

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
NEGOCIADO DE TESIS

R.11-522

Queda registrado este Título de Doctor al  
folio 67 número 160 del libro  
correspondiente.

Sevilla, 12 MAYO 2000

El Jefe del Negociado.

*Rafael Fernández Laínez*



UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Departamento de Química Inorgánica

Instituto de Investigaciones Químicas

(Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja)

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES  
DE DIVERSOS COMPLEJOS DE  
MOLIBDENO CON LIGANDOS  
NITROSILO Y  
DIHIDROBIS(PIRAZOLIL)BORATO  
Y DE ALGUNOS ELEMENTOS  
MUY ELECTROPOSITIVOS  
CON CICLOPENTADIENILOS  
VOLUMINOSOS**

Rafael Fernández Laínez

Sevilla, 2000

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE DIVERSOS COMPLEJOS  
DE MOLIBDENO CON LIGANDOS NITROSILO  
Y BIS(PIRAZOLIL)BORATO Y DE ALGUNOS ELEMENTOS  
ELECTROPOSITIVOS CON CICLOPENTADIENILOS  
VOLUMINOSOS**

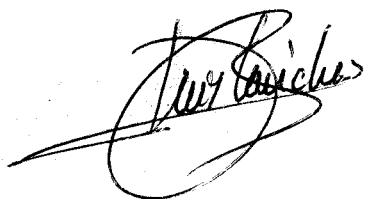
por  
Rafael Fernández Lainez

Trabajo presentado para aspirar  
al título de Doctor en Química  
Sevilla, 2000



Fdo.: Rafael Fernández Lainez

Los Directores:



Luis J. Sánchez Fernández  
Investigador Científico  
(CSIC)



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

**A mis padres**

**A mis hermanos**

**A Margarita**

AGRADEZCO:

Al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla y al Instituto de Investigaciones Químicas (Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja, CICIC) las facilidades prestadas que han hecho posible la realización de esta Tesis

Al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una Beca (FPI 95) durante el tiempo de realización de esta Tesis.

A los directores del trabajo, el Dr. Luis J. Sánchez Fernández por su inapreciable ayuda y enseñanzas y, de manera especial, al Dr. Ernesto Carmona Guzmán por el constante estímulo e inestimable ayuda, así como por la confianza depositada en mí.

Al Dr. Manuel López Poveda su valiosísima colaboración.

A Diego del Río Díaz-Jara su paciencia y esfuerzo en la realización de los cálculos teóricos de los berillocenos.

A los Dres. Enrique Gutiérrez-Puebla, Ángeles Monge y Caridad Ruiz del ICMM, la determinación de las estructuras cristalinas de algunos de los compuestos descritos en esta Memoria.

Al personal de administración, servicios, seguridad y mantenimiento, tanto de la Universidad como del CICIC.

A todos los compañeros del grupo, pasados y presentes, la ayuda que en todo momento me prestaron, en particular los compañeros del laboratorio May, Manolo, Andrés y Carmen, por las muchas horas de química y flamenco compartidas.

A mis amigos de fuera del trabajo, su comprensión a pesar de lo abandonados que los he tenido durante todo este tiempo.

A mis padres, a los que tanto debo, su constante apoyo y ayuda.

A mis hermanos y a mi familia, con los que siempre he podido contar, sus consejos y colaboración.

A Margarita su continuo apoyo, ayuda y aliento.



# INDICE

SUMARIO	I
LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS	VI

## CAPÍTULO I.- COMPUESTOS DE ALGUNOS METALES MUY ELECTROPOSITIVOS CON LIGANDOS CICLOPENTADIENILO VOLUMINOSOS

### I.1 INTRODUCCIÓN

I.1.1 Los ligandos de tipo ciclopentadienilo (Cp') y sus derivados	1
I.1.2 Metalocenos	3
I.1.2.1 Berilocenos (BeCp <sub>2</sub> )	4
I.1.2.2 Magnesocenos (MgCp <sub>2</sub> )	8
I.1.2.3 Algunas consideraciones de carácter general sobre los metalocenos de los elementos alcalinotérreos más pesados (Ca, Sr y Ba) y de los elementos de las series <i>f</i> , lantánidos y actínidos	10

### I.2 PARTE EXPERIMENTAL

I.2.1 Preparación de los berilocenos de composición Be(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> ( <b>1</b> ), Be(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>2</b> ) y Be(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) ( <b>3</b> )	15
I.2.2 Reacción de los berilocenos <b>1</b> , <b>2</b> y <b>3</b> con el 2,6-dimetilfenilisonitrilo (CNXyl). Obtención de los productos de composición (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Be[C(=NXyl)(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )] ( <b>4</b> ), (C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)Be[C(=NXyl)(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )] ( <b>5</b> ), (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Be[C(=NXyl)(β-C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)] ( <b>6</b> ), (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Be[C(=NXyl)(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)] ( <b>7</b> ), (C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)Be[C(=NXyl)(β-C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)] ( <b>8</b> ) y (C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)Be[C(=NXyl)(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)] ( <b>9</b> )	19

I.2.3 Preparación de los magnesocenos de composición $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2$ ( <b>10</b> ), $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$ ( <b>11</b> ) y $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ ( <b>12</b> )	27
I.2.4 Preparación del compuesto $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2(\text{THF})$ ( <b>13</b> )	28
I.2.5 Oxidación del producto <b>13</b> mediante dihalometanos. Obtención de los productos de composición $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2\text{X}(\text{THF})$ [X = Cl ( <b>14</b> ), Br ( <b>15</b> ), I ( <b>16</b> )]	29
I.2.6 Preparación de los compuestos de Th(IV) de composición $\text{Th}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Cl}_2[\text{LiCl}\cdot\text{DME}]_2$ ( <b>17</b> ) y $\text{Th}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2\text{Cl}_2$ ( <b>18</b> )	32

### I.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

I.3.1 Síntesis y estructura de los compuestos $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$ ( <b>1</b> ), $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ ( <b>2</b> ) y $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$ ( <b>3</b> )	35
I.3.2 Estudios espectroscópicos de RMN de los compuestos $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$ ( <b>1</b> ), $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ ( <b>2</b> ) y $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$ ( <b>3</b> )	46
I.3.3 Reacción de los berilocenos con 2,6-dimetilfenilisonitrilo (CNXyl)	57
I.3.3.1 Reacción del beriloceno $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ ( <b>2</b> ) con CNXyl	58
I.3.3.2 Reacción del beriloceno mixto $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})$ ( <b>3</b> ) con CNXyl	59
I.3.3.3 Reacción del $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$ ( <b>1</b> ) con el CNXyl	63
I.3.3.4 Estructura en el estado sólido de las moléculas de los iminoacilos <b>4</b> , <b>5</b> y <b>6</b>	65
I.3.3.5 Sobre el mecanismo de formación de los iminoacilos <b>4</b> a <b>9</b>	69
I.3.4 Compuestos de Mg, Sm y Th que contienen una agrupación $[\text{M}](\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2$	77
I.3.4.1 Síntesis y caracterización estructural de algunos magnesocenos $\text{MgCp}'_2$	77
I.3.4.2 Síntesis y caracterización de diversos compuestos de Sm(II) y Sm (III) que contienen a la agrupación $\{\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2\}$	82
I.3.4.3 Síntesis y caracterización espectroscópica de los compuestos de Th(IV) de composición $\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{LiCl}(\text{DME})$ ( <b>17</b> ) y $\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2\text{Cl}_2$ ( <b>18</b> )	91

### I.4 BIBLIOGRAFÍA

# CAPÍTULO II.- DIVERSOS NITROSILOS DE MOLIBDENO QUE CONTIENEN LIGANDOS DIHIDROBIS(PIRAZOLIL)-BORATO

## II.1 INTRODUCCIÓN

II.1.1	Complejos dihidribis(pirazolil)borato con interacción M-H-B de tipo agóstico	100
II.1.2	Complejos de alquino de Mo en bajo estado de oxidación	108
II.1.2.1	Características estructurales	108
II.1.2.2	Propiedades químicas	109
II.1.3	Complejos de óxido nítrico. Activación del grupo nitrosilo coordinado	113
II.1.3.1	Reacciones que implican al oxígeno del grupo nitrosilo coordinado	114
II.1.3.2	Reacciones que implican al nitrógeno del grupo nitrosilo coordinado	116

## II.2 PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1	Síntesis de los complejos $H_2B(pz)_2Mo(NO)(PMe_3)_3$ (1) y $[(\mu-H)HB(pz^*)_2]Mo(NO)(PMe_3)_2$ (2)	121
II.2.2	Síntesis de los complejos $H_2B(pz^*)_2MoL(NO)(PMe_3)_2$ (L = CO (3), $CH_2=CH_2$ (4))	124
II.2.3	Reacciones con los alquinos de los compuestos $H_2B(pz)_2Mo(NO)(PMe_3)_3$ (1) y $[(\mu-H)HB(pz^*)_2]Mo(NO)(PMe_3)_2$ (2)	127
II.2.4	Reacción de los complejos 2, 3, 6 y 9 con aldehídos y cetonas	139
II.2.5	Reacción del compuesto 3 con $CO_2$	157
II.2.6	Síntesis de los derivados de Mo(I) $H_2B(pz)_2MoX(NO)(PMe_3)_2$ (X=Cl (15); NCO (16); NCS (17))	159

## II.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

II.3.1 Síntesis de los complejos $H_2B(pz)_2Mo(NO)(PMe_3)_3$ ( <b>1</b> ) y $[(\mu-H)HB(pz^*)_2]Mo(NO)(PMe_3)_2$ ( <b>2</b> )	162
II.3.2 Síntesis de los complejos $H_2B(pz^*)_2MoL(NO)(PMe_3)_2$ (L = CO ( <b>3</b> ), $CH_2=CH_2$ ( <b>4</b> ))	166
II.3.2.1 Reacción del complejo <b>2</b> con CO	166
II.3.2.2 Reacción del complejo <b>2</b> con etileno	167
II.3.3 Reacciones de los compuestos $H_2B(pz)_2Mo(NO)(PMe_3)_3$ ( <b>1</b> ) y $[(\mu-H)HB(pz^*)_2]Mo(NO)(PMe_3)_2$ ( <b>2</b> ) con los alquinos. Síntesis y caracterización estructural del derivado $[(\mu-CHCH_2)HB(pz^*)_2]Mo(\eta^3-C_4H_4NO)(PMe_3)$ ( <b>12</b> )	169
II.3.3.1 Reacción del complejo <b>2</b> con acetileno a baja temperatura. Síntesis del complejo $H_2B(pz^*)_2Mo(NO)(PMe_3)_2(HC\equiv CH)$ ( <b>5</b> )	169
II.3.3.2 Reacción del complejo <b>2</b> con alquinos sustituidos. Síntesis de los complejos $(\mu-H)HB(pz^*)_2Mo(NO)(PMe_3)(RC\equiv CR')$ (R=H, R'=Me ( <b>6</b> ); R'=Ph ( <b>7</b> ); R=R'=Me ( <b>8</b> ); R=R'=Ph ( <b>9</b> ))	170
II.3.3.3 Algunas consideraciones acerca de la influencia de los coligandos en la formación de una interacción agóstica M-H-B en estos compuestos	173
II.3.3.4 Reacciones de los complejos <b>1</b> y <b>2</b> con acetileno (1-2 atm) a la temperatura ambiente. Síntesis de los complejos $[H_2B(pz)_2]Mo(\eta^3-C_4H_4NO)(PMe_3)L$ , (L= $HC\equiv CH$ ( <b>10</b> ); $PMe_3$ ( <b>11</b> )) y $[(\mu-CHCH_2)HB(pz^*)_2]Mo(\eta^3-C_4H_4NO)(PMe_3)$ ( <b>12</b> ). Caracterización estructural del compuesto <b>12</b>	175
II.3.4 Reacción de los complejos <b>2</b> , <b>3</b> , <b>6</b> y <b>9</b> con aldehídos y cetonas	184
II.3.5 Reacción del compuesto <b>3</b> con $CO_2$	189
II.3.6 Síntesis de los derivados de Mo(I) $H_2B(pz)_2MoX(NO)(PMe_3)_2$ (X=Cl ( <b>15</b> ); NCO ( <b>16</b> ); NCS ( <b>17</b> ))	193

## II.4 BIBLIOGRAFÍA

## CONCLUSIONES

# SUMARIO

La presente Tesis Doctoral tiene dos partes bien diferenciadas. En la primera (Capítulo I) se describe la síntesis, la caracterización estructural y espectroscópica y algunas propiedades químicas de diversos compuestos de metales muy electropositivos (Be, Mg, Sm y Th) que contienen ligandos de tipo ciclopentadienilo voluminosos. La segunda (Capítulo II) desarrolla el estudio de la reactividad de diversos nitrosilos de molibdeno que contienen ligandos de tipo dihidrobis(pirazolil)borato frente a sustancias orgánicas insaturadas, algunas de las cuales sufren procesos de reducción (hidroboración).

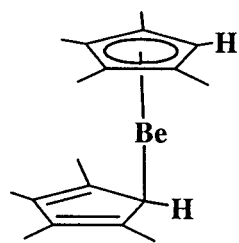
(A) El estudio de los compuestos que contienen ligandos ciclopentadienilo se puede dividir en dos partes. Por un lado, se describe la síntesis y caracterización estructural y espectroscópica de los berilocenos de composición  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$  (**1**),  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**2**) y  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$  (**3**), así como el estudio de sus reacciones con el 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (CNXyl), que originan los compuestos **4-9**. Dichos compuestos se formulan como iminoacilos, derivados aunque sólo sea en un sentido formal, de la inserción del CNXyl en un enlace sigma  $\text{Be}-\eta^1\text{-Cp}'$ .

Por otro lado, se describe la síntesis y caracterización de diversos compuestos de Mg, Sm y Th que contienen ligandos de tipo ciclopentadienilo voluminosos. El magnesoceno  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2$  (**10**) no está descrito en la bibliografía especializada, pero sí lo están los magnesocenos  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$  (**11**) y  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**12**), aunque la información que sobre ellos existe es muy incompleta, especialmente para el **11**.

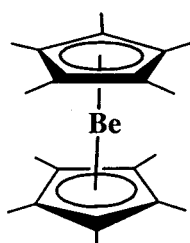
Los derivados de Sm estudiados **13-16** incluyen compuestos de Sm(II) y Sm(III), todos ellos con dos anillos voluminosos de tipo ciclopentadienilo,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ , y los de Th contienen a este elemento en su estado de oxidación habitual Th(IV) y tienen formulación  $\text{Th}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Cl}_2[\text{LiCl}\cdot\text{DME}]_2$  (**17**) y  $\text{Th}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2\text{Cl}_2$  (**18**).

A continuación se representan de manera esquemática las estructuras de los compuestos que sirven de base a este primer capítulo, especificándose, cuando procede, la estructura encontrada en el estado sólido mediante difracción de rayos X de

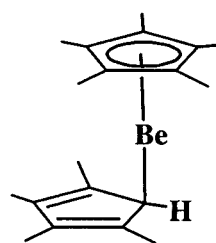
monocristal. Todas estas determinaciones han sido efectuadas por los Dres. Enrique Gutiérrez-Puebla, Ángeles Monge y Caridad Ruiz, del Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid, en adelante ICMM.



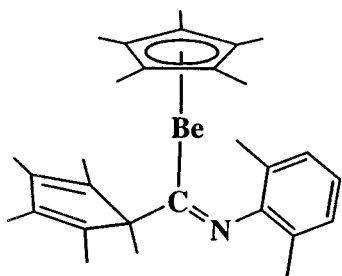
**1**  
rayos X



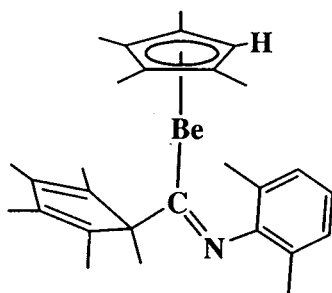
**2**  
rayos X



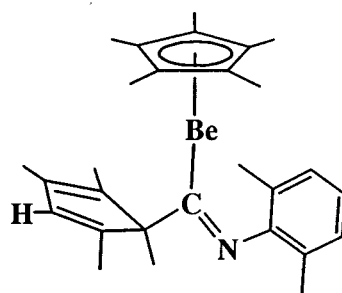
**3**  
rayos X



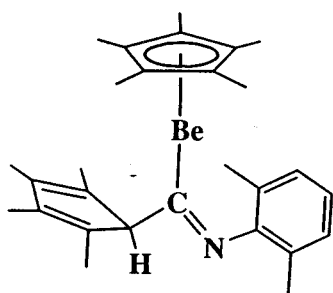
**4**  
rayos X



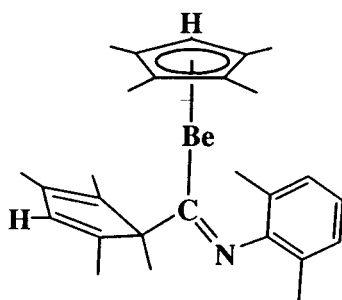
**5**  
rayos X



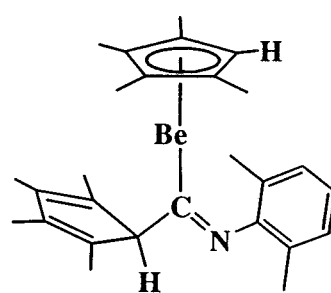
**6**  
rayos X



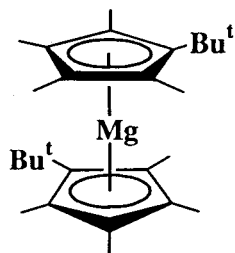
**7**



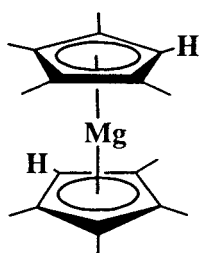
**8**



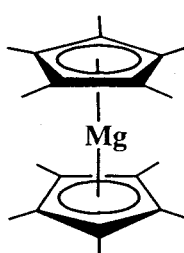
**9**



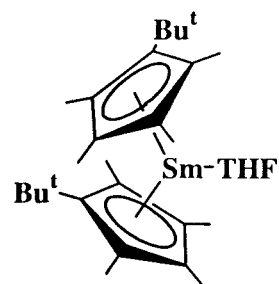
**10**  
rayos X



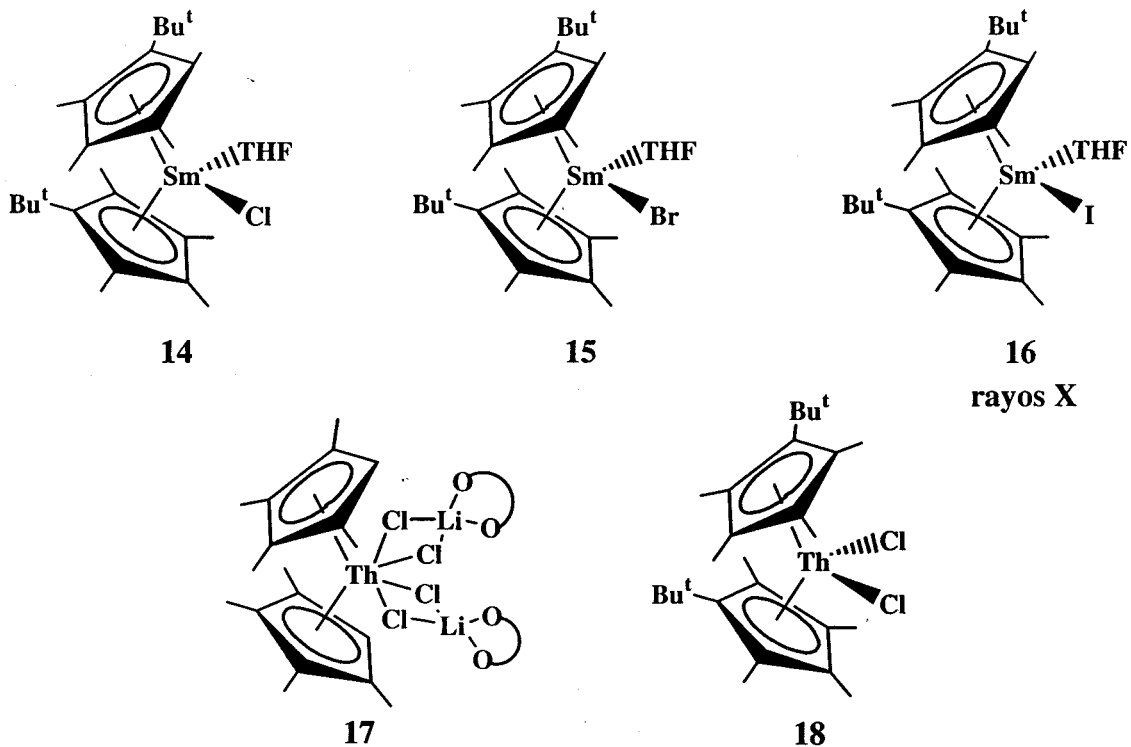
**11**



**12**  
rayos X

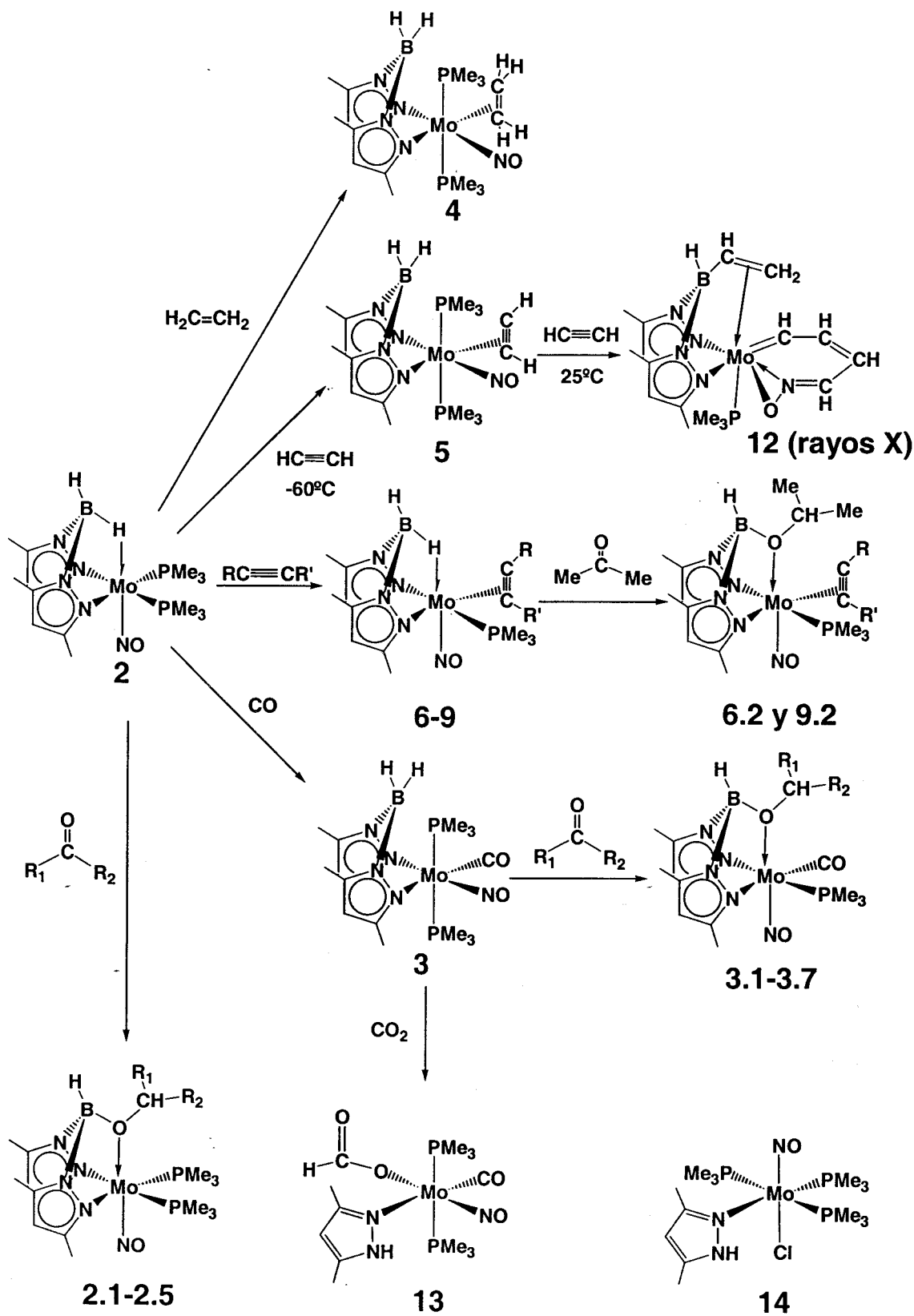


**13**  
rayos X

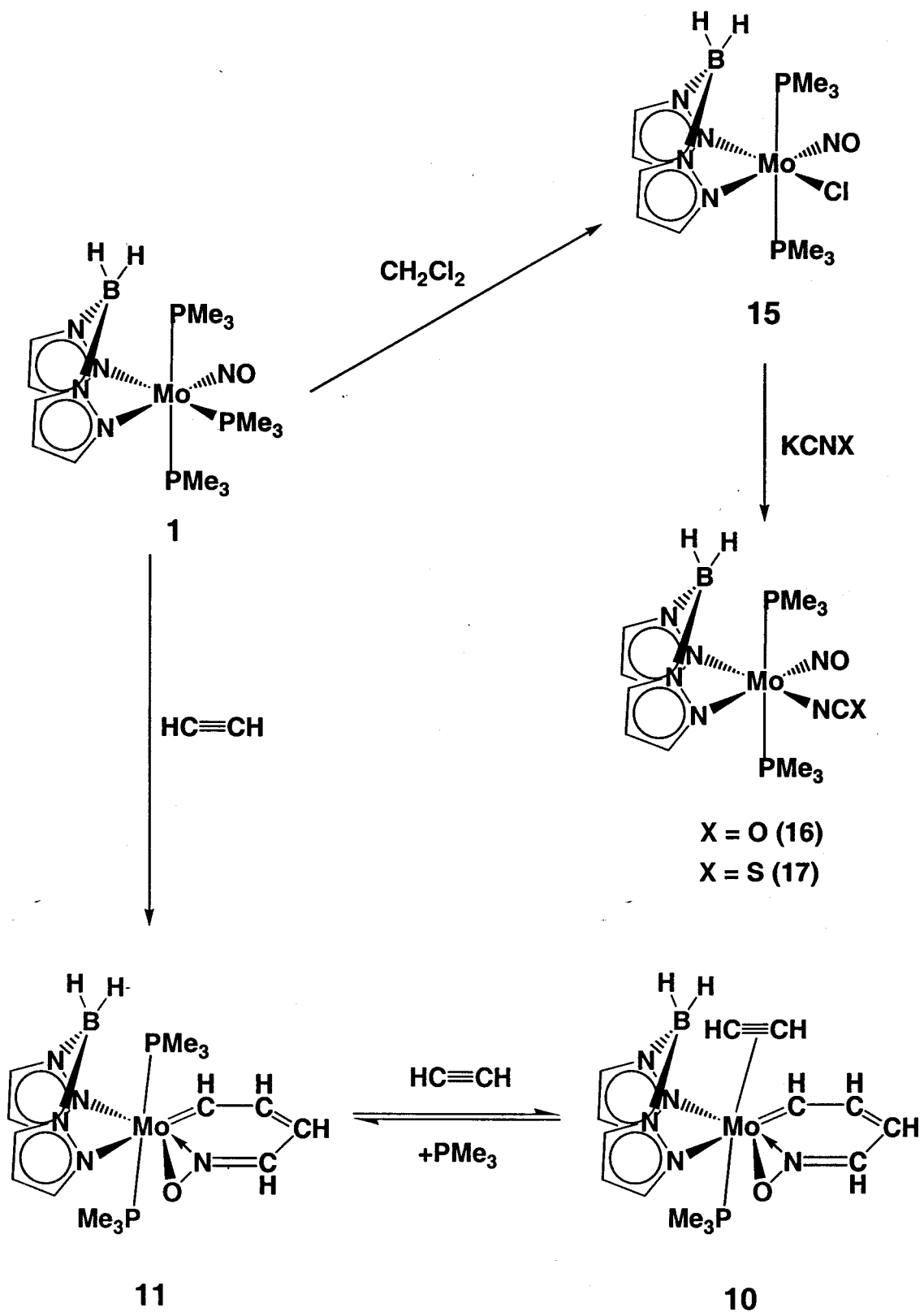


(B) En el Capítulo II se describe la síntesis y caracterización espectroscópica de los nitrosilos de molibdeno de composición  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$  (1) y  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$  (2), que contienen, respectivamente, el ligando Bp y Bp\* coordinados de forma diferente, el primero con su coordinación dihapto habitual y el segundo con una coordinación trihapto, merced a una interacción agóstica BHMo. La reacción de estos complejos con diferentes sustancias orgánicas insaturadas ha permitido efectuar un estudio de las diferentes posibilidades de enlace de estos ligandos. Como consecuencia de estos trabajos, se han conseguido caracterizar, entre otros, los compuestos  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_4\text{NO})(\text{PMe}_3)(\text{HC}\equiv\text{CH})$  (10),  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_4\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$  (11) y  $[(\mu\text{-CHCH}_2)\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_4\text{NO})(\text{PMe}_3)$  (12), este último mediante difracción de rayos X de monocristal, en los que el ligando nitrosilo se acopla a dos moléculas de acetileno para formar un metalacilo aromático de 6 átomos, un nitrosoareno, del que no existen precedentes bibliográficos.

Igualmente se ha estudiado la reducción del compuesto 1 en presencia de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , describiéndose algunos derivados de Mo(I). A continuación se representan de modo esquemático todos los compuestos de molibdeno citados en el presente capítulo.







## LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

### (A) Abreviaturas generales:

An	elemento actínido
Ar	grupo arilo, $C_6R_5$
$\alpha$	indicador de posición de un átomo o grupo (primera) respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia
$\beta$	indicador de posición de un átomo o grupo (segunda) respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia
Bp	dihidrobis(1-pirazolil)borato, $H_2B(pz)_2$
Bp*	dihidrobis(3,5-dimetilpirazolil)borato, $H_2B(pz^*)_2$
Bp'	Bp o Bp*
Bu <sup>t</sup>	$(CH_3)_3C$ , radical <i>terc</i> -butilo
CNXyl	2,6-dimetilfenilisonitrilo
Cp	ciclopentadienilo ( $C_5H_5$ ) y sus derivados
Cp <sup>+</sup>	tetrametilciclopentadienilo, $(C_5Me_4H)^+$
Cp*	pentametilciclopentadienilo, $(C_5Me_5)^+$
Cp <sup>B</sup>	<i>terc</i> -butiltetrametilciclopentadienilo, $(C_5Me_4Bu^t)^+$
Cp'	ciclopentadienilo en general, con o sin sustituyentes
cy	grupo ciclohexilo, $C_6H_{11}$
DME	1,2-dimetoxietano, $MeOCH_2CH_2OMe$
dppe	difenilfosfinaetano, $(Ph)_2PCH_2CH_2P(Ph)_2$
Et	grupo etilo, $CH_3CH_2$
Et <sub>2</sub> O	éter etílico, $(CH_3CH_2)_2O$
$\eta$	indicador de la hapticidad de un ligando
IR	infrarrojo
Me	grupo metilo, $CH_3$
$\mu$	indicador de la posición de un determinado ligando actuando como puente entre dos átomos, grupos, etc.
ORTEP	tipo de representación de datos cristalográficos (Oak Ridge Thermal Ellipsoid

	Program)
Ph	grupo fenilo, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Pr <sup>i</sup>	grupo <i>iso</i> -propilo, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
pz	anillo de pirazolilo, (C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )
pz*	anillo de 3,5-dimetilpirazolilo, (Me <sub>2</sub> C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H)
pz'	anillo de pirazolilo en general, con o sin sustituyentes
R	radical o grupo orgánico
Rdto.	rendimiento
RMN	resonancia magnética nuclear
THF	tetrahidrofurano, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Tp'	hidrotris(1-pirazolil)borato en general, con o sin sustituyentes
v	frecuencia de tensión de un determinado enlace
v <sub>asim</sub>	frecuencia de tensión asimétrica de un determinado enlace
v <sub>sim</sub>	frecuencia de tensión simétrica de un determinado enlace

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

Cq	carbono cuaternario
δ	desplazamiento químico en ppm
d	doblete
dd	doble doblete
ddd	doble doblete de doblete
dt	doble triplete
dq	doble cuartete
h	heptete
<sup>n</sup> J <sub>AB</sub>	constante de acoplamiento (en Hz) entre los núcleos A y B separados por n enlaces
<sup>n</sup> J <sub>ap AB</sub>	constante de acoplamiento aparente (en Hz) entre los núcleos A y B separados por n enlaces
m	multiplete
ppm	partes por millón
q	cuartete
qa	cuartete ancho

s	singlete
sa	singlete ancho
t	triplete
$w_{1/2}$	anchura media de una banda espectral

**CAPÍTULO I.-  
COMPUESTOS DE  
ALGUNOS METALES  
MUY ELECTROPOSITIVOS  
CON LIGANDOS  
CICLOPENTADIENILO  
VOLUMINOSOS**

# I.1- INTRODUCCIÓN



## I.1.- INTRODUCCIÓN

### I.1.1 Los ligandos de tipo ciclopentadienilo (Cp')\* y sus derivados:

El ciclopentadieno, un compuesto orgánico muy simple detectado por primera vez en las fracciones volátiles del alquitrán mineral, es el precursor de uno de los ligandos más importantes en Química Organometálica, puesto que está presente como grupo  $C_5H_5$  o como alguno de sus múltiples derivados sustituidos en más del 80% de los complejos organometálicos. El descubrimiento fortuito del ferroceno  $Fe(\eta^5-C_5H_5)_2$ <sup>[1a]</sup> y sobre todo la propuesta para el mismo de una estructura de tipo sandwich propició el desarrollo de la química organometálica como una disciplina independiente, gracias en gran medida a los trabajos de Fischer,<sup>[1b]</sup> Wilkinson y Woodward,<sup>[2]</sup> y Dunitz.<sup>[3]</sup> Desde entonces, este ligando y sus análogos (Cp') han desempeñado un papel crucial en el desarrollo de la química organometálica.<sup>[4]</sup>

Desde su descripción en 1967,<sup>[5]</sup> el ligando análogo pentametilciclopenta-dienilo ( $C_5Me_5$ , Cp\*) es el derivado de Cp más utilizado, ya que la mayor solubilidad y estabilidad (tanto térmica como frente a la oxidación y la reducción) que confiere a sus compuestos facilita su aislamiento y estudio. La sustitución de todos los átomos de H por grupos Me varía las propiedades electrónicas y estéricas del anillo de Cp', de tal forma que existen diferencias significativas entre los complejos análogos que poseen ligandos Cp y Cp\*.<sup>[6]</sup> Los sustituyentes más voluminosos que el grupo Me pueden también originar propiedades físicas y químicas diferentes a las que poseen los complejos de Cp y Cp\*. En las dos últimas décadas han recibido una gran atención los compuestos que contienen ligandos Cp con sustituyentes muy voluminosos, entre otras por las razones siguientes:<sup>[6]</sup>

- o La ausencia de átomos de H unidos directamente al anillo evita procesos de metalación y de redistribución prototrópica.
- o Los efectos electrónicos de los sustituyentes pueden tener una influencia decisiva sobre la reactividad de los compuestos.

---

\* En la presente Tesis Doctoral el símbolo Cp se utiliza para representar de manera general a los ligandos de tipo ciclopentadienilo,  $C_5H_5$  y sus diversos derivados sustituidos.

- El mayor requerimiento estérico de estos ligandos permite la estabilización cinética de los compuestos que los contienen y hace a veces posible el aislamiento de especies termodinámicamente inestables.
- El empleo de estos sustituyentes voluminosos en los anillos de Cp puede conducir a estructuras moleculares insólitas. Con frecuencia se observan estructuras sustancialmente diferentes de las que presentan los compuestos análogos con sustituyentes menos voluminosos.

En este capítulo de la presente Tesis Doctoral se describen diversos compuestos que contienen los ligandos  $C_5Me_4H$  ( $Cp^+$ ),  $C_5Me_5$  ( $Cp^*$ ) y  $C_5Me_4Bu^t$  ( $Cp^B$ ) (Fig. 1) con algunos metales alcalinotérreos (Be, Mg), lantánidos (Sm) y actínidos (Th).

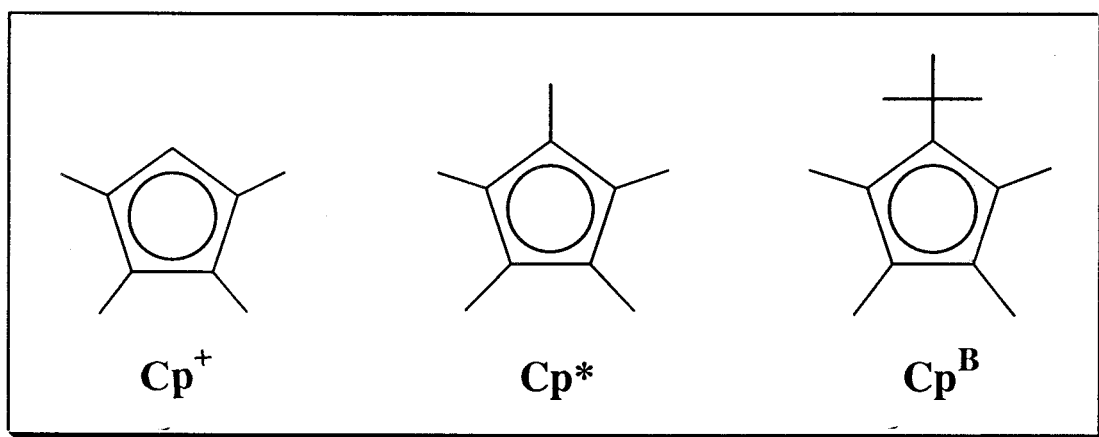


Fig. 1: Diferentes ligandos ciclopentadienilo empleados en la presente Tesis Doctoral

El ligando  $Cp^+$  se ha utilizado con anterioridad en nuestro grupo de investigación en trabajos relacionados con el que aquí se describe y ha permitido por ejemplo la obtención y caracterización estructural del primer carbonilo organometálico de un elemento de las series  $f$  (lantánidos y actínidos), el compuesto  $UCp_3^+(CO)$ .<sup>[51]</sup>



### I.1.2 Metalocenos:

Se conocen complejos del ligando Cp (enlazados al metal de forma  $\sigma$  ó  $\pi$ ) con todos los elementos metálicos y semimetálicos de los grupos principales, los metales de transición, así como de los elementos accesibles de las series *f*, lantánidos y actínidos. De todos estos compuestos, los estudiados con mayor detalle y posiblemente los más importantes son los de composición  $MCp_2$ , comúnmente denominados metalocenos\* por analogía con el ferroceno. Este último, como casi todos los metalocenos de los metales de transición, posee una estructura de tipo sandwich simétrico (Fig. 2a), con el átomo de Fe entre los dos anillos paralelos de Cp, coordinados de forma pentahapto ( $\eta^5$ ) al átomo de Fe.

