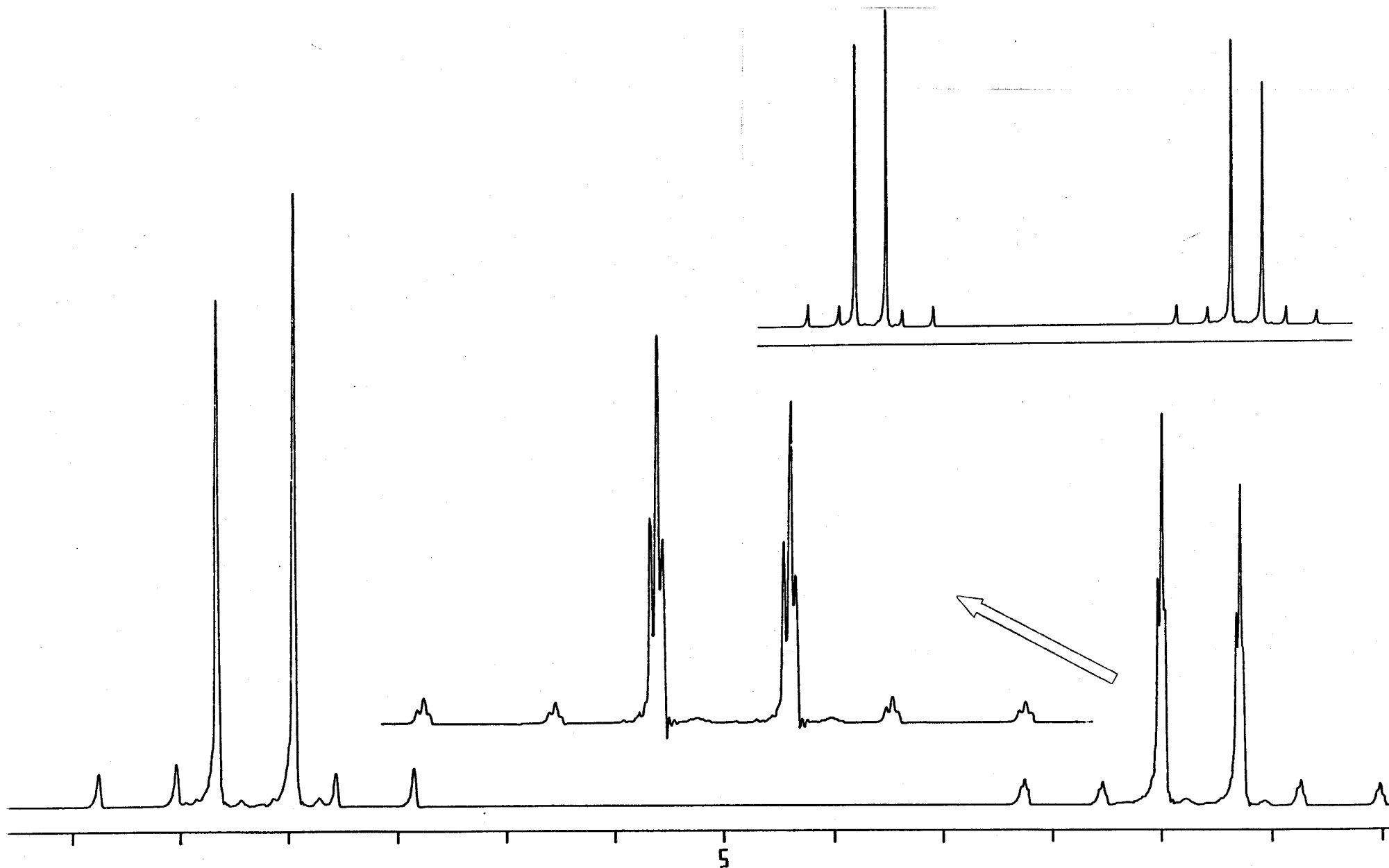


Figura 29. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ del compuesto $[\text{W}(\text{H}_2\text{CCH}^*\text{COOH})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$, **33***, (~50% en $^{13}\text{C}_2\text{O}_2$). En la parte superior se muestra el espectro del complejo isotópicamente normal.

ca la coordinación del ácido acrílico en este compuesto, demostrada mediante los estudios de difracción de rayos X antes mencionados, sea responsable de la disminución de las constantes de acoplamiento indicadas.

Espectro de RMN de ^{31}P : Este espectro (figura 29) es simple pues to que consiste de dos dobletes a 0.65 y 9.3 ppm con constantes de acoplamiento $^2J(\text{P}_A-\text{P}_X)= 58 \text{ Hz}$, $^1J(\text{P}_A-\text{W})= 177 \text{ Hz}$ y $^1J(\text{P}_X-\text{W})= 204 \text{ Hz}$. El primer doblete se desdobra por acoplamiento con el núcleo de ^{13}C del grupo carboxílico en el espectro de la muestra enriquecida aproximadamente al 50% en $^{13}\text{CO}_2$ ($^3J(\text{P}_X-^{13}\text{C}_1)= 5 \text{ Hz}$).

Espectro de RMN de ^{13}C : Como se indicó con anterioridad, los estudios de RMN de ^{13}C correspondientes a diferentes tipos de experiencias que incluyen espectros desacoplados $^{13}\text{C}(^1\text{H})$, ^{13}C acoplado "gated", APT y desacoplamientos heteronucleares (^1H) selectivos, proporcionan información de gran interés en relación con la estructura de este compuesto. La figura 30 recoge algunos de los resultados obtenidos de estos estudios. Como puede observarse el espectro de $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ está constituido por dos dobletes a 14.5 y 17.2 ppm correspondientes a los ligandos PMe_3 ($^1J(\text{C}-\text{P})= \sim 34 \text{ Hz}$), una señal a 177.5 (doblete, $^3J(\text{C}-\text{P})= \sim 5 \text{ Hz}$) que corresponde al átomo de carbono del grupo carboxílico, C_1 , y cuatro señales para los átomos de carbono olefínicos a 32.8 (doble doblete, $^2J(\text{C}-\text{P})= 11$ y $^2J(\text{C}-\text{P}')= 2 \text{ Hz}$), 38.3 (doble doblete, $^2J(\text{C}-\text{P})= 13$ y $^2J(\text{C}-\text{P}')= 3 \text{ Hz}$), 39.6 (doblete, $^2J(\text{C}-\text{P})= 6 \text{ Hz}$) y 55.1 ppm (doblete, $^2J(\text{C}-\text{P})= 3 \text{ Hz}$). La técnica APT pone de manifiesto la naturaleza metilénica de los átomos de carbono que originan las tres primeras señales y metínica del causante de la resonancia a 55.1 ppm, observaciones que se confirman en el espectro desacoplado "gated", al aparecer las tres primeras en forma de triplete ($^1J(\text{C}-\text{H})= \sim 150 \text{ Hz}$) y la última como doblete ($^1J(\text{C}-\text{H})= 170 \text{ Hz}$). Estos resultados, junto con los de experimentos de desacoplamiento selectivo de los distintos protones olefínicos y los realizados con la muestra enriquecida al 50% en $^{13}\text{CO}_2$, permiten asignar

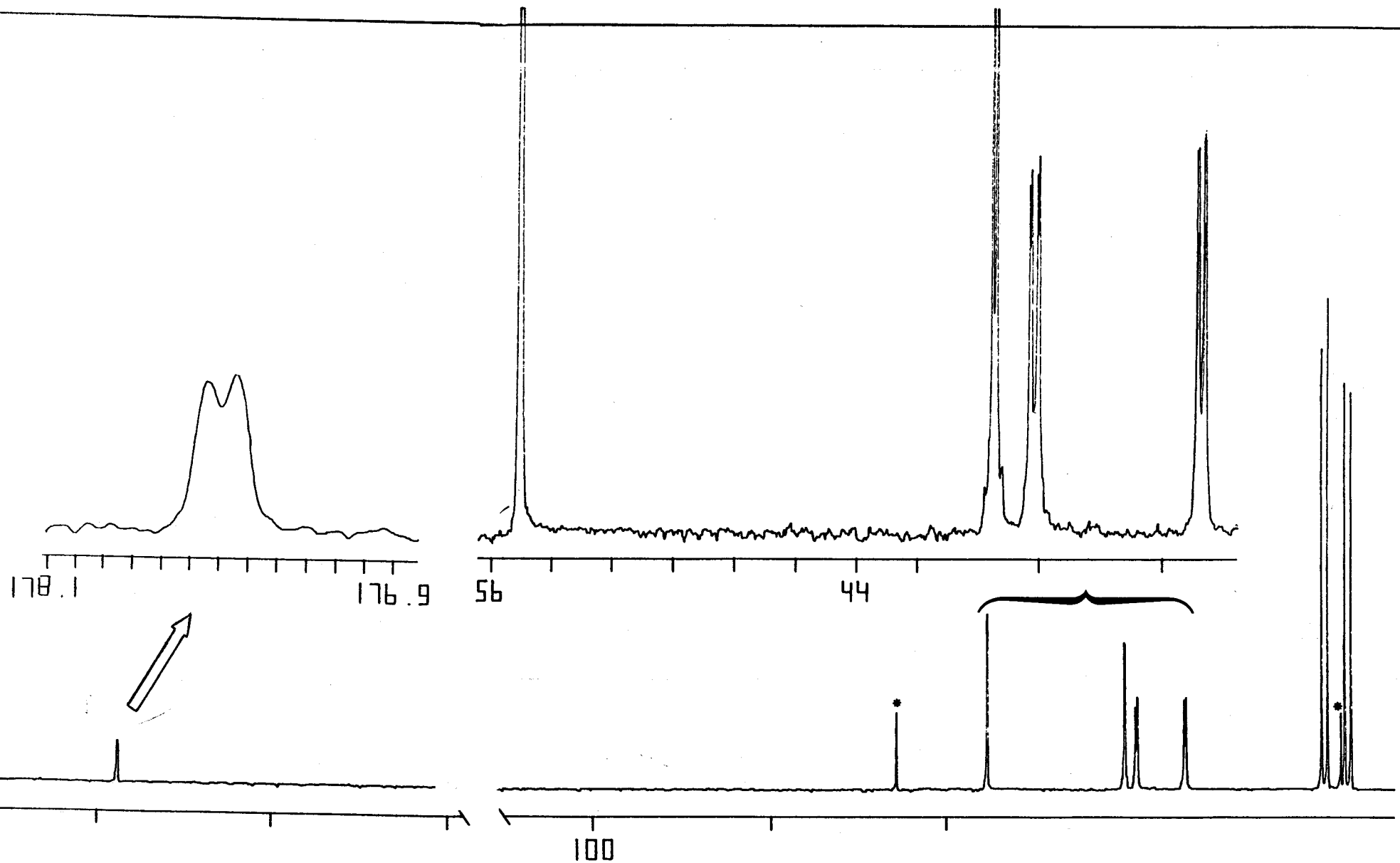


Figura 30. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ del compuesto $[\text{W}(\text{H}_2\text{CCHCOOH})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2 \cdot (* = \text{Et}_2\text{O})$.

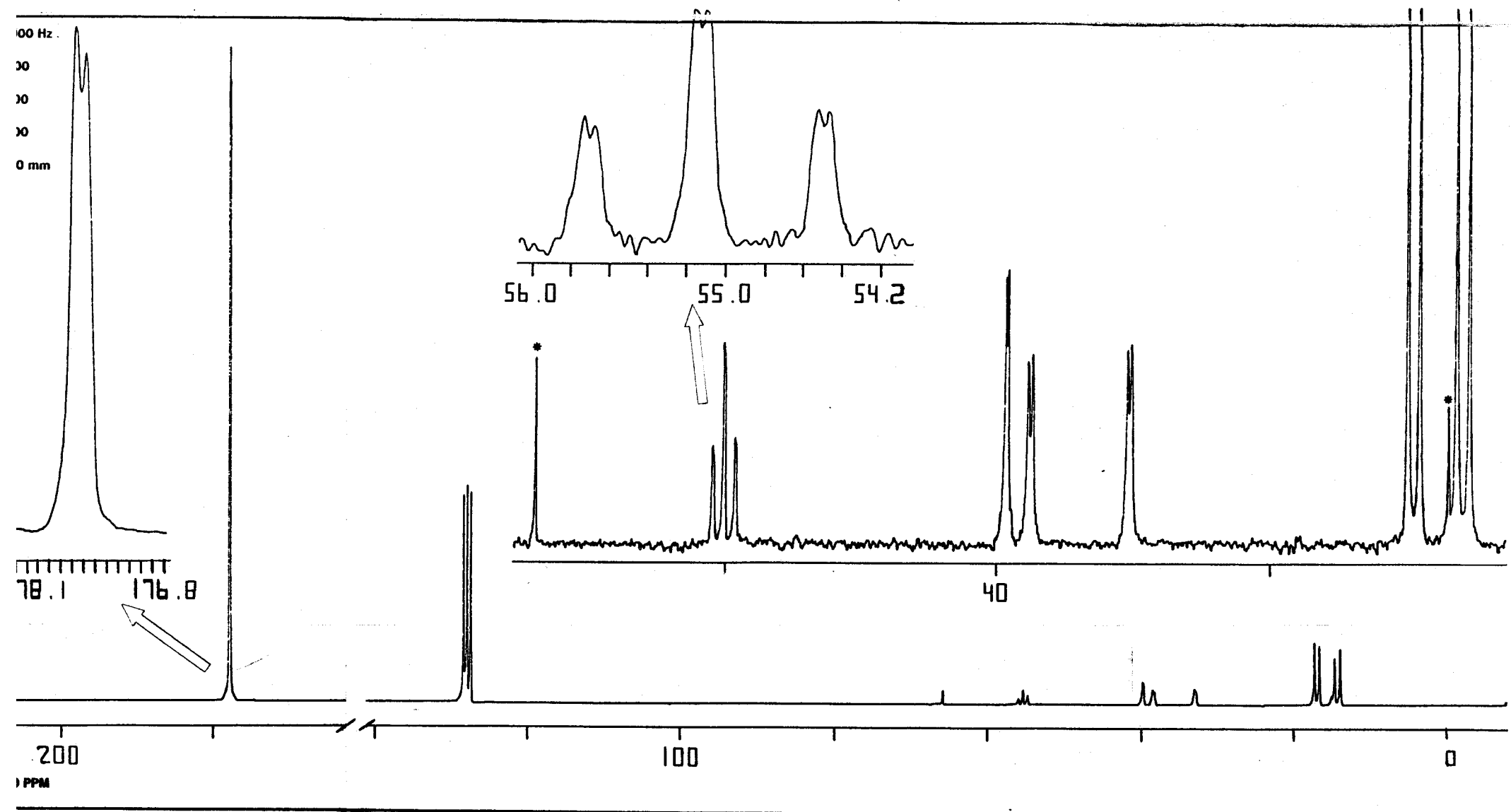


Figura 30 (cont.). Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) del compuesto 33 marcado en ^{13}C (50%).