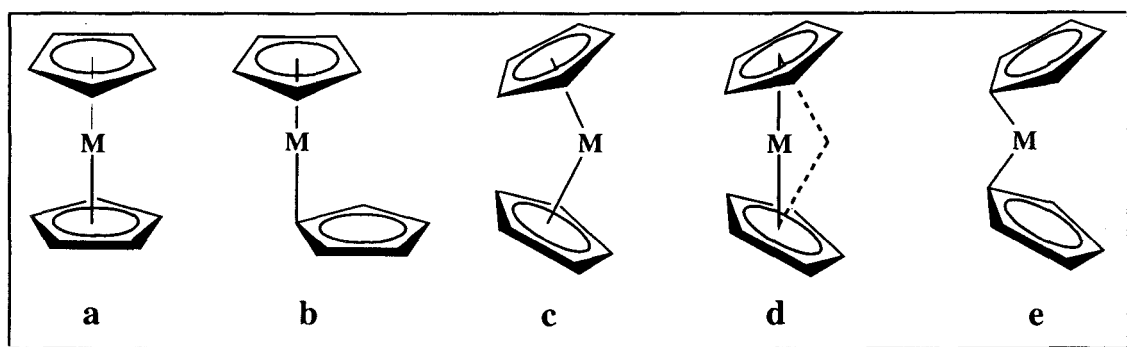


Fig. 2: Diferentes estructuras que presentan los metalocenos.

Por el contrario, los metalocenos monómeros de los metales alcalinotérreos más pesados (Ca, Sr, Ba) y de la mayoría de los elementos lantánidos divalentes son angulares (Fig. 2c), tanto en estado sólido como en fase gaseosa. Los metalocenos de los grupos principales presentan una mayor diversidad estructural que incluye, además de las anteriores, las estructuras angulares representadas en las figuras 2d y 2e (metalocenos del grupo 14 y  $HgCp_2$ ), y la peculiar estructura denominada “sandwich deslizado” (“slip sandwich”, Fig. 2b) en la que ambos anillos se mantienen prácticamente paralelos y se coordinan con el centro metálico uno de forma pentahapto ( $\eta^5$ ) y el otro de forma monohapto ( $\eta^1$ ), de modo que el átomo de C de este último directamente unido al centro metálico queda, prácticamente, sobre la dirección definida

\* En la presente Tesis Doctoral, el término metaloceno se utiliza para designar de manera general a los compuestos mononucleares de composición  $MCp_2$ , cualquiera que sea la estructura de esta agrupación.

por el vector M-centroide ( $\eta^5$ -Cp); esta estructura es característica de los metallocenos de Be y de Zn.<sup>[7]</sup>

La electronegatividad de los elementos de las series *s* y *p* varía de forma significativa de unos grupos a otros, no sólo al pasar desde los elementos de los grupos 1 y 2 a los de los grupos 12 y siguientes, sino también entre estos últimos. Con frecuencia se supone que los metallocenos de los elementos alcalinos y alcalinotérreos más pesados tienen carácter esencialmente iónicos, mientras que en los demás hay una importante contribución de las fuerzas de covalencia al enlace. Es probablemente más acertado considerar que, en general, estos compuestos presentan características intermedias entre las de las especies iónicas y las covalentes.

Es de destacar que sólo en el grupo de los metales alcalinotérreos, que constituyen parte de los compuestos que se estudian en el presente capítulo, se observan las estructuras simétrica (2a), angular (2c) y deslizada (2b).

### I.1.2.1 Berilocenos (BeCp<sub>2</sub>):

El Be es el elemento menos estudiado del grupo de los metales alcalinotérreos, debido casi con toda probabilidad a su elevada toxicidad. De hecho, figura en el conocido Libro Guinness de los Records<sup>[8]</sup> como el elemento no radiactivo más tóxico. Los únicos berilocenos conocidos eran los de composición Be(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y Be(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),<sup>[26]</sup> aunque éste último sólo se ha caracterizado en disolución. Desde la preparación del Be(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> por Fischer y Hoffmann en 1959<sup>[9a]</sup> su estructura ha sido objeto de controversia, habiéndose propuesto, entre otras, las cuatro posibilidades reflejadas en la Fig. 3. La estructura simétrica (Fig. 3a) se descartó puesto que el compuesto posee un momento dipolar permanente en disolución.<sup>[9b]</sup> Los primeros estudios de difracción de electrones en estado gaseoso datan de 1964<sup>[10]</sup> y sugerían una estructura no simétrica (Fig. 3b) con el átomo de Be entre los anillos, a 1.472 y 1.903 Å de estos. Sin embargo, varios cálculos de orbitales moleculares<sup>[11]</sup> proponían como más estable una estructura asimétrica con un anillo  $\eta^5$ -Cp unido de forma iónica y otro  $\eta^1$ -Cp enlazado de modo covalente al átomo de Be (Fig. 3c).

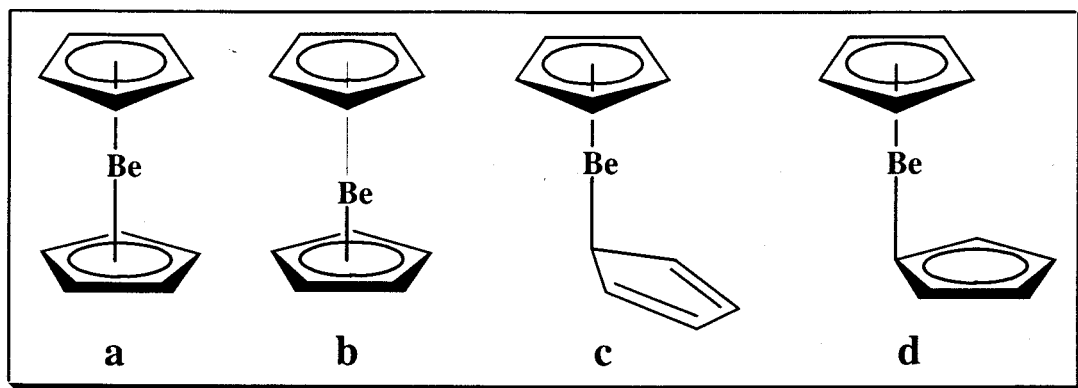


Fig. 3: Diferentes estructuras propuestas para el compuesto  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .

Como estos datos no eran consistentes con todas las observaciones experimentales, en 1972 se realizó por primera vez un estudio de difracción de Rayos X del beriloceno, a  $-120^\circ \text{C}$ ,<sup>[12]</sup> encontrándose una estructura de sandwich deslizado (Fig. 3d), sin precedentes en aquellos años, con los dos anillos paralelos separados por una distancia de  $3.33 \text{ \AA}$ . La estructura presentaba desorden. El átomo de Be se coordina de forma pentahapto a uno de los anillos ( $1.53 \text{ \AA}$ ) pero de forma monohapto al otro. Este último enlace Be-C ( $1.81(5) \text{ \AA}$ ) es mayor que la distancia Be-Me en el compuesto  $\text{BeCpMe}^{[13]}$  ( $1.706 \text{ \AA}$ ) y, además, el ángulo entre los dos anillos es muy diferente del esperado para un enlace  $\sigma$  Be-C. Los mismos autores realizaron una segunda determinación estructural en estado sólido a la temperatura ambiente, que en esencia condujo a resultados semejantes a los anteriores, pero con los anillos de Cp parcialmente eclipsados.<sup>[14]</sup> Estas observaciones dieron lugar a nuevos estudios de difracción de electrones en fase gaseosa que indicaron que la estructura de sandwich deslizado estaba de acuerdo con los datos obtenidos.<sup>[15]</sup>

En 1984 se realizó una nueva determinación estructural por difracción de Rayos X de monocristal, a  $-145^\circ \text{C}$ .<sup>[16]</sup> Se llega otra vez a una estructura de tipo sandwich deslizado (Fig. 2d), que presenta desorden en el átomo de Be, el cual alterna su posición entre dos puntos separados  $1.303 \text{ \AA}$  (Fig. 4) que determinan una recta paralela a los dos anillos. Se realizaron cálculos para modelar el desorden y determinar las magnitudes de las distancias y ángulos de enlace en la hipotética estructura sin desorden. En esta situación, el átomo de Be se encontraría a  $1.505 \text{ \AA}$  de uno de los anillos de Cp y a  $1.513 \text{ \AA}$  del otro. El ángulo Be-C-C oscila entre  $94.4$  y  $91.4^\circ$  en el anillo de Cp coordinado de forma  $\eta^1$ , el cual mantiene una importante deslocalización electrónica de su sistema  $\pi$ , con la carga negativa sólo parcialmente localizada en el

átomo de C unido al átomo de Be. Los autores proponen una hibridación  $sp^2$  para este carbono y que su unión al átomo de Be se efectúa merced al orbital  $p$ , que parcialmente forma parte del sistema  $\pi$  del ciclo.

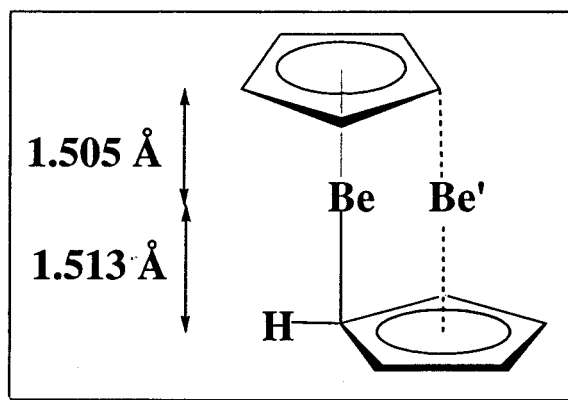


Fig. 4: Desorden que presenta la estructura del  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  en el estado sólido.

Los espectros de IR y Raman del compuesto  $\text{BeCp}_2$  muestran pocas diferencias en estado sólido, en fase gaseosa y en disolución, lo que indica que la estructura en estado sólido se mantiene en todas las fases.<sup>[17]</sup> Los de RMN de  $^1\text{H}$  presentan una única señal, incluso a  $-135\text{ }^\circ\text{C}$ ,<sup>[18]</sup> de acuerdo con la existencia de uno o más procesos fluxionales que igualan ambos anillos de Cp y que resultan demasiado rápidos en la escala de tiempo de RMN como para efectuar su análisis. La velocidad del proceso se estima que es de  $10^{10}\text{ s}^{-1}$  a 300 K,<sup>[19]</sup> que corresponde a una energía de activación de unos  $5\text{ kJmol}^{-1}$ . Los cálculos de dinámica molecular<sup>[20]</sup> proponen dos posibles mecanismos:

- (a) el denominado “movimiento de rueda dentada” (“gear wheel”), que es un desplazamiento 1,2, en el que el enlace entre el metal y el  $\eta^1$ -Cp migra de un átomo de carbono al siguiente, a través de un estado de transición ( $\eta^2/\eta^5$ ). La energía de activación estimada para este proceso es de  $5\text{ kJmol}^{-1}$ .
- (b) un mecanismo de inversión molecular, que intercambia los anillos mono y pentacoordinados mediante un estado de transición ( $\eta^3/\eta^3$ ), con una energía de activación estimadas de  $8\text{ kJmol}^{-1}$ .

Aunque todos los datos experimentales existentes están de acuerdo con la estructura 3d de la Fig. 3, resulta curioso señalar que los estudios teóricos más recientes (DFT, Density Functional Theory)<sup>[21]</sup> consideran solamente las estructuras representadas en las figuras 3a y 3c, concluyendo que la estructura no paralela que

contiene un anillo de Cp coordinado de forma  $\pi$  y un anillo de Cp coordinado de forma  $\sigma$  (Fig. 3c) es  $7.44 \text{ kcal mol}^{-1}$  más estable que la estructura paralela simétrica (Fig. 3a).

El heterociclo de composición dihidro-1*H*-azaborolil ( $\text{Ab}'$ ) es isoestructural e isoelectrónico con el grupo ciclopentadienilo (Fig. 5). Con el objeto de obtener información complementaria sobre la estructura del  $\text{BeCp}_2$ , se prepararon en 1987<sup>[22]</sup> los compuestos  $\text{Be}(\text{Ab})_2$  y  $\text{Be}(\text{Ab})\text{Cp}$  ( $\text{Ab} = 1\text{-}t\text{-butildihidro-2-metil-1}H\text{-azaborolil}$ ). Los estudios de difracción de Rayos X de monocristal, a  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ , del compuesto  $\text{Be}(\text{Ab})_2$  (uno de los dos isómeros posibles), pusieron de manifiesto una estructura sin desorden con un grupo  $\eta^1\text{-Ab}$  y otro  $\eta^5\text{-Ab}$ , análoga a la encontrada para el beriloceno  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . En contraste con éste, los anillos Ab no son paralelos sino que forman un ángulo entre ellos de  $14.5^\circ$ .

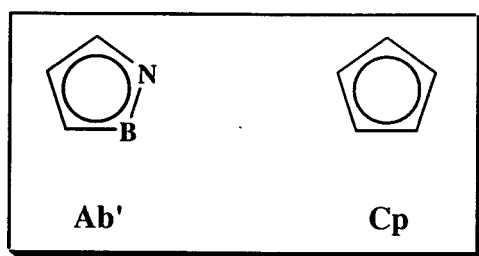


Fig. 5: Los anillos  $\text{Ab}'$  y Cp.

Se ha hecho referencia en la bibliografía a algunos intentos de preparación del compuesto  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ ,  $\text{BeCp}^*_2$ , que condujeron no obstante al compuesto “semi-sandwich”, es decir, monosustituido,  $\text{BeCp}^*\text{Cl}$ .<sup>[23]</sup> El  $\text{Be}^{2+}$  es el más pequeño de todos los cationes dipositivos estimándose un valor de  $0.45 \text{ \AA}$  para su radio iónico<sup>[24]</sup> en compuestos de número de coordinación 6. Estos hechos y observaciones han dado origen a la creencia generalizada de la imposibilidad de preparar el compuesto  $\text{Be}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2$ , ya que el volumen de los ligandos  $\text{Cp}^*$  impediría su fácil acomodo en la esfera de coordinación del átomo de Be. Este fenómeno, bien conocido en otras familias de compuestos, se designa con el término “sobresaturación estérica”.<sup>[25]</sup> La especie mixta  $\text{BeCp}^*\text{Cp}$ ,<sup>[26]</sup> citada anteriormente, se obtuvo por reacción de los compuestos  $\text{BeCp}_2$  y  $\text{BeCp}^*\text{Cl}$  en proporciones equimoleculares, en ausencia de disolvente. Sus espectros de RMN e IR registrados en disolución indican una formulación  $\text{Be}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^1\text{-Cp})$ .

### I.1.2.2 Magnesocenos ( $\text{MgCp}_2$ ):

El tamaño del ión divalente  $\text{Mg}^{2+}$  (radio iónico efectivo igual a  $0.72 \text{ \AA}$ <sup>[24]</sup> con número de coordinación 6) es semejante al de la mayoría de los iones de los metales de la primera serie de transición por lo que al igual que estos, los magnesocenos presentan estructuras de sandwich simétrico (Fig. 2a), con la excepción del hexaquis(trimetilsilil)-magnesoceno  $[\text{Mg}(\text{C}_5(\text{SiMe}_3)_3\text{H}_2)_2]$ , que adopta una estructura angular a fin de minimizar las interacciones repulsivas de los grupos trimetilsililo.<sup>[27]</sup>

El Mg tiene características químicas en muchos aspectos intermedias entre las del Be y las de los elementos más pesados del grupo, pero no guarda una relación estrecha con estos últimos, cuyos compuestos son predominantemente iónicos. Por el contrario, el Mg presenta en sus compuestos una considerable tendencia a la formación de enlaces covalentes, de acuerdo con la elevada relación carga/radio de los iones  $\text{Mg}^{2+}$ .

El magnesoceno de composición  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  adopta la estructura de sandwich simétrica típica del ferroceno, con los anillos de Cp alternados ( $D_{5d}$ ) en estado sólido,<sup>[28]</sup> pero eclipsados en la fase gaseosa.<sup>[29]</sup> Este compuesto se puede usar como reactivo de transferencia de los anillos de Cp en la síntesis de otros compuestos e incluso como catalizador en ciertas polimerizaciones, y desde el punto de vista electrónico se diferencia de los metallocenos de los metales de transición en la inexistencia de electrones *d* disponibles para el enlace, hecho que ha propiciado una interesante discusión sobre el tipo de enlace M-Cp.

Weiss y Fischer<sup>[30]</sup> realizaron el primer estudio de difracción de rayos X de este compuesto, que dio como resultado una estructura de tipo sandwich alternado ( $D_{5d}$ ), aunque Wilkinson y colaboradores<sup>[31,32]</sup> habían propuesto una formulación iónica, atendiendo a la preponderancia del ión  $\text{CpMg}^+$  en los espectros de masa del magnesoceno, en contraste con el comportamiento del ferroceno, que origina  $\text{Cp}_2\text{Fe}^+$  como ión más abundante. Posteriormente, interpretaron su estructura como mayoritariamente electrostática, es decir, un sistema completamente iónico, de acuerdo con la solubilidad y la conductividad observada en amoníaco líquido y con la existencia de reacciones de intercambio y de hidrólisis.

Lippincott y colaboradores<sup>[33]</sup> propusieron los primeros argumentos a favor de una situación de enlace covalente, gracias a las investigaciones espectroscópicas de IR y Raman. En 1975, Haaland y colaboradores<sup>[29]</sup> llevaron a cabo cálculos semiempíricos de orbitales moleculares y sugirieron la existencia de enlaces covalentes M-Cp,

fundamentalmente entre los orbitales  $p$  del Mg y el sistema  $\pi e_{1u}$  de los anillos de Cp, con una separación de carga no mucho mayor que la del ferroceno. Los estudios realizados con posterioridad también señalaron un carácter predominantemente covalente<sup>[34]</sup> de los enlaces Mg-Cp en el magnesoceno  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (Fig. 6).

El rasgo estructural más característico de los magnesocenos es la distancia Cp-Cp, que junto con los metalocenos de Be, Al y Li, son de las más cortas encontradas en la bibliografía en los compuestos  $\text{MCp}'_2$  de los elementos de las series  $s$  y  $p$ . Dicha distancia, del orden de  $4 \text{ \AA}$ , es muy cercana a la de contacto de van der Waals para dos anillos aromáticos ( $3.4 \text{ \AA}$ ).<sup>[35]</sup>

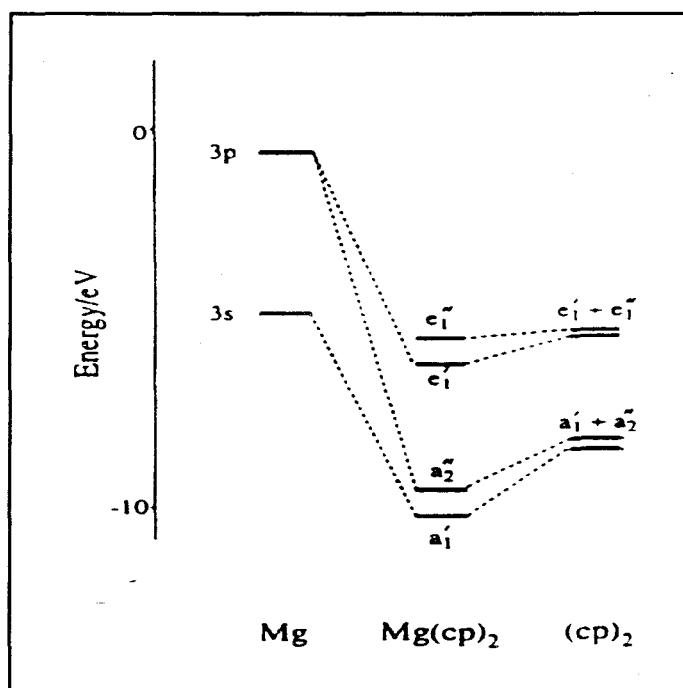


Fig. 6: Diagrama de orbitales moleculares del  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  para una simetría  $D_{5h}$ .

### I.1.2.3 Algunas consideraciones de carácter general sobre los metallocenos de los elementos alcalinotérreos más pesados (Ca, Sr y Ba) y de los elementos de las series *f*, lantánidos y actínidos:

Existe una relación natural entre los metales alcalinotérreos más pesados (Ca, Sr y Ba) y los elementos de las series *f*, especialmente los lantánidos que forman iones divalentes, tanto por la similitud de los radios iónicos [1.00 Å (Ca<sup>2+</sup>), 1.02 Å (Yb<sup>2+</sup>); 1.18 Å (Sr<sup>2+</sup> y Sm<sup>2+</sup>)]<sup>[24]</sup> como por la escasa participación de los orbitales *f* en el enlace, impuesta por la componente radial de sus funciones de onda, que los hace muy internos y en consecuencia energéticamente inaccesibles.<sup>[36]</sup>

Estas similitudes se reflejan en las estructuras angulares (Fig. 2c) que presentan los metallocenos de los elementos lantánidos divalentes y los de los metales alcalinotérreos más pesados (Ca, Sr y Ba), en las que los planos de los anillos de Cp son perpendiculares a los vectores M-centroide. Son estructuras muy sorprendentes, pues tanto atendiendo a las consideraciones electrostáticas como a las energéticas las estructuras paralelas simétricas deberían ser las preferidas. En general los cálculos de orbitales moleculares revelan diferencias de energía muy pequeñas entre las estructuras paralelas y las angulares. Por ejemplo, para el BeCp<sub>2</sub> se calcula<sup>[11]</sup> una diferencia entre ambas de tan sólo 1.5 kJmol<sup>-1</sup>, mientras que para los decametilmetalocenos de Ca, Sr y Ba, las formas angulares son, de acuerdo con los cálculos teóricos, entre 2-3.5 kJmol<sup>-1</sup> más estables que las de tipo sandwich simétrico.<sup>[88]</sup>

Con la brevedad obligada la situación para estos metallocenos se puede resumir como sigue. Los estudios realizados tanto en fase gaseosa como en estado sólido indican geometría angular (Fig. 2c) en contraposición con la paralela, simétrica, característica de los magnesocenos MgCp'<sub>2</sub>. Los estudios teóricos iniciales predecían que las moléculas MCp'<sub>2</sub> (Ca, Sr, Ba) deberían tener la geometría simétrica (Fig. 2a), pero los cálculos más recientes,<sup>[34c]</sup> basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), conducen a estructuras angulares debido a la contribución al enlace de los orbitales (n-1)*d* del metal, de energía relativamente baja. Esta participación se refleja especialmente en la interacción de tipo π, a la que contribuye en particular un orbital *d* de la simetría apropiada (el *d*<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>). Por el contrario, en los compuestos de composición MgCp'<sub>2</sub> (y por extensión en los BeCp'<sub>2</sub>) la interacción M-Cp es muy mayoritariamente de tipo σ, y basada de modo exclusivo en los orbitales *ns* y *np*, por lo que estos



compuestos tienen una estructura simétrica 2a, en la que los vectores M-centroide (Cp') forman un ángulo de  $180^\circ$ . En el lenguaje del modelo del enlace de valencia (Fig. 7) el Be o el Mg emplearían para el enlace orbitales híbridos *sp*, mientras que los metales alcalinotérreos más pesados, en los que hay disponibles orbitales *ns* y  $(n-1)d$  (además de los *np*), podrían usar orbitales híbridos *sd*, favoreciéndose en consecuencia la geometría angular (Fig. 7).<sup>[34c]</sup>

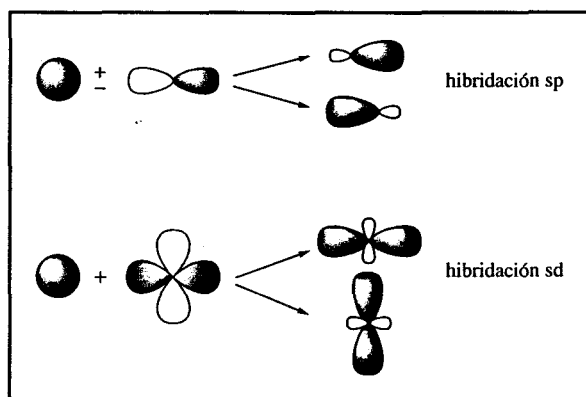


Fig. 7: Posibles tipos de hibridación para los metales alcalinotérreos

Como consecuencia de las pequeñas relaciones carga/radio ( $q/r$ ),<sup>[37]</sup> los elementos alcalinotérreos más pesados y los elementos lantánidos son iones “duros” y con escasa capacidad de polarización. Los enlaces M-C que forman son muy polares y extremadamente sensibles a la acción del agua o el oxígeno. Un rasgo característico de los metalocenos de estos elementos es la formación de aductos con las bases de Lewis. Sólo los compuestos con ligandos voluminosos que recubren completamente el centro metálico (metalocenos encapsulados, como por ejemplo  $M(C_5Pr^t_4H)_2$  para  $M = Sr, Ba$ <sup>[38]</sup>) no forman espontáneamente dichos aductos. Los compuestos de composición  $M(C_5H_5)_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Ln$ ) fueron de los primeros metalocenos de esta familia que se describieron,<sup>[39]</sup> pero se obtuvieron con rendimientos bajos. Hasta 1974 no se publicó la estructura del calcoceno,  $Ca(C_5H_5)_2$ , el cual permaneció como el único compuesto organometálico estructuralmente caracterizado de los metales alcalinotérreos más pesados hasta la publicación en 1986 de la estructura en fase gaseosa del compuesto  $Ca(C_5Me_5)_2$ .<sup>[53b,85]</sup> El desarrollo de los métodos sintéticos en disolución para los decametilmetalocenos de estos elementos ( $MCp^*_2$ )<sup>[40,46]</sup> ( $M = Ca, Sr, Ba, Sm$ ) impulsó notablemente la química organometálica de los metales alcalinotérreos más pesados y la de los elementos lantánidos. Los decametilmetalocenos de estos elementos se aislan del disolvente etéreo en el que se preparan como disolvatos  $[Cp^*_2M(L)_2]$  ( $L = \text{éter}$ ). Debido

al aumento del radio iónico que se produce al descender en el grupo de los metales alcalinotérreos, la relación  $q/r$  y la acidez relativa disminuyen. El ión  $\text{Ca}^{2+}$  es el de mayor acidez relativa y forma en consecuencia aductos más robustos con las bases de Lewis. Por ejemplo, las dos moléculas de THF coordinadas se separan del compuesto  $\text{BaCp}^*_2(\text{THF})_2$ , pero sin embargo no lo hacen completamente del compuesto  $\text{CaCp}^*_2(\text{THF})_2$ , ni siquiera tras sucesivas sublimaciones o refluendo en tolueno. Se puede considerar que la obtención por Evans del decametilmetaloceno de Sm ( $\text{SmCp}^*_2$ ), constituye un hito en la química organometálica de los elementos lantánidos. Posiblemente sea éste el compuesto organometálico más reactivo jamás preparado y ha dado lugar a un gran número de reacciones inusuales y de productos inesperados.<sup>[41]</sup>

La analogía de los elementos Ca, Sr y Ba con los lantánidos y en general con los elementos  $f$  tiene, como se sabe, limitaciones. Para los elementos alcalinotérreos sólo es accesible el estado de oxidación divalente, aunque se han identificado en fase gaseosa especies que contienen Ca y Sr monovalentes. Por el contrario, en sus compuestos organometálicos, los lantánidos pueden presentar estados de oxidación entre +2 y +4 y los actínidos entre +3 y +6.<sup>[42]</sup> Para estos últimos, el estado de oxidación +4 es el más frecuente y los compuestos de composición  $\text{MCp}_2\text{X}_2$  ( $\text{M} = \text{U}$  y  $\text{Th}$ ), que son los más relacionados con los metalocenos estudiados en el presente capítulo, han tenido hasta fechas recientes un desarrollo limitado, debido en gran medida a la dificultad de encontrar ligandos X y grupos ciclopentadienilo capaces de estabilizar a estas especies. Por ejemplo, el compuesto formulado inicialmente como " $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ " se trata en realidad<sup>[43]</sup> de una mezcla de  $\text{UCp}_3\text{Cl}$  y  $\text{UCpCl}_3\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{THF}$ ;  $\text{L}_2 = \text{DME}$ ), resultante de una reacción rápida de redistribución de los ligandos. Se han podido aislar los compuestos de composición  $\text{An}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2$ , gracias al empleo de ligandos donadores  $\pi$ , como por ejemplo, los de tipo amido ( $\text{NR}_2^-$ ),<sup>[44]</sup> o quelatantes capaces de saturar la esfera de coordinación del átomo actínido.<sup>[45]</sup> En el caso del Th, el empleo de ligandos yoduro, suficientemente voluminosos, permite la obtención del correspondiente complejo  $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_2$ .<sup>[46]</sup>

En 1978 Marks y colaboradores prepararon los compuestos de composición  $\text{AnCp}^*_2\text{Cl}_2$ .<sup>[47]</sup> Su estructura se confirmó mediante estudios de difracción de rayos X.<sup>[48]</sup> Recientemente se han descrito en nuestro grupo de investigación diversos derivados de U de tipo  $\text{UCp}'_2\text{X}_2$ , que contienen los ligandos  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  ( $\text{Cp}^+$ ) y  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$  ( $\text{Cp}^{\text{B}}$ ).<sup>[49]</sup>

Una diferencia adicional entre la química de los metales alcalinotérreos y la de los elementos de las series  $f$  es que la configuración de gas noble de los primeros

asegura que prácticamente todos sus compuestos sean diamagnéticos. Por el contrario, con la excepción de  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $(\text{Y}^{3+})$ ,<sup>[50]</sup>  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  y  $\text{Th}^{4+}$ , el paramagnetismo de la mayoría de los iones lantánidos y actínidos dificulta los análisis espectroscópicos detallados de sus estructuras y de las velocidades de reacción y los mecanismos de éstas.

De la breve introducción que antecede se colige que los berilocenos  $\text{BeCp}'_2$  constituyen todavía un sistema insuficientemente conocido. Resulta sorprendente que a pesar del intenso debate científico que ha suscitado la estructura del compuesto  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , que ha dado origen a tres determinaciones estructurales mediante difracción de rayos X, dos de difracción de electrones, a numerosos estudios espectroscópicos (infrarrojo, Raman, microondas, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) y a no menos de doce análisis y cálculos teóricos, siga siendo hasta el presente el único beriloceno conocido, excepción hecha del compuesto  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,<sup>[26]</sup> que como ya se ha mencionado, sólo se ha caracterizado en disolución. A fin de contribuir a mejorar nuestro conocimiento de este problema, en esta Tesis Doctoral se han preparado los compuestos  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$  (**1**),  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**2**) y  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})$  (**3**), y se han determinado sus estructuras mediante difracción de rayos X de monocristal a  $-160^\circ\text{C}$ , encontrándose coordinación de tipo  $\eta^5/\eta^1$  (Fig. 3d) en los compuestos **1** y **3** y coordinación simétrica (Fig. 3a) para el compuesto **2**. Como se recordará, esta última estructura se había considerado inviable en la bibliografía,<sup>[25,52]</sup> debido a la supuesta sobresaturación estérica del átomo de Be, es decir, a la imposibilidad de coordinarse a dos anillos  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ . Con el objetivo de conocer la reactividad de estos berilocenos se ha ensayado su reactividad frente al 2,6-dimetilfenilisonitrilo (en adelante CNXyl). De manera inesperada se ha encontrado que estas reacciones transcurren bajo condiciones experimentales suaves y permiten el aislamiento de compuestos de composición  $\text{Be}(\eta^5\text{-Cp}')(\eta^1\text{-C}(=\text{NXyl})\text{Cp}'')$ , que en un sentido formal derivan de la inserción de una molécula del isonitrilo en el enlace Be-Cp''. Tales compuestos no tienen precedentes en la química de este elemento.

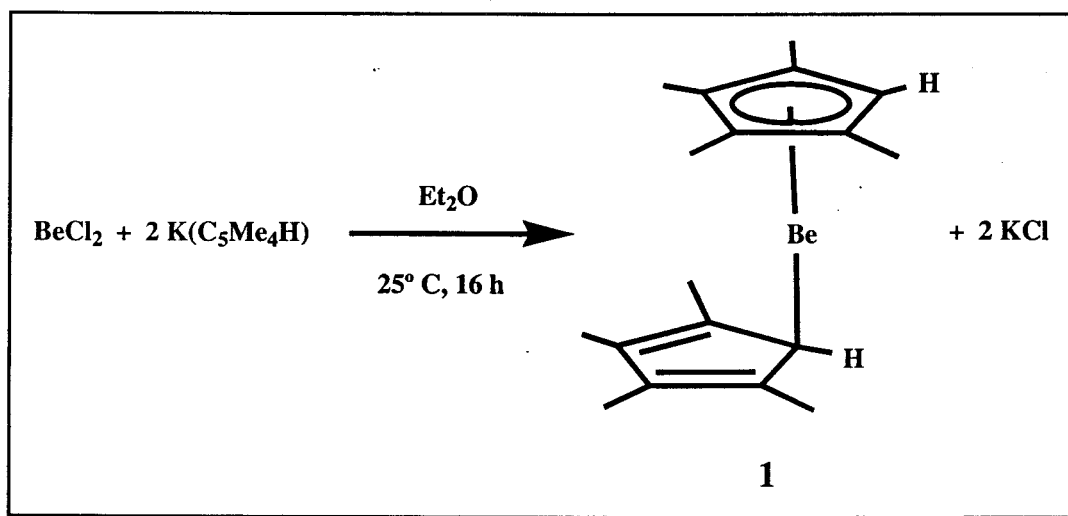
El capítulo de esta Memoria que se ocupa del estudio de los compuestos de tipo metaloceno se ha completado con la investigación de diversos derivados de Mg, Sm y Th que contienen grupos ciclopentadienilo voluminosos como el  $C_5Me_4H$  ( $Cp^+$ ), el  $C_5Me_5$  ( $Cp^*$ ) o el  $C_5Me_4Bu^t$  ( $Cp^B$ ). En el caso del Mg se ha preparado y caracterizado el compuesto  $Mg(C_5Me_4Bu^t)_2$ , que hasta el presente no se había descrito en la bibliografía y se ha determinado su estructura cristalina mediante difracción de rayos X. Por su interés en relación con el análisis de los metalocenos de berilio,  $BeCp^t_2$ , ha sido necesario investigar algunas características de los compuestos  $Mg(C_5Me_4H)_2$ <sup>[53a]</sup> y  $Mg(C_5Me_5)_2$ <sup>[53b]</sup> que no se habían descrito en la bibliografía. Dichas propiedades se discutirán brevemente en el apartado dedicado al magnesio en el Análisis de los Resultados.

En lo que se refiere al elemento samario se ha preparado también (y caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos X) el compuesto de Sm(II)  $Sm(C_5Me_4Bu^t)_2(THF)$ , así como algunos análogos de samario trivalente de composición  $Sm(C_5Me_4Bu^t)_2X(THF)$  ( $X = Cl, Br, I$ ), que resultan de la reacción del derivado de Sm(II) con el correspondiente dihalometano,  $CH_2X_2$ . Por último se han investigado los compuestos de Th(IV) que contienen dos grupos  $C_5Me_4H$  o  $C_5Me_4Bu^t$ . En el primer caso, y muy probablemente debido al elevado tamaño de este elemento, el compuesto resultante de la reacción del  $ThCl_4$  con  $LiC_5Me_4Bu^t$  tiene la composición  $Th(\eta^5-C_5Me_4H)_2Cl_2[LiCl \cdot DME]_2$ , mientras que para el ligando  $Cp^B$ , más voluminoso que el  $Cp^+$ , la especie que se obtiene en la reacción análoga (aunque usando  $KC_5Me_4Bu^t$ ) posee formulación  $Th(\eta^5-C_5Me_4Bu^t)_2Cl_2$ . En el Sumario se representan de manera esquemática las estructuras de los compuestos que sirven de base a este Capítulo, especificándose, cuando procede, la estructura encontrada en el estado sólido mediante difracción de rayos X de cristal único. Todas estas determinaciones han sido efectuadas por los Dres. Enrique Gutiérrez-Puebla, Ángeles Monge y Caridad Ruiz, del ICMM, por lo que en esta Memoria se discutirán sólo los aspectos más sobresalientes de las mismas, sin entrar en la discusión de los detalles puramente cristalográficos.

# I.2- PARTE EXPERIMENTAL



## I.2.- PARTE EXPERIMENTAL

I.2.1 Preparación de los berilocenos de composición  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$  (1),  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (2) y  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}_5\text{Me}_5)$  (3):**Síntesis:**

Se suspenden  $\text{BeCl}_2$  (0.824 g, 10 mmol) y  $\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$  (3.2 g, 20 mmol) en éter etílico (200 ml) y se agita la mezcla resultante durante toda la noche a la temperatura ambiente. La evaporación del disolvente mediante la aplicación de vacío y la extracción con éter de petróleo permite el aislamiento del compuesto 1 después de enfriar a  $-30^\circ \text{C}$ . (Rdto.: 70%); p.f.:  $83^\circ \text{C}$ ;

**Datos espectroscópicos y analíticos**

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3065, 2728, 1244, 1040, 798.

$^1\text{H}$  RMN (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ \text{C}$ , ppm):  $\delta$  1.80 (s, 12 H;  $\underline{\text{CH}_3}$ ), 1.83 (s, 12 H;  $\underline{\text{CH}_3}$ ), 4.39 (s, 2 H;  $\underline{\text{CH}}$ ).

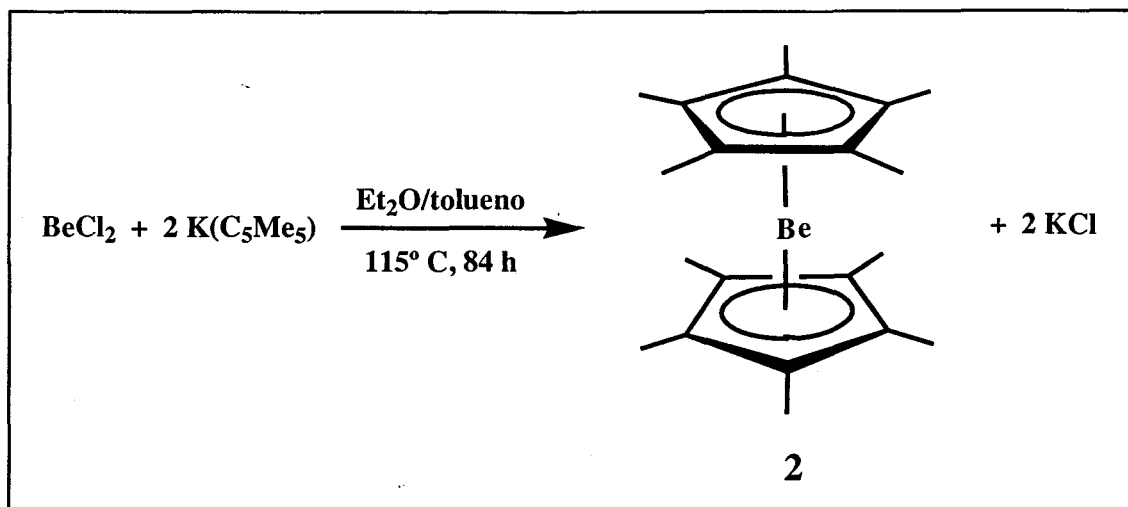
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ \text{C}$ , ppm):  $\delta$  10.1 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 12.4 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 82.8 (m,  $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 117.3 (s,  $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$ ), 117.7 (s,  $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$ ).

$^9\text{Be}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ \text{C}$ , ppm):  $\delta$  -19.9.

**Análisis Elemental**

Calculado para  $C_{18}H_{26}Be$ : C 86.0, H 10.4;

Encontrado: C 85.1, H 10.6.



### Síntesis:

Se suspenden los reactivos  $\text{BeCl}_2$  (0.482 g, 6 mmol) y  $\text{KC}_5\text{Me}_5$  (2.088 g, 12 mmol) en una mezcla 1:1 de tolueno:éter etílico (80 ml) y se refluje la mezcla de reacción durante 84 h mientras se mantiene la temperatura del baño a  $115^\circ \text{ C}$ . Se evapora el disolvente bajo vacío dinámico y se extrae el residuo con éter de petróleo. Al enfriar a  $-30^\circ \text{ C}$  durante toda la noche se obtienen cristales incoloros de **2** con un rendimiento aproximado del 50%; p.f.:  $232^\circ \text{ C}$ ;

### Datos espectroscópicos y analíticos

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2723, 1030, 715.

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ \text{ C}$ , ppm):  $\delta$  1.83 (s, 30 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ \text{ C}$ , ppm):  $\delta$  10.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 110.5 (s,  $\text{CCH}_3$ ).

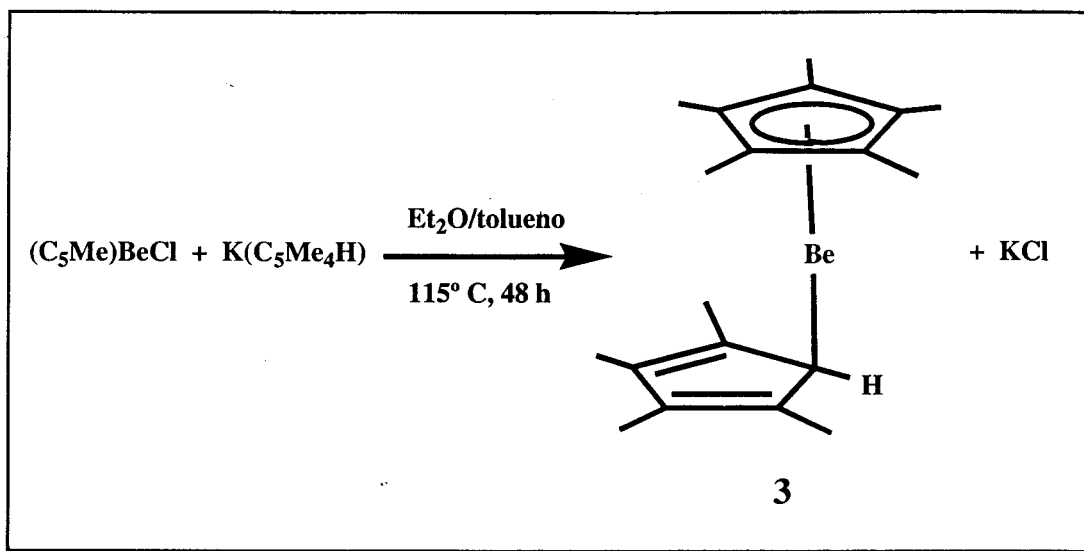
$^9\text{Be}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ \text{ C}$ , ppm):  $\delta$  -21.7.

### Análisis Elemental

Calculado para  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Be}$ : C 85.9, H 10.8;

Encontrado: C 85.7, H 10.8.



**Síntesis:**

Se suspenden los compuestos  $Be(C_5Me_5)Cl^{[23]}$  (0.21 g, 1.17 mmol) y  $K(C_5Me_4H)$  (0.19 g, 1.17 mmol) en una mezcla 1:1 de tolueno:éter etílico (60 ml) y se refluxe ( $115^\circ C$ ) durante 36 h. Se evapora el disolvente bajo vacío dinámico y se extrae el residuo sólido con éter de petróleo (30 ml). Se deja enfriar toda la noche a  $-30^\circ C$  y se obtienen cristales incoloros del compuesto **3** (0.08 g, 26%); p.f.  $96-99^\circ C$ .

**Datos espectroscópicos y analíticos**

IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ): 2728, 1240, 1043, 887.

$^1H$  RMN (400 MHz,  $C_6D_6$ ,  $25^\circ C$ , ppm):  $\delta$  1.67 (s, 15 H;  $C_5Me_5$ ), 1.95 (s, 6 H;  $C_5Me_4H$ ), 2.02 (s, 6 H;  $C_5Me_4H$ ), 3.5 (sa, 1 H;  $C_5Me_4H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  RMN (100 MHz,  $C_6D_6$ ,  $25^\circ C$ , ppm):  $\delta$  8.8 (s;  $C_5Me_5$ ), 11.0 (s;  $C_5Me_4H$ ), 13.6 (s;  $C_5Me_4H$ ), 67.0 (m,  $\underline{CH}$ ), 108.6 (s;  $\underline{C_5Me_5}$ ), 122.5 (s;  $\underline{C_5Me_4H}$ ), 124.2 (s;  $\underline{C_5Me_4H}$ ).

$^9Be$  RMN ( $C_6D_6$ ,  $25^\circ C$ , ppm):  $\delta$  -19.7.

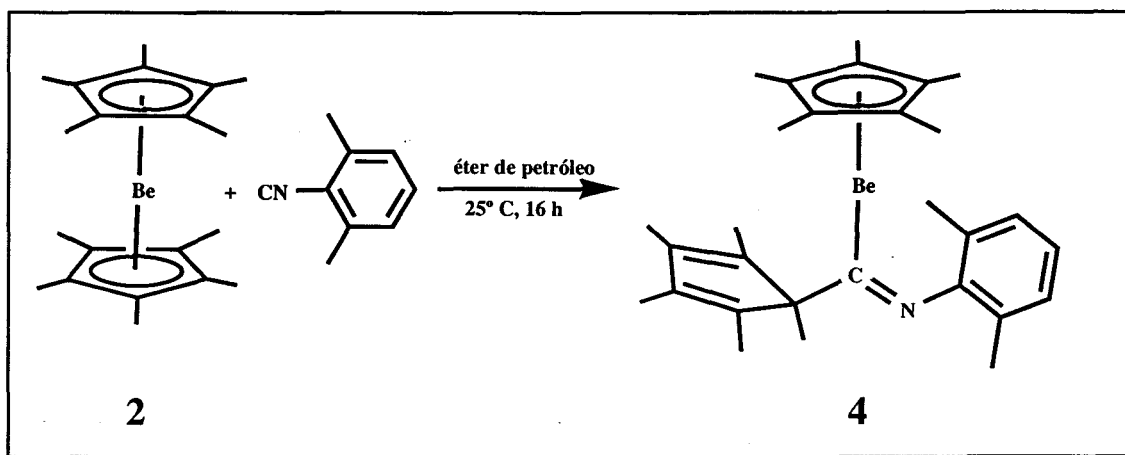
**Análisis Elemental.**

Calculado para  $C_{19}H_{28}Be$ : C 86.0, H 10.5;

Encontrado: C 84.8, H 10.8.

## I.2.2 Reacción de los berilocenos 1, 2 y 3 con el 2,6-dimetilfenilisonitrilo (CNXyl).

Obtención de los productos de composición  $(C_5Me_5)Be[C(=NXyl)(C_5Me_5)]$  (4),  $(C_5Me_4H)Be[C(=NXyl)(C_5Me_5)]$  (5),  $(C_5Me_5)Be[C(=NXyl)(\beta-C_5Me_4H)]$  (6),  $(C_5Me_5)Be[C(=NXyl)(C_5Me_4H)]$  (7),  $(C_5Me_4H)Be[C(=NXyl)(\beta-C_5Me_4H)]$  (8) y  $(C_5Me_4H)Be[C(=NXyl)(C_5Me_4H)]$  (9):

**Síntesis:**

Se disuelve el compuesto 2 (279 mg, 1 mmol) en éter de petróleo (20 ml) y se añade CNXyl (131 mg, 1 mmol), disuelto también en éter de petróleo (20 ml). La mezcla resultante se agita durante 16 h a la temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y se extrae el residuo sólido con éter de petróleo (40 ml). Enfriando el filtrado (-30 °C) durante toda la noche se obtienen cristales incoloros de 4 (0.3 g, 73 %); p.f.. 147-149° C;

**Datos espectroscópicos y analíticos**

IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ): 1571 ( $\nu_{C=N}$ ), 1200, 1090, 1065, 826, 758.

$^1H$  RMN (500 MHz, tolueno- $d^8$ , 25 °C, ppm):  $\delta$

- $\eta^5$ -Cp\*: 1.44 (5Me).
- C-Cp\*: 1.83 (2Me), 1.73 (2Me), 1.40 (1Me).
- CNXyl: 7.00 (d,  $^3J_{HH} = 7$  Hz, 2 H, *m*-CH-Ar), 6.81 (t,  $^3J_{HH} = 7$  Hz, 1 H, *p*-CH-Ar), 2.03 (2Me).

$^{13}C\{^1H\}$  RMN (125 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$

- $\eta^5$ -Cp\*: 108.8 (Cq), 8.7 (5Me).
- C-Cp\*: 140.7, 135.2, 71.7 (Cq), 18.8 (2Me), 11.6 (2Me), 11.1 (1Me).

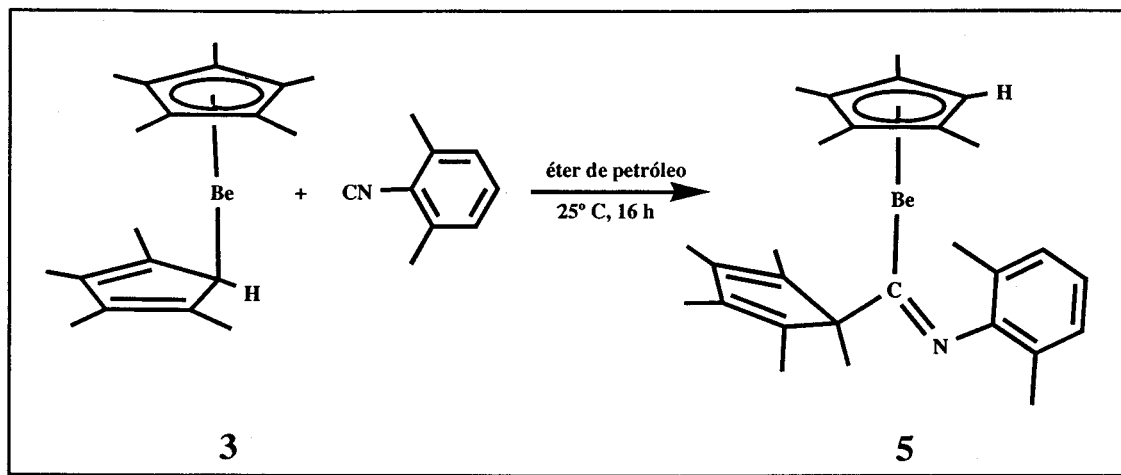
- CNXyl: 155.7 (s,  $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ), 128.0 (*m*- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -Ar), 124.5 (Cq-Ar), 120.7 (*p*- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -Ar), 19.5 (2Me).

$^9\text{Be}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$  -22.0.

**Análisis Elemental**

Calculado para  $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{NBe}$ : C 84.9, H 9.5, N 3.4;

Encontrado: C 84.8, H 9.6, N 3.4.

**Síntesis:**

La síntesis es completamente análoga a la del compuesto 4. (Rdto.: 48%);

p.f. 146-148° C.

**Datos espectroscópicos y analíticos**

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2732, 1572 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 1199, 1090, 1065, 880, 838, 766.

$^1\text{H}$  RMN (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$

- $\eta^5\text{-Cp}^+$ : 4.70 (CH), 1.59 (2Me), 1.33 (2Me).
- C-Cp\*: 1.81 (2Me), 1.74 (2Me), 1.45 (1Me).
- CNXyl: 7.04 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 2 H, *m*-CH-Ar), 6.89 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 1 H, *p*-CH-Ar), 2.05 (s, 2Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$

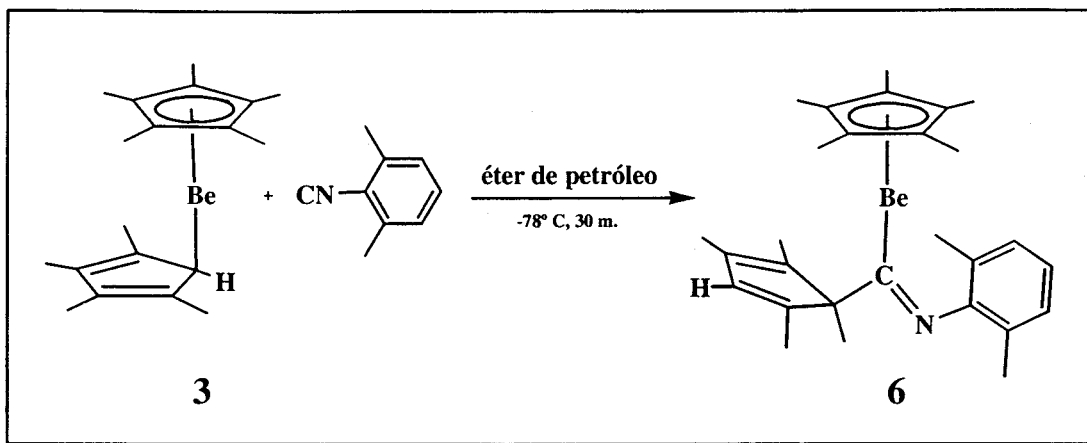
- $\eta^5\text{-Cp}^+$ : 111.2, 109.6 (Cq), 100.6 (CH), 10.7 (2Me), 8.5 (2Me).
- C-Cp\*: 140.5, 135.6, 71.2 (Cq), 16.6 (2Me), 11.5 (2Me), 11.0 (1Me).
- CNXyl: 156.4 (s, C=N), 128.0 (*m*-CH-Ar), 125.2 (Cq-Ar), 120.9 (*p*-CH-Ar), 19.5 (2Me).

$^9\text{Be}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$  -22.8.

**Análisis Elemental**

Calculado para  $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{NBe}$ : C 84.9, H 9.3, N 3.5;

Encontrado: C 84.5, H 9.4, N 3.5.



### Síntesis:

Se disuelven los compuestos **3** (41 mg, 0.155 mmol) y CNXyl (20 mg, 0.155 mmol) en éter de petróleo (20 ml) enfriado a  $-78^\circ \text{C}$ . La mezcla resultante se agita durante 30 min. a esa temperatura. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y se extrae el residuo sólido con éter de petróleo (40 ml) enfriado a  $-30^\circ \text{C}$ . Concentrando el filtrado hasta saturación y dejándolo a  $-30^\circ \text{C}$  durante toda la noche, se obtienen cristales incoloros de **6** (40 mg, 65 %).

### Datos espectroscópicos y analíticos

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1570 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 1200, 1090, 1065, 826, 758.

$^1\text{H}$  RMN (500 MHz, tolueno- $\text{d}^8$ ,  $-73^\circ \text{C}$ , ppm):  $\delta$

- $\eta^5\text{-Cp}^*$ : 1.44 (5Me).
- C- $\text{Cp}^+$ : 5.85 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 1.89 (1Me), 1.80 (1Me), 1.74 (1Me), 1.63 (1Me).
- CNXyl: 7.08 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7 \text{ Hz}$ , 2 H, *m*- $\underline{\text{CH}}$ -Ar), 7.00 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7 \text{ Hz}$ , 1 H, *p*- $\underline{\text{CH}}$ -Ar), 2.06 (2Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (125 MHz, tolueno- $\text{d}^8$ ,  $-73^\circ \text{C}$ , ppm):  $\delta$

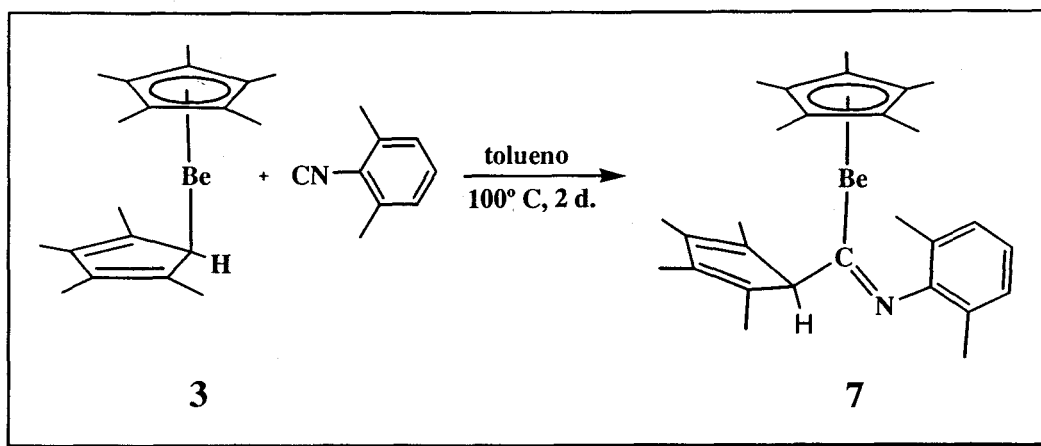
- $\eta^5\text{-Cp}^*$ : 108.9 (Cq), 9.2 (Me).
- C- $\text{Cp}^+$ : 148.3 (Cq), 141.5 (Cq), 133.6 (Cq), 131.1 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 72.2 (Cq), 18.8 (1Me), 14.2 (1Me), 13.5 (1Me), 11.4 (1Me).
- CNXyl: 155.8 (s,  $\underline{\text{C=N}}$ ), 128.0 (*m*- $\underline{\text{CH}}$ -Ar), 124.7 (Cq-Ar), 121.1 (*p*- $\underline{\text{CH}}$ -Ar), 20.0 (2Me).

$^9\text{Be}$  RMN (tolueno- $\text{d}^8$ ,  $-73^\circ \text{C}$ , ppm):  $\delta$  -19.8.

**Análisis Elemental**

Calculado para  $C_{29}H_{39}NBe$ : C 84.9, H 9.3, N 3.5;

Encontrado: C 84.1, H 9.8, N 3.5.

**Síntesis:**

Se disuelven los compuestos **3** (75 mg, 0.283 mmol) y CNXyl (37 mg, 0.283 mmol) en tolueno (20 ml). La mezcla resultante se calienta a 100° C y se agita durante 48 h. a esa temperatura. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y se extrae el residuo sólido con éter de petróleo (40 ml). Concentrando el filtrado hasta saturación y dejándolo a -30 °C durante toda la noche, se obtienen cristales incoloros de **7** (50 mg, 45 %).

**Datos espectroscópicos y analíticos**

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1570 ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ), 1200, 1090, 1065, 826, 758.

$^1\text{H}$  RMN (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$

- $\eta^5$ -Cp\*: 1.44 (5Me).
- C-Cp<sup>+</sup>: 4.01 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 1.87 (2Me), 1.78 (2Me).
- CNXyl: 7.07 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 2 H, *m*- $\underline{\text{CH}}$ -Ar), 6.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 1 H, *p*- $\underline{\text{CH}}$ -Ar), 2.15 (2Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$

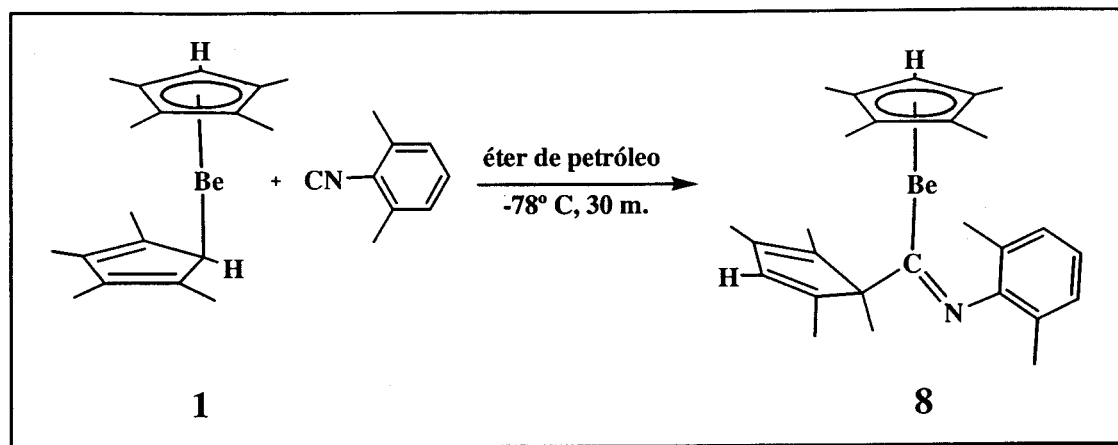
- $\eta^5$ -Cp\*: 109.1 (Cq), 8.9 (Me).
- C-Cp<sup>+</sup>: 137.0 (Cq), 134.4 (Cq), 78.0 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 13.4 (2Me), 11.7 (2Me).
- CNXyl: 156.2 (s,  $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ), 128.0 (*m*- $\underline{\text{CH}}$ -Ar), 125.4 (Cq-Ar), 121.5 (*p*- $\underline{\text{CH}}$ -Ar), 19.8 (2Me).

$^9\text{Be}$  RMN (tolueno- $\text{d}^8$ , -78 °C, ppm):  $\delta$  -22.0.

**Análisis Elemental**

Calculado para  $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{NBe}$ : C 84.9, H 9.3, N 3.5;

Encontrado: C 84.0, H 9.5, N 3.6.



### Síntesis:

La síntesis es completamente análoga a la del compuesto 6. (Rdto.: 55%)

### Datos espectroscópicos y analíticos

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2726, 1643, 1560 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 1200, 1085, 1035, 885, 775.

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz, tolueno- $\text{d}^8$ ,  $-78^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$

- $\eta^5\text{-Cp}^+$ : 4.65 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 1.55 (1Me), 1.53 (1Me), 1.25 (1Me), 1.24 (1Me).
- $\text{C-Cp}^+$ : 5.78 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 1.80 (1Me), 1.74 (1Me), 1.67 (1Me), 1.57 (1Me).
- CNXyl: 7.00 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 2 H,  $m\text{-CH-Ar}$ ), 6.93 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 1 H,  $p\text{-CH-Ar}$ ), 2.02 (2Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (125 MHz, tolueno- $\text{d}^8$ ,  $-78^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$

- $\eta^5\text{-Cp}^+$ : 111.5, 111.2, 109.7, 109.5 (Cq), 101.5 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 11.1 (2Me), 8.9 (2Me).
- $\text{C-Cp}^+$ : 148.6 (Cq), 141.3 (Cq), 134.1 (Cq), 131.4 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 71.8 (Cq), 16.7 (1Me), 14.2 (1Me), 13.4 (1Me), 11.3 (1Me).
- CNXyl: 156.5 (s,  $\underline{\text{C=N}}$ ), 128.0 ( $m\text{-CH-Ar}$ ), 124.8 (Cq-Ar), 121.3 ( $p\text{-CH-Ar}$ ), 18.5 (2Me).

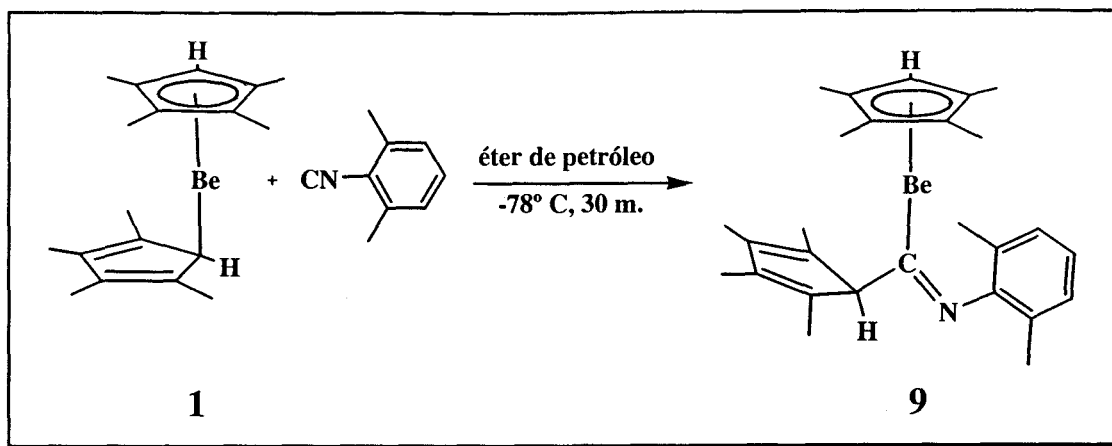
$^9\text{Be}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  -19.6.

### Análisis Elemental

Calculado para  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NBe}$ : C 84.8, H 9.2, N 3.7;

Encontrado: C 84.7, H 9.8, N 3.7.



**Síntesis:**

La síntesis es completamente análoga a la del compuesto **4**. (Rdto.: 68%);

p.f. 146-148 °C

**Datos espectroscópicos y analíticos**

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2726, 1643, 1560 ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ), 1200, 1085, 1035, 885, 775.

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$

- $\eta^5\text{-Cp}^+$ : 4.69 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 1.55 (2Me), 1.36 (2Me).
- $\text{C-Cp}^+$ : 3.96 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 1.86 (2Me), 1.77 (2Me).
- CNXyl: 7.05 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 2 H,  $m\text{-}\underline{\text{CH}}\text{-Ar}$ ), 6.91 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 1 H,  $p\text{-}\underline{\text{CH}}\text{-Ar}$ ), 2.15 (2Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$

- $\eta^5\text{-Cp}^+$ : 111.5, 110.2 (Cq), 100.4 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 10.9 (2Me), 8.8 (2Me).
- $\text{C-Cp}^+$ : 137.3 (Cq), 134.6 (Cq), 77.2 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 13.3 (2Me), 11.6 (2Me).
- CNXyl: 156.7 (s,  $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ), 128.0 ( $m\text{-}\underline{\text{CH}}\text{-Ar}$ ), 126.0 (Cq-Ar), 121.7 ( $p\text{-}\underline{\text{CH}}\text{-Ar}$ ), 19.8 (2Me).

$^9\text{Be}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$  -22.8.

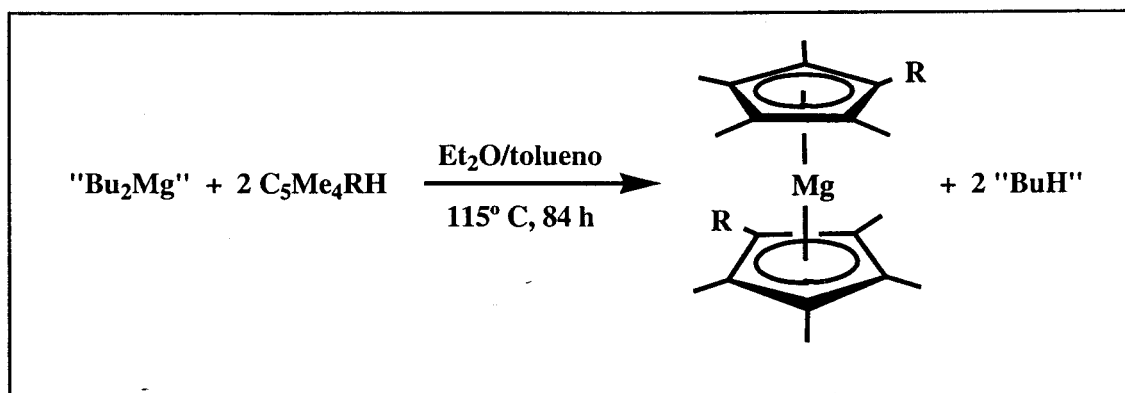
**Análisis Elemental**

Calculado para  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NBe}$ : C 84.8, H 9.2, N 3.7;

Encontrado: C 85.0, H 9.2, N 3.7.

### I.2.3 Preparación de los magnesocenos de composición $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2$ (10), $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$ (11) y $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ (12):

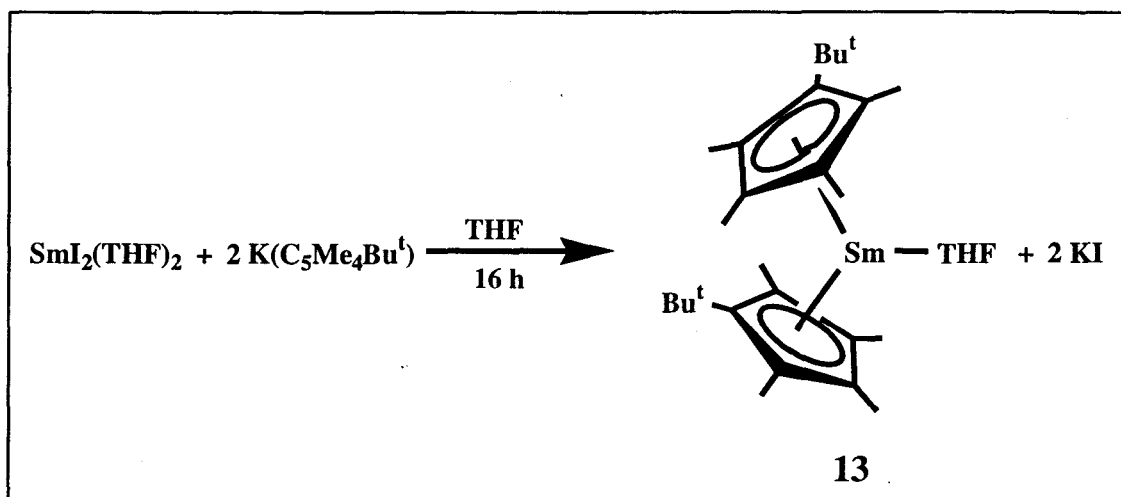
Aunque los compuestos  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$  (11) y  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (12) se encuentran ya descritos en la bibliografía,<sup>[53]</sup> su preparación y la obtención de algunos parámetros estructurales han resultado necesarios a fin de poder efectuar las comparaciones pertinentes con los compuestos análogos de Be. A continuación se describe el método usado en esta Tesis que es común para ambos y para el compuesto 10. En los tres casos, se añaden dos equivalentes del ciclopentadienilo correspondiente sobre el "Bu<sub>2</sub>Mg" (comercial) disuelto en 80 ml de una mezcla 1:1 de tolueno:éter etílico, y se refluxe la mezcla de reacción durante 24 h a 125° C. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y se extrae el residuo sólido con una mezcla 1:1 de éter de petróleo:éter etílico. Se enfría el filtrado a -30° C durante toda la noche y se obtienen cristales incoloros del compuesto correspondiente.



#### Datos espectroscópicos correspondientes al compuesto 10

$^1\text{H}$  RMN (tolueno- $d^8$ , 25 °C, ppm):  $\delta$  2.13, 1.96 (s, 12 H cada;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 1.39 (s, 18 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$  10.5, 13.9 (s;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 33.0 (s;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 34.8 (s;  $\text{CMe}_3$ ), 109.8, 112.7 (s;  $\text{CCH}_3$ ), 122.3 (s;  $\text{CBu}^t$ ).

I.2.4 Preparación del compuesto  $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2(\text{THF})$  (**13**):**Síntesis:**

Se suspenden  $\text{SmI}_2(\text{THF})_2$  (1.645 g, 3 mmol) y dos equivalentes de  $\text{KC}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$  en 50 ml de THF enfriado a  $-60^\circ \text{C}$ . Se deja calentar la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se deja agitando durante toda la noche. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y se extrae el residuo sólido con éter de petróleo. Se filtra para separar las sales y se concentra hasta saturación. Al enfriar durante una noche a  $-30^\circ \text{C}$  se obtienen cristales de color rojo oscuro del compuesto **13** (Rdto.: 70%).

**Datos espectroscópicos y analíticos**

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2719, 1032, 875.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ \text{C}$ , ppm):  $\delta$  21.89 (s, 36 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 10.42 (s, 12 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 7.48 (s, 4 H;  $\text{CH}_2(\text{THF})$ ), -3.39 (s, 4 H;  $\text{CH}_2(\text{THF})$ ), -10.49 (s, 12 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ \text{C}$ , ppm):  $\delta$  138.5 (s;  $\text{CH}_2(\text{THF})$ ), 129.9 (s; Cq), 105.6 (s;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 72.7 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 22.1 (s;  $\text{CH}_2(\text{THF})$ ), -50.8, -86.2, -109.0 (s; Cq).

**Análisis Elemental**

Calculado para  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{OSm}$ : C 62.4, H 8.7;

Encontrado C 61.5, H 7.9.

Con el objetivo de eliminar el THF coordinado del compuesto **13** y obtener el bis(metaloceno) de samario de composición  $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2$ , se han seguido dos rutas sintéticas diferentes, debiéndose señalar que todos los intentos realizados para desolvatar el compuesto **13** evaporando el tolueno de una disolución calentada a  $100^\circ\text{C}$ , han resultado infructuosos.

1. Se desolvata el producto de partida  $\text{SmI}_2(\text{THF})_2$ , calentándolo a  $160^\circ\text{C}$  en alto vacío ( $10^{-5}$  atm), y se suspende, junto con dos equivalentes de  $\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)$ , en éter etílico enfriado a  $-60^\circ\text{C}$ . Se deja calentar lentamente hasta la temperatura ambiente y se filtra la disolución sobrenadante de color rojo oscuro. Tras concentrar hasta saturación y enfriar a  $-30^\circ\text{C}$  se obtienen cristales de color rojo oscuro del compuesto  $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2(\text{OEt}_2)$ .

**Datos espectroscópicos:**

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2725, 1034, 722, 665.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  17.22 (s, 36 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 7.51 (s, 6 H;  $\text{CH}_3(\text{Et}_2\text{O})$ ), 7.12 (s, 12 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 1.95 (s, 4 H;  $\text{CH}_2(\text{Et}_2\text{O})$ ), -9.02 (s, 12 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ).

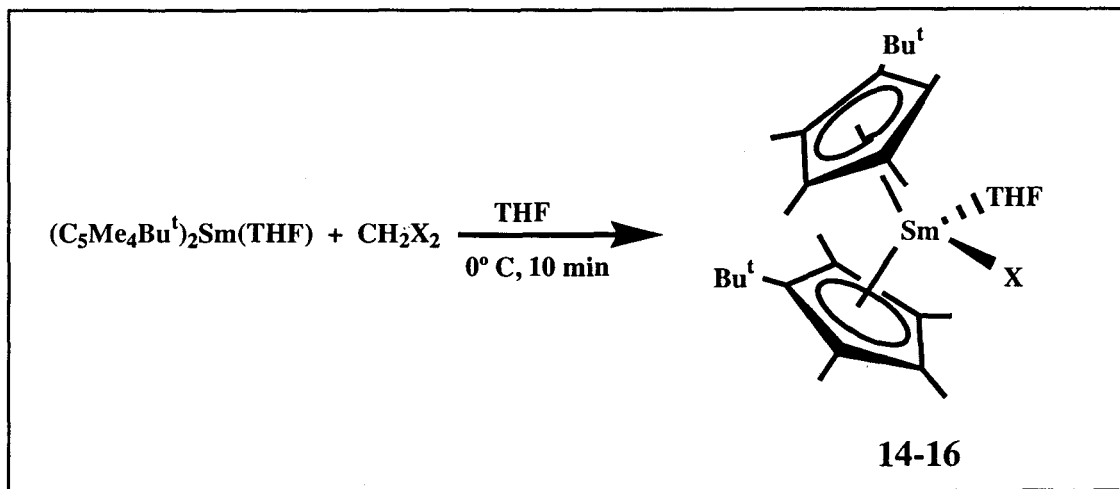
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  122.3 (s;  $\text{CH}_2(\text{Et}_2\text{O})$ ), 120.0 (s; Cq), 99.6 (s;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 76.0 (s;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 67.3 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 46.2 (s;  $\text{CH}_3(\text{Et}_2\text{O})$ ), -49.7, -82.6, -100.5 (s; Cq).