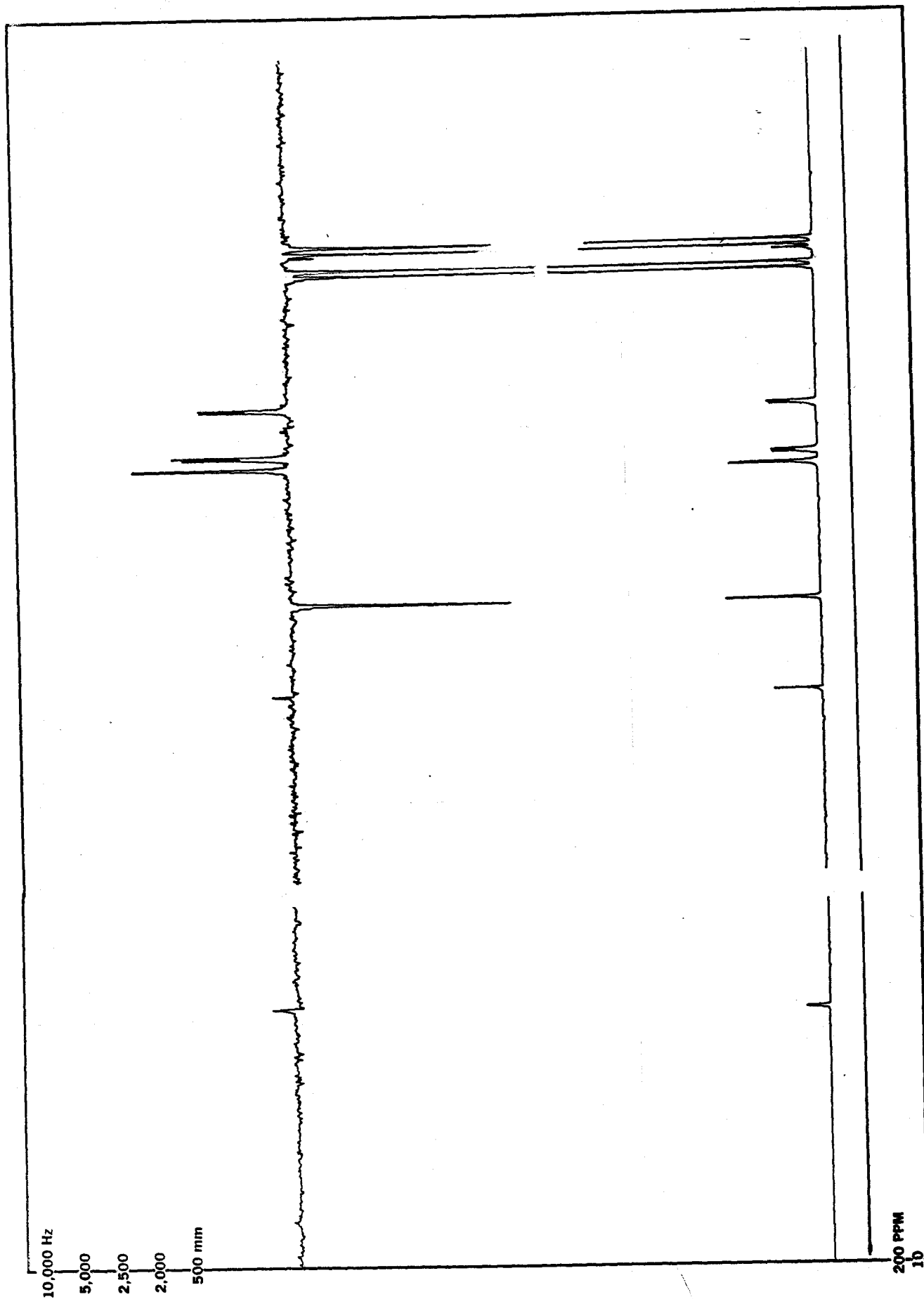


Figura 30 (cont.). Espectro de RMN de ^{13}C APT del compuesto $[\text{W}(\text{H}_2\text{CCHCOOH})$
 $(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$, 33.

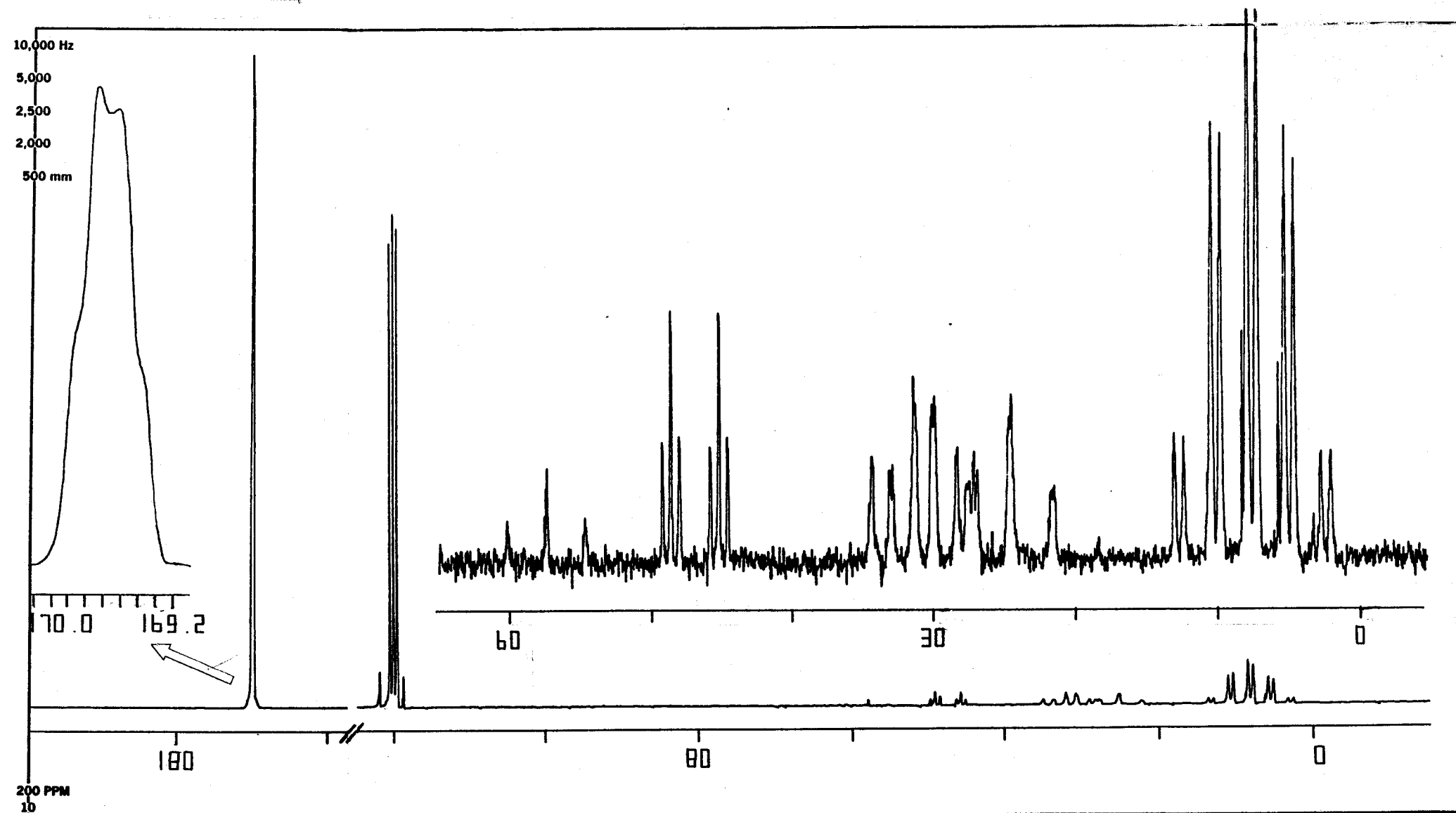


Figura 30 (cont.). Espectro de RMN de ^{13}C "gated" de $[\text{W}(\text{H}_2\text{CCHCOOH})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$ enriquecido al 50% en $^{13}\text{CO}_2$.

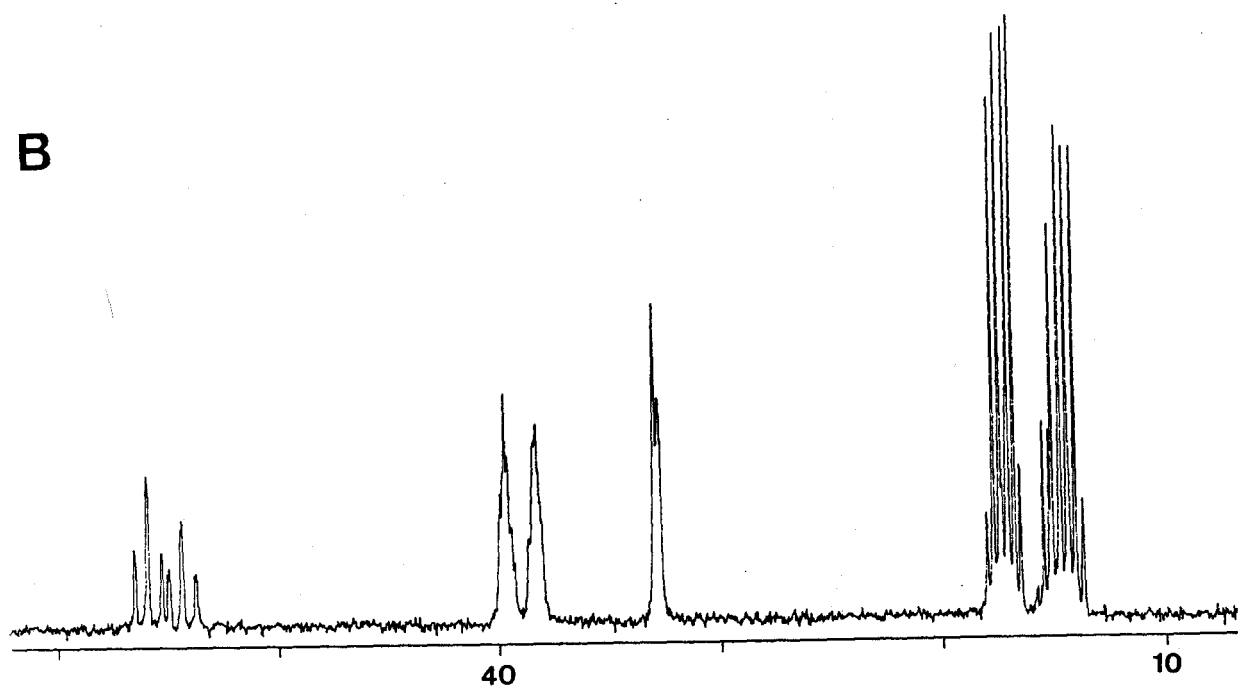
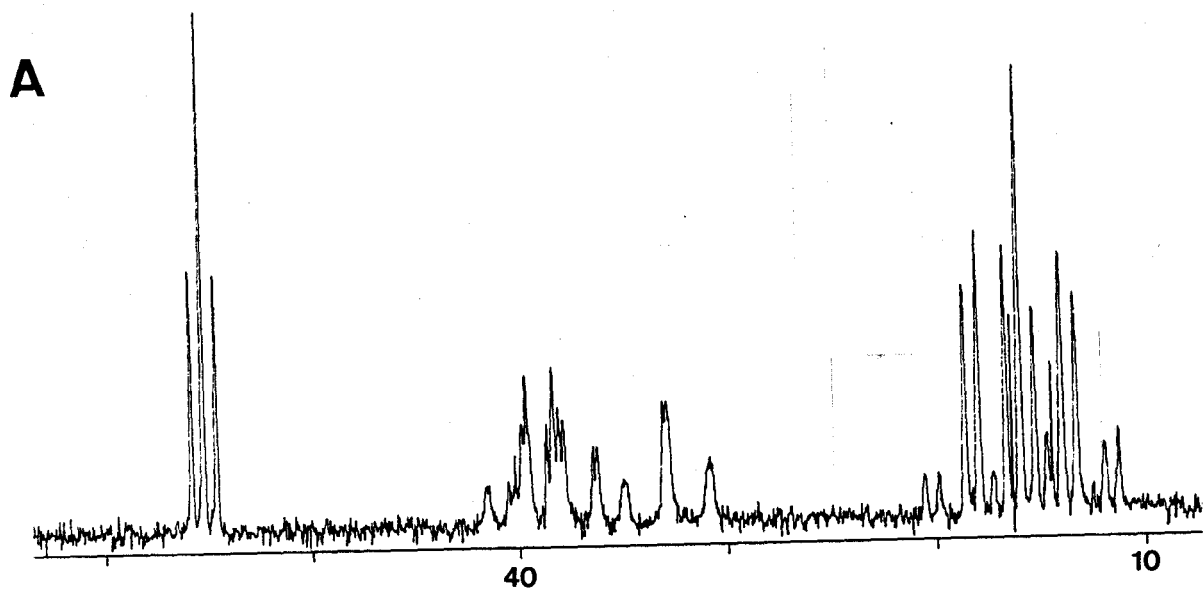


Figura 30 (cont.). Espectros de RMN de ^{13}C con desacoplamiento heteronuclear (^1H) selectivo del compuesto $[\text{W}(\text{H}_2\text{CCHCOOH})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2]_2$: A) ^{13}C con desacoplamiento selectivo del proton A , y B) ^{13}C con desacoplamiento selectivo de los protones etilénicos B, D, D', E, F y G.