Extrayendo dos veces los cristales del compuesto  $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2(\text{OEt}_2)$  con éter de petróleo y evaporando el disolvente bajo presión reducida, se puede obtener por cristalización lenta a  $-30^\circ\text{C}$ , el compuesto  $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2$ .

2. Sublimando lentamente el compuesto  $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2(\text{THF})$  en alto vacío ( $140^\circ\text{C}$ ,  $10^{-5}$  atm), se obtiene el compuesto  $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2$  en forma de sólido de color verde oscuro.

El compuesto es extremadamente reactivo y sólo se han podido obtener datos de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  [ $\delta$  4.60 (s, 12 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), -1.20 (s, 12 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), -6.34 (s, 12 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ )].

I.2.5 Oxidación del producto 13 mediante dihalometanos. Obtención de los productos de composición  $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2\text{X}(\text{THF})$  [X = Cl (14), Br (15), I (16)]:



**Síntesis:**

La preparación de los compuestos  $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2\text{X}(\text{THF})$  [X = Cl (14), Br (15), I (16)] es idéntica en los tres casos. Se enfría una disolución en THF del compuesto 13 a  $0^\circ \text{ C}$  y se añade con una microjeringa un equivalente del  $\text{CH}_2\text{X}_2$  correspondiente. Se agita la mezcla de reacción a esta temperatura durante 10 minutos y se evapora el disolvente bajo presión reducida. La extracción del residuo con éter de petróleo y posterior enfriamiento a  $-30^\circ \text{ C}$  permite la obtención de cristales de color naranja de los compuestos 14, 15 y 16, con rendimientos del 60-65%.

**$\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2\text{Cl}(\text{THF})$  (14):**

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ \text{ C}$ , ppm):  $\delta$  3.54 (s, 12 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 1.18 (s, 4 H;  $\text{CH}_2(\text{THF})$ ), 0.27 (s, 4 H;  $\text{CH}_2(\text{THF})$ ), 0.02 (s, 12 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), -3.07 (s, 36 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ \text{ C}$ , ppm):  $\delta$  120.9, 118.3 (s; Cq), 66.1 (s;  $\text{CH}_2(\text{THF})$ ), 39.1, 29.3 (s; Cq), 26.1, 25.3 (s;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$  y s,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 23.3 (s;  $\text{CH}_2(\text{THF})$ ), 18.0 (s;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ).

**$\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2\text{Br}(\text{THF})$  (15):**

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ \text{ C}$ , ppm):  $\delta$  3.69 (s, 12 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), 1.02 (s, 4 H;  $\text{CH}_2(\text{THF})$ ), 0.23 (s, 4 H;  $\text{CH}_2(\text{THF})$ ), -0.24 (s, 12 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ), -3.43 (s, 36 H;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ).

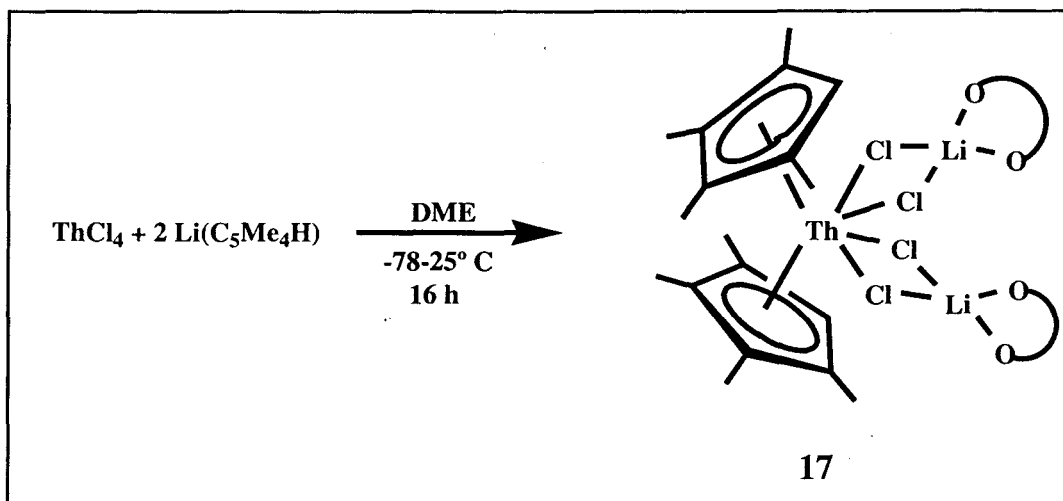
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$  121.7, 118.4 (s; Cq), 66.7 (s;  $\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{THF})$ ), 39.2, 29.3 (s; Cq), 26.6; 25.4 (s;  $\text{C}_5\underline{\text{M}}\text{e}_4\text{B}\text{u}^t$  y s,  $\text{C}_5\text{M}\underline{\text{e}}_4\underline{\text{B}}\text{u}^t$ ), 23.4 (s;  $\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{THF})$ ), 18.3 (s;  $\text{C}_5\underline{\text{M}}\text{e}_4\text{B}\text{u}^t$ ).

**$\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2\text{I}(\text{THF})$  (16):**

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$  3.87 (s, 12 H;  $\text{C}_5\underline{\text{M}}\text{e}_4\text{B}\text{u}^t$ ), 1.70 (s, 4 H;  $\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{THF})$ ), 0.57 (s, 4 H;  $\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{THF})$ ), -0.52 (s, 12 H;  $\text{C}_5\underline{\text{M}}\text{e}_4\text{B}\text{u}^t$ ), -3.89 (s, 36 H;  $\text{C}_5\text{M}\underline{\text{e}}_4\underline{\text{B}}\text{u}^t$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta$  130.4, 122.8, 119.1 (s; Cq), 67.9 (s;  $\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{THF})$ ), 39.7 (s; Cq), 29.0 (s;  $\text{C}_5\underline{\text{M}}\text{e}_4\text{B}\text{u}^t$ ), 24.6 (s,  $\text{C}_5\text{M}\underline{\text{e}}_4\underline{\text{B}}\text{u}^t$ ), 24.4 (s;  $\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{THF})$ ), 19.3 (s;  $\text{C}_5\underline{\text{M}}\text{e}_4\text{B}\text{u}^t$ ).

### I.2.6 Preparación de los compuestos de Th(IV) de composición $\text{Th}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Cl}_2[\text{LiCl}\cdot\text{DME}]_2$ (17) y $\text{Th}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2\text{Cl}_2$ (18):



#### Síntesis:

Una disolución de  $\text{Li}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$  (1.99 g, 15.55 mmol) en 60 ml de dimetoxietano (DME) se añade a  $-78^\circ\text{C}$ , sobre una suspensión de  $\text{ThCl}_4$  (2.91 g, 7.77 mmol) también en DME (50 ml). La mezcla se agita dejando que alcance la temperatura ambiente lentamente durante una noche. Transcurrido este tiempo se obtiene una disolución casi incolora que presenta una ligera turbidez. Se elimina bajo presión reducida el disolvente y el sólido blanco que resulta, de aspecto aceitoso, se extrae con tolueno (3 x 50 ml, 1 x 20 ml) y tras filtrar se lleva a sequedad. El residuo espumoso de color amarillento obtenido se tritura por adición de éter de petróleo (70 ml), produciendo un precipitado blanco que se agita vigorosamente durante un par de horas. El matraz se conserva a  $-30^\circ\text{C}$  durante una noche y se obtiene así un sólido blanco, que se filtra, se lava dos veces con éter de petróleo frío y que corresponde al compuesto deseado con un grado de pureza alto. De sus disoluciones diluidas en éter de petróleo se pueden obtener cristales del compuesto. El rendimiento global es de aproximadamente 62%.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

IR: (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2725, 1244, 1190, 1120, 1085, 1023, 873, 796.

$^1\text{H}$  RMN: ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  2.60, 2.46 ( $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ ); 6.22 ( $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ ); 3.20 ( $\text{CH}_3\text{-DME}$ ); 2.98 ( $\text{CH}_2\text{-}$

DME).

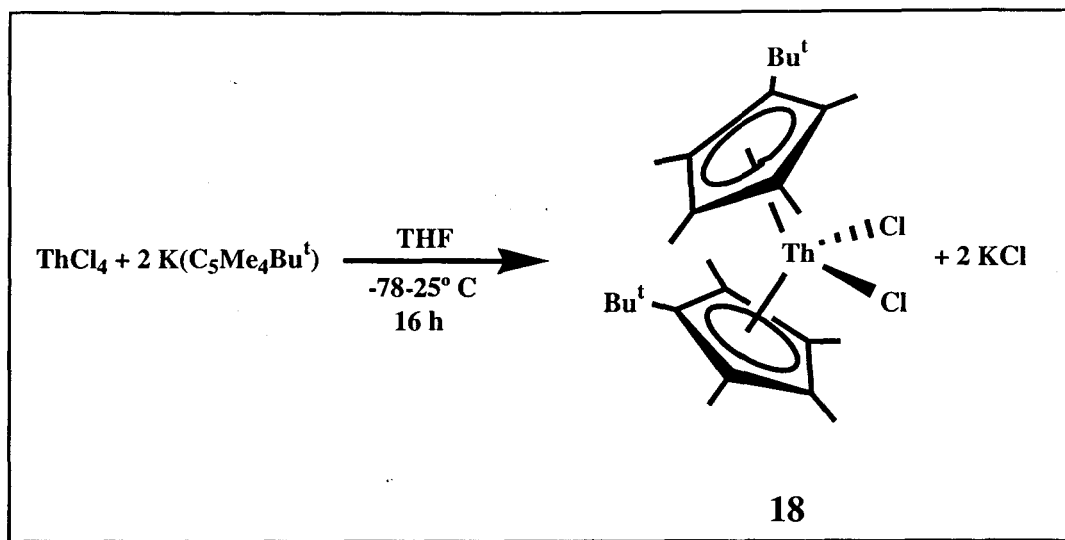
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN:  $\delta$  11.85, 14.04 ( $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ ); 120.87 ( $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ ); 129.53, 129.83 (Cq); 58.96 ( $\text{CH}_3\text{-DME}$ ); 70.29 ( $\text{CH}_2\text{-DME}$ ).

**Análisis Elemental:**

Calculado para  $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{ThLi}_2$ : C 39.2; H 5.5;

Encontrado: C 38.5; H 5.7.



**Síntesis:**

Se suspenden 0.864 g (4 mmol) de  $\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)$  y 0.748 g (2 mmol) de  $\text{ThCl}_4$  en 50 ml de tetrahidrofurano, a  $-78^\circ\text{C}$ . Después de 10 min a baja temperatura se deja agitar la mezcla a la temperatura ambiente durante toda una noche. Con posterioridad se lleva a sequedad y el residuo se extrae con tres porciones de éter etílico (3 x 40 ml), filtrando después de cada extracción. Se concentra ( $\sim 30$  ml) y se guarda 20 h a  $-30^\circ\text{C}$ . De la disolución se separa un sólido microcristalino de color blanco. El rendimiento de la reacción es del 28%, debido a problemas de polimerización del THF por el  $\text{ThCl}_4$  y al mal estado de la sal de Th(IV) utilizada.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  2.34, 1.95 ( $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ); 1.48 ( $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN: 11.97, 12.20 ( $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ); 32.12 ( $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ ); 36.13 ( $\text{CMe}_3$ ).

**Análisis Elemental:**

Calculado para  $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{Th}$ : C 47.5; H 6.4;

Encontrado: C 47.2; H 6.2.

# **I.3- ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS**

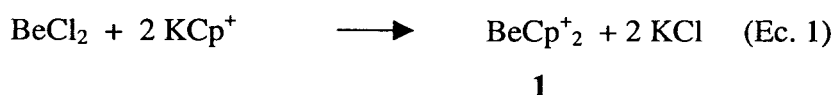


### I.3.- ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

#### I.3.1 Síntesis y estructura de los compuestos $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$ (1), $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ (2) y $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$ (3):

Resulta sorprendente que a pesar de la larga controversia suscitada por la estructura del beriloceno,  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , desde su preparación en 1959,<sup>[9a]</sup> no se hayan realizado otros trabajos encaminados a la preparación de compuestos análogos conteniendo grupos ciclopentadienilo. Ello se debe, casi con toda probabilidad, a la elevada toxicidad del Be<sup>[8]</sup> y a la creencia generalizada de que los berilocenos con estructura de tipo sandwich, y en particular el decametilberiloceno  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ , no podrían existir como moléculas estables por causa de la sobresaturación estérica que presentaría el átomo de Be, el más pequeño de todos los iones divalentes (0.27 Å para N.C. 4; 0.45 Å para N.C. 6),<sup>[24]</sup> que haría imposible acomodar a los dos anillos de  $\text{C}_5\text{Me}_5$  en su esfera de coordinación. Incluso para el compuesto análogo  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ , las estimaciones basadas en los valores del ángulo sólido<sup>[89]</sup> predicen un impedimento estérico que justificaría la no adopción por el beriloceno de la formulación estructural indicada. Hasta donde alcanzan nuestros conocimientos, sólo se ha descrito la síntesis y la caracterización espectroscópica en disolución del beriloceno mixto  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)$ .<sup>[26]</sup>

Con la pretensión de contribuir a la caracterización estructural y química de esta familia de compuestos, investigando el efecto de los sustituyentes en los berilocenos, se consideró de interés comprobar la posibilidad de coordinar dos anillos de tetrametilciclopentadienilo ( $\text{Cp}^+$ ) a un átomo de Be, encontrándose que la reacción a la temperatura ambiente del  $\text{BeCl}_2$  con dos equivalentes de  $\text{KCp}^+$  ( $\text{Cp}^+ = \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ ), permite, como se muestra en la Ec. 1, la obtención del octametilberiloceno ( $\text{BeCp}^+_2$ ) (1):



El compuesto **1** se aísla como un sólido cristalino e incoloro, muy sensible a la acción del oxígeno y la humedad atmosféricos y soluble en los disolventes orgánicos no polares. Sus datos analíticos confirman la presencia de los dos anillos y los de RMN, que se recogen en la parte experimental de este capítulo y se discutirán con más detenimiento en el siguiente apartado, sugieren una estructura de tipo  $\eta^5/\eta^1$  de sandwich deslizado, análoga a la del beriloceno  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . Para confirmar esta suposición, se llevaron a cabo en el ICMM, de forma independiente a este trabajo, los pertinentes estudios de difracción de rayos X de monocristal, a  $-160^\circ\text{C}$ . El análisis de estos datos ha conducido a la primera estructura de tipo sandwich deslizado  $\eta^5/\eta^1$  que no presenta desorden. El compuesto **1** forma cristales ortorrómbicos pertenecientes al grupo espacial  $Pnma$ . En la Fig. 8 se representa su perspectiva ORTEP.

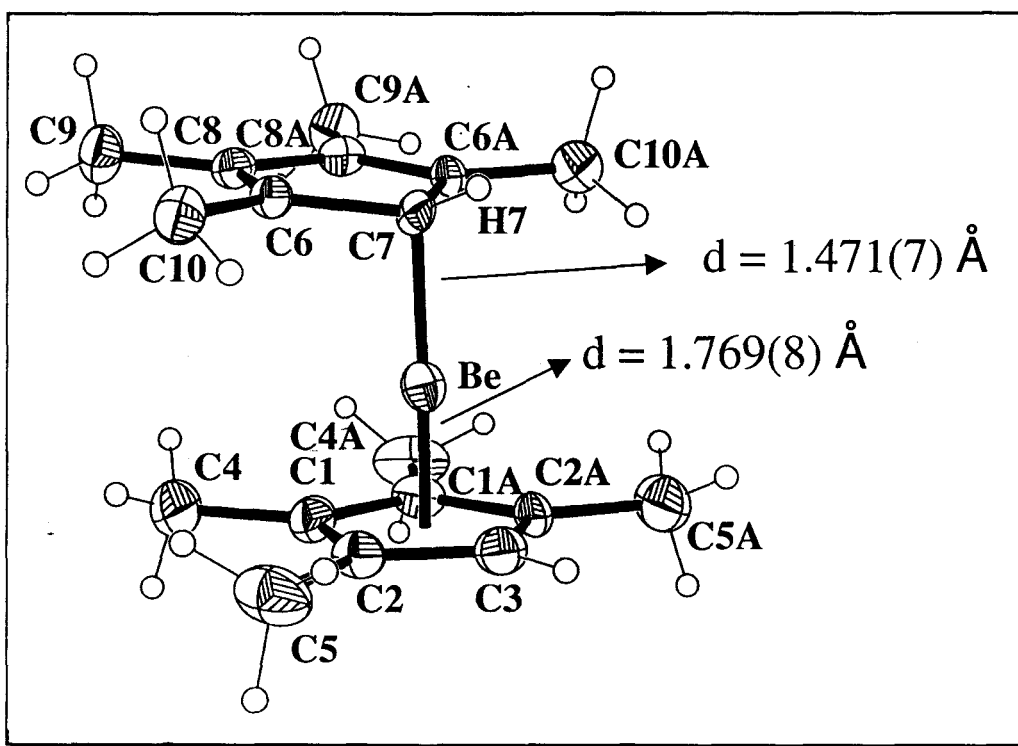


Figura 8: Perspectiva ORTEP del compuesto **1**.

Aunque como es lógico el ligando  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  es menos voluminoso que el  $\text{C}_5\text{Me}_5$  el aislamiento del compuesto **1** debe considerarse sorprendente, habida cuenta del convencimiento general de los investigadores de este campo, al que se ha hecho ya mención, sobre la inexistencia del  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ . Las siguientes citas literales dan una idea clara de lo anterior:

*“Beryllium forms cyclopentadienyl compounds, some of which have unorthodox structures because of the small size of the beryllium atom. In  $(C_5H_5)BeX$  molecules, where  $X$  is an ordinary univalent atom or group (e.g.,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $-CH_3$  or  $HC\equiv C-$ ), the ring is attached to the metal in a symmetrical, pentahapto fashion giving the entire molecule  $C_{5v}$  symmetry. For the very air-sensitive  $(C_5H_5)_2Be$ , the structure has been more difficult to ascertain with certainty. A perfect  $D_{5d}$  or  $D_{5h}$  structure like that found for the transition metal compounds definitely does not occur, and in view of the size of the  $Be$  atom, could not be expected. One ring appears to be symmetrically bonded to  $Be$  and the other is variously described as  $\sigma$  bonded, “slipped,” or ionically bonded. The beryllium atom appears to be disordered in the crystals at both 25 and  $-120^\circ C$ , making definitive interpretation impossible.”*

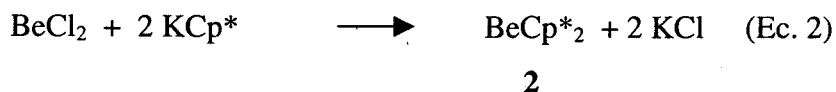
[F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* (5<sup>th</sup> Edition)]

*“Although the preparation of substituted beryllocenes would be a natural target for exploring electronic and steric effects on its unusual structure, they have proven to be elusive. Steric overcrowding may interfere with the formation of decamethylberyllocene in solution.”*

[M. L. Hays, T. P. Hanusa, *Adv. Organomet. Chem.*, 1996, 40, 117-170]

Sin menoscabo de la autoridad científica de estos y otros autores, que se han pronunciado sobre este problema, no parecen existir razones de peso que justifiquen la no existencia del decametilberiloceno, con excepción, tal vez, de la observación experimental de Burns y Andersen,<sup>[23]</sup> según la cual la reacción del  $BeCl_2$  con  $Mg(C_5Me_5)_2$ , en una mezcla de tolueno y éter calentada a reflujo durante 12 h, produce solamente el compuesto monosustituido  $Be(\eta^5-C_5Me_5)Cl$ , sin que la reacción progrese hasta el de disustitución. Por ello se hizo reaccionar el  $BeCl_2$  con  $KC_5Me_5$ , que es un reactivo de transferencia del grupo  $C_5Me_5$  más efectivo que el  $Mg(C_5Me_5)_2$ , durante 84 h (3.5 días) en una mezcla de tolueno y éter calentada a reflujo ( $115^\circ C$ ), encontrándose que bajo estas condiciones (Ec. 2) se forma el producto esperado,  $Be(C_5Me_5)_2$  (2), aunque con rendimientos moderados (aprox. 50%). Esta sustancia es extremadamente

sensible a la acción del O<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O y soluble en los disolventes orgánicos no polares más comunes.



De nuevo, los datos analíticos confirman la presencia de los dos anillos C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> y los espectroscópicos de RMN, que se recogen en la parte experimental de este capítulo y se discuten con más detalle en el siguiente apartado, sugieren una estructura de tipo sandwich simétrico  $\eta^5/\eta^5$ . Lo inesperado de este resultado exigió su confirmación mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal, efectuados también a  $-160^\circ \text{C}$  en el ICMM. El decametilberiloceno **2** cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $C2/c$ , con cuatro unidades fórmula en la celda unidad. La estructura molecular se representa en la Figura 9, en la que se puede observar que el átomo de berilio se une a dos anillos prácticamente paralelos y planos (la desviación media del plano es sólo 0.01 Å), separados 3.31 Å, distancia ligeramente inferior a la de 3.35 Å que existe entre las capas aromáticas del grafito, y que se considera el valor límite por debajo del cual las repulsiones de van der Waals originarían una importante desestabilización estructural.<sup>[35]</sup>

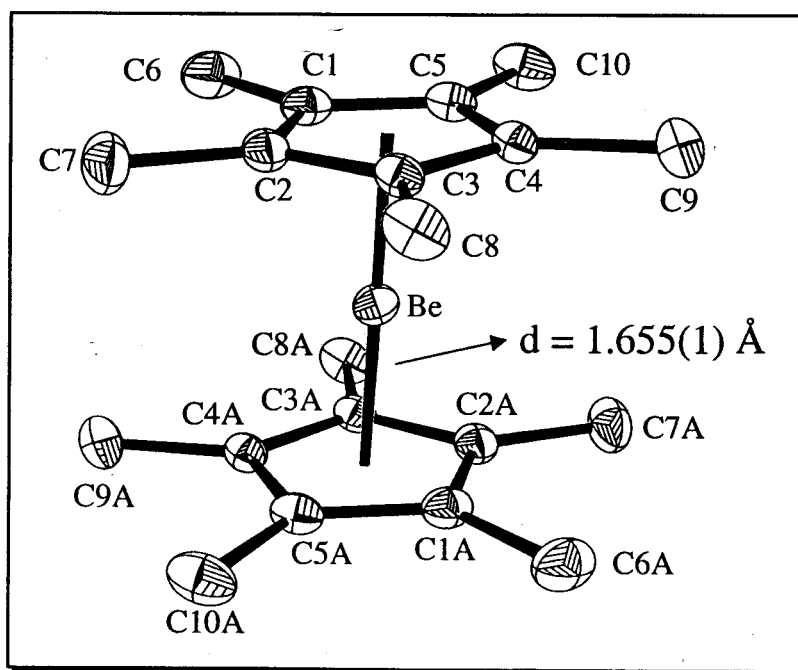
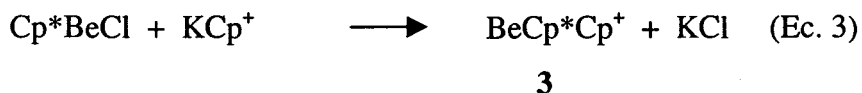


Figura 9: Perspectiva ORTEP del compuesto 2.

Para completar el estudio de los berilocenos con sustituyentes Me en los anillos de ciclopentadienilo se procedió a la síntesis del beriloceno mixto de composición  $[\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$  ( $\text{BeCp}^*\text{Cp}^+$ ) (**3**), por reacción del compuesto  $\text{BeCp}^*\text{Cl}$  con un equivalente de  $\text{KCp}^+$ , según la Ec. 3:



El compuesto **3** se aísla como un sólido cristalino, incoloro, muy sensible como los anteriores al oxígeno y la humedad atmosféricos y soluble en los disolventes orgánicos no polares. Sus datos espectroscópicos de RMN sugieren que posee una estructura  $\eta^5/\eta^1$  de sandwich deslizado análoga a la del compuesto **1**, con un anillo  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$  y otro  $\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$ . Para confirmar esta hipótesis, se realizaron estudios de difracción de rayos X de monocristal de este compuesto, a  $-143^\circ\text{C}$  (ICMM). Los monocristales del compuesto **3** se obtuvieron por sublimación del producto bajo vacío estático (0.1 mbar,  $40^\circ\text{C}$ ) y corresponden al grupo espacial  $P2_1/n$  del sistema monoclinico. En la Fig. 10 se representa su perspectiva ORTEP.

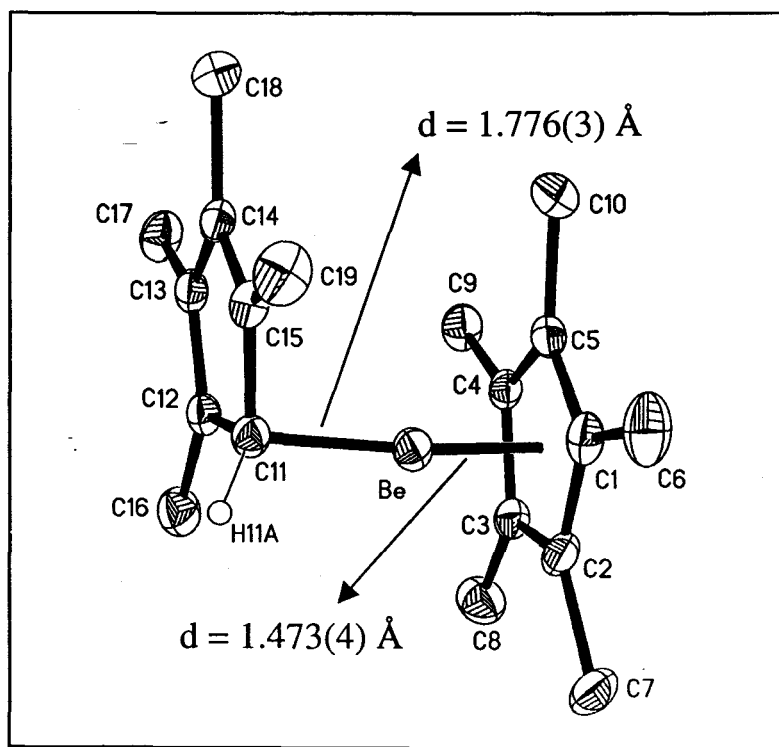


Figura 10: Perspectiva ORTEP del compuesto 3.

Llegados a este punto, y teniendo en cuenta la escasez de datos estructurales relativos a los berilocenos, parece procedente discutir comparativamente las características geométricas y los parámetros de enlace de los compuestos 1-3. En un análisis reciente de las estructuras de los compuestos de ciclopentadienilo de los elementos de los grupos principales, Beattie y Nugent<sup>[54]</sup> han sugerido que la geometría de sandwich deslizado, característica de los bis(metalocenos) de Be y Zn, llega a ser la más estable cuando no prevalece ninguna de las fuerzas que intervienen en el sistema, a saber la energía de deslocalización del sistema aromático del anillo, que favorecería la coordinación  $\eta^5$  y la energía de formación del enlace  $\sigma$  M-C, que originaría la coordinación  $\eta^1$  del anillo de Cp.

En la Fig. 11 se comparan las distancias C-C de los anillos de Cp de los compuestos 1 y 3. Se puede apreciar que en los anillos de Cp' coordinados de forma pentahapto ( $\eta^5$ ), las distancias se mantienen prácticamente constantes, de acuerdo con

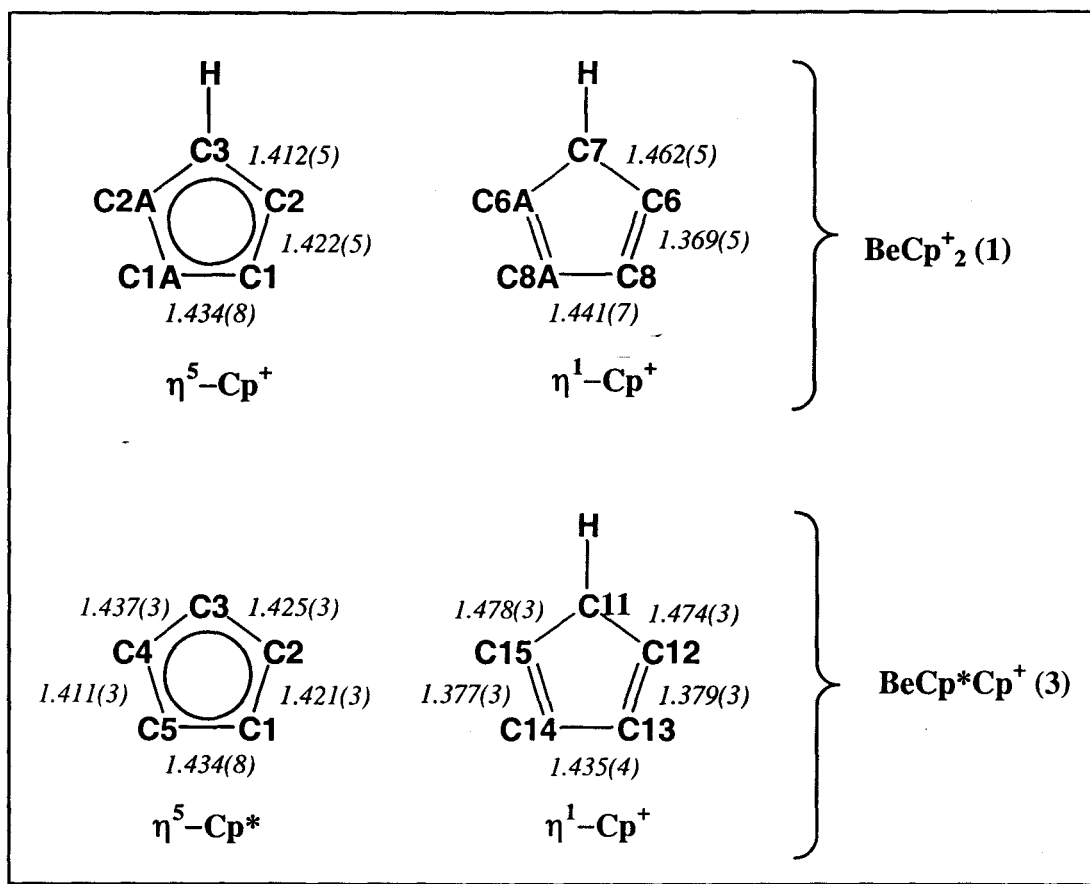


Figura 11: Distancias C-C en los anillos de Cp' de los compuestos 1 y 3.



una completa deslocalización de la carga que se distribuye de modo simétrico entre los cinco átomos de C del anillo. Sin embargo, y como era de esperar, en los anillos  $\eta^1$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H las d(C-C) muestran una alternancia análoga a la del ciclopentadieno libre, que posee dos dobles enlaces localizados.

El mayor carácter de dieno de los anillos de  $\eta^1$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H hace que los átomos de C unidos directamente al átomo de Be posean unas peculiares características. En el ciclopentadieno libre este carbono tiene geometría tetraédrica e hibridación  $sp^3$ , mientras que en la forma aniónica aromática todos los átomos de carbono poseen geometría trigonal, con hibridación  $sp^2$ , y están en el mismo plano. Ambos tipos de hibridación permiten la unión al átomo de Be. Así, si el átomo de C unido directamente al de Be posee hibridación  $sp^2$ , se enlazaría a éste mediante el tercer orbital  $p$ , con lo que tanto el anillo de Cp como el átomo de H estarían en un plano aproximadamente perpendicular al enlace Be-C. Por su parte, en la hibridación  $sp^3$  del átomo de C directamente unido al átomo de Be el ángulo entre el anillo de Cp y el enlace Be-C sería próximo al tetraédrico.

En la Figura 12 se han representado de modo esquemático las unidades Be- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H de los compuestos **1** (A) y **3** (B), tratando de poner de manifiesto la na-

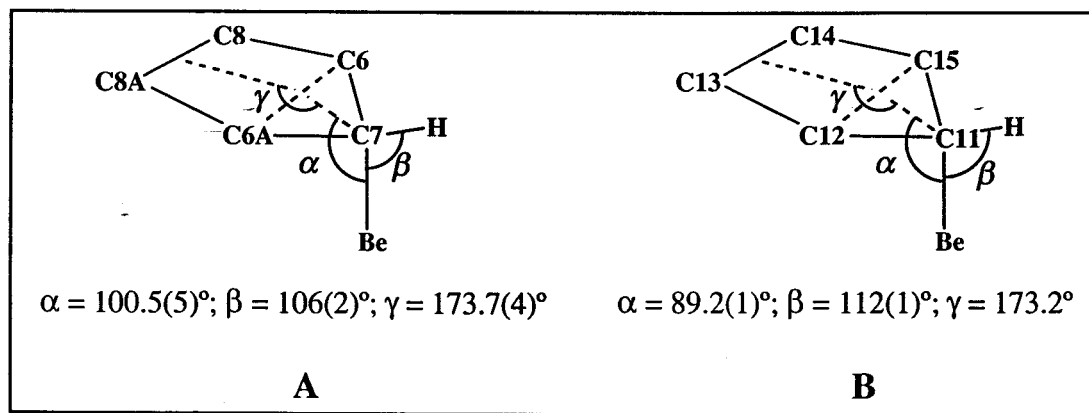


Figura 12: Representación esquemática de las agrupaciones Be- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H de los compuestos **1** (A) y **3** (B).

turalidad no plana de los anillos  $\eta^1$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H. Aunque el plano medio más aproximado que contiene a los cinco átomos de C en cada caso es casi paralelo al anillo pentahapto (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H en **1** y C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> en **3**), en el compuesto **1** el ángulo que existe entre el plano C6-C7-C6A y el anillo  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H es de  $11.7(3)^\circ$ , y en el **3** (plano C12-C11-C15, anillo  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) de  $9.7(3)^\circ$ . En el **1**, el átomo H7 se desvía  $0.46 \text{ \AA}$  respecto al plano C7-C6-C6A,

mientras que en el **3** la desviación correspondiente del H11A es de 0.58(2) Å. El ángulo  $\beta$  (H-C-Be) toma valores de 106 y 112° en **1** y **3**, respectivamente.

Todos estos datos sugieren que el átomo de carbono que en ambos compuestos forma un enlace sigma con el de Be presenta una geometría relativamente próxima a la tetraédrica, a diferencia de la encontrada en el  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,<sup>[16]</sup> en el que el átomo de  $\text{C}_\sigma$ -Be es casi coplanar con los otros tres átomos (2C y 1H) con los que está unido, en una situación de enlace próxima a la hibridación  $sp^2$  y con una geometría de pirámide trigonal incluyendo a su cuarto sustituyente, el átomo de Be.

En la estructura simétrica de tipo sandwich que presenta el compuesto **2**, las distancias Be-Cp'<sub>centroide</sub> (1.655 Å) y Be-C<sub>anillo</sub> son comparables a las análogas de los compuestos  $\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ <sup>[53b,c]</sup> y  $[\text{Al}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]^+$ ,<sup>[55]</sup> aunque con las diferencias esperadas en razón a los distintos radios de los metales. Se observa que la distancia Be-Cp'<sub>centroide</sub> es 0.18 Å superior a las correspondientes de los compuestos **1** y **3**. A pesar de ello, la distancia entre ambos anillos  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$  es algo menor que la separación entre las capas aromáticas del grafito, considerada la mínima distancia posible entre dos sistemas aromáticos, como ya se ha mencionado anteriormente.

Tabla 1: Algunos parámetros de enlace de diversos metallocenos,  $\text{MCp}'_2$ .

	d(M-Cp' <sub>centroide</sub> )	d(M-C <sub>anillo</sub> )	Ref
Be Cp* <sub>2</sub>	1.655(1)	1.9693(12)-2.1144(12)	
MgCp* <sub>2</sub>	1.959	2.298(2)-2.306(3)	53b,c
(AlCp* <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	1.83	2.14-2.18	55
FeCp* <sub>2</sub>		2.05	7b
FeCp <sub>2</sub>	1.66		7b

Las cinco distancias Be-C<sub>anillo</sub> no son iguales y varían entre 1.969(1) (Be-C2) y 2.114(1) Å (Be-C5). Por consiguiente, los vectores Be-Cp\*<sub>centroide</sub> no son exactamente perpendiculares a los anillos y forman un ángulo de 87.1(5)°. Parece razonable suponer que estas diferencias estén relacionadas con los efectos de empaquetamiento de las moléculas del complejo en el cristal (Fig. 13), y carezcan de significación en lo que concierne al enlace Be-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>.

Cabe de hecho señalar que los cálculos teóricos estiman una diferencia de sólo 11 kJmol<sup>-1</sup> entre los distintos modelos de enlace propuestos para el compuesto análogo

$\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{[20]}$  y que una compresión de  $0.02 \text{ \AA}$  de la distancia metal-anillo en un compuesto como el  $\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  se ha estimado que requiere sólo  $0.7 \text{ kJmol}^{-1}$ .<sup>[34a]</sup>

En la Tabla 2 se recogen las distancias Be-C y Be-centroide de los compuestos 1, 2 y 3 y de otros compuestos de berilio que presentan diferentes tipos de enlace sigma Be-C, con grupos ciclopentadienilo u otros. Se puede apreciar que en los compuestos 1, 2 y 3, las distancias Be-centroide son similares a las que presentan otros compuestos de berilio con anillos  $\eta^5\text{-Cp}$  y que las distancias Be- $\text{C}_\sigma$  en los compuestos 1 y 3 se encuentran en la zona intermedia del intervalo experimental de distancias Be-C ( $1.70\text{-}1.85 \text{ \AA}$ ).

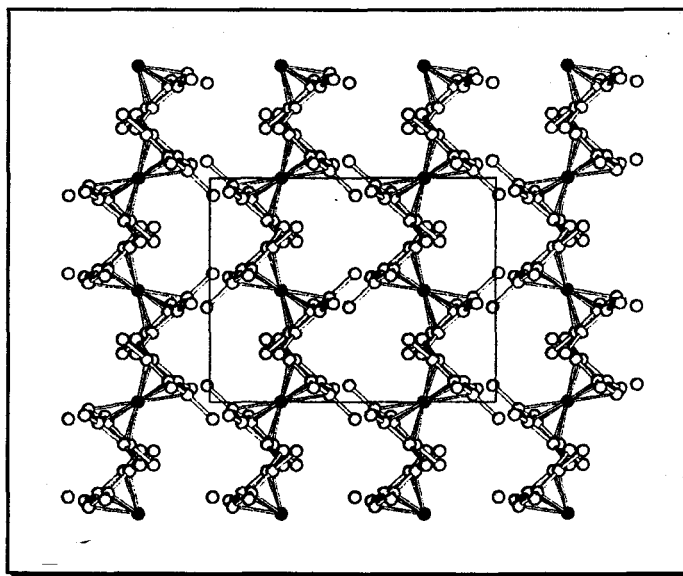


Fig. 13: Vista de la celda unidad de 2 a lo largo de la dirección [100].

En el epílogo de este apartado concerniente al análisis estructural de los berilocenos 1-3, es obligado confirmar la tendencia, apuntada por los datos ya existentes en la bibliografía,<sup>[12,14,15,16,22]</sup> a la adopción de la estructura de tipo sandwich deslizado  $\eta^5/\eta^1$  (compuestos 1 y 3) en lugar de la simétrica  $\eta^5/\eta^5$ , característica de la gran mayoría de los metalocenos  $\text{MCp}'_2$ , casi con toda probabilidad como consecuencia del pequeño tamaño del átomo de Be. Como confirman los valores de las distancias Be- $\text{C}_{\text{anillo}}$  del compuesto 2 (valor medio  $2.05 \text{ \AA}$ ), la interacción  $\text{Be}-\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$  es relativamente débil (debe recordarse que el rango habitual de enlaces sigma Be-C es de  $1.70$  a  $1.85 \text{ \AA}$ ),<sup>[Ref]</sup> pero la adopción por este compuesto de una estructura  $\eta^5/\eta^1$  como la que por ejemplo se muestra en la Fig. 10 para el 3, supondría la existencia de

repulsiones de van der Waals importantes entre el grupo Me unido al átomo de C que supuestamente formaría el enlace sigma  $\text{Be}-\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$  y los grupos Me más geoméricamente próximos del anillo  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ , las cuales debilitarían aún más al ya de por sí débil enlace  $\text{Be}-\text{C}_\sigma$ . En consecuencia, se prefiere la coordinación  $\eta^5/\eta^5$ , con una interacción de enlace entre el átomo de Be y los anillos de  $\text{C}_5\text{Me}_5$  acorde con la regla del octete, basada por consiguiente en la existencia de cuatro pares de electrones de enlace, mientras que los dos pares restantes serían de no enlace y ocuparían orbitales

Tabla 2: Distancias Be-C y Be-centroide de diversos compuestos de Be.

	$d(\text{Be}-\text{Cp}_{\text{centr.}})$	$d(\text{Be}-\text{C}[\eta^5\text{-Cp}])$	$d(\text{Be}-\text{C}_\sigma)$	Técnica <sup>(1)</sup>	Ref.
1	1.471(7)	1.90	1.769(8)	RX	
2	1.655(1)	2.05		RX	
3	1.473(4)	1.90	1.776(3)	RX	
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Be}$	1.505		1.891(6)	RX	16
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{BeMe}$	1.50		1.706(3)	DE	13
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{BeCl}$	1.451(5)			RX	56
$\text{Cp}^*\text{Be}(\mu\text{-CH}_3)\text{YbCp}^*_2$	1.45		1.705(6)	RX	57a
$\text{Cp}^*\text{BePBu}^t_2$	1.48(1)			RX	57b
$\text{Cp}^*\text{BeAs Bu}^t_2$	1.48(1)			RX	57c
$(\text{Ab})_2\text{Be}^{(2)}$			1.755(4)	RX	22
$\text{Tp}'\text{BeMe}$			1.708(6)	RX	58a
$[\text{BeCl}(\text{=C})_3]^+^{(3)}$			1.822(3) y 1.807(3)	RX	58b
$\text{ArBeX}$			1.700(4)- 1.783(4)	RX	59a
$\text{Me}_2\text{Be}$			1.698(5)	DE	59b
$\text{Bu}^t_2\text{Be}$			1.699(3)	DE	59c
$[\text{Me}_2\text{Be}]_n$			1.93(2)	RX	59d

<sup>(1)</sup> RX y DE significan difracción de rayos X de monocristal y difracción de electrones en fase gaseosa, respectivamente.

<sup>(2)</sup> Ab representa el heterociclo 1-*t*-butildihidro-2-metil-1*H*-azaborolil.

<sup>(3)</sup> (=C) denota el ligando carbeno 1,3-dimetilimidazolin-2-ilideno.

moleculares de simetría  $e_{1g}$  en el grupo puntual  $D_{5d}$ , propios de los anillos de  $C_5Me_5$  (CLAS de los orbitales  $p$  de sus átomos de C). Esta situación es similar a la encontrada en la molécula análoga  $Mg(\eta^5-C_5Me_5)_2$ ,<sup>[53b,c]</sup> y parecida a la de  $[Al(\eta^5-C_5Me_5)_2]^+$ <sup>[55]</sup> (en este último caso se postula la participación en el enlace de los orbitales  $3d$  del aluminio), caracterizándose ambas especies por distancias M- $C_{anillo}$  aún más largas (2.34 y 2.16 Å, respectivamente), acordes con sus mayores radios iónicos efectivos, los cuales, para un número de coordinación 6 tienen los siguientes valores,<sup>[24]</sup>  $Be^{2+} = 0.45$  (calculado);  $Mg^{2+} = 0.72$  y  $Al^{3+} = 0.535$  Å.

En los berilocenos **1** y **3** las repulsiones de van der Waals Me-Me a las que antes se aludió no existirían si, como en efecto ocurre en la práctica, el anillo  $\eta^1-C_5Me_4H$  se une a través del único grupo CH que posee. Ello permite distancias más cortas Be-C( $\eta^5-Cp'$ ) (aprox. 1.90 Å en ambos compuestos), es decir, una interacción más fuerte Be- $\eta^5-Cp'$ , a la que se suma un enlace sigma Be-CH( $\eta^1-Cp'$ ) relativamente robusto, caracterizado en ambos complejos por una  $d(Be-C) \cong 1.77$  Å, claramente en la zona media del rango de enlaces Be-C arriba indicado. A cambio, tanto en el compuesto **1** como en el **3** se pierde la energía de deslocalización del anillo que adopta la coordinación  $\eta^1$ . Nótese además que, por ejemplo en el compuesto **1** (Fig. 8), el átomo C7 quedaría tan sólo a  $1.77 + 1.47 = 3.24$  Å del plano del anillo  $\eta^5-C_5Me_4H$ , pero al ser su sustituyente y el de C3 sendos átomos de H, no existen repulsiones de van der Waals entre ellos.

### I.3.2 Estudios espectroscópicos de RMN de los compuestos $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$ (1), $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ (2) y $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$ (3):

El compuesto  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  presenta un comportamiento dinámico en disolución que se traduce en la equivalencia de todos los átomos de hidrógeno y de carbono (incluso a  $-135^\circ\text{C}$ )<sup>[18]</sup> en la escala de tiempo de la resonancia magnética nuclear, a todas las temperaturas a las que puede utilizarse esta técnica. Sobre la base de las medidas del tiempo de relajación espín-red ( $T_1$ ) del núcleo de  $^9\text{Be}$  ( $I = 3/2$ ; 100%), Beattie y col.<sup>[54b]</sup> han propuesto que las redistribuciones moleculares que experimenta esta especie consisten en el intercambio de los dos anillos, combinado con la rotación rápida de los mismos. Los estudios de dinámica molecular realizados con posterioridad<sup>[20]</sup> apuntan a que estos dos movimientos transcurren mediante mecanismos distintos:

- (a) Desplazamiento 1,2 del fragmento  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  a lo largo de la periferia del anillo  $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ , también denominado mecanismo de rueda dentada (“gear wheel”). Como se muestra en la Fig. 14 se traduce en la equivalencia de todos los grupos CH del anillo  $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ , postulándose un estado de transición de tipo  $\eta^5/\eta^2$  y una barrera de energía asociada de  $5\text{ kJmol}^{-1}$ .

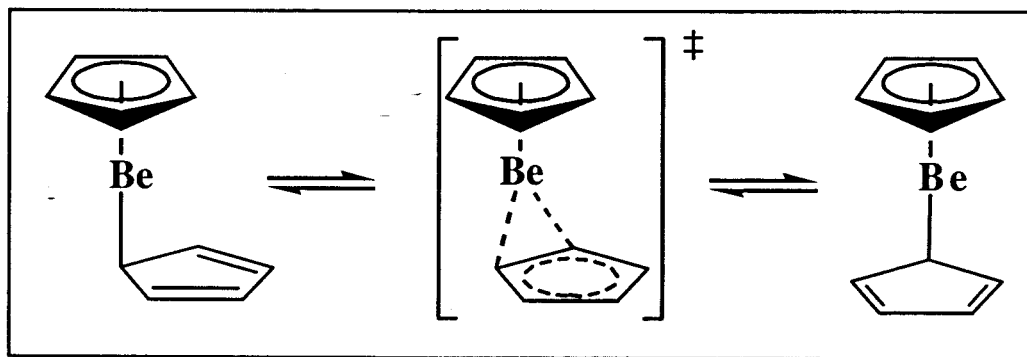


Fig. 14: Desplazamiento 1,2 del anillo  $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$  del compuesto  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .

- (b) Inversión molecular, que permite el intercambio de los dos anillos (Fig. 15), a través de un estado de transición de coordinación  $\eta^3/\eta^3$ , con una energía de activación de aproximadamente  $8\text{ kJmol}^{-1}$ . Esta estimación está en buena concordancia con el valor de  $5.2\text{ kJmol}^{-1}$  a que conduce la medida de  $T_1$  ( $^9\text{Be}$ ).<sup>[54b]</sup>

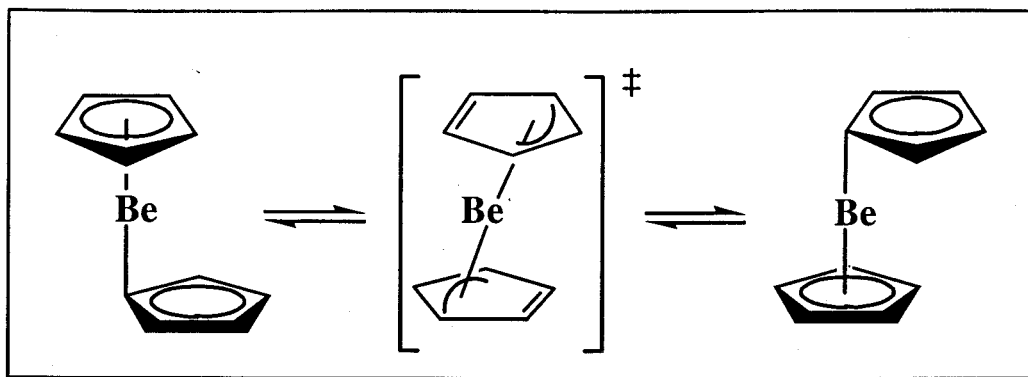


Fig. 15: Mecanismo de inversión molecular del compuesto  $(C_5H_5)_2Be$ .

Los berilocenos metilados 1-3 son también compuestos muy fluxionales. En la Tabla 3 se resumen los datos de RMN de  $^1H$  y de  $^{13}C$  obtenidos para el compuesto  $Be(C_5Me_4H)_2$  (1), a distintas temperaturas. Como se observa, a las temperaturas más bajas estudiadas ( $-90^\circ C$ ), los dos anillos son equivalentes y originan un único conjunto de señales (un grupo CH, dos  $CMe_\alpha$  y dos  $CMe_\beta$ ).

Tabla 3: Datos de RMN del compuesto  $Be(C_5Me_4H)_2$  (1) registrados a distintas temperaturas ( $\delta$  en ppm;  $C_7D_8$ )

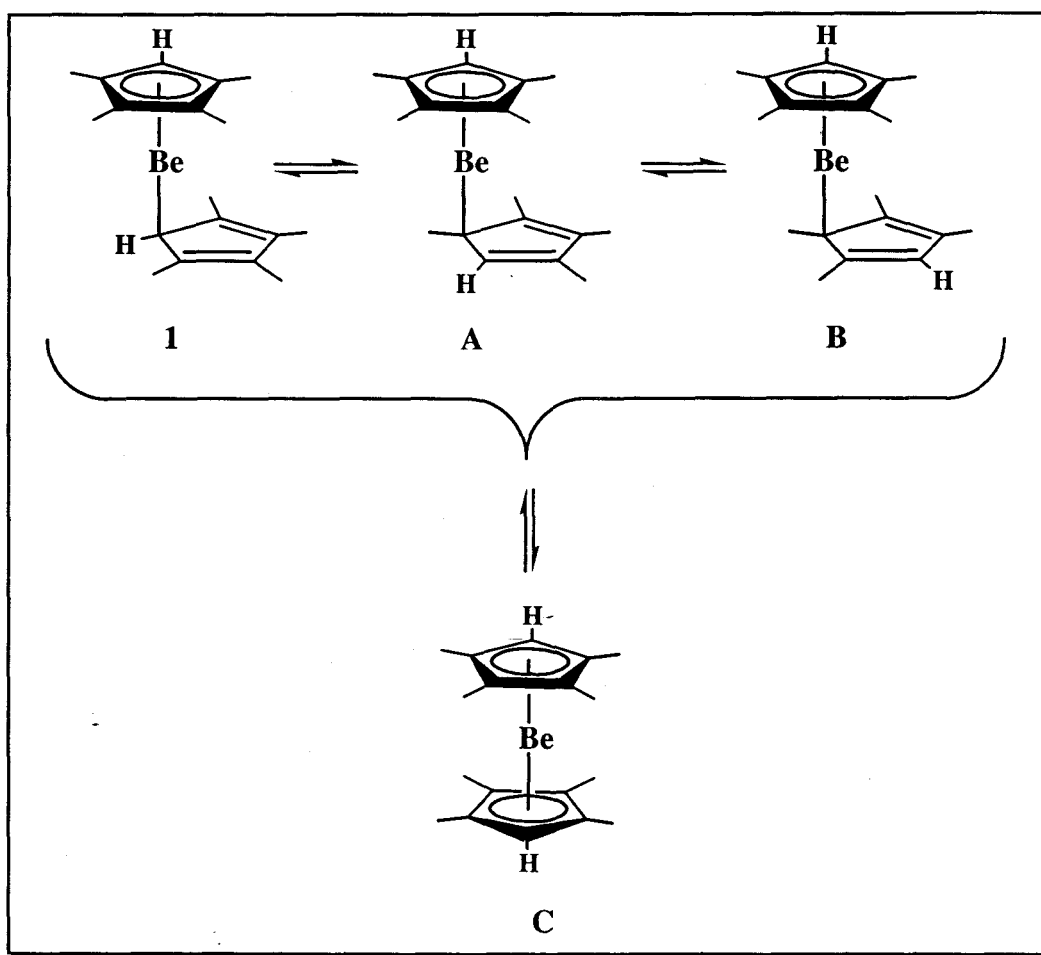
t ( $^\circ C$ )	$^1H$ (500 MHz)		$^{13}C\{^1H\}$ (125 MHz)		
	C-Me	C-H	C-Me	C-H ( $J_{CH}$ [Hz])*	C-Me
-90	1.84, 1.87	4.25	10.6, 12.8	80.4 (156)	117.8, 118.7
+25	1.79, 1.82	4.36	10.1, 12.4	83.0 (157)	117.3, 117.7
+80	1.77, 1.80	4.40	9.9, 12.2	84.7 (158)	117.2, 117.2

\*En  $^{13}C\{^1H\}$ , la señal del CH aparece como:

- Singlete ( $-90^\circ C$ )
- "doblete" ( $25^\circ C$ )
- multiplete ( $80^\circ C$ )

Aunque estos datos pueden explicarse invocando solamente el mecanismo de inversión molecular, por analogía con los resultados descritos para el beriloceno y atendiendo al comportamiento químico de los complejos 1-3 frente al CNXyl (Xyl =

2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), que se discutirá en un apartado posterior, se pueden proponer los equilibrios de intercambio que se recogen en el Esquema 1. El  $1 \rightleftharpoons A \rightleftharpoons B$  corresponde al desplazamiento 1,2 a lo largo de la periferia del anillo  $\eta^1$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H, y a él se le acoplan los distintos procesos de inversión molecular, para los cuales se especula con la participación de un intermedio  $\eta^5/\eta^5$ , representado mediante C. Esta última propuesta encuentra su fundamento en la observación de la estructura simétrica de tipo sandwich para las moléculas del complejo 2 en el estado sólido que convierte la participación de C en una hipótesis de trabajo razonable.



Esquema 1

Parece asimismo lógico, que la estructura 1 (es decir,  $\eta^5/\eta^1$ ) encontrada en el estado sólido, sea la del estado fundamental y que las A y B, dos veces más probables cada una de ellas que la 1 desde un punto de vista estadístico, sean algo menos favorables que ésta desde el electrónico, habida cuenta de que la unión con el anillo  $\eta^1$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H se efectúa en ellas a través de un átomo de carbono cuaternario, y también



desde el estérico, ya que en **A** y **B** los sustituyentes del átomo de C unido al Be son más voluminosos que en **1**. La estructura simétrica **C** sería también menos favorable que la **1** (los cálculos de dinámica molecular del  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  proponen una diferencia de energía de  $11 \text{ kJmol}^{-1}$  entre las formas  $\eta^5/\eta^1$  y  $\eta^5/\eta^5$  ( $D_{5d}$ )<sup>[20]</sup>).

En el compuesto  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$ , que contiene dos grupos  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  enlazados en la forma deslocalizada  $\pi$ , la señal debida al átomo de H de los dos grupos CH aparece a 5.47 ppm, mientras que los núcleos de  $^{13}\text{C}$  del sistema aromático resuenan a 102.1 ( $\underline{\text{CH}}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 163 \text{ Hz}$ ), 112.3 y 112.5 ppm (átomos  $\underline{\text{CMe}}$ ). En diversos compuestos de composición  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{R}$  (R = ligando iminoacilo), que se estudiarán en el apartado siguiente, las señales del ligando  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$  se detectan aproximadamente a  $\delta$  4.7 ( $\underline{\text{CH}}$ ); 101 ( $\underline{\text{CH}}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 165 \text{ Hz}$ ) y 110, 111 ( $\underline{\text{CMe}}$ ), es decir en regiones espectrales similares a las del  $\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$ . Como parece muy probable que las moléculas del tipo **1** experimenten muy rápidamente la inversión de los anillos, sus señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  serán promedio de las que corresponden a ambos, es decir, el pentahapto  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$  y el monohapto  $\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$ . Por lo que respecta a los grupos CH, el alquílico localizado Be-CH se espera a campo más alto que el aromático (y que el olefínico), y por ello, no resulta sorprendente que las correspondientes señales se observen, a  $-90^\circ \text{ C}$ , a  $\delta$  4.25 ( $^1\text{H}$ ) y 80.4 ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1J_{\text{CH}} = 156 \text{ Hz}$ ), es decir, notoriamente a campo más alto que en la coordinación  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$ . La inexistencia hasta el presente de datos de RMN correspondientes a las estructuras rígidas **1** y **A-C** del Esquema 1, sólo permite efectuar un análisis cualitativo del problema que nos ocupa, en el que procede señalar que el aumento de la población de las moléculas **A**, **B** y **C** que cabe esperar al incrementar la temperatura debe traducirse en:

- (a) desplazamiento hacia campo más bajo de las señales debidas a los núcleos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de la agrupación CH;
- (b) desplazamiento hacia campo alto de las resonancias atribuibles a los átomos de carbono cuaternario,  $\underline{\text{CMe}}$ , de los grupos  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ .

Como se aprecia en la Tabla 3, estas predicciones están en buen acuerdo con los datos experimentales aunque la magnitud del desplazamiento es pequeña. Sin embargo es obligado señalar que sería también esperable un aumento en el valor de la constante de acoplamiento  $^1J_{\text{C,H}}$  que en la práctica no se produce de modo significativo (156 Hz a  $-90^\circ \text{ C}$ ; 158 Hz a  $80^\circ \text{ C}$ , es decir esencialmente igual dado el margen de error experimental).

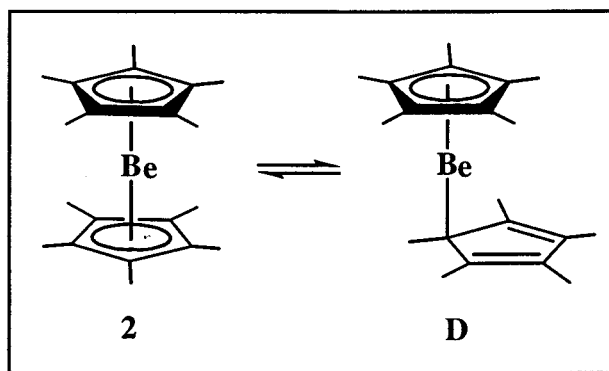
El compuesto  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$  (**2**), que como se discutió en un apartado previo tiene en el estado sólido una estructura simétrica de tipo sandwich, se caracteriza por espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muy sencillos (Tabla 4), que varían poco con la temperatura. A  $25^\circ\text{C}$ , los grupos metilo originan una señal a  $\delta$  1.81 en el espectro de  $^1\text{H}$ , y otra a  $\delta$  10.4 en el de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Por su parte, los átomos de carbono aromáticos  $\text{C}_5\text{Me}_5$  resuenan a 110.5 ppm. Estas señales se encuentran en el rango esperado para los ligandos  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ , y sugieren el mantenimiento en disolución de la estructura  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$  que las moléculas del complejo **2** poseen en el estado sólido. Así, en el compuesto análogo de Mg,  $\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ ,<sup>[53b,c]</sup> las señales de los núcleos que se están considerando se encuentran a  $\delta$  1.93 ( $^1\text{H}$ ) y 9.9 y 110.3 ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ), y en los de composición  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}$  (R = grupo iminoacilo) que se describirán en la sección siguiente, y otros de la misma formulación con R = Cl y Me estudiados por Andersen y col,<sup>[23]</sup> los grupos Me resuenan entre  $\delta$  1.5 y 1.8 ( $^1\text{H}$ ) y 8.6-9.0 ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ), observándose asimismo un rango muy estrecho ( $\delta$  108.0-109.5) para los átomos de  $^{13}\text{C}$  aromáticos del  $\text{C}_5\text{Me}_5$ .

Tabla 4: Datos de RMN del compuesto  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**2**) registrados a distintas temperaturas ( $\delta$  en ppm;  $\text{C}_7\text{D}_8$ )

t ( $^\circ\text{C}$ )	$^1\text{H}$ (400 MHz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz)	
	C-Me	C-Me	<u>C</u> -Me
-90	1.91	10.4	109.7
+25	1.81	10.4	110.5
80	2.04	10.2	110.7

A diferencia de la situación descrita para el compuesto **1**, en el **2** la estructura electrónica del estado fundamental parece ser la que corresponde a la coordinación  $\eta^5/\eta^5$ , tanto en estado sólido como en disolución. Sin embargo, la preferencia de los berilocenos  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$  (**1**) y  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})$  (**3**) por la estructura  $\eta^5/\eta^1$  sugiere que dicha formulación podría resultar también accesible para el

compuesto **2** y por ello que las disoluciones de este complejo se podrían representar mediante el equilibrio que se muestra en el Esquema 2. Empero, ésta es una hipótesis de difícil verificación experimental, puesto que no resulta fácil predecir la contribución de la estructura **D** al desplazamiento químico de las unidades C-CH<sub>3</sub>, sobre todo de las



Esquema 2

más relevantes a este respecto que son las de los átomos de carbono aromáticos del ligando C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>. Así, mientras que el átomo de C(sp<sup>3</sup>) de **D** (es decir, el enlazado al Be) tendría una contribución importante hacia campo alto, los olefínicos (sp<sup>2</sup>) la afectarían en el sentido opuesto, o sea, hacia campo bajo, y podrían entre los cuatro compensar o incluso superar la anterior tendencia. La variación de  $\delta$  con la temperatura que se observa en la Tabla 4 parece apuntar a este sentido, pero es de hecho muy poco significativa (1 ppm en un intervalo de temperaturas de 170° C) y no puede tenerse en consideración. En apoyo de la posible participación de **D** al equilibrio de las disoluciones del complejo **2**, está la semejanza de comportamiento químico que exhiben los berilocenos **1-3** frente al CNXyl (Xyl = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) que se describe en el apartado siguiente. Como allí se discutirá, en los tres casos se generan productos que, en un sentido formal, derivan de la inserción del isonitrilo en un enlace Be- $\eta^1$ -Cp' (Cp' = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H o C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>).

El beriloceno mixto, Be(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H) (**3**), resulta de especial interés tanto desde el punto de vista estructural como desde el espectroscópico, por la presencia de dos ligandos de tipo ciclopentadienilo con desigual número de sustituyentes metilo, que además adoptan en el estado sólido modos de coordinación diferentes, Be( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)( $\eta^1$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H). En la Tabla 5 se recogen sus datos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, registrados a 25° C y a las temperaturas límite inferior y superior del rango investigado (-90 a 95° C). Con mayor detalle, en las Figuras 16 y 17 se muestra la

variación con la temperatura del desplazamiento químico que corresponde a las diferentes señales en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

Tabla 5: Datos de RMN del compuesto  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$  (**3**) registrados a distintas temperaturas ( $\delta$  en ppm;  $\text{C}_7\text{D}_8$ )

t (°C)	$^1\text{H}$ (MHz)			$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (MHz)				
	(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )	(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)		(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )		(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)		
	C-Me	C-Me	C-H	C-Me	C-Me	C-Me	C-H ( $J_{\text{CH}}$ [Hz])*	C-Me
-90	1.55	2.12, 1.97	3.30	9.4	108.7	14.7, 12.2	59.3 (143)	128.1, 124.5
+25	1.59	1.91, 1.84	3.50	9.2	108.9	14.1, 11.5	65.7 (140)	125.4, 123.1
+95	1.61	1.81, 1.78	3.69	8.8	108.6	13.6, 11.0	67.0 (147)	124.2, 122.5

\*En  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , la señal del CH aparece como:

- Singlete (-90 °C)
- Multiplete (25 °C)
- Cuartete (95 °C;  $J_{\text{C,Be}} = 10$  Hz).

La inspección de todos estos datos revela que las resonancias del anillo  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$  no sufren apenas variación con la temperatura ( $\Delta\delta = 0.06$  ppm,  $\text{CH}_3$ ; 0.6 ppm,  $\text{CH}_3$  y 0.1 ppm  $\text{C-CH}_3$ , entre -90 y +95° C) lo que, en una primera aproximación, se podría considerar indicativo del mantenimiento de su coordinación pentahapto. Sin embargo, y como ya se indicó al discutir las características espectroscópicas del compuesto **2**, es difícil predecir el efecto de un cambio  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5 \rightleftharpoons \eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$  en el desplazamiento químico de las señales de este grupo, y por tanto los argumentos anteriores no permiten descartar que la agitación térmica llegue a ser suficiente, en las condiciones ambientales o casi ambientales, como para determinar que el estado electrónico que corresponde a la estructura inversa  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)$ , esté suficientemente poblado. Tal hipótesis está además apoyada por el aislamiento del iminoacilo  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}(=\text{NXyl})\text{C}_5\text{Me}_5)$  entre los productos de la reacción del complejo **3** y el CNXyl (véase más adelante).

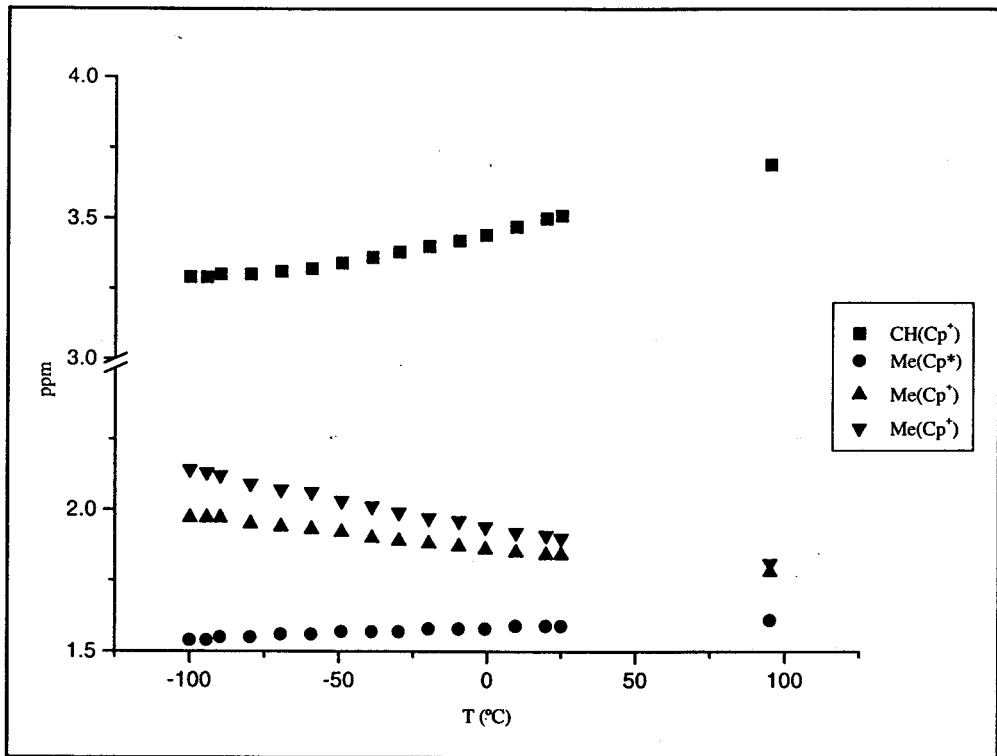


Fig. 16: Representación de los desplazamientos químicos de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto 3 frente a la temperatura.

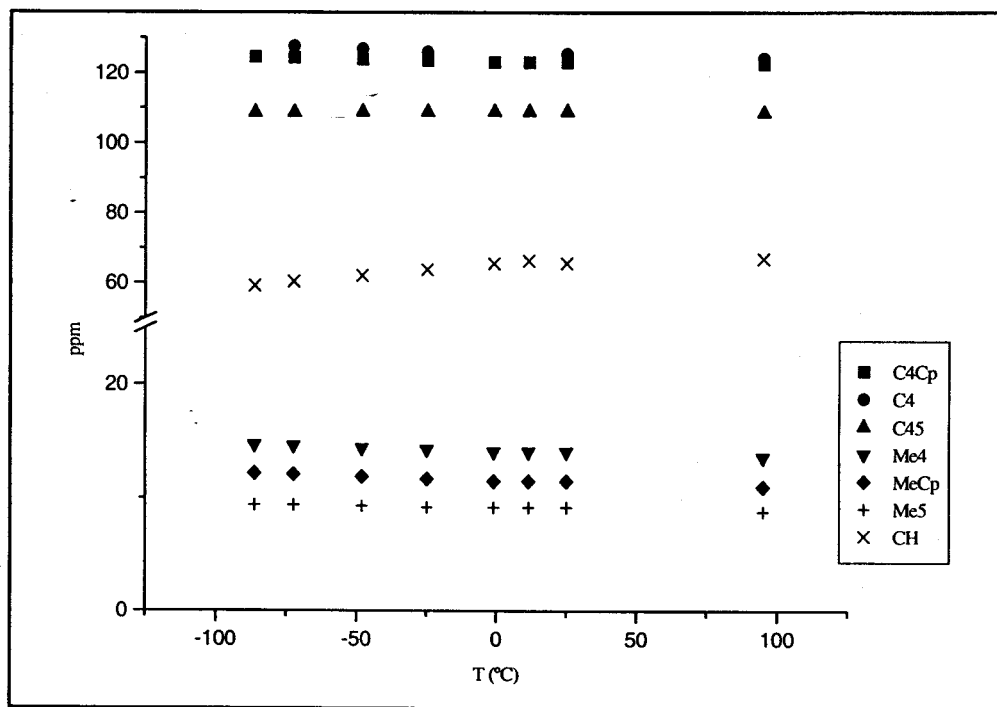
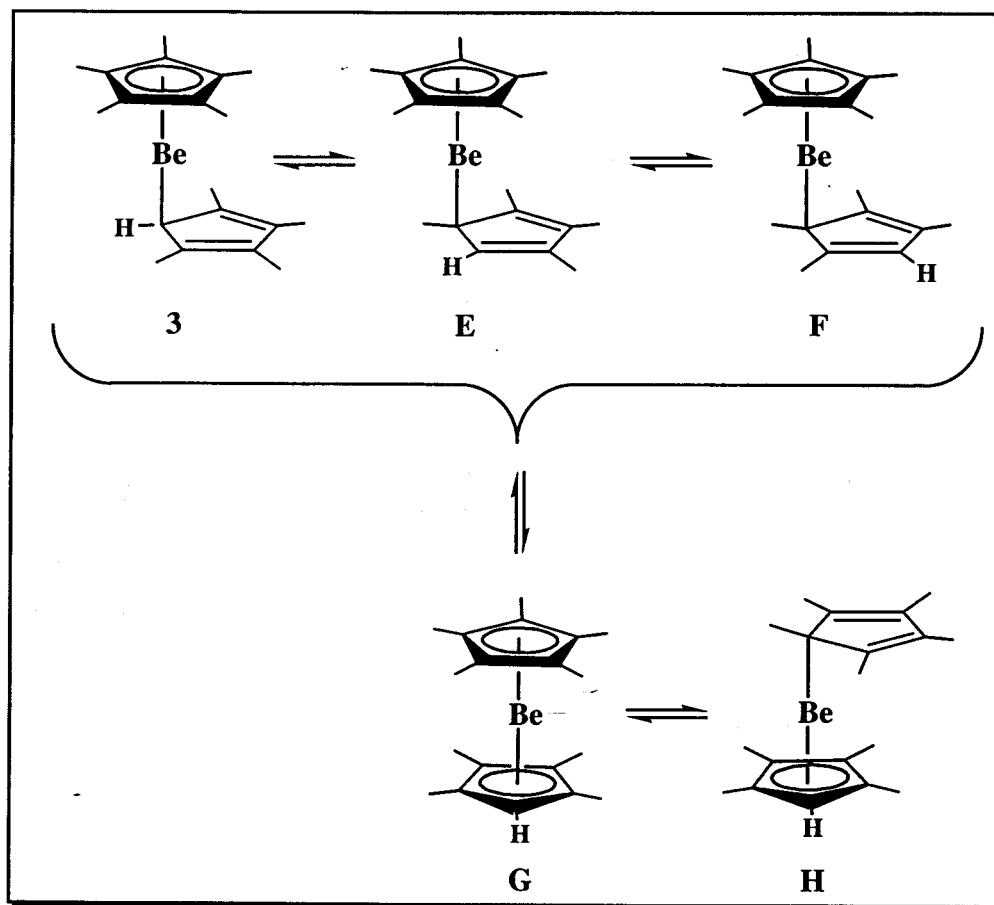


Fig. 17: Representación de los desplazamientos químicos de las señales de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 3 frente a la temperatura

Sobre estas bases y con la presunción adicional de que la estructura encontrada en el estado sólido es la que corresponde al estado electrónico fundamental de las moléculas del compuesto **3**, la naturaleza dinámica de esta sustancia se puede explicar mediante los procesos de intercambio recogidos en el Esquema 3. Como en el  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , es muy probable que el desplazamiento 1,2 a lo largo del perímetro del anillo  $\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$  (estructuras **E** y **F** del Esquema 3) sea el proceso más favorable desde el punto de vista energético. La inversión molecular podría de nuevo tener lugar a través



Esquema 3

de un intermedio  $\eta^5/\eta^5$  (**G** en el Esquema 3) a partir del cual podría generarse la estructura inversa **H**. Como ya se ha mencionado, la participación de esta última especie en los procesos de intercambio encuentra apoyo en la formación del correspondiente compuesto de inserción en la reacción del compuesto **3** con  $\text{CNXyl}$ . Los mismos argumentos (véase apartado siguiente) sustentan la propuesta de las especies **E** y **F**.