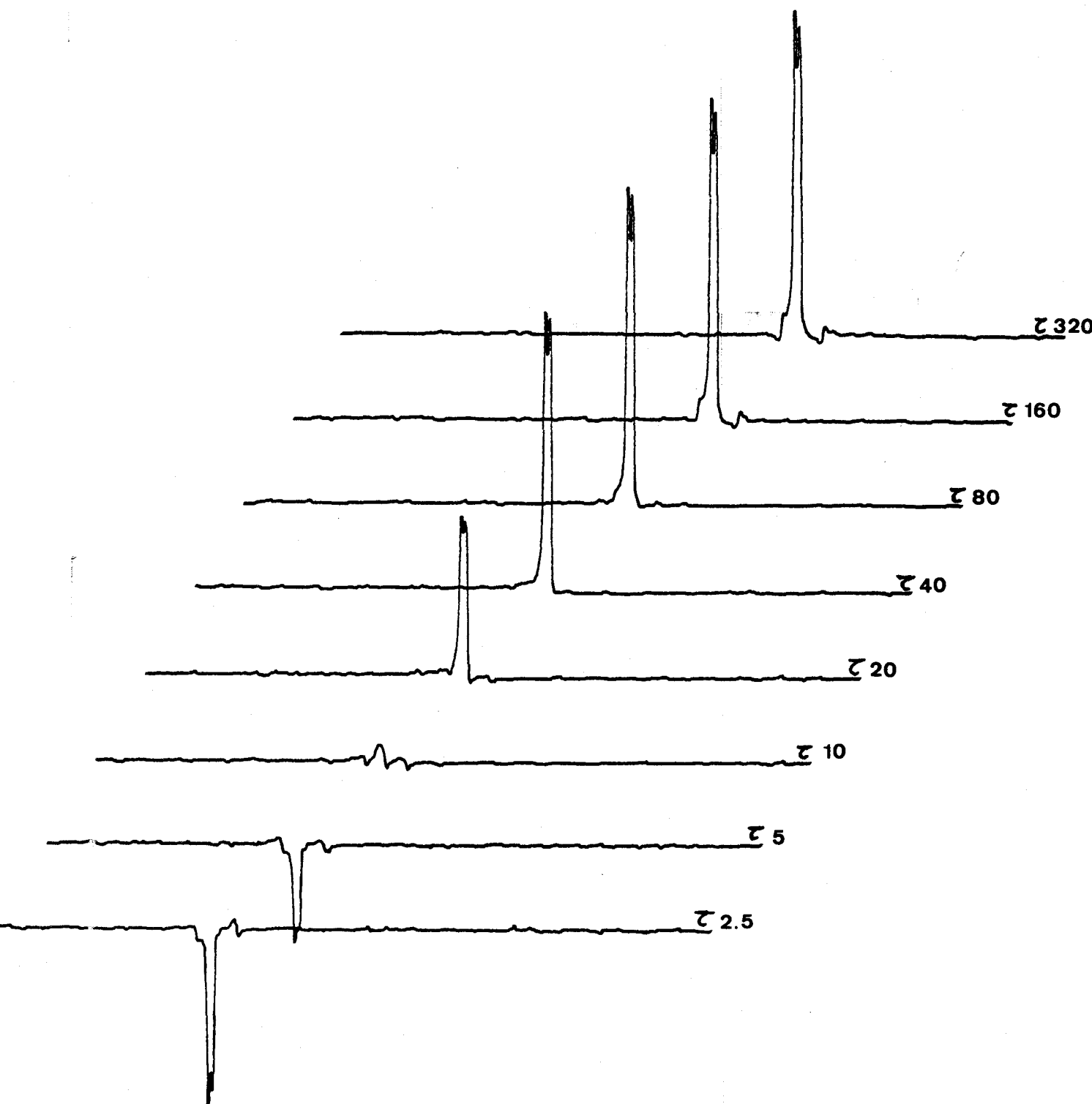


Figura 31. Determinación del tiempo de relajación spin-retículo, T_1 , mediante la técnica "inversión-recuperación del átomo de carbono C_1 ".

las señales a 32.8 y 38.3 ppm al ligando etileno coordinado (C_4 y C_5 en XXII) y las de 39.6 y 55.1 a los átomos de carbono metilénico (C_3) y metínico (C_2) del ligando acrílico (esta última señal se transforma en un triplete aparente con $^1J(C_2-C_1) = 61$ Hz en el espectro de la muestra enriquecida). Finalmente cabe señalar que la medida del tiempo de relajación spin-red mediante la técnica "inversión-recuperación", conduce a un valor de T_1 de 15 s (figura 31).

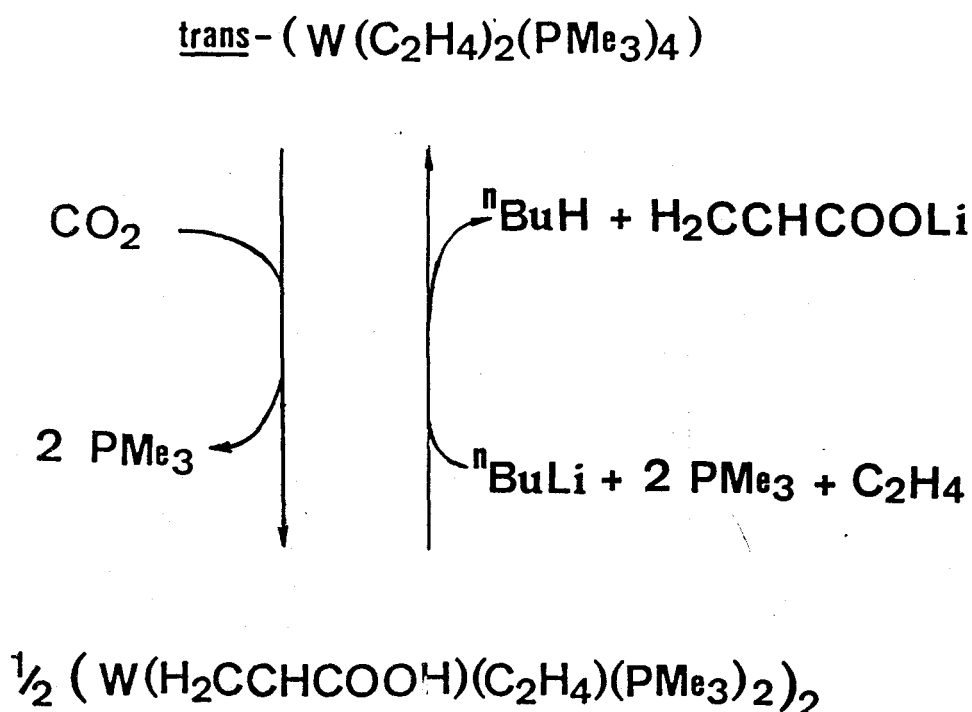
III.4.1.1.- Propiedades químicas del compuesto $[W(H_2C=CHCOOH)(C_2H_4)(PMe_3)_2]_2$, 33.

La reacción que conduce a la formación del complejo 33 constituye un excelente ejemplo de proceso de activación simultánea de CO_2 y un sustrato orgánico (C_2H_4) en la esfera de coordinación de un metal de transición, para producir una molécula orgánica de interés técnico (ácido acrílico) por formación de nuevos enlaces C-C. En ausencia del complejo metálico el proceso es termodinámica y cinéticamente desfavorable y, por tanto, no tiene lugar. Como extensión obvia de estos resultados se ha investigado la reactividad del compuesto 33, en particular las reacciones de sustitución (u otras transformaciones) del ligando orgánico coordinado.

El compuesto 33 se puede considerar una especie poco reactiva. Cuando una disolución de esta sustancia se trata con CO (20°C, 3-4 atm) durante 24 horas el producto de partida 33 se recupera mayoritariamente de la mezcla de reacción, pero bajo irradiación de una lámpara de filamento de wolframio y 3-4 días de agitación, se obtiene una mezcla de carbonilos, constituida fundamentalmente por $W(CO)_4(PMe_3)_2$ y $W(CO)_5(PMe_3)^{54}$, además de cantidades muy pequeñas de un producto muy poco soluble en los disolventes orgánicos comunes, que no ha podido caracterizarse. Aunque

el espectro de RMN de ^1H de la fracción que resulta al separar los compuestos organometálicos muestra una señal a $\delta 12.6$ atribuible a un protón ácido, $-\text{COOH}$, los intentos de identificar ácido acrílico, incluso cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de hidroquinona para evitar su polimerización, han resultado infructuosos.

Un objetivo de gran interés en relación con la formación de **33** es la consecución de un ciclo catalítico. Los diversos intentos realizados para conseguir su obtención en condiciones catalíticas han tenido resultados negativos, pero no así los de conseguir un proceso cíclico estequiométrico. Cuando se adiciona un ligero exceso de $^n\text{BuLi}$ sobre una disolución de **33** en benceno, bajo atmósfera de etileno, se obtiene una disolución del complejo de etileno original trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$, **10**, caracterizado espectroscópicamente (IR y RMN de ^{31}P) y un precipitado blanco, identificado como $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOLi}$, por comparación de sus espectros de IR y RMN de ^1H con los de una muestra de acrilato de litio, obtenida por reacción de $^n\text{BuLi}$ con ácido acrílico comercial. El proceso cíclico puede en consecuencia representarse como se muestra en el Esquema VII.



Esquema VII. Proceso cíclico que representa, formalmente, la reacción

Finalmente debe señalarse que la reacción del compuesto 33 con H_2 , en presencia de PMe_3 , se ha investigado con detalle y se describe en la sección siguiente.

III.4.1.2.- Síntesis, propiedades químicas y caracterización estructural del hidruro complejo $WH_3(\eta^1-OOCCH_2CH_3)(PMe_3)_4$, 34.

La interacción del complejo 33 con H_2 , en presencia de un exceso de PMe_3 y bajo la irradiación de una lámpara de filamento de wolframio, produce, al cabo de 10-12 días de agitación a la temperatura ambiente, un precipitado microcristalino de color amarillo y una disolución de la que se aislan, en condiciones adecuadas, cristales de un hidruropropionato complejo de composición $WH_3(OOCEt)(PMe_3)_4$, 34. El espectro de IR de este compuesto (figura 32) presenta tres bandas poco intensas a 1870, 1830 y

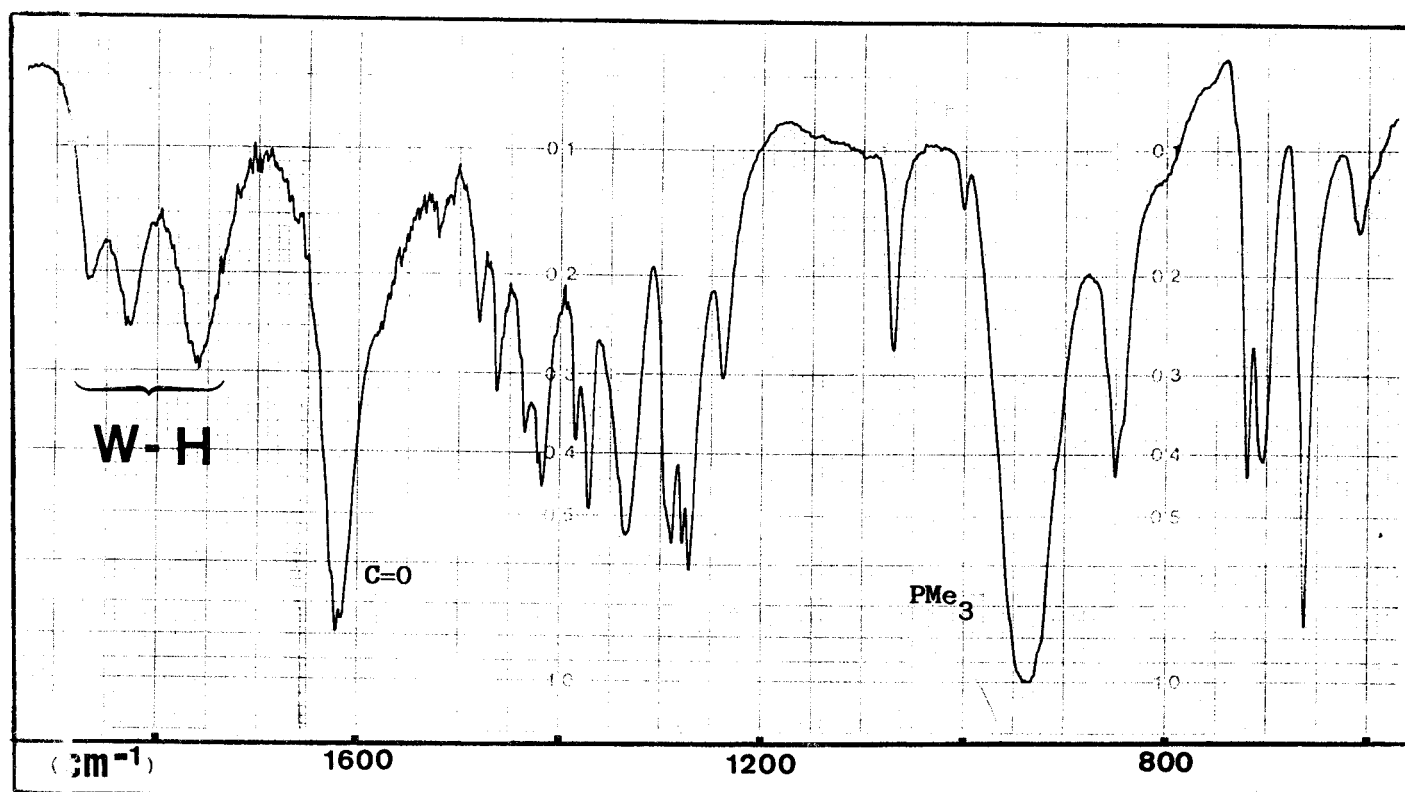
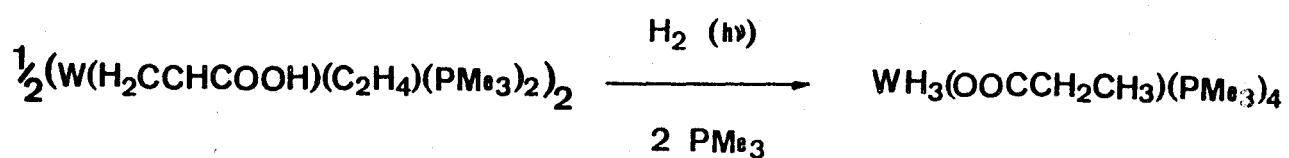


Figura 32. Espectro de IR (KBr) del derivado $WH_3(OOCCH_2CH_3)(PMe_3)_4$, 34.