Como se aprecia en la Tabla 5, a  $-90^\circ\text{C}$  las señales debidas al grupo C-H aparecen a  $\delta$  3.30 ( $^1\text{H}$ ) y 59.3 ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1J_{\text{CH}} = 143\text{ Hz}$ ). Debe recordarse que en condiciones

de temperatura similares, las señales análogas del compuesto **1**, en el que hay un anillo  $\eta^1$ - y otro  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H, se registran a  $\delta$  4.25 (<sup>1</sup>H) y 80.4 (<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 156 Hz) y que en los de composición Be( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)R (R = C(NXyl)Cp'), las mismas se encuentran a  $\delta$  ~ 4.7 y 101 (<sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> ~ 165 Hz). Es pues obvio que en el compuesto **3** la contribución de la estructura  $\eta^1$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H a los desplazamientos químicos observados es apreciablemente mayor que en el **1**, como por otra parte parecería lógico esperar. También a -90° C, los átomos de carbono cuaternario de este anillo resuenan a 128.1 y 124.5 ppm (117.8 y 118.7 en **1**, Tabla 5), como corresponde a su mayor carácter olefínico. Siguiendo un razonamiento paralelo al empleado durante la discusión de la fluxionalidad del compuesto **1**, el incremento de la población de las moléculas con estructura E-H que cabe esperar al aumentar la temperatura debe traducirse en:

- (a) Desplazamiento hacia campo más bajo de las señales del grupo CH (experimentalmente desde 3.30 a 3.69 (<sup>1</sup>H) y desde 59.3 hasta 67.0 (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H})), cuando la temperatura varía entre -90 y +95° C, respectivamente);
- (b) Desplazamiento hacia campo alto de las señales debidas a los núcleos C-Me ( $\delta$  128.1 y 124.5 a -90° C, 124.2 y 122.5 a +95° C). Sería también esperable un aumento en el valor de la constante <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>, y aunque éste se produce, no parece suficientemente significativo para ser tenido en cuenta a este respecto (143 Hz a -90° C, 147 a +95° C). En cualquier caso, y como ya se ha señalado, esta constante de acoplamiento es significativamente inferior a la encontrada en el compuesto **1** (aprox. 158 Hz), de acuerdo con el mayor carácter *sp*<sup>3</sup> que posee el átomo de C del grupo CH del ligando C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H en el compuesto **3**

Como colofón de la discusión de los datos de RMN de los berilocenos **1-3**, conviene aportar dos comentarios adicionales. Los tres compuestos se han estudiado mediante espectroscopía de RMN de <sup>9</sup>Be, y se caracterizan por señales de resonancia bien definidas, y relativamente agudas. Su anchura media, *w*<sub>1/2</sub>, es del orden de 9.7 Hz (**1** y **3**) y 4.4 Hz (**2**) y se sitúan en un rango estrecho de desplazamiento químico: -19.9 (**1**); -21.7 (**2**) y -19.7 (**3**) (referencia externa: BeCl<sub>2</sub> 0.1 M en D<sub>2</sub>O). Como el rango total de desplazamiento químico de <sup>9</sup>Be no es grande (aprox. de +25 a -25 ppm) la diferencia  $\Delta\delta(^9\text{Be})$  de 1.6 encontrada entre el compuesto **2** y el **1** y el **3** se debe considerar significativa, casi con toda probabilidad relacionada con la diferente coordinación que se postula para los ligandos ciclopentadienilo en estos complejos. Estas señales

aparecen en el límite de campo alto del rango antes especificado y resultan comparables a las características de otros complejos de formulación  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{BeX}$ .<sup>[86]</sup> X =  $\text{BH}_4$ , -22.2;  $\text{CH}_3$ , -20.4;  $\text{Cl}$ , -19.1 ppm).

El segundo comentario alude al acoplamiento  $^{13}\text{C}$ - $^9\text{Be}$  detectado en los compuestos **1** y **3**, que en ambos casos implica al grupo CH del  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ . El acoplamiento entre núcleos de espín  $I = 1/2$  (en nuestro caso  $^{13}\text{C}$ ) y  $3/2$  ( $^9\text{Be}$ ) se ha analizado con ayuda de cálculos teóricos.<sup>[54b]</sup> En general, a temperaturas bajas se observan señales muy anchas debido a la relajación rápida del núcleo cuadrupolar, encontrándose que el incremento de la temperatura se traduce en una apariencia más compleja de la señal de resonancia, hasta que se consigue reducir lo suficiente la relajación cuadrupolar. Si esta situación se alcanza<sup>[86]</sup> se observa el esperado cuartete de líneas de intensidades relativas 1:1:1:1. La Fig. 18 muestra la forma de la señal de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a  $95^\circ\text{C}$ , apreciándose en ella que bajo estas condiciones la relajación cuadrupolar es suficientemente lenta. La separación entre las líneas del cuartete es de 10 Hz. Para el compuesto **1** el espectro de  $^9\text{Be}$  registrado a  $25^\circ\text{C}$  está constituido por un doblete ancho. El incremento de la temperatura no ha permitido en este caso la observación del cuartete de líneas ni por tanto la medida de la constante de acoplamiento entre los núcleos de  $^9\text{Be}$  y  $^{13}\text{C}$ .

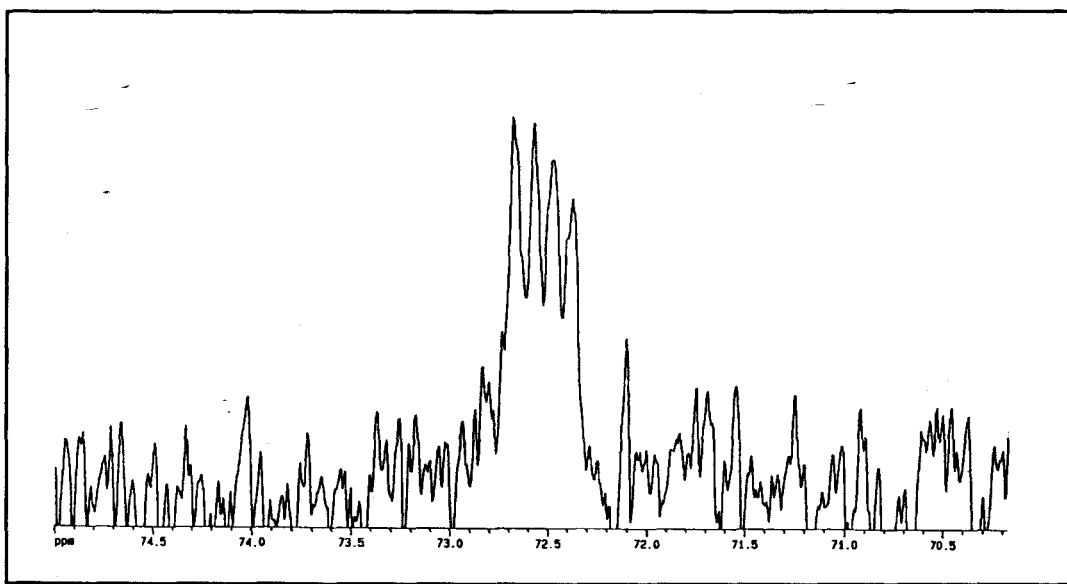


Fig. 18: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , a  $95^\circ\text{C}$ , del grupo CH en el compuesto **3**.



### I.3.3 Reacción de los berilocenos con 2,6-dimetilfenilisonitrilo (CNXyl):

Los metalocenos de los metales alcalinotérreos  $MCp'_2$ , forman aductos con diversas bases de Lewis tales como los éteres o las aminas alifáticas y aromáticas, entre otras.<sup>[40]</sup> Así por ejemplo, el magnesoceno  $Mg(C_5H_5)_2$  origina<sup>[60]</sup> compuestos de coordinación de composición  $Mg(C_5H_5)_2L_2$  para  $L = OEt_2, THF, NEt_3, py, etc.$ , o  $L_2 = 1,4$ -dioxano,  $MeOCH_2CH_2OMe$ ,  $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$  u otros ligandos bidentados similares. Burns y Andersen<sup>[23]</sup> han obtenido complejos de fórmula  $M(C_5Me_5)_2L_2$ , en la reacción de los metalocenos  $M(C_5Me_5)_2$  ( $M = Mg, Ca, Sr$  y  $Ba$ ) con bipy o  $PEt_3$  y muy recientemente se han caracterizado mediante difracción de rayos X los aductos del carbeno de Arduengo estable 1,3,4,5-tetrametilimidazol-2-ilideno  $:\overline{CN(Me)C(Me)=C(Me)N(Me)}$  con los metalocenos anteriores,  $M(C_5Me_5)_2$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ).<sup>[61]</sup>

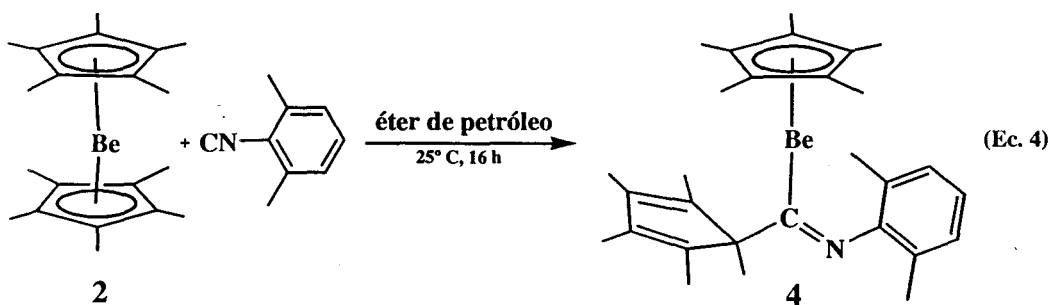
Los isonitrilos juegan un importante papel en la química de los metales de transición, en particular en las reacciones de inserción migratoria a los enlaces M-C, análogas a las del CO.<sup>[62]</sup> Sorprende por ello que su influencia en la química de los elementos alcalinos y alcalinotérreos sea tan escasa. Se conoce desde hace tiempo que la adición de compuestos organolíticos,  $LiR$ , o de Grignard,  $Mg(R)X$ , a los isonitrilos,  $CNR'$ , origina las correspondientes metalaldiminas,  $[M]C(NR')R$ , de utilidad en la síntesis de aldehídos, cetonas,  $\alpha$ -cetoácidos,  $\alpha$ -dicetonas y otras sustancias orgánicas,<sup>[63]</sup> pero el uso encontrado por este tipo de reactivos ha sido hasta el presente muy limitado. Burns y Andersen obtuvieron en 1987 los aductos<sup>[23]</sup>  $M(C_5Me_5)_2(CNXyl)_2$  ( $Xyl = 2,6$ - $Me_2C_6H_3$ ) y en fechas muy recientes Lappert y col.<sup>[64]</sup> han informado de la caracterización en el estado sólido mediante difracción de rayos X de los primeros aductos de compuestos de Li y Mg con isonitrilos, entre ellos el  $Mg[CH(SiMe_3)_2]_2(CNXyl)_2$ . Hasta donde alcanzan nuestros conocimientos no se ha definido estructuralmente hasta la fecha ningún iminoacilo de estos elementos, es decir, ningún producto resultante de la inserción, real o formal, de un isonitrilo en un enlace M-C ( $M =$  elemento alcalino o alcalinotérreo), aunque se conoce un producto de inserción doble del  $CNBU^t$  en un enlace Al-C del  $Al(C_5Me_5)_3$ .<sup>[53a]</sup>

A la vista de los hechos anteriores, y de la diferencia de comportamiento químico que en general se observa entre los compuestos de berilio y los análogos de los restantes elementos de su grupo, se consideró de interés investigar la reactividad de los berilocenos 1-3 frente al CNXyl. En esta sección se recogen los resultados de dicho

estudio, que como se discutirá en las páginas siguientes son más complejos, y a nuestro juicio más interesantes, de lo inicialmente esperado. En ciertos aspectos se pueden incluso considerar como sorprendentes. El comportamiento más simple es el exhibido por el decametilberiloceno,  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**2**), de ahí que se describa en primer lugar.

### I.3.3.1 Reacción del beriloceno $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ (**2**) con CNXyl:

El tratamiento a la temperatura ambiente durante 16 h. de una disolución del complejo **2** en éter de petróleo con otra que contiene cantidades equimolares del CNXyl en este mismo disolvente (Ec. 4), permite el aislamiento con buenos rendimientos de un sólido cristalino, incoloro, cuyos datos analíticos están de acuerdo con una formulación  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CNXyl})$ , (**4**). Su espectro de IR no presenta bandas de absorción en las proximidades de  $2100\text{ cm}^{-1}$ , circunstancia que permite descartar la existencia de una función  $\text{Be} \leftarrow \text{CNXyl}$ . Debe hacerse notar en este sentido que el CNXyl libre absorbe a  $2115\text{ cm}^{-1}$  y que en sus complejos con el  $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3$  o el  $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3$ , que en términos de enlace serían similares a los hipotéticos aductos  $\text{BeCp}'_2(\text{CNXyl})$ , la correspondiente banda aparece<sup>[49,65]</sup> entre  $2050$  y  $2150\text{ cm}^{-1}$ . Como por otra parte se detecta una absorción aguda a  $1570\text{ cm}^{-1}$ , que está asociada con una señal de resonancia de  $^{13}\text{C}$  situada a  $155.7\text{ ppm}$ , el complejo **4** se formula como un iminoácilo (Ec. 4) derivado, aunque sólo sea en un sentido formal, de la inserción del CNXyl en un enlace  $\sigma\text{ Be}-\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$ .



La inexistencia de compuestos de esta clase derivados de los elementos de los grupos 1 y 2, podría concitar algunas dudas sobre la propuesta estructural apuntada. No obstante, ésta encuentra soporte adicional en los siguientes datos espectroscópicos. En

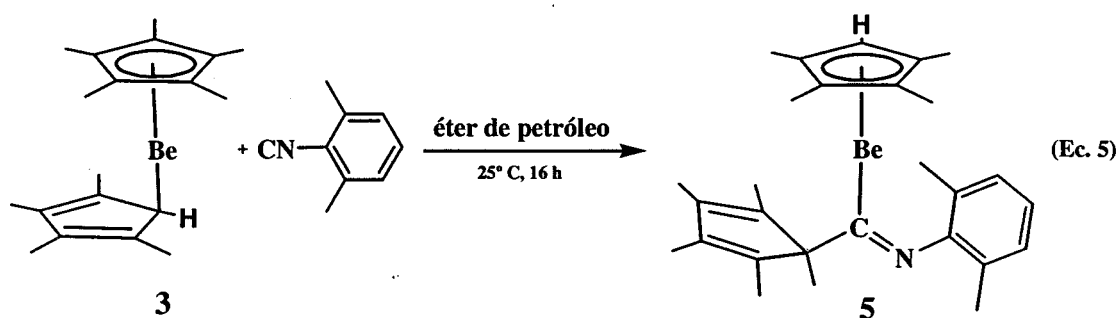
los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , se observan señales a 1.44 (15 H,  $\text{CH}_3$ ) y 8.7 ( $\text{CH}_3$ ) y 108.8 ( $\text{C}-\text{CH}_3$ ) ppm, que pueden tomarse como indicativas de la presencia de un ligando  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ , detectándose además de las atribuibles a los grupos Me del isonitrilo, tres resonancias adicionales de protón con intensidades relativas 3H:6H:6H. La existencia de un anillo de ciclopentadieno sustituido se infiere también del desplazamiento hacia campo bajo de los átomos de C olefínicos del mismo, los cuales resuenan a 135.2 y 140.7 ppm. En lo que respecta al grupo iminoacilo, la formulación  $\eta^2$  resulta muy improbable por razones estéricas, habida cuenta del pequeño tamaño del  $\text{Be}^{\text{II}}$ , y también electrónicas, ya que, si como se ha supuesto hay un anillo de  $\text{C}_5\text{Me}_5$  coordinado en el modo  $\eta^5$ , tres de los orbitales del metal participarían en esta interacción, quedando sólo uno disponible para el enlace con la función iminoacilo. A mayor abundamiento, la vibración de tensión del enlace C=N de este grupo aparece, como se ha indicado, a  $1570\text{ cm}^{-1}$ , claramente en la región característica de los grupos  $\eta^1$ -iminoacilo, que abarca el intervalo de número de onda  $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[66]</sup> En los compuestos que contienen un ligando  $\eta^2$ -iminoacilo la banda correspondiente tiene energía mayor ( $>1700\text{ cm}^{-1}$ ). Aunque los datos espectroscópicos están de acuerdo con la formulación propuesta se procedió a un análisis estructural mediante difracción de rayos X que se discutirá más adelante, junto con los resultados de otras dos determinaciones efectuadas con otros iminoacilos análogos.

### I.3.3.2 Reacción del beriloceno mixto $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})$ (3) con CNXyl:

A la vista de los resultados de la reacción del decametilberiloceno 2 con el CNXyl para dar el iminoacilo 4 que como ya se ha discutido se puede interpretar suponiendo el acoplamiento del isonitrilo con un enlace sigma  $\text{Be}-\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$ , se supuso que la interacción análoga del compuesto  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})$  (3) con CNXyl daría lugar al correspondiente “producto de inserción” en el enlace  $\text{Be}-\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$ .

En manifiesto desacuerdo con nuestras previsiones iniciales, la reacción a escala preparativa del complejo 3 con CNXyl, bajo condiciones experimentales idénticas a las que conducen al compuesto 4 (agitación a la temperatura ambiente durante 16 h.) origina, como se muestra en la ecuación 5 el compuesto 5, en el que la función

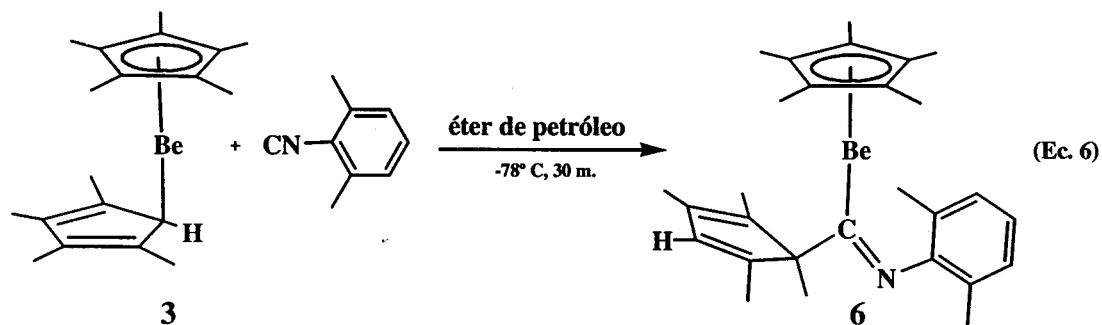
iminoacilo es idéntica a la del 4. La estructura propuesta para este compuesto, confirmada con posterioridad mediante un estudio de difracción de rayos X que se discutirá más adelante, encuentra justificación en los siguientes datos espectroscópicos:



- (a) La función iminoacilo  $\text{Be-C}(\text{NXyl})\text{C}_5\text{Me}_5$  origina una banda en el espectro de IR a  $1570\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de tensión del enlace  $\text{C}=\text{N}$  y una señal de resonancia de  $^{13}\text{C}$  a 156.4, correspondiente al átomo de C unido al de Be, valores muy similares a los correspondientes del compuesto 4.
- (b) El anillo  $\text{C}_5\text{Me}_5$  que forma parte de la función iminoacilo presenta señales de resonancia de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  casi idénticas a las del grupo análogo del complejo 4:  $\delta$  1.45 (3 H), 1.74 (6 H) y 1.81 (6 H);  $\delta$  11.0 (1 Me), 11.5 (2 Me) y 16.6 (2 Me); 71.2, 135.6 y 140.5 (átomos de C del anillo).
- (c) El ligando  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  se caracteriza, entre otras señales (véase la Parte Experimental de esta Memoria), por una resonancia de protón a  $\delta$  4.70 debida al grupo  $\text{CH}$  y por señales a 100.6 ( $\underline{\text{C}}\text{-H}$ ,  $^1J_{\text{CH}} = 165\text{ Hz}$ ), 109.6 y 111.2 ppm atribuibles a los átomos de carbono del ciclo. Todas ellas son características de una agrupación  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$ .

La naturaleza de este compuesto, y en particular la inesperada distribución funcional de sus grupos ciclopentadienilo, sugieren que las disoluciones que contienen al beriloceno 3 y al isonitrilo  $\text{CNXyl}$  tienen una constitución más compleja de lo supuesto por nosotros. Con el ánimo de contribuir al esclarecimiento de la misma, la mezcla de reacción 3 +  $\text{CNXyl}$  se investigó mediante RMN a la temperatura ambiente y también a  $-78^\circ\text{C}$ , estudiándose en este último caso su evolución al calentar desde  $-78$  a  $+90^\circ\text{C}$ . El resultado de estos estudios ha sido el aislamiento de otros dos productos de inserción, los iminoacilos 6 y 7, cuyas características se describirán a continuación.

La agitación a  $-78^{\circ}\text{C}$  de disoluciones equimoleculares de  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})$  (3) y CNXyl durante 30 minutos conduce, como se muestra en la Ec. 6, al compuesto  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{C}(\text{NXyl})\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})]$  (6), como resultado



del acoplamiento del isonitrilo con uno de los grupos CMe que ocupan la posición  $\beta$  con respecto al CH del ligando  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ . La estructura propuesta para este compuesto, confirmada como las de 4 y 5 mediante estudios de difracción de rayos X (ICMM), se deduce de manera inequívoca de la interpretación de sus espectros de RMN mono y bidimensionales. La existencia del grupo  $\text{Be-C}(=\text{NXyl})$ - se colige de la existencia de una banda de IR a  $1570\text{ cm}^{-1}$  y una señal de  $^{13}\text{C}$  a  $\delta$  155.8, mientras que la coordinación pentahapto del ligando pentametilciclopentadienilo se deduce de manera inequívoca de la observación de la señal característica de los núcleos de  $^{13}\text{C}$  del anillo a 108.9 ppm.

En la Fig. 19 se resumen los datos espectroscópicos más significativos del compuesto 6. Como dato añadido, debe mencionarse que los experimentos de NOESY

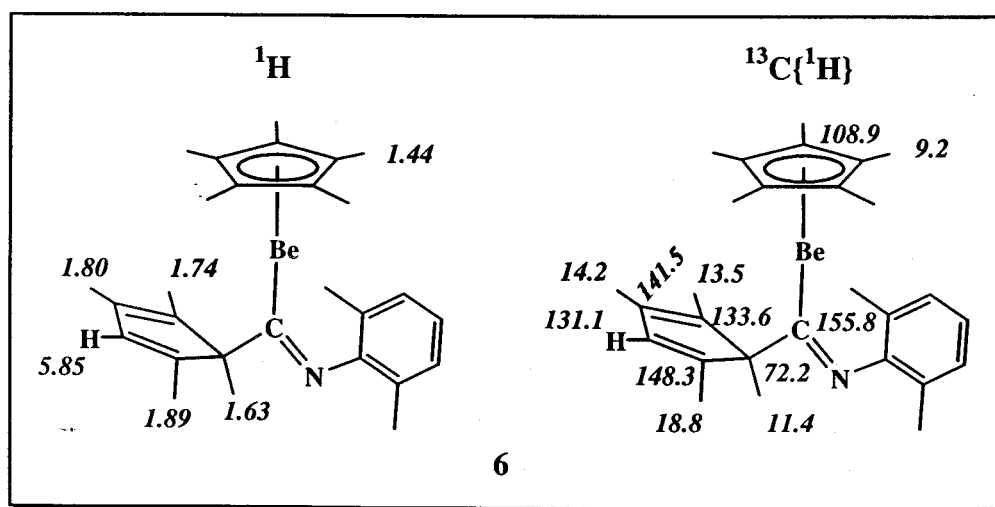
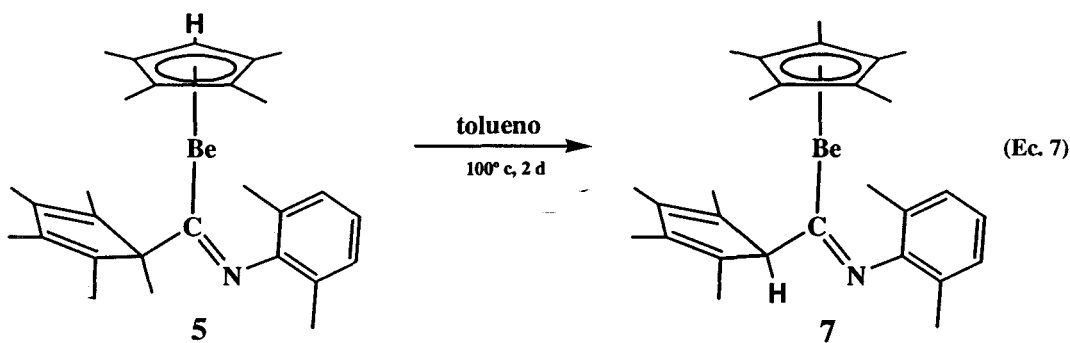


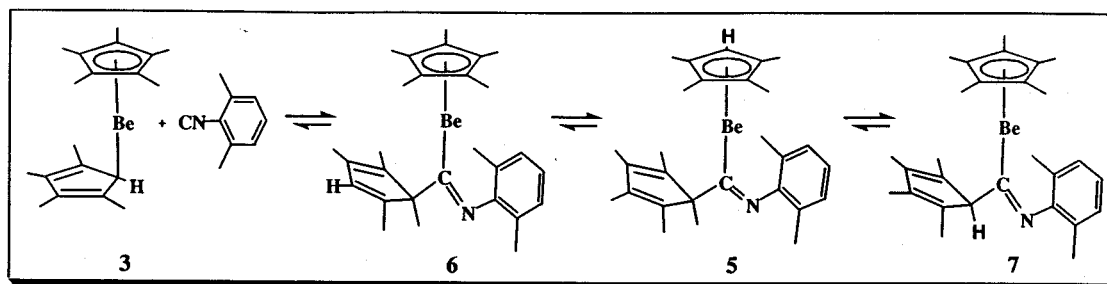
Fig. 19: Algunos datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 6.

realizados permiten la detección de este efecto entre el átomo de H del grupo CH y los de H de los grupos-Me que resuenan a 1.80 y 1.89 ppm, además de con los cinco grupos Me del ligando  $C_5Me_5$  ( $\delta$  1.46).

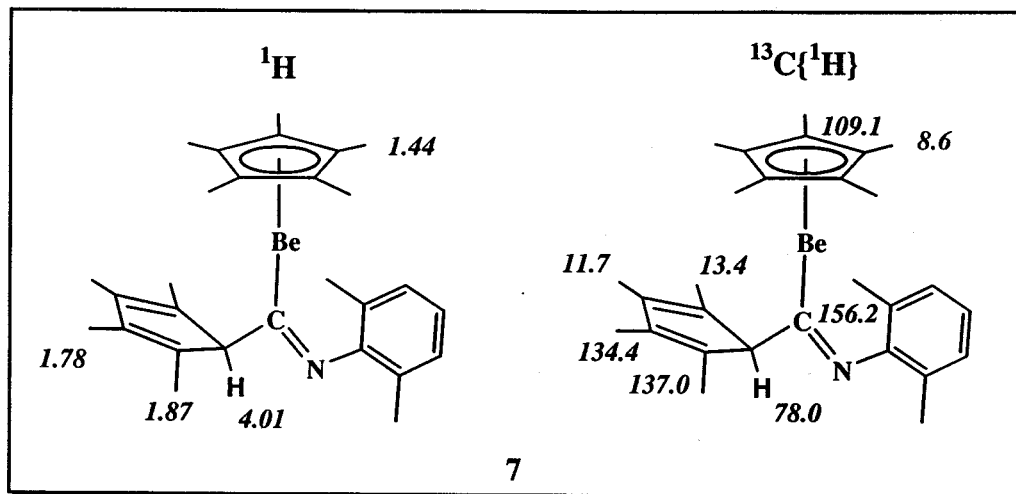
Los iminoacilos **5** y **6** son los productos mayoritarios de la reacción del beriloceno **3** con el CNXyl a 20 y  $-78^\circ C$ , respectivamente. Las dos mezclas (20 y  $-78^\circ C$ ) son, no obstante, complejas y contienen además cantidades menores de los dos reactivos, que muy posiblemente estén en equilibrio con los iminoacilos. Una vez formado el compuesto **6** se convierte lentamente en el **5** (a  $20^\circ C$  el equilibrio se alcanza tras  $\sim 48$  h). Si el compuesto **5** o esta mezcla de equilibrio se calientan a  $90-100^\circ C$ , se produce una nueva reorganización (Ec. 7) que conduce a otra mezcla en la que predomina el iminoacilo **7**. A estas temperaturas el equilibrio termodinámico se alcanza al cabo de 6 días, y en él participan los compuestos **3**, CNXyl, **5**, **6** y **7**, observándose además pequeñas cantidades de otra especie que podría ser el iminoacilo análogo a **6** y a **7**, en el que el grupo CNXyl se hubiera acoplado al átomo de C del grupo CMe del anillo  $C_5Me_4H$  en  $\alpha$  respecto al CH.



Como se observa en la Ec. 7, el complejo de iminoacilo **7** contiene un ligando  $\eta^5-C_5Me_5$  y el grupo  $C_5Me_4H$  inserto a través de su átomo de C unido al de H. En la Fig. 20 se resumen los datos espectroscópicos obtenidos para este compuesto, que están en excelente acuerdo con la formulación propuesta, y en el esquema 4 se recoge la conversión del beriloceno **3** en los correspondientes productos de inserción, los iminoacilos **5-7**.



Esquema 4

Fig. 20: Algunos datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 7.

### I.3.3.3 Reacción del $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$ (1) con el CNXyl:

El producto mayoritario de la reacción del beriloceno 1 con el isonitrilo CNXyl a la temperatura ambiente (complejo 9) es de naturaleza semejante al compuesto 7 que resulta de la transformación descrita en el apartado anterior puesto que, como éste, contiene a un anillo (en este caso  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ ) coordinado en la forma deslocalizada pentahapto, y al otro, que participa en la reacción de acoplamiento, unido al átomo de C del isonitrilo a través del grupo CH. La reacción también es compleja y origina tres productos de inserción. El 9 y el 8 que se describen a continuación, se pueden aislar en forma de sólidos cristalinos de pureza analítica, pero el tercero sólo se ha podido caracterizar de manera incompleta en disolución a bajas temperaturas mediante espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ .

A  $-78^{\circ}\text{C}$ , la reacción del octametilberiloceno y el CNXyl origina como producto principal el iminoacilo **8**, análogo al **6**. Sus datos espectroscópicos, resumidos en la Fig. 21, son muy similares a los del **6** y están en consecuencia de acuerdo con la formulación propuesta. Si la reacción se lleva a cabo en un tubo de RMN y se estudia mediante esta técnica su progreso al aumentar la temperatura, se observa la aparición, aproximadamente a  $-30^{\circ}\text{C}$ , de pequeñas cantidades de un nuevo compuesto que sólo se ha caracterizado mediante RMN de  $^1\text{H}$ . Esta especie contiene también un ligando  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$  (Fig. 21) y en su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se encuentran además una señal a 5.69 ppm y cuatro a campo más alto (1.58, 1.72, 1.87 y 1.99 ppm) que se atribuyen respectivamente al átomo de H olefínico y a los de los cuatro grupos Me del anillo de

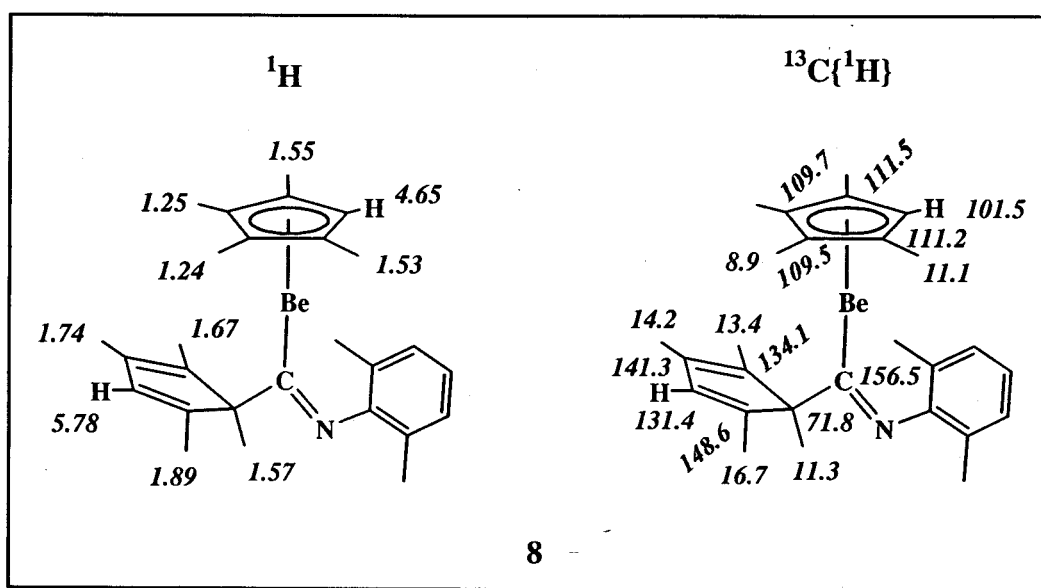


Fig. 21: Algunos datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **8**.

$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  que forman parte de la función iminoacilo. La baja proporción de este producto en la mezcla de reacción no permite caracterizarlo de modo completo, aunque puede especularse con la posibilidad de que sea el isómero en el que el átomo de C del iminoacilo esté unido al CMe del anillo  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  en  $\alpha$  respecto al grupo metino. Como ya se ha indicado, a la temperatura ambiente (Esquema 5) el producto mayoritario es el complejo **9**, cuyos datos espectroscópicos de IR y RMN (Fig. 22) son similares a los del **7**, existiendo, en particular, una coincidencia notable en aquéllos que corresponden a la función iminoacilo.



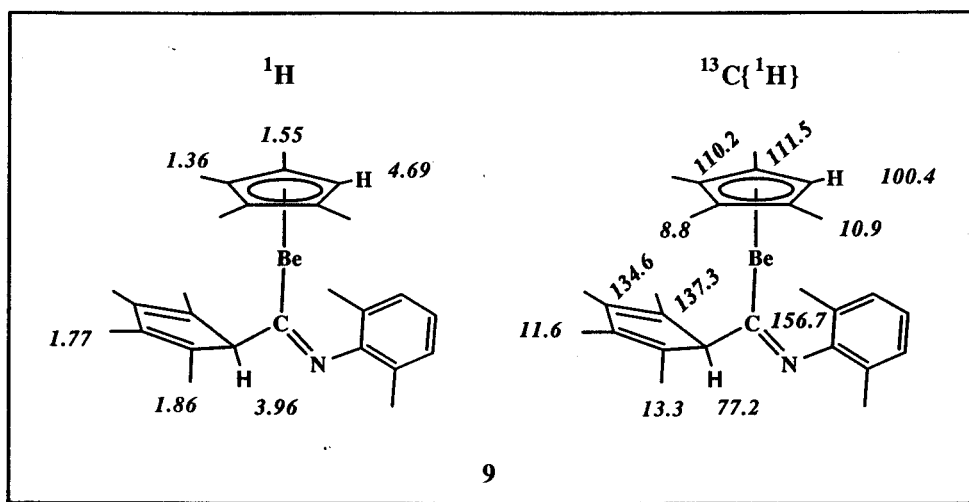
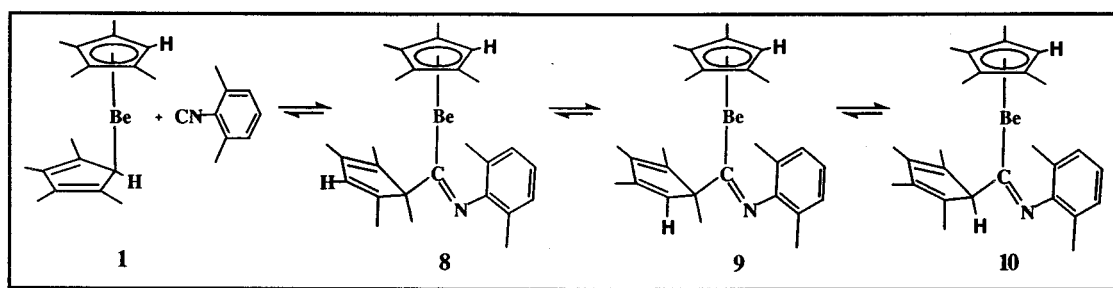


Fig. 22: Algunos datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 9.



Esquema 5

#### I.3.3.4 Estructura en el estado sólido de las moléculas de los iminoacilos 4, 5 y 6:

Como se indicó con anterioridad, la estructura propuesta para los complejos 4, 5 y 6 sobre la base de sus datos analíticos y espectroscópicos, se ha confirmado mediante estudios de difracción de rayos X (realizados como en otros casos por los Dres. E. Gutiérrez, A. Monge y C. Ruíz, del ICMM). En la Figura 23 se muestran las perspectivas ORTEP obtenidas para estos compuestos y en la siguiente (Fig. 24) se han representado las mismas de manera esquemática y se han incluido las distancias de enlace que se consideran más relevantes.



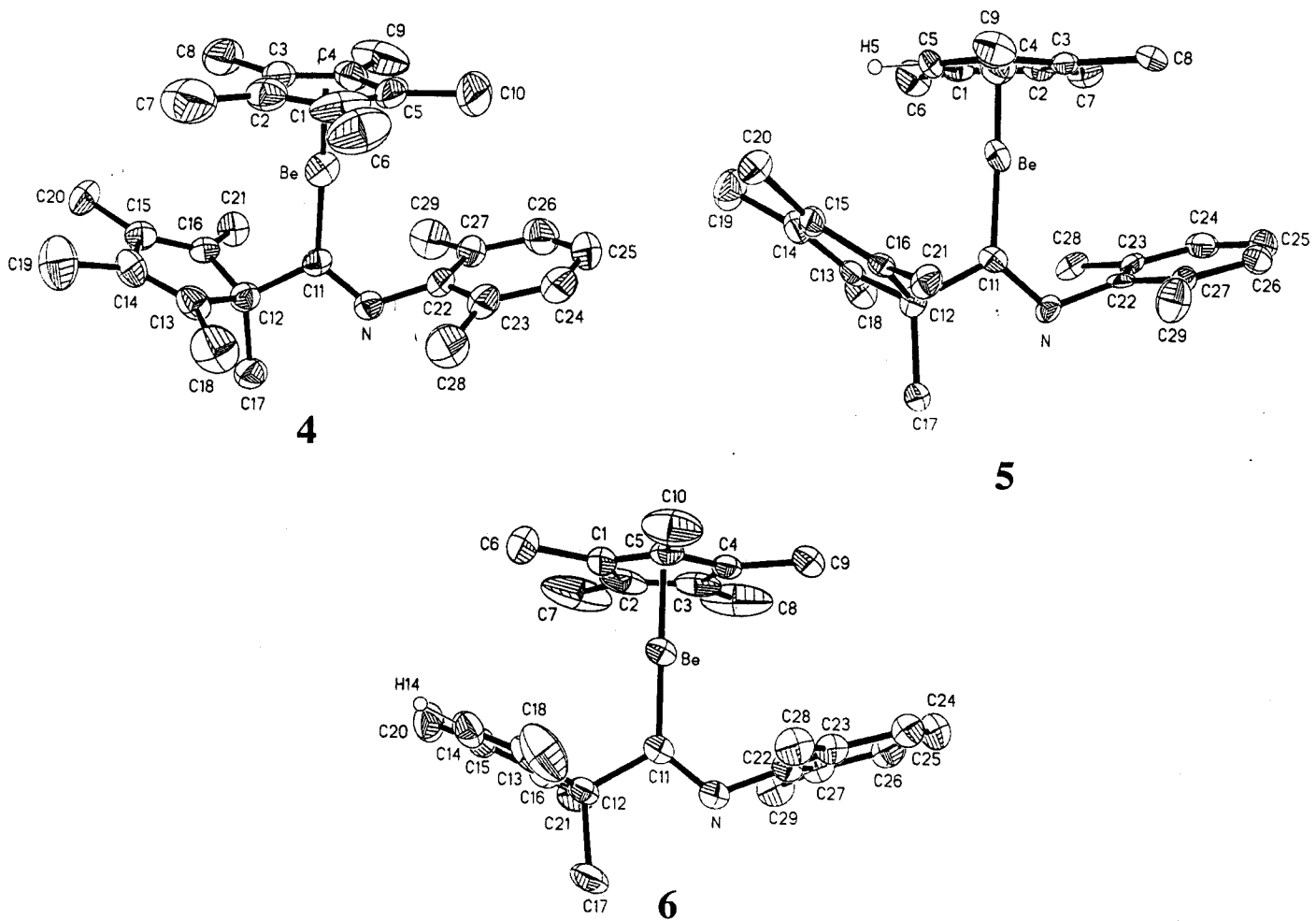


Fig. 23: Perspectivas ORTEP de los compuestos 4, 5 y 6.