Compuesto	Análisis ^a					³¹ P(¹ H) ^c			
	Color	Rdto(%)	C%	H%	IR(cm ⁻¹) ^b	δ			
<u>34</u> <chem>WH3(OOCCH2CH3)(PMe3)4</chem>	Blanco- amarillento	70	32.2 (31.9)	7.9 (7.8)	1870 W-H 1830 W-H 1760 W-H 1620 COO	-20.2 t (~18 Hz)			
						¹³ C(¹ H) ^c			
						¹ H ^c			
		PMe ₃	CH ₃	CH ₂	W-H	PMe ₃	CH ₃	CH ₂	COO
	1.4 t 1.3 d 1.5 d	1.35 t	2.3 c	-3.3 m	23.3 t 23.6 d 31.5 d	11.5 s	31.4 s	176.4 s	

^aValores calculados entre paréntesis. ^bEn KBr. ^cEspectros registrados en C₆D₆ a 20°C (s= singulete, d= doblete, t= triplete, c= cuartete, m= multiplete).

Tabla 15. Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto WH3(OOCCH2CH3)(PMe3)4, 34.



RMN ^1H

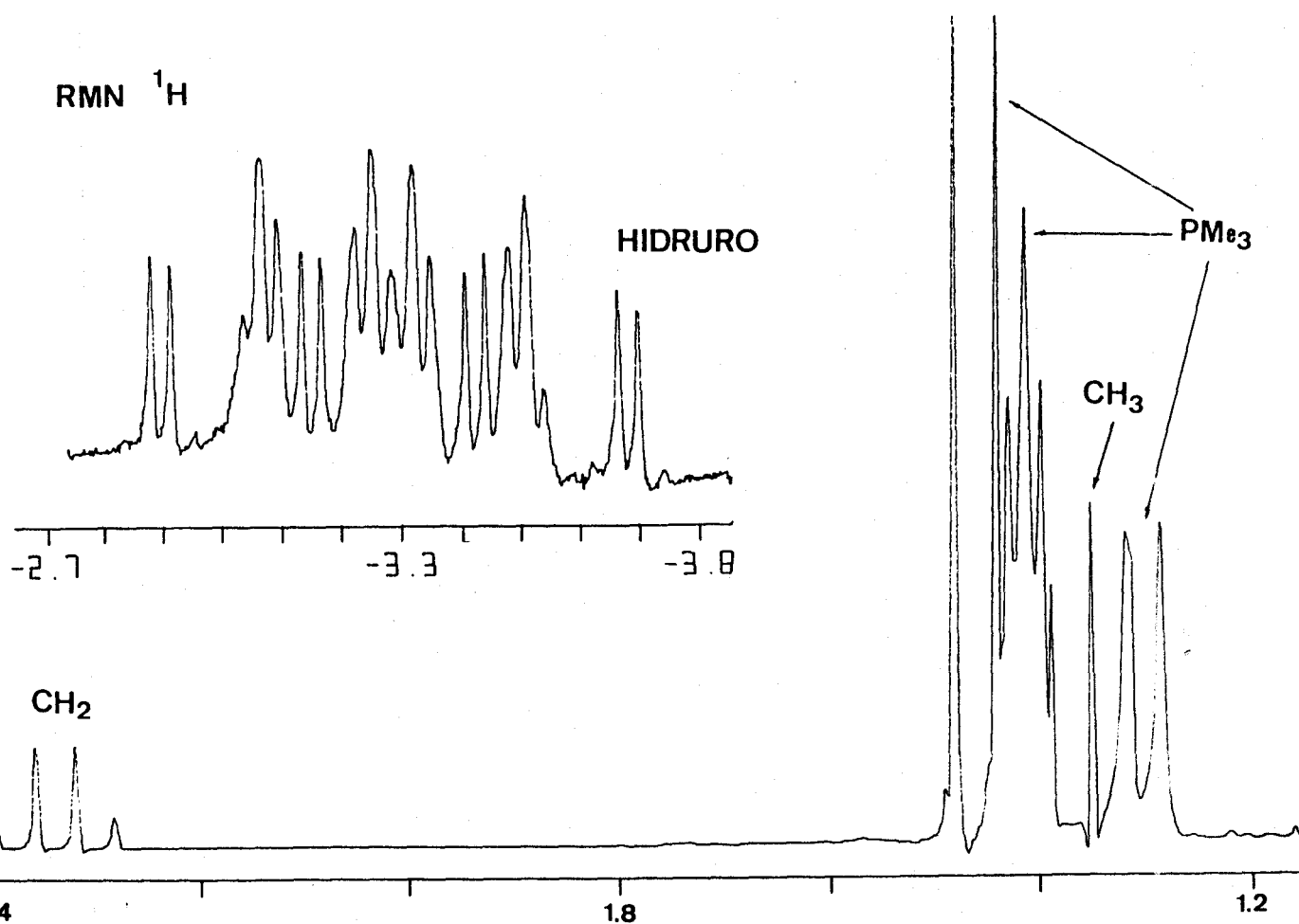


Figura 33. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{WH}_3(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_4$, 34.

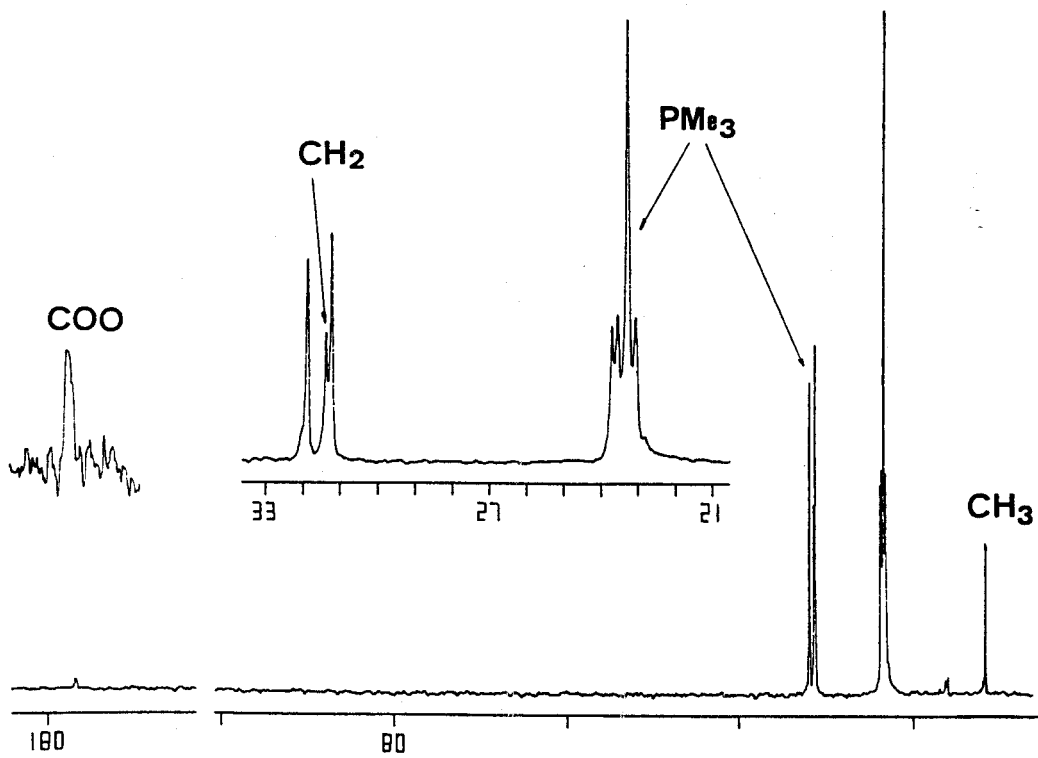
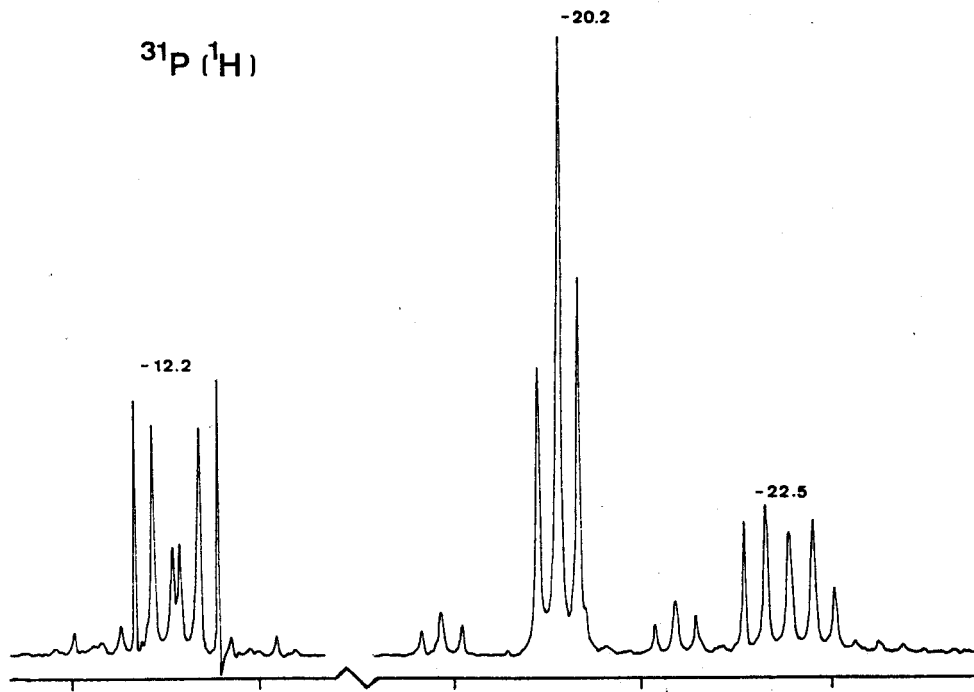


Figura 34. Espectros de RMN del compuesto $\text{WH}_3(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_4$, 34 :
 a) $^{31}\text{P} (^1\text{H})$, y b) $^{13}\text{C} (^1\text{H})$.

gandos hidruro, propionato y trimetilfosfina.

Caracterización estructural: La determinación de la estructura cristalina del compuesto **34** mediante difracción de rayos X de monocristal forma parte del trabajo experimental que compone esta Memoria. Se ha realizado bajo la dirección del Dr. José Manuel Marín en uso de las facilidades y equipamiento de estas técnicas, ubicadas en el Departamento de Optica de la Facultad de Física de nuestra Universidad.

En la Tabla 16 se incluyen las coordenadas atómicas del complejo **34** y en la Tabla 17 los valores de las distancias y ángulos de enlace encontrados para este compuesto. En un apéndice depositado en la Biblioteca del Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad se recogen los factores de estructura y los parámetros térmicos del complejo.

La figura 35 muestra la estructura molecular de este compuesto, que resulta muy semejante a la encontrada recientemente por Wilkinson y colaboradores para el complejo $^{72} \text{WH}_3(\text{OPh})(\text{PMe}_3)_4$. De las distintas geometrías ideales, posibles en compuestos octacoordinados, la más simple y simétrica es la cúbica, la cual, aunque común en redes iónicas, no se ha observado en ningún caso en poliedros moleculares. Los dos únicos poliedros observados en complejos octacoordinados de los elementos de transición

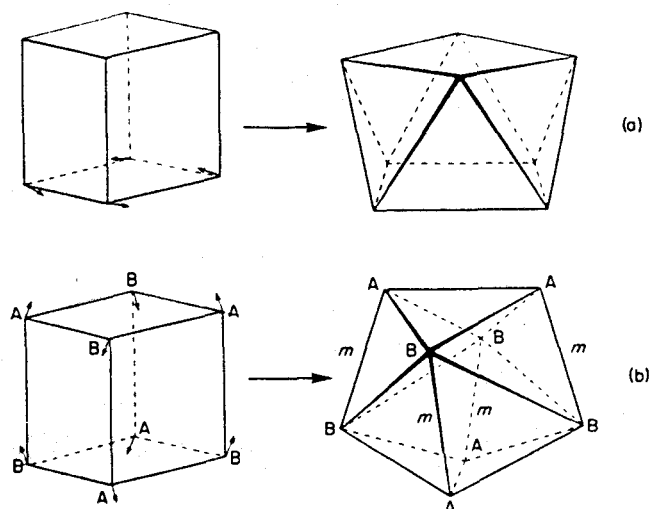


Figura 36. Distorsiones del cubo en la geometría octacoordinada :
(a) antiprisma cuadrado, (b) dodecaedro.

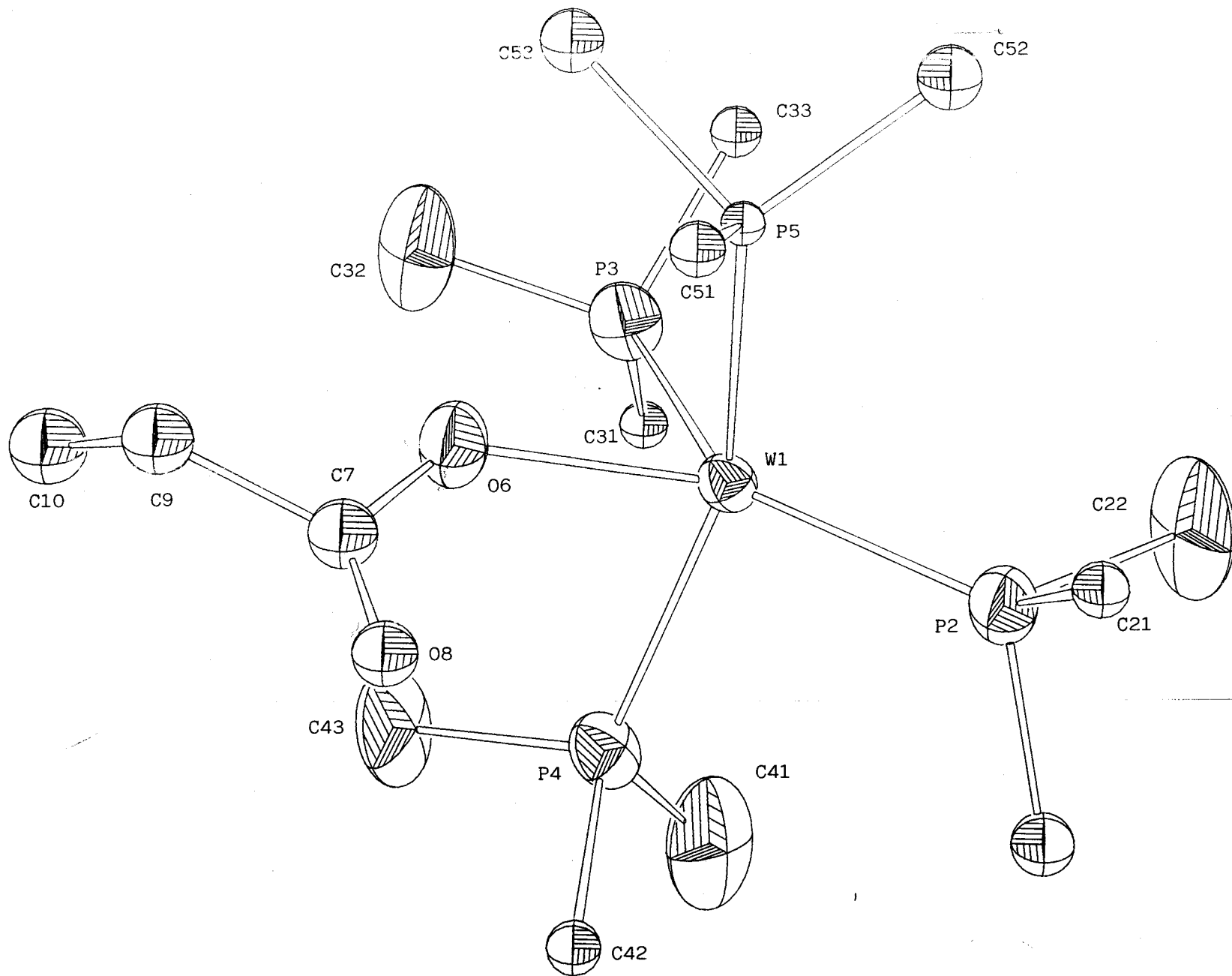


Figura 35. Estructura molecular del compuesto $\text{WH}_3(\eta^1\text{-OOCCH}_2\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_4$, 34.

Atomo	x/a	y/b	z/c	U(iso)*
W1	-2209.0(4)	1872.8(6)	1312.5(6)	279
P2	-572(3)	3004(5)	1515(4)	437
C21	-112(15)	4610(23)	1038(15)	694(63)
C22	605(13)	1884(24)	1458(16)	823
C23	-333(18)	3857(29)	2280(18)	954(87)
P3	-2886(3)	-764(4)	1237(4)	438
C31	-2811(15)	-1952(23)	1955(15)	670(60)
C32	-4229(14)	-1082(17)	1013(16)	662
C33	-2190(15)	-1995(24)	672(15)	731(65)
P4	-2968(3)	2219(5)	2378(4)	434
C41	-2342(15)	1308(22)	3045(17)	819
C42	-3114(16)	4130(24)	2692(15)	721(67)
C43	-4331(13)	1537(26)	2484(16)	772
P5	-2113(3)	2250(5)	201(5)	436(12)
C51	-2344(14)	4202(22)	-97(15)	618(57)
C52	-940(18)	1736(28)	-256(16)	903(81)
C53	-3109(18)	1327(27)	-289(16)	907(82)
O6	-3817(8)	2361(12)	1067(9)	476
C7	-4393(12)	3670(28)	1124(17)	628
O8	-4095(12)	4800(19)	1302(12)	878(56)
C9	-5417(21)	3543(32)	798(18)	1081(98)
C10	-6179(24)	2660(36)	1043(20)	1303(126)

Tabla 16. Coordenadas atómicas fraccionarias finales ($\times 10^4$) y factor isotrópico de temperatura de $\text{WH}_3(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_4$, 34,

$$(*U(\text{iso}) = |U_{11}U_{22}U_{33}|^{1/3}).$$

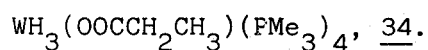
Distancias:

W1-P2 : 2.376(4)	P4-C41: 1.86(3)
-P3 : 2.509(4)	-C42: 1.84(2)
-P4 : 2.433(10)	-C43: 1.86(2)
-P5 : 2.503(8)	P5-C51: 1.88(2)
-O6 : 2.184(11)	-C52: 1.84(3)
P2-C21: 1.85(2)	-C53: 1.87(3)
-C22: 1.81(2)	O6-C7 : 1.38(2)
-C23: 1.86(4)	C7-O8 : 1.15(3)
P3-C31: 1.89(3)	C7-C9 : 1.51(4)
-C32: 1.82(2)	C9-C10: 1.35(4)
-C33: 1.86(3)	

Ángulos:

P2-W1-P3 : 135.8(2)	C31-P3-C33: 100(1)
P2- -P4 : 95.9(2)	C32- -C33: 100(1)
P2- -P5 : 95.7(2)	W1-P4-C41: 119.9(8)
P2- -O6 : 143.4(3)	W1- -C42: 119(1)
P3- -P4 : 92.7(2)	W1- -C43: 115(1)
P3- -P5 : 94.3(2)	C41- -C42: 99(1)
P3- -O6 : 80.8(3)	C41- -C43: 101(1)
P4- -P5 : 154.9(2)	C42- -C43: 100(1)
P4- -O6 : 81.5(5)	W1-P5-C51: 118(1)
P5- -O6 : 75.9(5)	W1- -C52: 121(1)
W1-P2-C21: 119.6(8)	W1- -C53: 119(1)
W1- -C22: 119.4(8)	C51- -C52: 100(1)
W1- -C23: 120.2(9)	C51- -C53: 96(1)
C21- -C22: 97.7(10)	C52- -C53: 98(1)
C21- -C23: 97(1)	W1-O6-C7 : 131(1)
C22- -C23: 98(1)	O6-C7-O8 : 126(2)
W1-P3-C31: 116.5(8)	O6- -C9 : 111(3)
W1- -C32: 119.5(5)	O8- -C9 : 121(2)
W1- -C33: 115.7(7)	C7-C9-C10: 119(4)
C31- -C32: 102(1)	

Tabla 17. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del compuesto



son simples distorsiones del cubo (figura 36) en las que las repulsiones entre los ligandos son menores que en la geometría cúbica. El antiprisma cuadrado (D_{4d}) se puede obtener en un sentido formal mediante un giro de 45° de una de las caras del cubo respecto a la opuesta, mientras que el dodecaedro (D_{2d}) puede formarse cerrando el cubo a lo largo de dos caras opuestas. Alternativamente, el dodecaedro puede considerarse resultante de la interposición de dos trapezoides o también como un tetraedro con cuatro átomos en posiciones que se proyectan sobre los centros de las caras. Entre ambos poliedros existe, como en el caso de los complejos heptacoordinados, poca diferencia en las repulsiones entre los ligandos y se pueden transformar uno en otro con facilidad. En realidad, los complejos con alguna de estas formas idealizadas son relativamente raros y las distorsiones son mayores que las observadas en otros números de coordinación (4 ó 6 por ejemplo)⁷³.

El compuesto 34 presenta una geometría dodecaédrica distorsionada, en la que los dos trapezoides que puede considerarse constituyen esta geometría, incluyen a los ligandos que se muestran en la figura 37, es decir, tres de las fosfinas se sitúan en posiciones B, mientras que la cuarta ocupa una posición de tipo A.



Figura 37. Trapezoides que constituyen la geometría dodecaédrica en el compuesto $WH_3(OOCCH_2CH_3)(PMe_3)_4$, 34.

Las distancias W-P no presentan valores similares, existiendo una muy corta (W1-P₂, 2.376(4) Å) y dos largas (W1-P₃

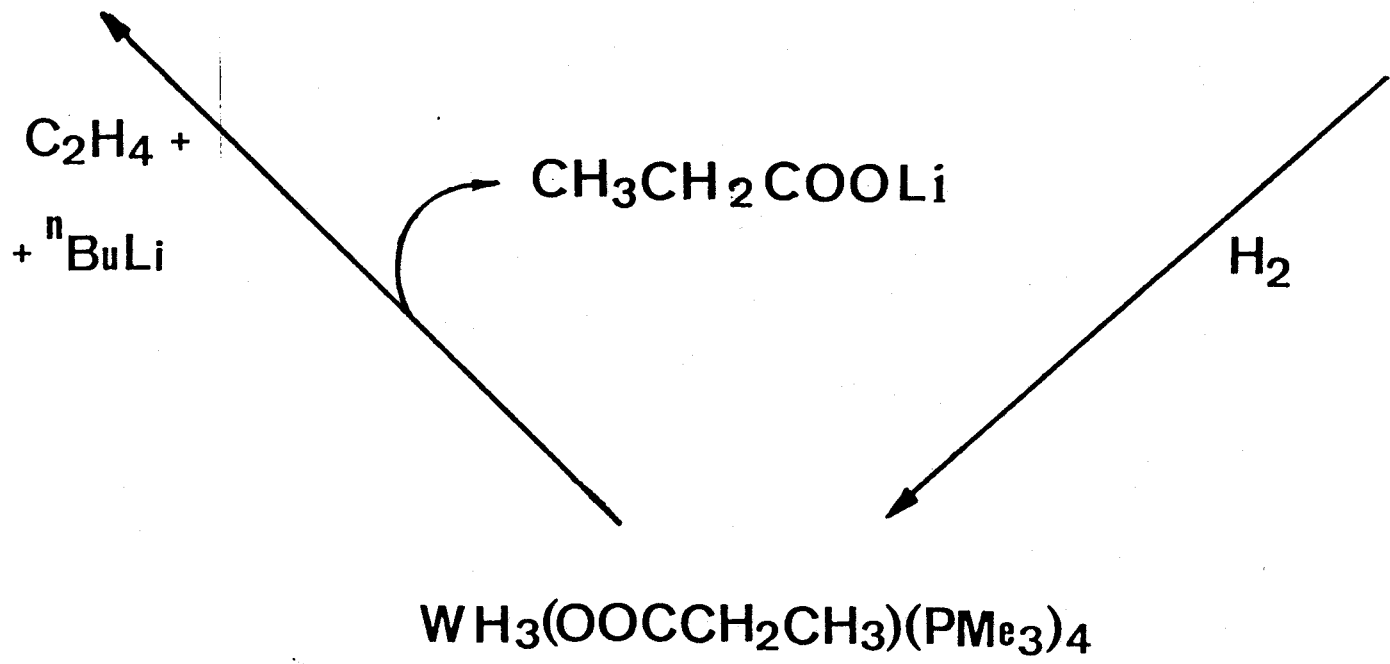
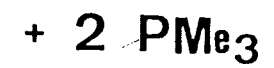
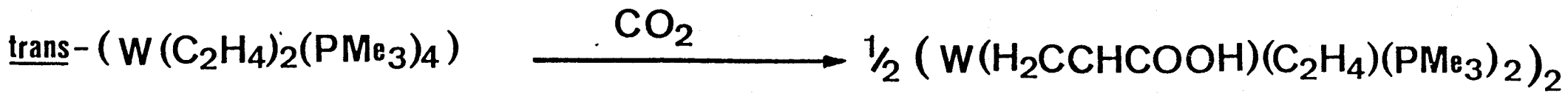
y W1-P5 a 2.509(4) y 2.503(8) Å respectivamente). El acortamiento observado en el enlace W1-P2 se ha atribuido en el complejo análogo de fenolato⁷² a la existencia de una importante retrodonación π , $W \rightarrow P$, cuya magnitud se ve aumentada por la contribución π del enlace W1-O6 aproximadamente en trans respecto a W1-P2, que es de tipo $O(2p) \rightarrow W(d)$. Es decir, se trataría de una influencia trans inversa.

Propiedades químicas : Se han investigado algunas reacciones del complejo 34 con la finalidad de eliminar reductivamente ácido propiónico o algún derivado de esta sustancia, al tiempo que el complejo metálico se transforme en una especie que contenga al metal en estado de oxidación cero.

La reacción con CO (2-3 atm) transcurre con facilidad en 6-7h a la temperatura ambiente. El ácido propiónico formado se identifica espectroscópicamente, previa extracción con agua del medio de reacción, mientras que la fracción inorgánica está constituida por los complejos $W(CO)_4(PMe_3)_2$ y $W(CO)_3(PMe_3)_3$. Por otra parte, cuando se añade ⁿBuLi sobre una disolución del compuesto 34, en presencia de C_2H_4 , se obtiene una disolución que contiene trans- $W(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$, 10, junto con el compuesto 34 que no ha reaccionado, y un sólido blanco, identificado como CH_3CH_2COOLi por comparación de sus espectros de RMN con los de una muestra obtenida por reacción del ácido propiónico con Li_2CO_3 . Así pues, esta reacción constituye la etapa final de un proceso cíclico que permite la obtención estequiométrica de ácido propiónico a partir de C_2H_4 , CO_2 e H_2 , como se muestra en el Esquema VIII. El proceso global se puede representar mediante la reacción 26, que corresponde a la hidrocarboxilación de etileno. Aunque



el proceso es termodinámicamente desfavorable ($\Delta G^\circ > 0$) la reacción transcurre en condiciones suaves merced a la activación de las moléculas reaccionantes por coordinación al átomo del metal



Esquema VIII. Proceso cíclico que representa, formalmente, la reacción de hidrocarboxilación de etileno : $C_2H_4 + CO_2 + H_2 = CH_3CH_2COOH$.

de transición.