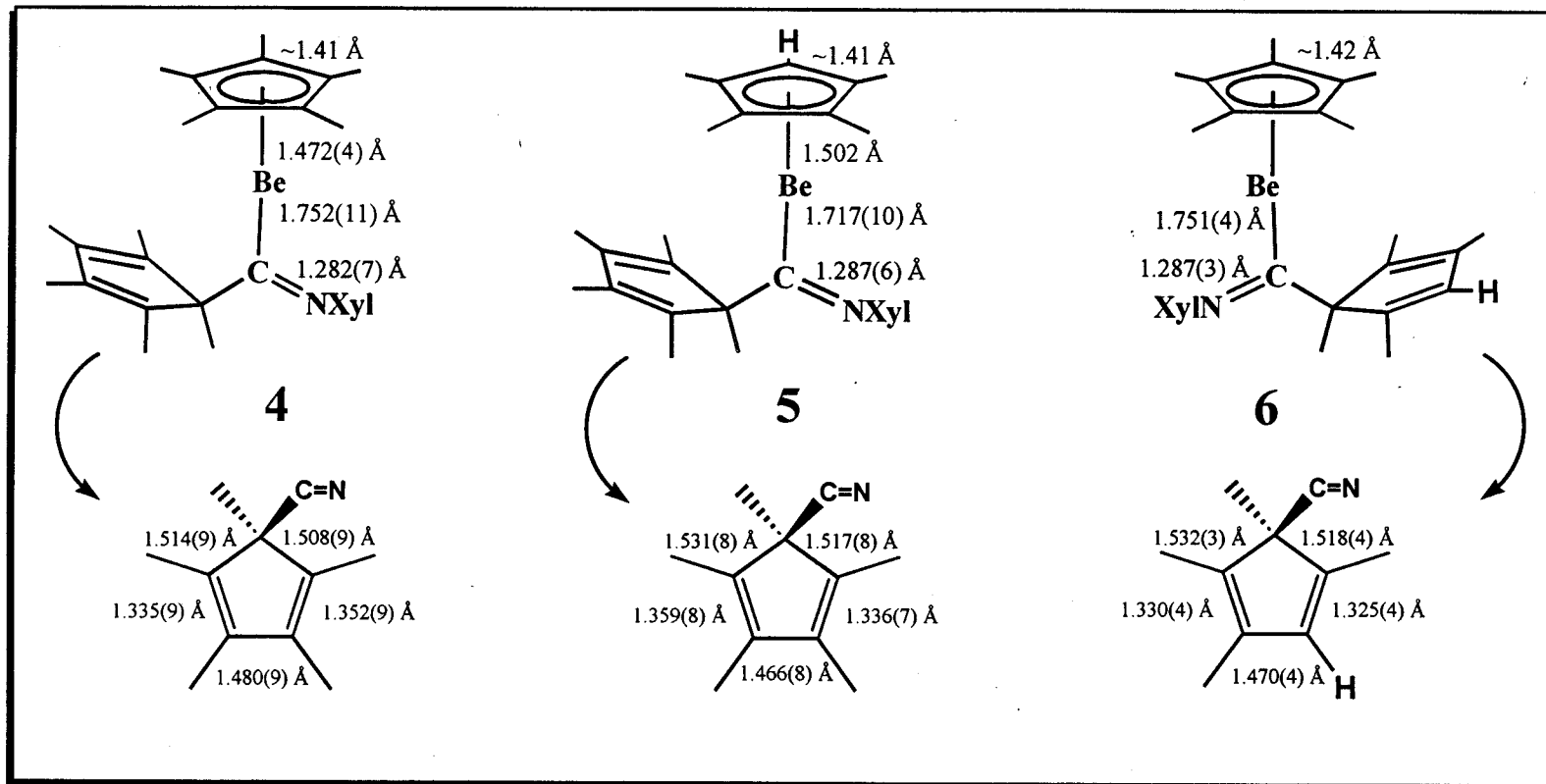


Fig. 24: Algunas distancias de enlace de los compuestos 4, 5 y 6.

Resulta interesante destacar que en el iminoacilo **4**, la distancia entre el átomo de Be y el centroide del anillo  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$  es apreciablemente más corta que en el decametilberiloceno **2**, del cual deriva (1.472(4) vs. 1.655(1) Å), lo que sin duda refleja no sólo la mayor interacción electrónica Be- $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$  que cabe esperar en el iminoacilo, dado su menor número de coordinación, sino también el elevado impedimento estérico que existe en el metaloceno. Dicha distancia, y la análoga del iminoacilo **6** son idénticas dentro del margen de error experimental a la de 1.473(4) Å encontrada en el beriloceno mixto **3**, que formalmente es también un compuesto tetracoordinado. Por su parte, en el iminoacilo **5** que contiene un anillo  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$ , la distancia Be-centroide (1.502 Å) es asimismo muy similar a la encontrada en el beriloceno **1** (1.471(7) Å). En estos anillos, los valores promedio de las  $d(\text{C-C})$  de  $\sim 1.42$  Å son de igual modo idénticos a los de los ligandos pentahapto de los berilocenos **1-3**. Todos estos datos indican que la fuerza de la interacción Be- $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R}$  (R = H, Me) no se modifica de forma apreciable por formación del iminoacilo (excepción hecha, como ya se ha referido, del compuesto simétrico **2**).

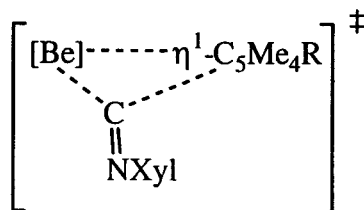
En los tres iminoacilos el enlace sigma Be-C tiene la misma longitud, de nuevo dentro del margen de error experimental. Tal longitud, del orden de 1.73 Å, es comparable a la que corresponde a los enlaces sigma Be- $\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$  de los berilocenos **1** y **3**, y como en estos, se encuentra dentro del rango de 1.70-1.85 Å que caracteriza a los enlaces  $\sigma$  Be-C que se encuentran descritos en la bibliografía.<sup>[23,58a,b]</sup> La coordinación de este átomo de C, C11, es plana trigonal, siendo la suma de los tres ángulos (N-C11-C12, C12-C11-Be, N-C11-Be) de 360°. Destaca el hecho de que en los tres casos el ángulo N-C11-Be se abra algo ( $\sim 126^\circ$ ) a expensas fundamentalmente del N-C11-C12 ( $\sim 114^\circ$ ). Si se tiene en cuenta que el enlace C11-C12 es un enlace sencillo ( $\sim 1.54$  Å) mientras que el C11-N es doble ( $\sim 1.29$  Å) ello obedece, a buen seguro, al intento de disminuir en la medida de lo posible las repulsiones de van der Waals entre los dos anillos aromáticos, el de xililo y el de  $\eta^5$ -tetra o pentametilciclopentadienilo. Por último, el anillo de  $\text{C}_5\text{Me}_5$  de los compuestos **4** y **5** que forma parte de la función iminoacilo, o el de  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  del **6**, presentan la alternancia de enlaces C-C y C=C que cabe esperar para ellos. Para el  $\text{C}_5\text{Me}_5$  los enlaces olefínicos tienen una longitud aproximada de 1.35 Å (**4** y **5**), el  $\text{C}(sp^2)\text{-C}(sp^2)$  simple de  $\sim 1.47$  Å y los  $\text{C}(sp^2)\text{-C}(sp^3)$  de  $\sim 1.52$  Å. Los enlaces análogos del **6** alcanzan valores de 1.33, 1.47 y 1.52 Å respectivamente. Como en los berilocenos **1** y **3**, que en estado sólido poseen un anillo

$\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$ , dichas distancias valen aproximadamente 1.37, 1.44 y 1.47 Å, cabe suponer que el grado de localización de los enlaces dobles del grupo  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  en los berilocenos **1** y **3** es algo menor de lo que correspondería a una diolefina.

### I.3.3.5 Sobre el mecanismo de formación de los iminoacilos 4-9:

En el epílogo de esta sección que se dedica al estudio de los berilocenos **1-3** y al de su reactividad frente al CNXyl, conviene efectuar algunos comentarios que clarifiquen, en la medida de lo posible, las etapas a través de las que transcurre la transformación de aquéllos en los correspondientes iminoacilos.

Se han estudiado como posibles tres rutas mecanicistas. La primera hipótesis es una inserción migratoria, responsable como se sabe de la formación de la mayoría de los compuestos de los metales de transición que contienen esta función organometálica.<sup>[62]</sup> Como segunda alternativa se ha examinado el ataque nucleófilo de un grupo  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  o  $\text{C}_5\text{Me}_5^-$ , según corresponda, sobre el átomo de carbono de una molécula de CNXyl coordinada, en otras palabras, la participación de una especie de tipo  $[\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{CNXyl})]^+(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})^-$  generada mediante el ataque del CNXyl al beriloceno. Finalmente se ha ponderado el ataque directo del átomo de C del isonitrilo sobre un enlace sigma  $\text{Be}-\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R}$  ( $\text{Be}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ ) con formación de un estado de transición de tres centros como el que se ilustra en **J**.



**J**

En un apartado anterior se indicó que la coordinación de los isonitrilos a los metales de las series *s* y *p* no es un proceso común y se comentó también que de menor relevancia aún resulta la reacción de inserción migratoria en los compuestos de estos metales. Casi con toda probabilidad, ello se debe a razones de tipo electrónico ya que

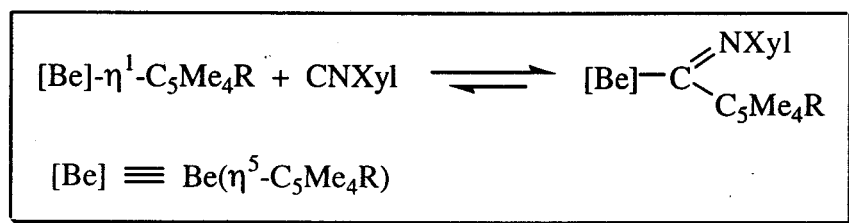
los átomos de estos elementos sólo tienen cuatro orbitales de valencia, que por otra parte suelen utilizarse plenamente en las interacciones de enlace con los átomos, grupos o ligandos que componen sus moléculas respectivas. En los berilocenos **1-3** esta posibilidad sería aún menos razonable habida cuenta del pequeño tamaño del átomo de berilio (o de su ión  $\text{Be}^{2+}$ ), de la implicación de sus cuatro orbitales atómicos en la formación de los enlaces con los anillos de  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{R}$  y por último de los importantes requerimientos estéricos de estos. Nótese que incluso en tal eventualidad, la especie intermedia resultante sería probablemente tan parecida al estado de transición que se puede postular, tanto para este mecanismo como para el ataque nucleófilo directo del  $\text{CNXyl}$  sobre el enlace  $\text{Be}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ , que la distinción entre ambos caminos de reacción sería simplemente formal.

Al hacer referencia al segundo de los caminos de reacción que se están considerando para explicar la formación de los iminoacilos de berilio, conviene señalar que tanto la expulsión<sup>[67]</sup> de un ligando  $\text{Cp}'$  en forma de anión  $\text{Cp}'^-$ , como la formación de productos de “inserción” por ataque nucleófilo de un anión  $\text{Cp}'^-$  sobre un ligando coordinado,<sup>[68]</sup> son transformaciones que están bien documentadas en la bibliografía. En nuestro caso, la formación de una especie  $[\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{CNXyl})]^+(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})^-$ , seguida del ataque nucleófilo del anión sobre el isonitrilo coordinado se estima poco probable debido a las siguientes razones:

- (a) Los berilocenos **1** y **3** no se alteran cuando se disuelven en THF, y sus espectros de RMN en  $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$  son idénticos a los registrados en  $\text{C}_6\text{D}_6$  o  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ . En el caso del **1**, no se observa variación después de calentar a  $60^\circ\text{C}$  durante 2 h. A diferencia de este comportamiento, el  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  se descompone rápidamente en THF,<sup>[9]</sup> quizá como consecuencia de la coordinación del disolvente y desplazamiento de un grupo  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ .
- (b) Tanto el compuesto **1** como el **3** reaccionan a  $-78^\circ\text{C}$  con el  $\text{CNXyl}$ , en éter de petróleo o tolueno, originando mayoritariamente los productos del acoplamiento con un átomo  $\text{C}_\beta$  del  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ . La generación y separación de iones  $(\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{CNXyl})^+ \text{ y } \text{C}_5\text{Me}_4\text{R}^-)$  bajo estas condiciones experimentales es muy improbable.

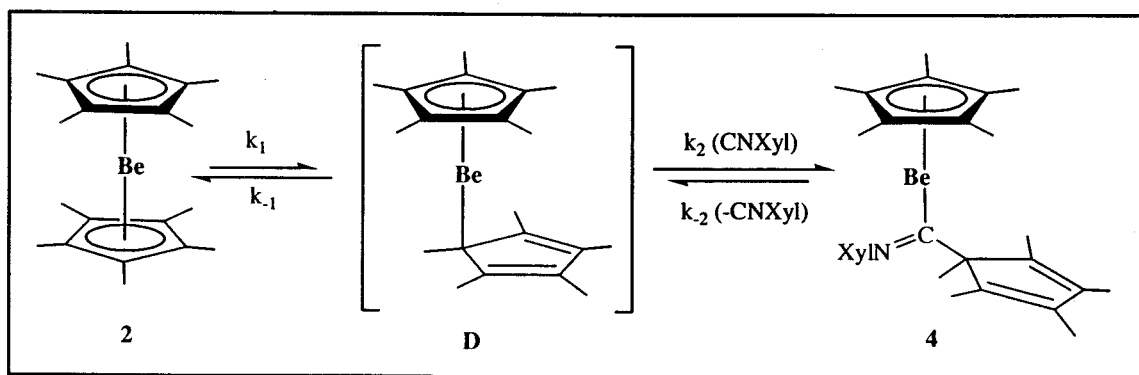
La observación de todos los iminoacilos isómeros posibles en las reacciones de los berilocenos **1** y **3** con el  $\text{CNXyl}$ , tal vez con la excepción del producto de

acoplamiento con el átomo  $C_\alpha$ , cuya existencia no puede asegurarse (aunque de hecho parece probable sobre la base de los datos disponibles), así como la reversibilidad de la reacción de acoplamiento, sobre la que se aportará información en párrafos siguientes, parecen estar de acuerdo con la tercera de las vías mecanicistas propuestas, que como se recordará postula el ataque directo de una molécula de CNXyl sobre un enlace sigma  $Be-\eta^1-C_5Me_4R$ . De un modo general, al tiempo que simplificado, el mecanismo se representa en el Esquema 6.



Esquema 6

La reacción del  $Be(\eta^5-C_5Me_5)_2$ , **2**, con el CNXyl es la más simple de las estudiadas, ya que sólo puede rendir un producto, el iminoacilo de composición  $Be(\eta^5-C_5Me_5)(C(NXyl)C_5Me_5)$  **4**. Como se discutió al analizar los datos de RMN del complejo **2**, aunque no se dispone de evidencias experimentales inequívocas sobre la existencia del isómero  $Be(\eta^5-C_5Me_5)(\eta^1-C_5Me_5)$ , la estructura y el comportamiento dinámico de los otros dos berilocenos están de acuerdo con esta hipótesis, que encuentra apoyo adicional en el aislamiento del iminoacilo **4**, ya que este último acontecimiento se supone indicativo de la disponibilidad cinética de dicho isómero bajo las condiciones de reacción. Se propone el mecanismo que se muestra en el Esquema 7. Se ha previsto la realización de diversos estudios cinéticos con el fin de obtener información adicional



## Esquema 7

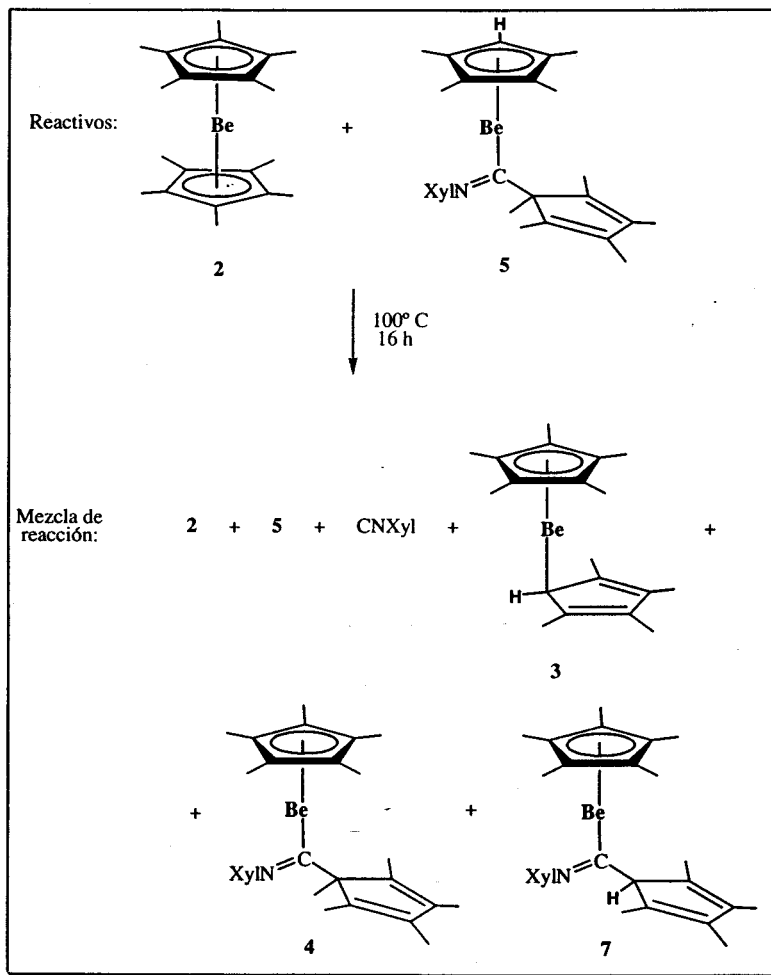
sobre esta reacción y determinar en particular si su velocidad depende de la concentración del isonitrilo, bajo condiciones de pseudoprimer orden. La reacción contraria, es decir, la desinserción o desacoplamiento, es muy lenta a la temperatura ambiente. Las muestras usadas para los experimentos de RMN mono y bidimensionales, no indican que ocurra de manera apreciable al cabo de ~24 h, pero el calentamiento a temperaturas comprendidas entre 60-115° C demuestra que el iminoacilo **4**, el beriloceno **2** y el CNXyl existen en un equilibrio que depende de la temperatura. Aunque el estudio detallado de su variación con ésta queda pendiente de realización, a 115° C la proporción de **4:2:CNXyl** es de aproximadamente 4.4:1.6:1.6, mientras que a 70° C dicha relación es de 2.9:0.2:0.2.

Los berilocenos **1** y **3**, que contienen respectivamente dos y un anillo de  $C_5Me_4H$  son más lábiles que el **2** (recuérdese que reaccionan con el CNXyl a -78° C), tal vez como consecuencia de la conjunción de factores electrónicos y estéricos (menor capacidad donadora y también menor ángulo cónico del  $C_5Me_4H$ , en comparación con el  $C_5Me_5$ ). Tal diferencia se vuelve a poner de manifiesto en las reacciones de competencia entre ambos: el **1** reacciona a -78° C aproximadamente 2-2.5 veces más rápidamente que el **3** (en ambos casos se forma el mismo tipo de producto, el de acoplamiento con un  $C_\beta$  de  $C_5Me_4H$ ). Las reacciones de acoplamiento son también reversibles, afirmación que se sustenta en las siguientes experiencias:

1. La disolución a -78° C en  $C_6D_5CD_3$  de muestras cristalinas de los iminoacilos **8** y **6** (productos del acoplamiento con el  $C_\beta$  en las reacciones de **1** y **3**) origina mezclas del iminoacilo en cuestión, CNXyl y el correspondiente beriloceno. Por ejemplo, las disoluciones del **8** contienen, a -78° C, **8**, **1** y CNXyl en proporción ~0.9:0.15:0.15.
2. Aunque el beriloceno  $Be(\eta^5-C_5Me_5)_2$ , **2** y el iminoacilo  $Be(\eta^5-C_5Me_4H)(C(NXyl)C_5Me_5)$ , **5**, no reaccionan en proporciones equimolares en extensión apreciable a la temperatura ambiente, tras calentar a 100° C durante 16 h se obtiene una mezcla muy compleja que, además de cantidades pequeñas de **2**, **5** y CNXyl, contiene como especies principales al beriloceno mixto **3**, al iminoacilo **4** (derivado del  $Be(\eta^5-C_5Me_5)_2$ ) y al **7**, el isómero termodinámicamente más favorable de la reacción del beriloceno mixto **3** con el CNXyl (Esquema 8). En ausencia del beriloceno **2**, el iminoacilo **5** se convierte



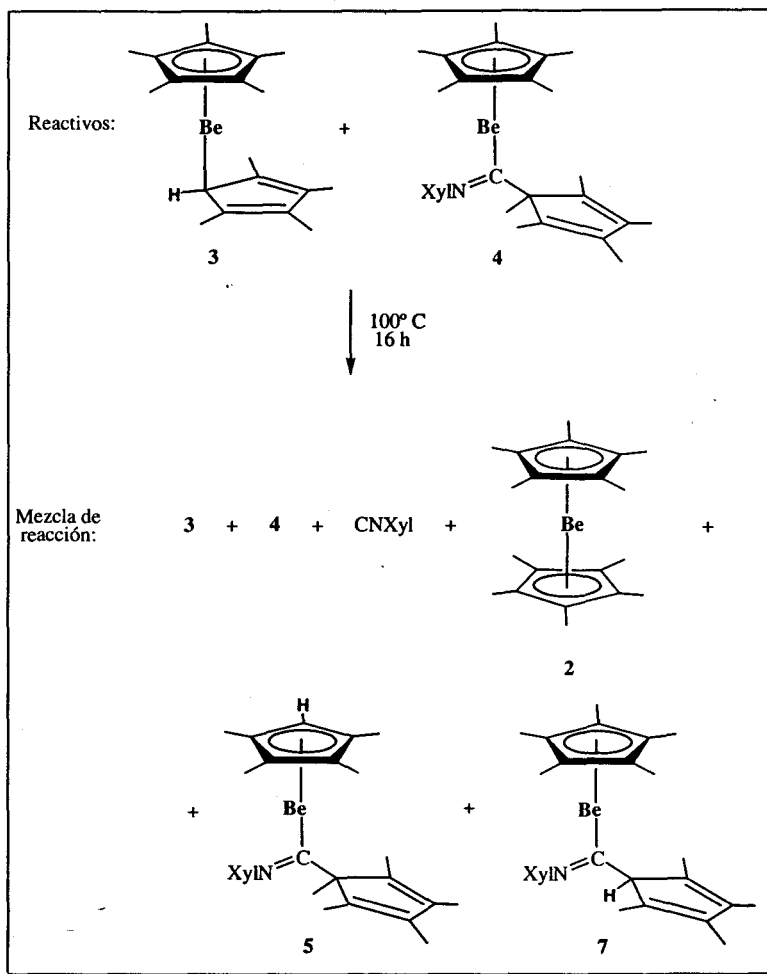
mayoritariamente en el **7** por calentamiento a 100° C. Es pues evidente que al calentar, el compuesto **5** elimina CNXyl y se convierte en  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})$ , **3**, y que en estas condiciones los dos berilocenos, **2** y **3**, compiten por el CNXyl presente en el medio para formar los iminoacilos **4** y **7** respectivamente.



Esquema 8

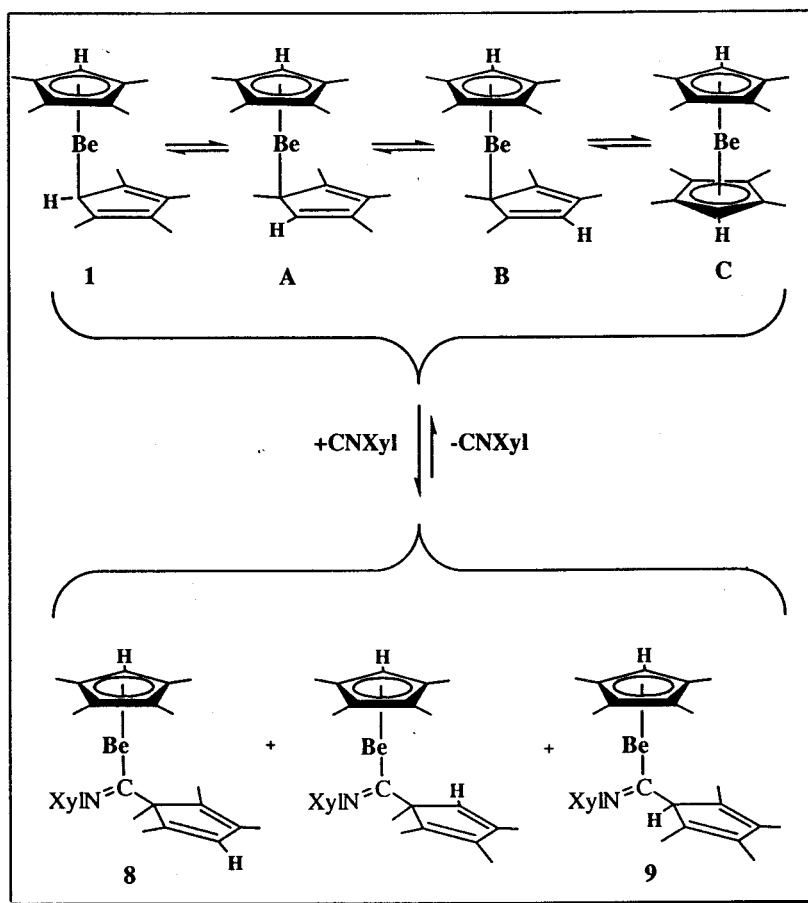
- El experimento contrario al anterior, es decir, el calentamiento a 100° C del beriloceno mixto  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})$  **3** y el iminoacilo  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}(\text{NXyl})\text{C}_5\text{Me}_5)$  **4**, también conduce a una mezcla compleja como se recoge en el Esquema 9. De nuevo estos resultados se pueden interpretar suponiendo que el beriloceno **3** y el  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$  **2** que resulta de la pérdida de CNXyl por parte del iminoacilo **4**, compiten por el CNXyl liberado al medio de reacción. La complejidad de las dos mezclas de reacción (ésta y la del punto 2 anterior), la elevada reactividad de sus componentes frente al oxígeno y el agua y la posible existencia de reacciones secundarias, no permiten la cuantificación

de los resultados de estos experimentos ni su uso más allá de la finalidad deseada, a saber, la corroboración de la reversibilidad de la reacción de acoplamiento que conduce a los iminoacilos 4-9.



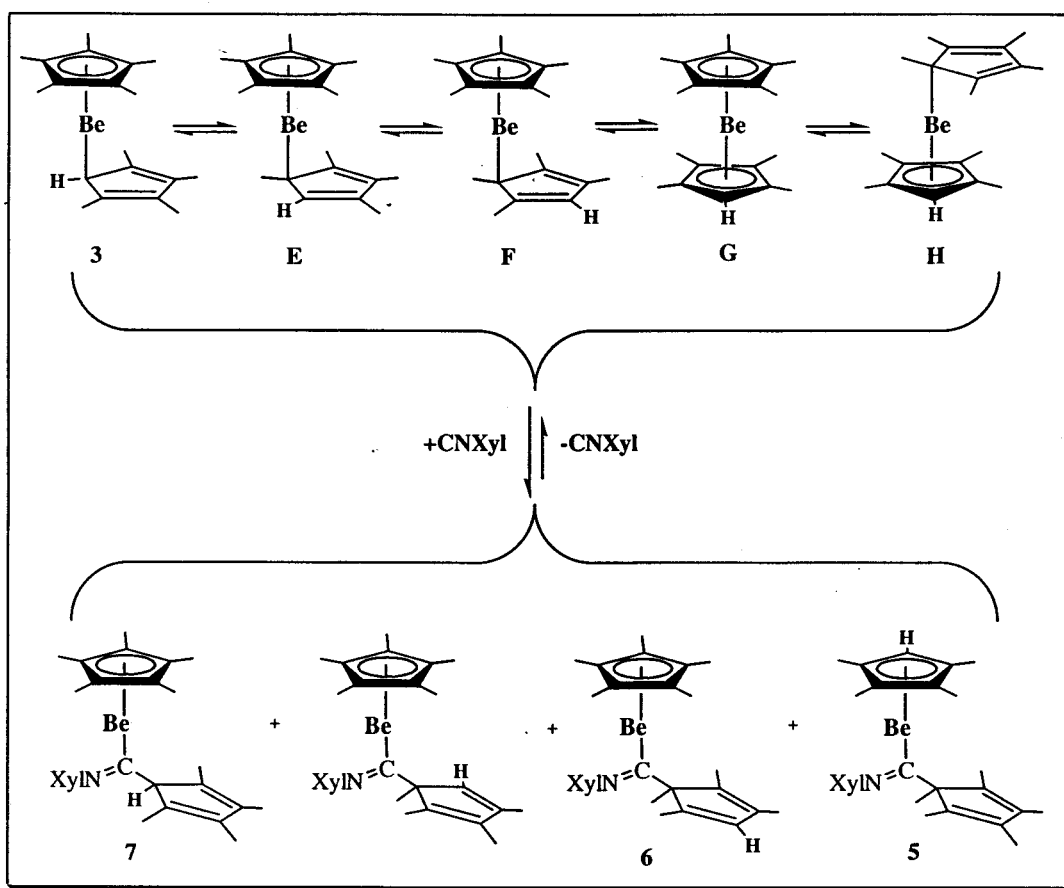
Esquema 9

Desde nuestro punto de vista, los resultados obtenidos están de acuerdo con el mecanismo general que se ilustró en el Esquema 2 y se aplicó en el Esquema 7 al caso concreto de la reacción del  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$  con el CNXyl. Su extensión a los berilocenos 1 y 3 se muestra en los Esquemas 10 y 11, respectivamente. Con referencia por ejemplo a la reacción 3 + CNXyl (Esquema 11) que es la de mayor complejidad, se propone que todos los isómeros que contienen un anillo  $\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R}$  compiten por el isonitrilo, en transformaciones cuyo resultado observable depende de: (a) las características cinéticas de la reacción de acoplamiento, que se sugiere son el resultado de la combinación del acceso térmico a la estructura  $[\text{Be}]\text{-}\eta^1\text{-Cp}'$  desde la fundamental, cuando aquélla no se corresponde con ésta, con la propia energía de activación de la reacción de acoplamiento.



Esquema 10

to; y (b) de la estabilidad termodinámica del iminoacilo que resulta, relativa a la de sus isómeros. Así, la observación a  $-78^{\circ}\text{C}$  del iminoacilo **6** como especie mayoritaria se explicaría admitiendo que el estado electrónico **F** cuenta con una población importante a esta temperatura y que además su reacción de acoplamiento con el CNXyl es la más favorable desde el punto de vista cinético. Sin embargo, este iminoacilo **6** está en equilibrio con **3** y CNXyl, por lo que a temperaturas más altas, otras estructuras [Be]- $\eta^1$ -Cp' que se suponen igualmente accesibles desde la fundamental **3** (tal vez la **E** pero muy especialmente la **H** y posteriormente la **3**) compiten cinética y termodinámica con la reacción de formación de **6**. Es curioso que a la temperatura ambiente el isómero más favorecido es el **5** que deriva del isómero de **3**, no observado  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)$ , y no lo es menos que el iminoacilo al que parece corresponder la mayor energía de activación, y al mismo tiempo estabilidad cinética, sea el que deriva de la estructura admitida como la electrónica fundamental, es decir, la **3** del Esquema 11.



Esquema 11

### I.3.4 Compuestos de Mg, Sm y Th que contienen una agrupación $[M](\eta^5-C_5R_5)_2$ :

Como se indicó en la introducción de este capítulo, además de los metallocenos de berilio descritos en el apartado anterior, se han estudiado otros análogos de los elementos Mg, Sm y Th que contienen a los grupos ciclopentadienilo  $C_5Me_4H$  ( $Cp^+$ ),  $C_5Me_5$  ( $Cp^*$ ) y  $C_5Me_4Bu^t$  ( $Cp^B$ ). Los magnesocenos estudiados tienen composición  $MgCp_2$ , los derivados de Sm incluyen compuestos de Sm(II) y Sm(III), entre los que figuran  $Sm(\eta^5-C_5Me_4Bu^t)_2(THF)$  y  $Sm(\eta^5-C_5Me_4Bu^t)_2X(THF)$  ( $X = Cl, Br, I$ ) y los de Th contienen a este elemento en su estado de oxidación habitual Th(IV) y tienen formulación  $Th(\eta^5-C_5Me_4H)_2Cl_2[LiCl \cdot DME]_2$  y  $Th(\eta^5-C_5Me_4Bu^t)_2Cl_2$ . En buena medida, esta parte de la Tesis Doctoral pretendía investigar las características del grupo  $C_5Me_4Bu^t$  como ligando,<sup>[69]</sup> mejor donador de densidad electrónica que el  $C_5Me_5$  y más voluminoso que éste. A pesar de las posibilidades sintéticas y estructurales que estas propiedades hacen presagiar y de los excelentes resultados obtenidos por Lawless y col.<sup>[70]</sup> con el grupo  $C_5Me_4SiMe_2Bu^t$ , en cierto modo análogo al anterior, los obtenidos por nosotros no han satisfecho las expectativas creadas (de hecho no ha sido posible preparar el correspondiente beriloceno), circunstancia a la que hay que unir una mayor dificultad experimental en el uso del  $C_5Me_4Bu^t$  (en comparación con el  $C_5Me_4H$  y el  $C_5Me_5$ ). Tal vez estas razones sirvan como justificación del escaso número de publicaciones que contiene la bibliografía sobre compuestos  $[M]-C_5Me_4Bu^t$ .<sup>[71]</sup>

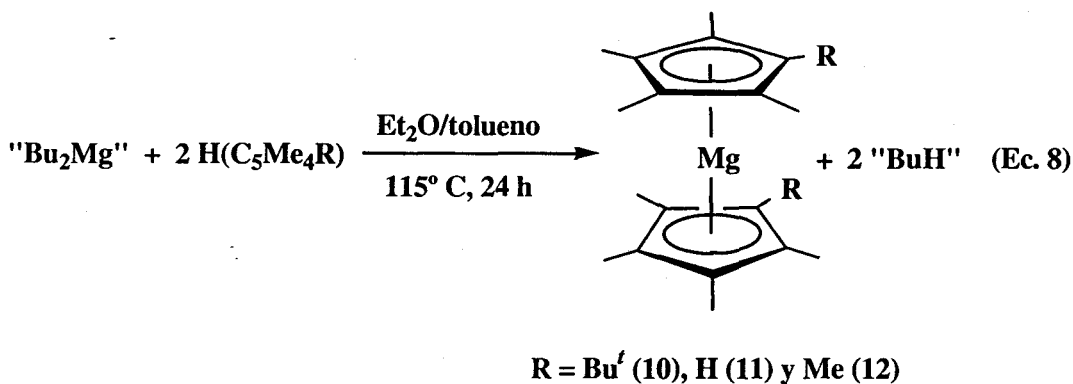
#### I.3.4.1 Síntesis y caracterización estructural de algunos magnesocenos $MgCp^t_2$ :

En este apartado se describen por vez primera la síntesis y la caracterización del compuesto  $Mg(\eta^5-C_5Me_4Bu^t)_2$ , (10). La importancia de los magnesocenos de  $C_5Me_4H$  y  $C_5Me_5$  en síntesis organometálica y el papel relevante que han jugado en el desarrollo de buena parte de los trabajos que aquí se describen, y en otros realizados por nuestro grupo en los últimos años,<sup>[49]</sup> así como su semejanza con los berilocenos 1-3, han aconsejado completar la información que sobre ellos existe en la bibliografía especializada. Para el primero,  $Mg(\eta^5-C_5Me_4H)_2$  (11), ésta es muy incompleta, ya que además del procedimiento de síntesis y de los datos de microanálisis,<sup>[33a]</sup> sólo se han

referido los de RMN de  $^1\text{H}$ . En cambio, sobre el segundo existen datos espectroscópicos suficientes e incluso se ha determinado su estructura en la fase gaseosa mediante difracción de electrones,<sup>[53b]</sup> restando sólo su caracterización estructural en el estado sólido mediante difracción de rayos X, determinación que constituye la aportación realizada por nuestro grupo en colaboración con el ya mencionado de investigadores del ICMM.