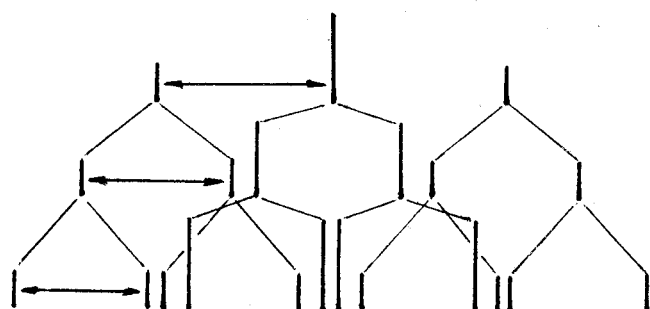
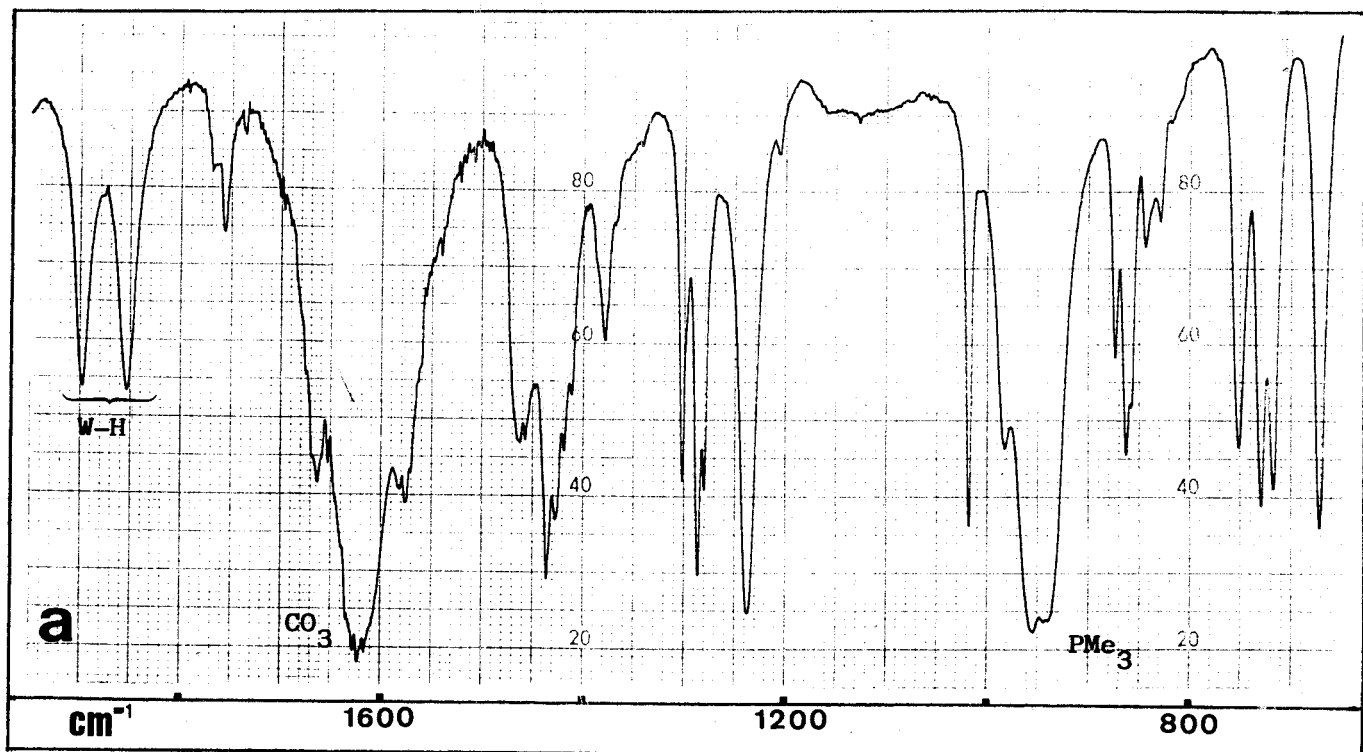
Por último, la reacción del compuesto 34 disuelto en éter de petróleo, con CO_2 bajo una presión de 2-3 atm, produce un precipitado amarillo identificado como el hidruro complejo $\text{WH}_2(\text{CO}_3)(\text{PMe}_2)_4$, 35, cuyas características se describen con detalle en la sección siguiente, y una disolución en la que se identifica ácido propiónico de la forma indicada con anterioridad.

III.4.2.- Reacción del complejo trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con dióxido de carbono e hidrógeno : formación del hidruro carbonato $\text{WH}_2(\text{CO}_3)(\text{PMe}_3)_4$, 35.

Con la finalidad de efectuar la síntesis directa del hidruropropionato complejo 34 se llevó a cabo la reacción del complejo trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con una mezcla de $\text{CO}_2:\text{H}_2$ (1:1, 4 atm). Este proceso no produce sin embargo el complejo esperado, sino un sólido de color amarillo, de ~~escasa~~ solubilidad en los di solventes orgánicos comunes, de composición $\text{WH}_2(\text{CO}_3)(\text{PMe}_3)_4$, 35. Aunque este compuesto se ha caracterizado de forma inequívoca me diante datos analíticos y espectroscópicos (Tabla 18), se desconoce hasta el presente la naturaleza precisa de las especies implicadas en su formación.

El espectro de IR de esta sustancia muestra dos absorciones a 1875 y 1750 cm^{-1} , que se pueden atribuir a las vibraciones de tensión de los enlaces W-H, y una banda muy intensa a 1610 cm^{-1} debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C-O})$ del ligando carbonato. La energía de esta banda sugiere naturaleza bidentada para dicho ligando. La figura 38 muestra el espectro de IR (Nujol) de esta sustancia.

El espectro de RMN de protón del complejo 35 está constituido por un triplete a 1.4 ppm y un doblete con intensidad central a 1.6 (relación de intensidades 1:1) atribuibles a los ligandos PMe_3 , y por una señal compleja aunque simétrica (figu-



$${}^2J_{\text{H-P}_m} = 46.7 \text{ Hz}$$

$${}^2J_{\text{H-P}_x} = 40.4 \text{ Hz}$$

$${}^2J_{\text{H-P}_y} = 36.5 \text{ Hz}$$

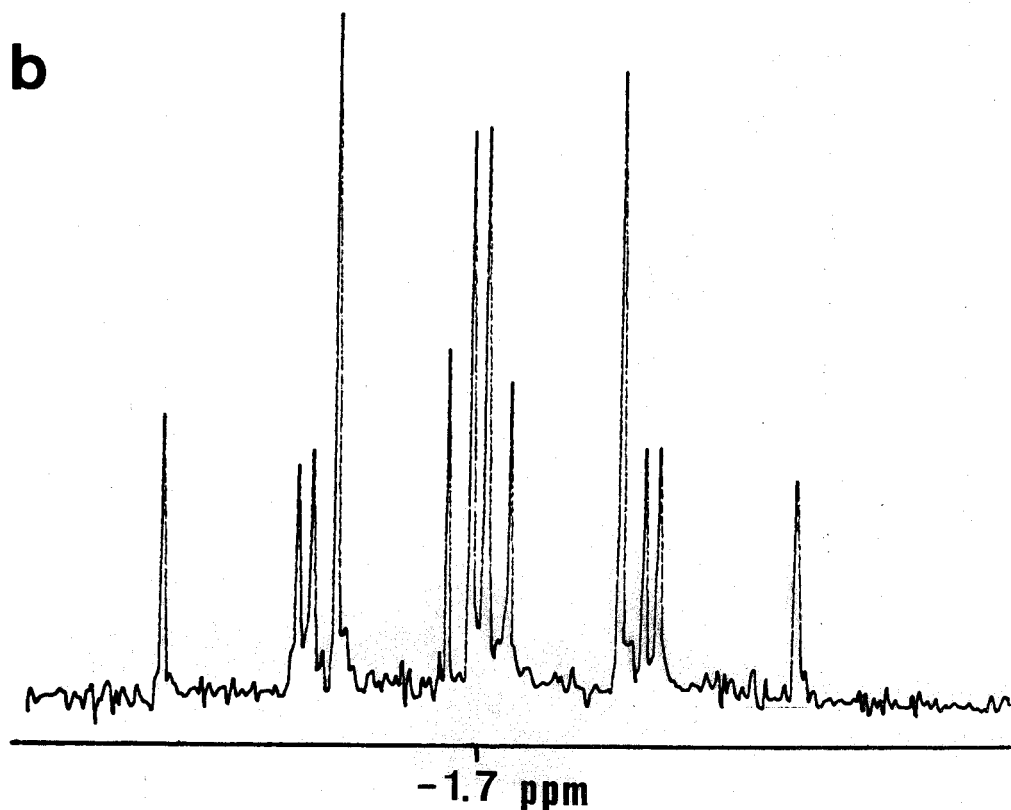


Figura 38. Espectros de $\text{WH}_2(\text{CO}_3\text{PMe}_3)_4$, 35: a) IR (Nujol); b) ${}^1\text{H}$, zona de hidruros.

ra 38), centrada a -1.7 ppm, debida a los ligandos hidruro. Los dos protones se acoplan a dos núcleos de fósforo con igual constante (${}^2J(\text{H}-\text{P}_M) = 46.7$ Hz) y a los otros dos con constantes diferentes (${}^2J(\text{H}-\text{P}_X) = 40.4$ y ${}^2J(\text{H}-\text{P}_Y) = 36.5$ Hz). El espectro de ${}^{31}\text{P}$ (figura 39) está constituido por un conjunto de señales característico de un sistema de spin A_2X_2 ($\delta_A = -9.1$, $\delta_X = -16.1$, ${}^2J(\text{P}-\text{P}) = 8$ Hz, ${}^1J(\text{P}_A-\text{W}) = 217$ Hz y ${}^1J(\text{P}_X-\text{W}) = 211$ Hz). La presencia de dos ligandos hidruro en la molécula de este complejo se demuestra mediante experimentos de desacoplamiento parcial como se observa en la citada figura 39.

La existencia de un ligando carbonato en la esfera de coordinación del metal en el complejo 35 implica muy probablemente la participación de agua en la reacción que conduce a su formación. El proceso no es sin embargo claro, y la adición deliberada de agua al medio de reacción, aunque acelera ésta, no aumenta el rendimiento en el compuesto 35, que es tan sólo moderado. Por otra parte, aunque la formación de esta sustancia se puede considerar, en un sentido formal, como el resultado de un proceso de adición oxidativa de "ácido carbónico, H_2CO_3 ", es decir, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, al complejo de etileno trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$, el hidrógeno unido al metal en el complejo $\text{WH}_2(\text{CO}_3)(\text{PMe}_3)_4$, 35, no procede del agua sino del H_2 utilizado para la reacción. Así, en ausencia de H_2 no se forma el complejo 35, mientras que con $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{D}_2\text{O}$ se obtiene el compuesto 35 no deuterado, y con $\text{CO}_2 + \text{D}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (ó D_2O) se obtiene $\text{WD}_2(\text{CO}_3)(\text{PMe}_3)_4$ ($\nu(\text{W}-\text{D}) = 1345$ y 1260 cm^{-1}). Resulta por tanto evidente que el ligando hidruro procede del H_2 utilizado para la reacción, y que el agua juega un papel esencial para la formación del ligando CO_3^{2-} . El destino de los dos átomos de hidrógeno de la molécula de agua, supuestamente implicada en la formación del grupo carbonato, no se ha podido determinar. El complejo deuterado, $\text{WD}_2(\text{CO}_3)(\text{PMe}_3)_4$ intercambia con rapidez H_2 por D_2 transformándose en el hidruro $\text{WH}_2(\text{CO}_3)(\text{PMe}_3)_4$. En el espectro de RMN de ${}^2\text{D}$ del producto deuterado se observa un pseudoquintete a -1.8 ppm con ${}^2J(\text{D}-\text{P}) = \sim 5$ Hz.

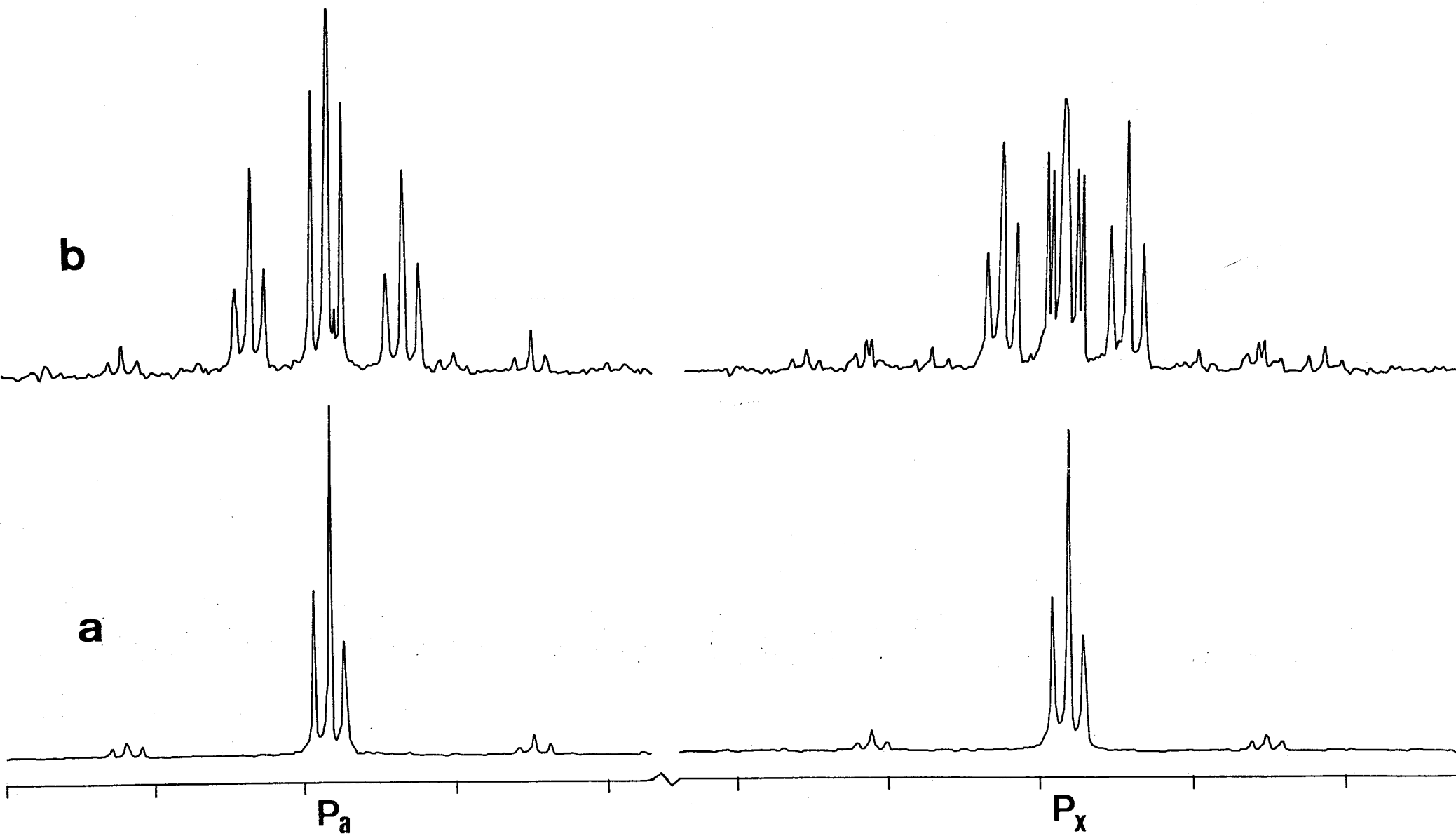


Figura 39. Espectro de RMN de ^{31}P del complejo $\text{WH}_2(\text{CO}_3)(\text{PMe}_3)_4$: a) $^{31}\text{P}({}^1\text{H})$;
 b) ^{31}P desacoplando ${}^1\text{H}$ excepto hidruros.

W(CO ₃)L(PMe ₃) ₄	Color	Anal. (%) ^a		IR(cm ⁻¹) ^b	¹ H		³¹ P ¹ H	
		C	H		W-H	PMe ₃	ppm	¹ J(W-P)
L= CO ^c	Azul	29.2 (29.2)	6.3 (6.3)	1790 CO 1600 CO ₃		1.5 t 1.6 di	-5.6 t -14.5 t	n.o. n.o. ² J(P-P)= 17 Hz
L= H ₂ ^c	Amarillo	28.2 (28.4)	6.9 (6.9)	1875 W-H 1750 W-H 1610 CO ₃	-1.7 m	1.4 t 1.6 di	-9.1 t -16.1 t	217 211

^aValores calculados entre paréntesis. ^bEn Nujol. ^cEspectros de RMN en Cl₂CD₂ a 20°C. (t= triplete, m= multiplete, di= doblete con intensidad central, n.o.= no observado).

Tabla 18 . Datos analíticos y espectroscópicos de los carbonato-complejos 35 y 36.

Finalmente es de interés señalar que el complejo análogo de molibdeno, $\text{MoH}_2(\text{CO}_3)(\text{PMe}_3)_4$, se ha obtenido también en nuestro Departamento, aunque con independencia a este trabajo⁵⁵, siguiendo un procedimiento similar. En lo que respecta al de wolframio, 35, muy recientemente se ha comunicado su obtención, en forma preliminar⁷⁴, aunque no se han incluido datos analíticos o espectroscópicos.

III.4.3.- Reacción de los complejos cis- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$, 8, y $\text{W}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_5$, 9, con CO_2 .

En un trabajo realizado en nuestro Departamento de forma simultánea al que corresponde a esta Tesis Doctoral se ha demostrado⁵⁵ que la reacción del complejo cis- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ con CO_2 produce una mezcla de tres complejos que incluye un bisaducto de dióxido de carbono, trans- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ ³⁰ y los carbonilcarbonatos complejos $\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_4$ y $[\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]_2$ ⁴¹.

El estudio del sistema análogo de wolframio no ha producido frutos similares, puesto que, como se discutirá a continuación, sólo ha permitido la caracterización completa del carbonato $\text{W}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_4$, 36. Cuando se hace reaccionar una disolución de los complejos cis- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ o $\text{W}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_5$ con CO_2 , a la temperatura ambiente y presión atmosférica, bajo irradiación de una lámpara de Hg, se obtiene un sólido microcristalino, de color azul-violáceo, cuyo espectro de IR presenta dos absorciones intensas a 1790 y 1600 cm^{-1} , atribuibles a las vibraciones de tensión de los enlaces carbono-oxígeno de los ligandos carbonilo y carbonato, indicando la frecuencia de la última banda que el grupo carbonato se coordina al metal a través de dos de los tres átomos de oxígeno (figura 40). Los datos anteriores, junto con los de análisis elemental obtenidos para este compuesto y su semejanza con el compuesto análogo de Mo, permiten proponer la formulación

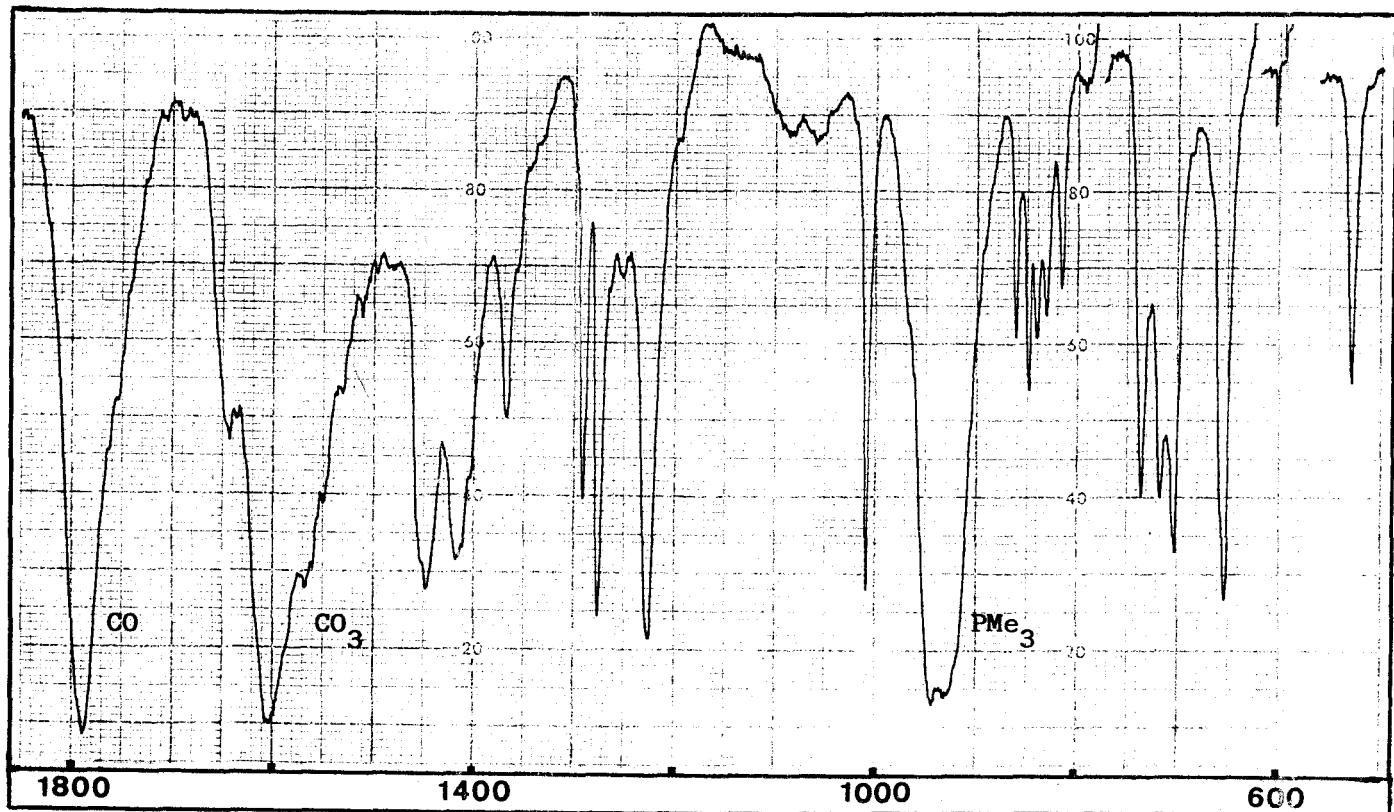
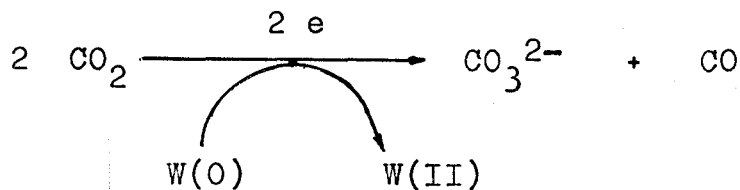


Figura 40. Espectro de IR (Nujol) de $W(CO_3)(CO)(PMe_3)_4$, 36.

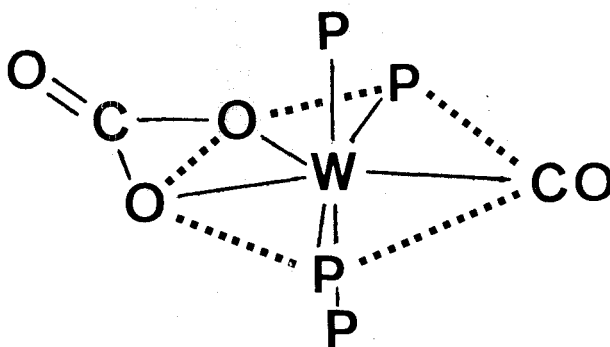
$W(CO_3)(CO)(PMe_3)_4$, 36, para esta sustancia. Su formación corresponde, en un sentido formal, a un proceso de desproporción reductiva de dos moléculas de CO_2 , inducida por el complejo de dinitrógeno :



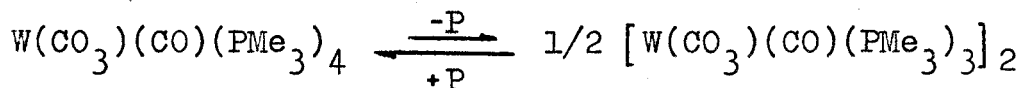
A diferencia del complejo análogo de Mo, que tiene existencia efímera en disolución, transformándose en la especie dinuclear $[Mo(CO_3)(CO)(PMe_3)_3]_2$ por pérdida de un ligando fosfina, el compuesto 36 es estable en disolución y puede cristalizarse de mezclas THF- Cl_2CH_2 . Ello ha permitido su caracterización mediante espectroscopía de RMN (Tabla 18): El espectro de 1H está constituido por un triplete ancho a 1.5 ppm y un doblete con intensidad central a 1.6 ppm, correspondientes a dos pares de ligandos PMe_3 en

posiciones mutuamente trans y cis, respectivamente, mientras que el de ^{31}P corresponde a un sistema de spin A_2X_2 con $\delta_{\text{P}_A} = -5.6$, $\delta_{\text{P}_X} = -14.5$, $^2J(\text{P-P}) = 17$ Hz. Sobre la base de estos datos y otros ya comentados se puede proponer para este compuesto la estructura XXIII que se muestra a continuación :

XXIII



La escasa tendencia a la disociación de PMe_3 que presenta el complejo 36 no ha hecho posible la caracterización completa de la especie binuclear $[\text{W}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]_2$, que se ha obtenido en ocasiones en forma pulverulenta, y para la que sólo se dispone de datos de IR. A diferencia del sistema análogo de Mo, el equilibrio 27 se halla muy desplazado hacia la izquierda, de



tal manera que el calentamiento del compuesto 36 en tolueno a 80-90°C durante varias horas, o los intentos de eliminar PMe_3 del medio mediante reacción con un aceptor de PMe_3 como $\text{Ni}(\text{cod})_2$, sólo conducen a mezclas de 36 y la especie binuclear $[\text{W}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]_2$. Este último compuesto se caracteriza por absorciones en el IR a 1740 y 1500 cm^{-1} debidas a los ligandos carbonilo y carbonato, respectivamente.

IV. CONCLUSIONES

1. El complejo $\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)_3$, preparado por reacción de $\text{MoCl}_4(\text{THF})_2$ con PMe_3 en condiciones determinadas, es un excelente material de partida para la síntesis de diversos compuestos de molibdeno en bajos estados de oxidación, en particular de los complejos de $\text{Mo}(0)$ cis- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ y trans- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$.

2. La reacción de los oxoderivados $\text{MOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) con diversos xantatos, KS_2COR , ha permitido la caracterización de un nuevo tipo de oxocomplejos de estos elementos, de composición $\text{MO}[\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OR}](\eta^3\text{-S}_2\text{COR})$, conteniendo el ligando zwitteriónico $\text{S}_2\text{C}^-(\text{PMe}_3)\text{OR}$, formado por ataque nucleofílico de una molécula de PMe_3 sobre un ligando xantato coordinado. La existencia de dicho ligando, demostrada mediante estudios de RMN (^1H , ^{31}P y ^{13}C), se ha confirmado por difracción de rayos X, técnica que ha puesto asimismo de manifiesto el modo de coordinación muy poco usual, $\eta^3\text{-S}_2\text{COR}$ ó $\underline{\text{S}}, \underline{\text{S}}, \underline{\text{C}}\text{-S}_2\text{COR}$, del otro ligando xantato.

3. El estudio de las propiedades químicas del compuesto trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$, obtenido por reducción del $\text{WCl}_4(\text{PMe}_3)_3$ con amalgama de sodio bajo atmósfera de etileno, permite concluir que la tendencia a la disociación de uno de los ligandos PMe_3 domina buena parte de su química. Esta tendencia se ha aprovechado

con éxito para la síntesis de diversos compuestos de composición trans,mer- $W(C_2H_4)_2(L)(PMe_3)_3$, trans,trans,trans- $W(C_2H_4)_2(L)_2(PMe_3)_2$ y trans,trans- $W(C_2H_4)_2(CO)(CNR)(PMe_3)_2$, donde L representa a los ligandos carbonilo o isonitrilo. Los estudios anteriores se han extendido a los derivados análogos de molibdeno.

4. La reacción del complejo trans- $W(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ con CO_2 conduce al compuesto $(W(H_2C=CHCOOH)(C_2H_4)(PMe_3)_2)_2$, que contiene un ligando acrílico, formado por acoplamiento de una molécula de etileno con una de CO_2 , en la esfera de coordinación del metal. Este proceso, para el que no existen precedentes en la bibliografía, puede hacerse cíclico, aunque estequiométrico, en condiciones apropiadas.

5. La hidrogenación en condiciones suaves del ligando acrílico del compuesto anterior produce propionato, también coordinado al metal. El compuesto resultante, $WH_3(OOCCH_2CH_3)(PMe_3)_4$, regenera asimismo el producto de partida, trans- $W(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$, por reacción con nBuLi bajo atmósfera de etileno.

6. Los estudios de difracción de rayos X realizados con el complejo $WH_3(OOCCH_2CH_3)(PMe_3)_4$ permiten concluir que las moléculas de dicho compuesto tienen geometría dodecaédrica distorsionada, con el grupo propionato actuando como ligando monodentado. Uno de los enlaces W-P, el que ocupa la posición aproximadamente trans respecto a la agrupación W-O, es considerablemente más corto que los restantes, y ello puede atribuirse a una influencia trans inversa, originada por la donación $\pi O \rightarrow W$.

7. Las reacciones del dióxido de carbono con diversos complejos de wolframio en bajos estados de oxidación no han conducido, en ninguno de los sistemas estudiados, a la formación de aductos que contengan al CO_2 coordinado de manera intacta. Así, el complejo de N_2 , cis- $W(N_2)_2(PMe_3)_4$, induce la desproporción reductiva del CO_2 , con formación de $W(CO_3)(CO)(PMe_3)_4$, mientras

que la acción de CO_2 e H_2 sobre el compuesto trans- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$, en presencia de agua, produce el hidrurocarbonato $\text{WH}_2(\text{CO}_3)(\text{PMe}_3)_4$. Otros sistemas estudiados conducen a resultados similares.

V. BIBLIOGRAFIA

- 1) D.F. Steele, T.A. Stephenson. Inorg.Nucl.Chem.Lett. 9, 777 (1973).
L. Ricard, P. Karagiannidis, R. Weiss. Inorg.Chem. 12, 2179 (1973).
- 2) F.A.Cotton, M.W. Extine, R.H. Niswander. Inorg.Chem. 17, 692 (1978).
- 3) R.N. Jowitt, P.C.H. Mitchell. J.Chem.Soc.(A) 2632 (1969).
G.J.J. Chen, J.W. McDonald, W.E. Newton. Inorg.Chem. 15, 2612 (1976).
- 4) P.W. Schneider, D.C. Bravard, J.W. McDonald, W.E. Newton. J.Am.Chem.Soc. 94, 8640 (1972).
L. Ricard, R. Weiss. Inorg.Nucl.Chem.Lett. 10, 217 (1974).
- 5) J.W. McDonald, J.L. Corbin, W.E. Newton. J.Chem.Soc. Dalton Trans 1044 (1974).
- 6) J. Hyde, K. Venkatasubramanian, J. Zubieta. Inorg.Chem. 17, 414 (1978).
- 7) R.A. Winograd, D.L. Lewis, S.J. Lippard. Inorg.Chem. 14, 2601 (1975).
- 8) J.P. Fackler, W.C. Seidel. Inorg.Chem. 8 1631 (1969).
- 9) F.W. Einstein, E. Enwall, N. Flitcroft, J.M. Leach. J.Inorg. Nucl.Chem. 34, 885 (1972).
- 10) W.C. Zeise. Pogg.Ann. 21, 497 (1831).
- 11) M.J.S. Dewar. Bull.Soc.Chim.Fr. 18, C79 (1951).
J. Chatt, L.A. Duncanson. J.Chem.Soc. 2939 (1953).
- 12) L. Vaska. Acc.Chem.Res. 1, 335 (1968).
- 13) G.J. Kubas. J.Chem.Soc. Chem. Commun. 61 (1980).
H.J. Wasserman, G.J. Kubas, R.R. Ryan J.Am.Chem.Soc. 108, 2294 (1986).
- 14) E. Carmona, J.M. Marín, M.L. Poveda, J.L. Atwood, R.D. Rogers. J.Am.Chem.Soc. 105, 3014 (1983).
- 15) J.W. Byrne, H.U. Blaser, J.A. Osborn. J.Am.Chem.Soc. 97, 3871 (1975).
- 16) J.E. Salt, G.S. Girolami, G. Wilkinson, M. Montevalli, M.

- Thornton-Pett, M.B. Hursthouse. J.Chem.Soc. Dalton Trans 685 (1985).
- 17) R. Cramer, J.B. Kline, J.D. Roberts. J.Am.Chem.Soc. 91, 2519 (1969).
- 18) P.M. Treichel. Adv.Organometal.Chem. 11, 21 (1973).
- 19) Y. Yamamoto. Coord.Chem.Rev. 32, 193 (1980).
- 20) E. Singleton, H.E. Oosthuizen. Adv.Organometal.Chem. 22, 209 (1983).
- 21) J. Chatt, A.J.L. Pombeiro, R.L. Richards, G.H.D. Royston, K. W. Muir, R. Walker. J.Chem.Soc. Chem.Comm. 708 (1975).
- 22) W.E. Carroll, M. Green, A.M. Galas, M. Murray, T.W. Turney, A.J. Welch, P. Woodward. J.Chem.Soc. Dalton Trans 80 (1980).
- 23) Miguel Angel Muñoz Jorba. Tesis de Licenciatura. Marzo 1986.
- 24) M. Aresta, C.F. Nobile, V.G. Albano, E. Forni M. Manassero. J.Chem.Soc. Chem.Comm. 636 (1975).
M. Aresta, C.F. Nobile. J.Chem.Soc. Dalton Trans 708 (1977).
- 25) T. Herskovitz, L.J. Guggenberger. J.Am.Chem.Soc. 98, 1615 (1976).
- 26) G.S. Bristow, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert. J.Chem.Soc Chem. Commun. 1145 (1981).
- 27) S. Gambarotta, F. Arena, C. Floriani, P.F. Zanazzi. J.Am.Chem. Soc. 104, 5082 (1982).
- 28) J.C. Calabrese, T. Herskovitz, J.B. Kinney. J.Am.Chem.Soc. 105, 5914 (1983).
- 29) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chesi-Villa, C. Guastini. J.Am.Chem.Soc. 107, 2985 (1985).
- 30) R. Alvarez, E. Carmona, J.M. Marín, M.L. Poveda, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge. J.Am.Chem.Soc. 108, 2286 (1986).
R. Alvarez, E. Carmona, J.M. Marín, M.L. Poveda, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge. J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1326 (1984).
- 31) S.A. Cohen, J.E. Bercaw. Organometallics 4, 1006 (1985).
- 32) B. Demerseman, R. Mahé, P.H. Dixneuf. J.Chem.Soc. Chem.Comm.

- 1394 (1984).
- 33) P.L. Bellón, S. Cenini, F. Demartin, M. Pizzotti, F. Porta. J.Chem.Soc. Chem.Comm. 265 (1982).
S. Cenini, F. Porta, M. Pizzotti, C. Crotti. J.Chem.Soc. Dalton Trans 163 (1985).
- 34) H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger, M.J. Romeo. J.Organomet.Chem 266, 203 (1984).
H. Hoberg, D. Schaefer. J.Organomet.Chem. 251, C51 (1983).
- 35) H. Hoberg, G. Burkhart. Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 21, 76 (1982).
H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart. J.Organomet.Chem. 228, C21 (1982).
- 36) H. Hoberg, B.W. Oster. J.Organomet.Chem. 266, 321 (1984).
- 37) H. Hoberg, D. Schaefer, B.W. Oster. J.Organomet.Chem. 266, 313 (1984).
H. Hoberg, D. Schaefer. J.Organomet.Chem. 255, C15 (1983).
H. Hoberg, B. Apotecher. J.Organomet.Chem. 270, C15 (1984).
- 38) H. Hoberg, K. Stümmermann. J.Organomet.Chem. 275, 239 (1985).
H. Hoberg, K. Stümmermann. J.Organomet.Chem. 264, 379 (1984).
H. Hoberg, K. Radine, A. Milchereit. J.Organomet.Chem. 280, C60 (1985).
H. Hoberg, K. Stümmermann, A. Milchereit. J.Organomet.Chem. 288, 237 (1985).
- 39) D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N.N. Thanh, W. Schade, I. Leban. Z.Naturforsch 38b, 835 (1983).
D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, L. Andersen, O. Lindqvist. J.Organomet.Chem. 276, 99 (1984).
D. Walther, E. Dinjus, H. Görls, J. Sieler, O. Lindqvist, L. Andersen. J.Organomet.Chem. 286, 103 (1985).
- 40) G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini. J.Am.Chem.Soc. 101, 1767 (1979).
- 41) E. Carmona, F. González, M.L. Poveda, J.M. Marín, J.L. Atwood, R.D. Rogers. J.Am.Chem.Soc. 105, 3365 (1983).
R. Alvarez, E. Carmona, M.L. Poveda, R. Sánchez-Delgado. J.Am.Chem.Soc. 106, 2731 (1984).

- 42) S. Krogsrud, S. Komiya, T. Ito, J.A. Ibers, A. Yamamoto. Inorg.Chem. 15, 2798 (1976).
- 43) Pilar Palma Ramírez. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla. En preparación.
- 44) D.F. Shriver. "The manipulation of air-sensitive compounds". McGraw-Hill Book Company, New York (1969).
- 45) W. Wolfsberger, H. Schmidbaur. Synth. and React.Inorg.Metal-
Org.Chem. 4, 149 (1974).
- 46) G.W. Gokel, R.P. Widera, W.P. Weber. Organic Syntheses 55, 96 (1976).
- 47) J.R. Dilworth, R.L. Richards. Inorg.Synth. XX, 121 (1980).
- 48) P.R. Sharp, R.R. Schrock. J.Am.Chem.Soc. 102, 1430 (1980).
P.R. Sharp. Organometallics 3, 1217 (1984).
- 49) E. Carmona, L. Sánchez, M.L. Poveda, R.A. Jones, J.G. Hehner. Polyhedron 2, 797 (1983).
- 50) E. Carmona, J.M. Marín, M.L. Poveda, J.L. Atwood, R.D. Rogers. Polyhedron 2, 185 (1983).
- 51) E. Carmona, J.L. Atwood, W.E. Hunter, G. Wilkinson. J.Chem.
Soc. Dalton Trans 467 (1980).
- 52) E. Carmona, A. Galindo, L. Sánchez, A.J. Nielson, G. Wilkinson. Polyhedron 3, 347 (1984).
- 53) F.G.N. Cloke, K.P. Cox, M.L.H. Green, J. Bashkin, K. Prout. J.Chem.Soc. Chem.Commun. 393 (1982).
- 54) R. Mathieu, M. Lenzi, R. Poilblanc. Inorg.Chem. 9, 2030 (1970).
R. Mathieu, M. Lenzi, R. Poilblanc. J.Organomet.Chem. 104, 323 (1976).
- 55) Rafael Alvarez Scholl. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla. En preparación.
- 56) N. Walker, D. Stuart. Acta Cryst. A39, 158 (1983).
- 57) "International Tables for X-ray Crystallography". Kynoch Press. Birmingham, England (1974). Vol IV.
- 58) B.Carruthers, D.W.J. Watkin. "CRYSTALS, an advanced Crystallographic Program System". Chemical Crystallographic Laboratory,

University of Oxford, England (1984).

- 59) J. Chatt, J.R. Dilworth, R.L. Richards. Chem.Rev. 78, 589 (1978).
- 60) E. Carmona, A. Galindo, R.D. Rogers, J.L. Atwood, L.G. Canada. J.Organomet.Chem. 277, 403 (1984).
- 61) K. Nakamoto. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons. New York (1977).
- 62) M.G. Mason, P.N. Swepston, J.A. Ibers. Inorg.Chem. 22, 421 (1983).
- 63) E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, J.M. Marín, M. Paneque, M.L. Poveda. Organomet. 3, 1438 (1984).
- 64) R.R. Schrock, L.G. Sturgeooff, P.R. Sharp. Inorg.Chem. 22, 2801 (1983).
- 65) P.S. Pregosin, R.W. Kunz. "³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes". Eds: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld. Springer-Verlag, New York (1979).
- 66) H.H. Karsch. Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 16, 56 (1977).
- 67) E. Carmona, A. Galindo, M.L. Poveda, R.D. Rogers. Inorg.Chem. 24, 4033 (1985).
- 68) T.A. Albright, R. Hoffmann, J.C. Thibeault, D.L. Thorn. J. Am. Chem. Soc. 101, 3801 (1979).
C. Bachmann, J. Demynek, A. Veillard. J. Am. Chem. Soc. 100, 2366 (1978).
- 69) J. Chatt, C.M. Elson, A.J.L. Pombeiro, R.L. Richards, G.M.D. Royston. J. Chem. Soc Chem. Commun. 165 (1978).
- 70) J.M. Marín, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge. Resultados no publicados.
- 71) R.J. Abraham, P. Loftus. "Proton and carbon-13 NMR Spectroscopy. An Integrated Approach". Heyden & Son Ltd. (1980).
- 72) K.W. Chiu, R.A. Jones, G. Wilkinson, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik. J. Chem. Soc. Dalton Trans 1204 (1981).
- 73) D.L. Kepert. Progress in Inorg. Chem. Vol 24, 179.
- 74) M.L.H. Green, G. Parkin J. Chem. Soc Chem. Commun. 90 (1986).

- 75) R. Alvarez, E. Carmona, D.J. Cole-Hamilton, A. Galindo, I. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M.L. Poveda, C. Ruiz. J. Am. Chem. Soc. 107, 5529 (1985).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de Agustín B. Galindo del Pozo titulada "Nuevos compuestos de Mo y W conteniendo ligandos xantato, dinitrógeno, etileno e isocitilo. Estudio de su reactividad frente al CO₂" acordó otorgarle la calificación de apto con
laude por unanimidad

Sevilla, 30 de septiembre 1.986

El Vocal,

R. de Caley

El Presidente,

[Signature]

El Vocal,

[Signature]

El Secretario,

[Signature]

El Vocal

[Signature]

El Doctor

[Signature]