Procede reiterar llegados a este punto que los magnesocenos que se han caracterizado mediante técnicas de difracción presentan una estructura simétrica de tipo sandwich, con los dos anillos paralelos o casi paralelos. El  $\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  posee la geometría de anillos alternados ( $D_{5d}$ ) en el estado sólido,<sup>[28]</sup> y muy posiblemente la eclipsada en la fase gaseosa,<sup>[29]</sup> aunque en este último caso puede existir un número significativo de moléculas del conformero alternado. Por su parte el  $\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$  existe predominantemente en la fase gaseosa como el conformero eclipsado.<sup>[53b]</sup> Éste es también el caso del  $\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3)_2$ .<sup>[27]</sup> los anillos son casi paralelos ( $172.2^\circ$ ) y sus átomos de carbono se distribuyen eclipsados unos respecto a los otros. La desviación, pequeña aunque no despreciable del paralelismo debe atribuirse a las importantes exigencias de espacio de los grupos voluminosos  $\text{SiMe}_3$ .

El procedimiento sintético que se ilustra en la ecuación 8 es bien conocido y encuentra por tanto numerosos referentes bibliográficos.<sup>[72]</sup> Los rendimientos de los tres metalocenos son muy distintos y varían entre el del 70 % que corresponde al **11**, y el de



tan solo 48 % obtenido para el **10**. Es posible que esto último se deba a la menor acidez relativa del  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t\text{H}$ , en comparación con el  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_2$  y el  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ , así como a su mayor volumen.

En la Tabla 6 se recogen los datos de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **10**, y también, a efectos comparativos los correspondientes a **11** y **12**, estos últimos idénticos (en su caso) a los que ya se encuentran en la bibliografía.<sup>[Ref]</sup> La señal correspondiente a los protones de los dos grupos  $\text{Bu}^t$  del **10**, aparece a campo más alto que las de los grupos Me (1.39, 2  $\text{Bu}^t$ ; 2.13 y 1.96, 4 Me cada una), aunque se aprecia la situación contraria en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  33.0, 6 Me; 13.9, 4 Me; 10.5, 4 Me). Resulta interesante destacar que de los átomos de carbono que componen el anillo de  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ , el C- $\text{Bu}^t$  resuena a campo más bajo que los  $\underline{\text{C}}$ -Me (122.3 frente a 109.8 y 112.7). Los datos anteriores son semejantes a los descritos para el derivado de potasio,  $\text{KC}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ .<sup>[71a]</sup> Por lo que se refiere al complejo **11** deben destacarse las señales de protio y de  $^{13}\text{C}$  debidas al grupo CH del anillo de  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  ( $^1\text{H}$ , 5.47;  $^{13}\text{C}$ , 102.1;  $^1J_{\text{CH}} = 163$  Hz), que están muy desapantallados en comparación con las del octametilberiloceno **1** (4.36; 83.0,  $^1J_{\text{CH}} = 157$  Hz) y también, aunque algo menos, con respecto a las propias

Tabla 6: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los magnesocenos **10**, **11** y **12**.

	$^1\text{H}$ -RMN (ppm)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (ppm)
<b>10</b>	2.13, 1.96 (8Me)	10.5, 13.9 (8Me)
	1.39 (2 $\text{Bu}^t$ )	33.0 (6Me- $\text{Bu}^t$ )
		34.8 (2Cq-Me <sub>3</sub> )
		109.8, 112.7 (8Cq-Me)
<b>11</b>		122.3 (2Cq- $\text{Bu}^t$ )
	1.91, 2.00 (8Me)	9.6, 11.6 (8Me)
	5.47 (2CH)	102.1 (2CH)
<b>12</b>		112.3, 112.5 (8Cq)
	1.93 (10Me)	9.9 (10Me)
		110.3 (10Cq)

de los iminoacilos que contienen un grupo  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$  (por ejemplo, en los compuestos isómeros de composición  $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{C}(=\text{NXyl})\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})$ , **8** y **9**, dichas señales aparecen aproximadamente a 4.7 ( $^1\text{H}$ ) y 100.8 ppm, esta última con  $^1J_{\text{CH}} = 160$  Hz).

En la Fig. 25 se muestra la estructura que posee la molécula del compuesto **10** en los cristales de esta sustancia, determinada mediante difracción de rayos X a  $-125^{\circ}\text{C}$ . Los cristales pertenecen al sistema monoclinico (grupo espacial  $C2/c$ ) y contienen 8 moléculas cristalográficamente idénticas en la celda unidad. Dichas moléculas se carac-

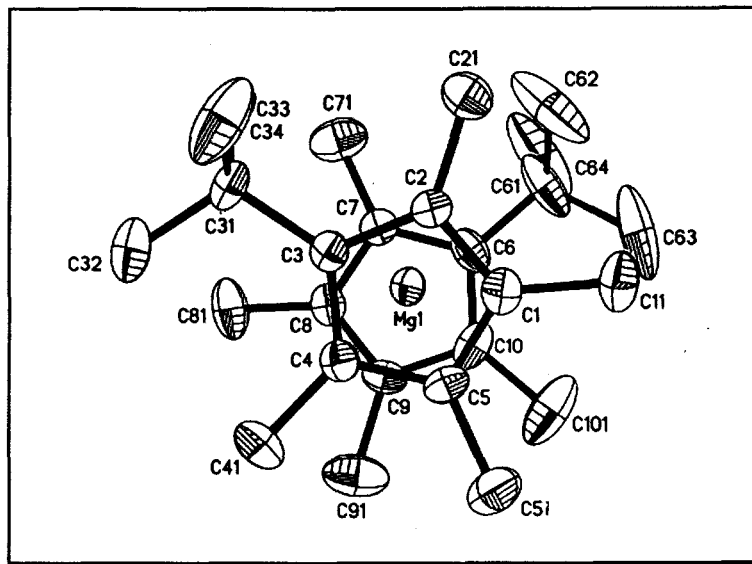


Fig. 25: Perspectiva ORTEP del compuesto **10**

terizan por poseer los dos anillos de ciclopentadienilo esencialmente planos, pero no del todo paralelos (ángulo de  $11.1(3)^{\circ}$ ), y por un ángulo centroide-Mg-centroide de  $168.9^{\circ}$ , debiéndose a buen seguro las desviaciones respecto al valor ideal de  $180^{\circ}$  al importante efecto estérico que ejercen los sustituyentes del anillo, en especial los grupos  $\text{Bu}^t$ . Las distancias Mg-C tienen valores normales (aprox.  $2.33 \text{ \AA}$ ) en comparación con las encontradas en otros magnesocenos (por ejemplo,  $2.30 \text{ \AA}$  en el  $\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>[28]</sup> o  $2.336 \text{ \AA}$  en el  $\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu}^t)_2$ <sup>[73]</sup>) y se corresponde con una distancia desde el átomo del metal al centro geométrico de los anillos de  $1.994 \text{ \AA}$ . Es interesante destacar que esta distancia se mantiene con un valor constante, dentro del margen de error experimental, de unos magnesocenos a otros, con independencia de la naturaleza del anillo de Cp':  $1.99 \text{ \AA}$  en el  $\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>[28]</sup>  $2.01 \text{ \AA}$  en el  $\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$  (difracción de electrones,<sup>[53b]</sup>  $1.96 \text{ \AA}$  en el estado sólido, véase más adelante);  $1.99 \text{ \AA}$  en el  $\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu}^t)_2$ <sup>[73]</sup> y  $2.03 \text{ \AA}$  en el  $\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3)_2$ <sup>[27]</sup> Tal observación constituye el que tal vez sea el rasgo estructural más característico de los magnesocenos, a saber, una separación entre los anillos de Cp' de  $\sim 4 \text{ \AA}$  que junto con las de los análogos de Li ( $\sim 4.0 \text{ \AA}$ ), Be ( $\sim 3.32 \text{ \AA}$ ) y Al ( $\sim 3.60 \text{ \AA}$ ) son las más cortas que existen entre los



compuestos  $MCp'_2$  de los elementos de las series  $s$  y  $p$ . Nótese que las variaciones anteriores en las distancias  $Cp'-Cp'$  son un reflejo casi exacto de las diferencias que existen entre los radios iónicos efectivos (obviamente  $2 \times r_{ion.}$ ) que de acuerdo con Shannon<sup>[24]</sup> adquieren, en el número de coordinación seis, valores de 0.45 ( $Be^{2+}$ ), 0.54 ( $Al^{3+}$ ), 0.72 ( $Mg^{2+}$ ) y 0.76 Å ( $Li^+$ ).

En la Fig. 26 se muestra la estructura de una de las dos clases de moléculas, independientes, aunque en esencia similares, que hay en la celda unidad característica del compuesto 12. La representada es centrosimétrica, posee anillos de  $C_5Me_5$  planos y paralelos (ángulo centroide-Mg-centroide de  $180^\circ$  C) que se encuentran a una distancia de 3.92 Å, y separaciones Mg-C de 2.30 Å. Los parámetros estructurales obtenidos para estas moléculas en la estructura propia del estado sólido son en esencia idénticos, aunque con las esperadas pequeñas desviaciones, a los encontrados mediante difracción de electrones en la fase gaseosa.

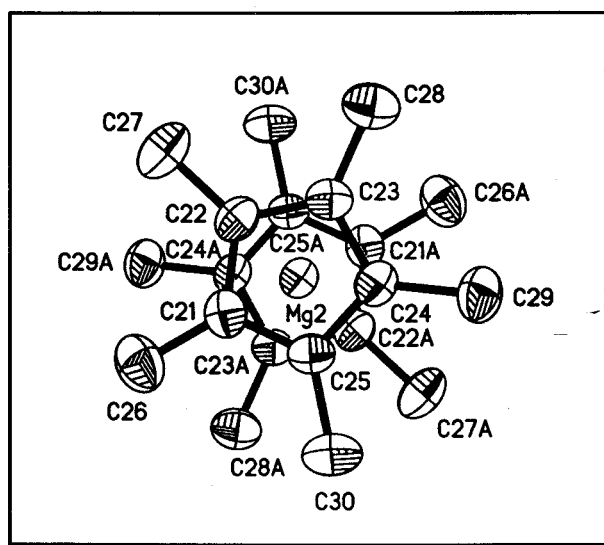


Fig. 26: Perspectiva ORTEP del compuesto 12.

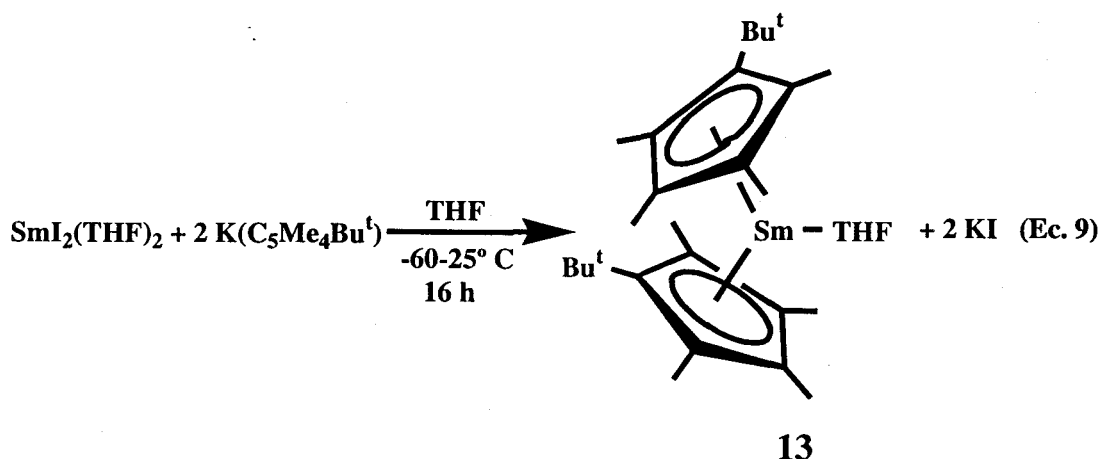


### I.3.4.2 Síntesis y caracterización de diversos compuestos de Sm(II) y Sm(III) que contienen a la agrupación $\{\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2\}$ :

Entre los elementos lantánidos el estado de oxidación dipositivo se presenta fundamentalmente en el samario ( $\text{Sm}^{2+}$ ,  $4f^6$ ), el europio ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $4f^7$ ) y el yterbio ( $\text{Yb}^{2+}$ ,  $4f^{14}$ ). Los tres elementos forman además compuestos en el estado de oxidación +3, que, como se sabe, es con gran diferencia, el más común para todos los metales de la serie lantánida.<sup>[52]</sup> Debido a la importancia de los compuestos de  $\text{Sm}^{\text{II}}$  en síntesis orgánica<sup>[74]</sup> y a la gran relevancia que el decametilsamarioceno,  $\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ , y sus derivados tienen en la química organometálica de los elementos  $4f$ ,<sup>[75,76]</sup> se ha considerado de interés el estudio de los compuestos análogos del grupo  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ .

El decametilsamarioceno,  $\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ ,<sup>[77]</sup> se conoce en la forma no solvatada, en la que el átomo metálico posee número de coordinación seis (recuérdese que cada ligando de tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienilo ocupa a estos efectos tres posiciones de coordinación) y en diversas especies que contienen una o dos moléculas de una base de Lewis, que completan la esfera de coordinación del metal.<sup>[78,79,80]</sup> Resulta interesante destacar que al menos seis complejos de este tipo se han caracterizado mediante difracción de rayos X.<sup>[81,82]</sup>

Cuando una disolución del compuesto  $\text{SmI}_2(\text{THF})_2$  en tetrahidrofurano, enfriada a  $-60^\circ\text{C}$ , se trata con una suspensión de  $\text{KC}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$  en el mismo disolvente a igual temperatura (relación molar 1:2), y la mezcla se deja que alcance la temperatura ambiente, manteniendo la agitación a esta temperatura durante un tiempo total de 16 h. (Ec. 9) se obtiene una disolución de color rojo oscuro, de la que se aíslan cristales del mismo color del compuesto **13** tras las manipulaciones oportunas (véase la Parte



Experimental). El nuevo compuesto, caracterizado mediante datos analíticos como el monosolvato de THF (los datos analíticos, aunque suficientemente aproximados, indican una pérdida parcial de THF, que es característica de estos solvatos), es un sólido cristalino soluble en los disolventes orgánicos comunes poco polares (éter de petróleo, éter etílico e hidrocarburos aromáticos entre otros), extraordinariamente reactivo frente al oxígeno y la humedad atmosféricos, en cuyo contacto se descompone de modo inmediato.

Como otros compuestos de Sm(II), a pesar de su naturaleza paramagnética el complejo **13** se puede caracterizar mediante RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , aunque estos estudios no resultan tan informativos desde el punto de vista estructural como los de los complejos análogos diamagnéticos. La Fig. 27 muestra su espectro de protio (los parámetros espectrales dependen de la concentración; se han utilizado aprox. 30 mg de **13** en 0.5 ml de  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) que se caracteriza por señales de resonancia con anchura a la altura media,  $w_{1/2}$ , en el rango 8-20 Hz, distribuidas en un intervalo de frecuencias que corresponde aproximadamente a unas 30-35 ppm). De ellas, la más desapantallada, a  $\delta$  21.89, se atribuye a los protones del grupo *tert*-butilo, mientras que la más apantallada ( $\delta$  -10.49) y la que aparece a +10.42 ppm se pueden asignar a los dos tipos de grupos Me de los anillos de  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ . Es probable que la señal ancha que se sitúa a 7.48 ppm corresponda a los cuatro átomos de H de la posición  $\alpha$  de la molécula de THF coordinada y la de  $\delta$  -3.39 a los protones en  $\beta$  de esta misma molécula. Sus áreas, relativas a las señales de los grupos Me, se corresponden muy aproximadamente con la formulación propuesta, es decir, indican la existencia de sólo una molécula de THF coordinada al átomo de samario.

La eliminación de esta molécula del disolvente coordinado es muy difícil en la práctica, hasta el punto de que no ha sido posible obtener el metalloceno  $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2$  en estado puro. Tanto la sublimación del solvato de THF bajo condiciones de alto vacío ( $10^{-5}$  mm) como el proceso "calentamiento a reflujo en tolueno" que consiste en la evaporación lenta de una disolución del aducto de THF en tolueno, calentada a 100-110° C, han resultado infructuosos en nuestro caso, a pesar de su aplicabilidad en los compuestos análogos del ligando  $\text{C}_5\text{Me}_5$ . No obstante, el solvato de  $\text{Et}_2\text{O}$ , se puede aislar mediante la reacción del  $\text{SmI}_2$  anhidro con  $\text{KC}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$  en  $\text{Et}_2\text{O}$  (Ec. 10). Es un sólido microcristalino de color rojo oscuro, cuya elevada reactividad, unida a la facilidad con que pierde parcialmente el  $\text{Et}_2\text{O}$  coordinado, no ha permitido su precisa

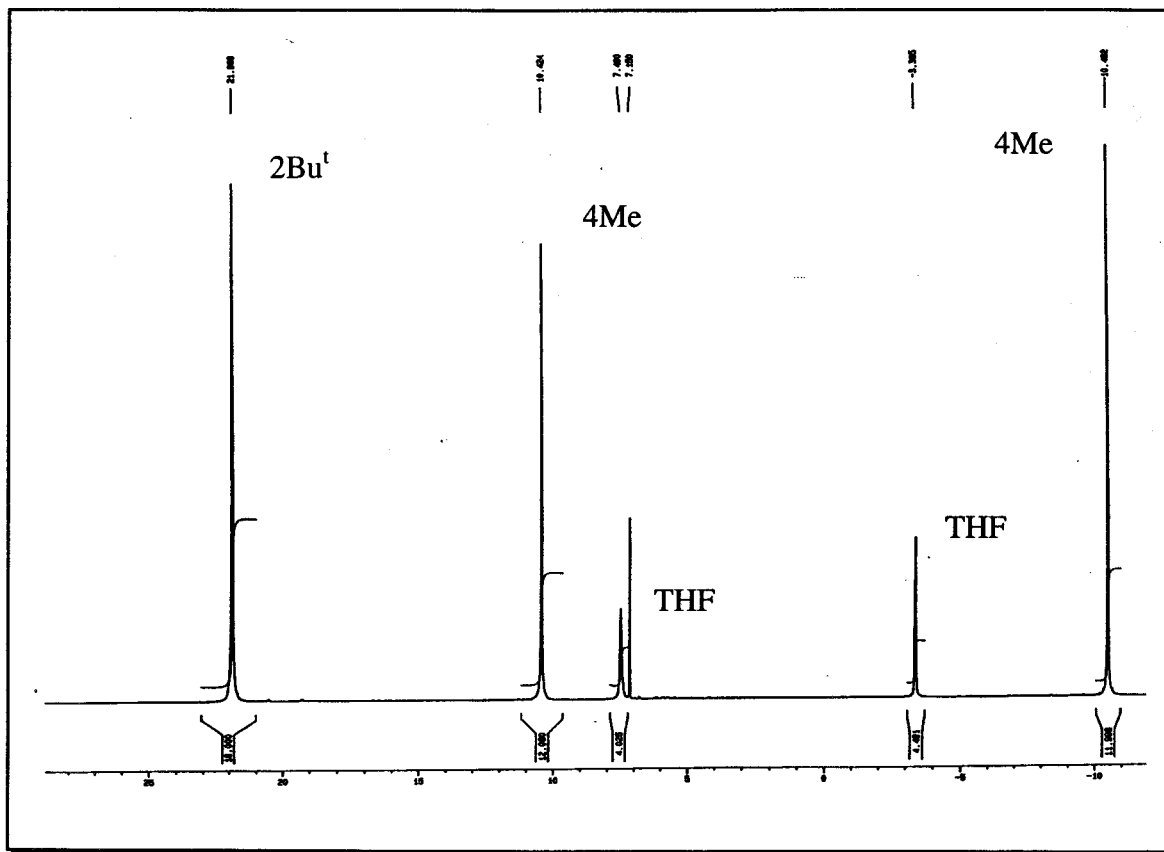
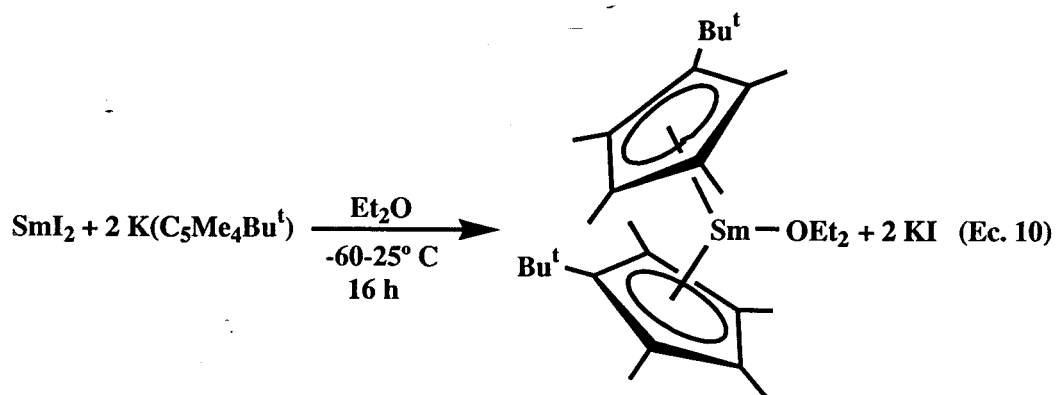


Fig. 27: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto 13.



caracterización microanalítica. No obstante, su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Fig. 28) está de acuerdo con la formulación propuesta, ya que consta de una señal a campo bajo ( $\delta$  17.22) asignable a los protones del grupo  $\text{Bu}^t$  y dos a 7.12 y  $-9.02$ , que se pueden atribuir a los grupos Me del anillo (recuérdese que en el aducto de THF, dichas señales

aparecen, respectivamente, a 21.89, 10.42 y  $-10.49$  ppm). Los protones metilénicos del  $\text{Et}_2\text{O}$  coordinado resuenan a 7.51 ppm y los metílicos a 1.95 ppm.

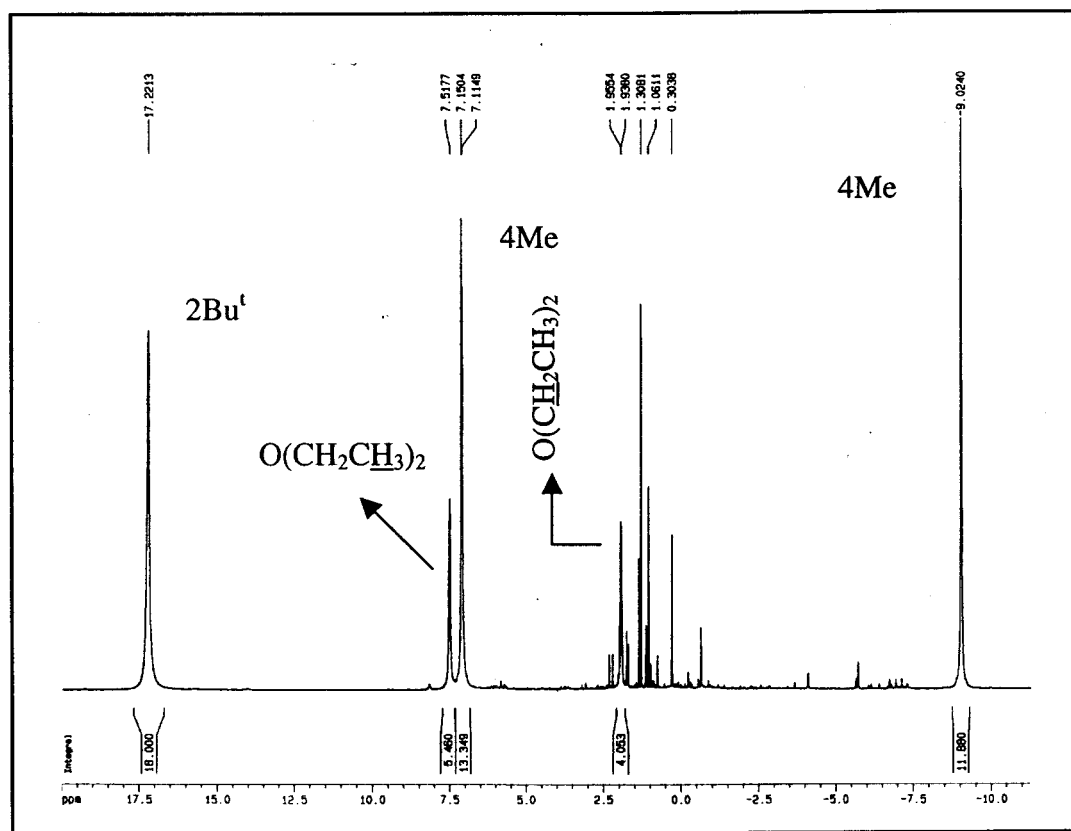


Fig. 28: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}')_2(\text{OEt})_2$

La disolución de esta sustancia en éter de petróleo, seguida de la evaporación del disolvente bajo vacío, repitiendo este proceso varias veces, conduce a un sólido de color verde oscuro, cuyo espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se muestra en la Fig. 29. Este compuesto es aún más reactivo que los anteriores frente al  $\text{O}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$ , y como ya se ha indicado no se ha podido obtener en estado de pureza analítica. Es probable que sea el samarioceno libre  $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}')_2$ , aunque, esta propuesta dista de ser inequívoca y sólo constituye una hipótesis de trabajo, avalada únicamente por la observación de señales de resonancia de  $^1\text{H}$  a  $\delta$  4.60 (Me),  $-1.20$  (Me) y  $-6.34$  ( $-\text{CMe}_3$ ). Aunque en la región diamagnética de campo alto del espectro (aprox. entre 0-2 ppm) se observan varias señales que corresponden a buen seguro a compuestos de descomposición parcial de la muestra, debe hacerse notar que sus intensidades son pequeñas en comparación con las

asignadas a la supuesta especie  $\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2$ , de tal forma que ésta sería la mayoritaria en las muestras analizadas.

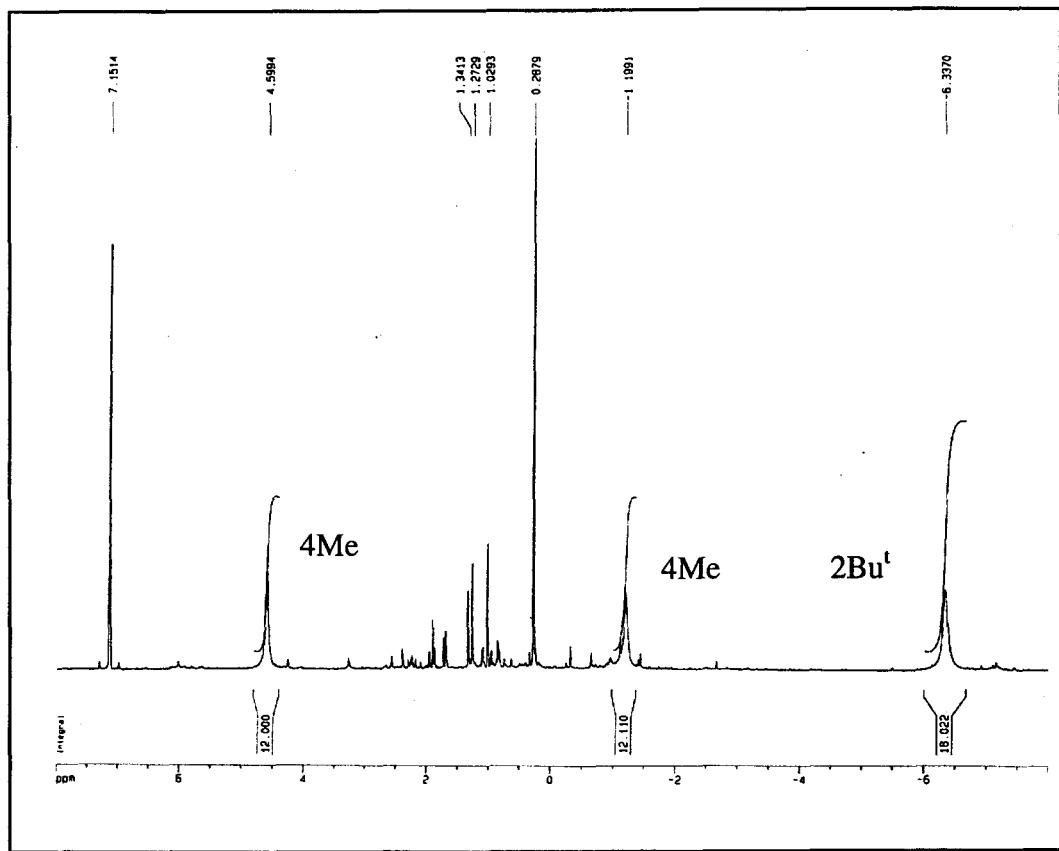


Fig. 29: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2$ .

La formulación propuesta para el compuesto **13** sobre la base de los datos analíticos y espectroscópicos discutidos se ha confirmado mediante un estudio de difracción de rayos X, realizado en el ICMM. La Fig. 30 recoge la estructura que tienen las moléculas de este compuesto en el estado sólido e incluye algunos parámetros estructurales de interés. Las distancias desde el átomo de Sm a los centros geométricos de los anillos de  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$  tienen un valor promedio de 2.55 Å y resultan por tanto idénticas a las correspondientes distancias del compuesto análogo  $\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{THF})$ .<sup>[87a]</sup> Otros datos estructurales como las distancias desde el Sm a los átomos de C del anillo (valor promedio 2.81 Å) o la longitud del enlace Sm-O (2.566(6) Å en el complejo **13**) son también iguales, dentro del margen de error experimental, a las del derivado de  $\text{C}_5\text{Me}_5$ , pero a cambio, el ángulo formado por los centros geométricos de los dos anillos con vértice en el átomo metálico se abre de forma significativa (151.2° en **13**, en comparación con 138.5 y 140.0° en los aductos

$\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{L}$ , para  $\text{L} = \text{OC}_4\text{H}_8$  y  $\text{OC}_5\text{H}_{10}$ , respectivamente<sup>[87]</sup>) por las evidentes razones de espacio que imponen los dos grupos  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ , de mayor volumen que el  $\text{C}_5\text{Me}_5$ .

El ligando pentametilciclopentadienilo ha ejercido también una importante influencia en el desarrollo de la química organometálica de los elementos lantánidos trivalentes. Como se ha referido en ocasiones anteriores, este ligando confiere una importante estabilidad a sus compuestos y mejores propiedades de solubilidad que otros  $\text{Cp}'$  y su empleo ha resultado en la práctica decisivo para la síntesis de especies muy reactivas y de alta actividad catalítica.<sup>[41]</sup> Se conocen muchos compuestos de composición  $\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{X(L)}$ , siendo X y L ligandos monoaniónico y neutro, respectivamente. Tales especies se pueden obtener a partir de un precursor apropiado

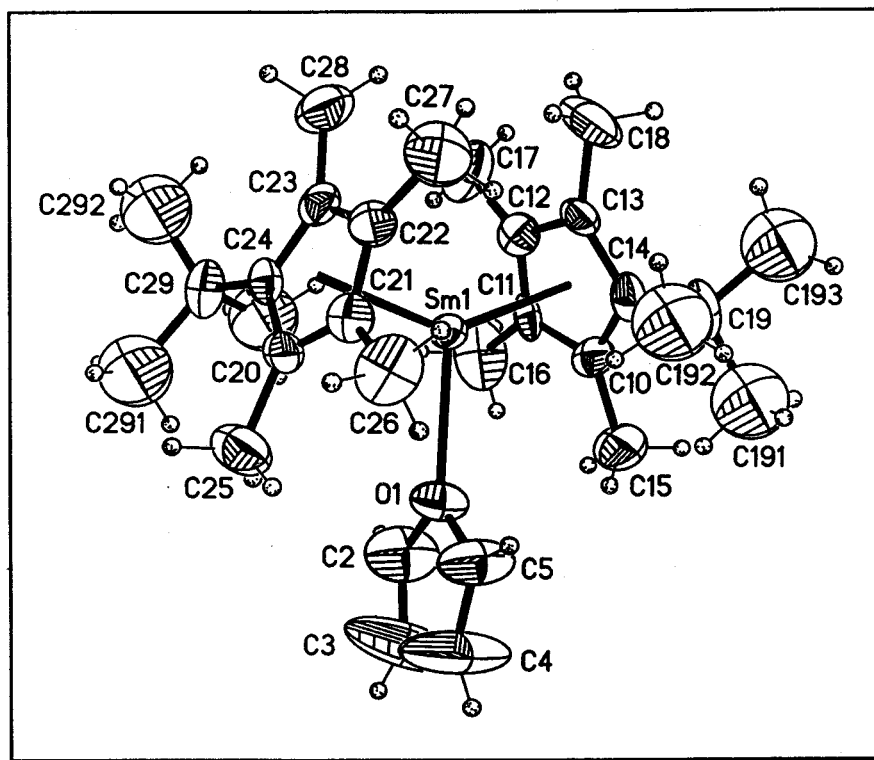
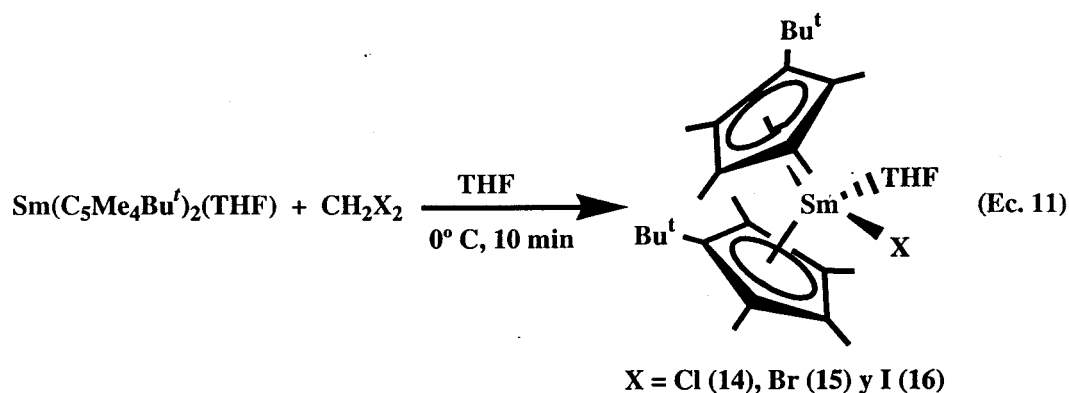


Fig. 30: Perspectiva ORTEP del compuesto 13.

$\text{SmX}_3$ , por reacción con  $\text{MC}_5\text{Me}_5$  ( $\text{M} = \text{metal alcalino}$ ), o de manera alternativa por oxidación de un complejo de  $\text{Sm(II)}$  y  $\text{C}_5\text{Me}_5$  con un haluro orgánico<sup>[83]</sup> u otro reactivo apropiado. Por su mayor limpieza y sencillez, este último es el que se ha empleado en nuestro trabajo.

Como se ilustra en la Ec. 11, el tratamiento a  $0^\circ \text{C}$  de una disolución del compuesto 13 en tetrahidrofurano con los dihalometanos  $\text{CH}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) permite

el aislamiento con buenos rendimientos de los respectivos complejos de Sm(III), 14-16, que contienen un ión haluro coordinado. Los tres son sólidos cristalinos y exhiben propiedades físicas y químicas similares. Tienen color naranja, son solubles en disolventes orgánicos como el THF o los hidrocarburos aromáticos, e incluso en éter de petróleo, disolvente desde el que se cristalizan con facilidad. Todos ellos se alteran en contacto con el aire pero en términos comparativos son mucho menos reactivos frente a los agentes atmosféricos que los compuestos de Sm(II) ya discutidos.



En la Tabla 7 se resumen los aspectos más significativos de sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ . Como los de Sm(II), estos complejos son también paramagnéticos y aunque sus espectros de RMN no permiten su caracterización inequívoca, resultan suficientemente informativos. En los tres casos la señal de protio del grupo  $\text{Bu}^t$  aparece

Tabla 7: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 14, 15 y 16

	$^1\text{H}$ -RMN (ppm)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (ppm)
14	3.54, 0.02 (8Me)	120.9, 118.3, 39.1, 29.3 (Cq)
	1.18, 0.27 (4CH <sub>2</sub> -THF)	66.1, 23.3 (CH <sub>2</sub> -THF)
	-3.07 (Bu <sup>t</sup> )	26.1, 18.0 (Me) 25.3 (Bu <sup>t</sup> )
15	3.69, -0.24 (8Me)	121.7, 118.4, 39.2, 29.3 (Cq)
	1.02, 0.23 (4CH <sub>2</sub> -THF)	66.7, 23.4 (CH <sub>2</sub> -THF)
	-3.43 (Bu <sup>t</sup> )	26.6, 18.3 (Me) 25.4 (Bu <sup>t</sup> )
16	3.87, -0.52 (8Me)	130.4, 122.8, 119.1, 39.7 (Cq)
	1.70, 0.57 (4CH <sub>2</sub> -THF)	67.9, 24.4 (CH <sub>2</sub> -THF)
	-3.89 (Bu <sup>t</sup> )	29.0, 19.3 (Me) 24.6 (Bu <sup>t</sup> )



alrededor de  $-3.5$  ppm mientras que dos de los grupos Me de los anillos de  $C_5Me_4Bu^+$  resuenan entre  $\delta$  3.54 y 3.87 y los otros dos lo hacen en el intervalo  $-0.52-0.02$  ppm. La molécula de THF es responsable de la aparición de dos señales anchas ( $w_{1/2} \sim 28.8$  Hz) entre aproximadamente 0.20 y 1.70 ppm.

A fin de confirmar la estructura que sugieren para estos complejos los datos analíticos y espectroscópicos, se decidió caracterizar uno de ellos mediante difracción de rayos X, eligiéndose el derivado de yoduro, **16**, por razones de conveniencia y también con el propósito de comparar sus parámetros de enlace con los ya conocidos para el complejo  $Sm(\eta^5-C_5Me_5)_2I(THF)^{[83]}$  (el análogo de Cl también se ha investigado mediante difracción de rayos X<sup>[83]</sup>). En la Fig. 31 se muestra la estructura de las moléculas del compuesto **16** en el estado sólido en forma de perspectiva ORTEP, y se

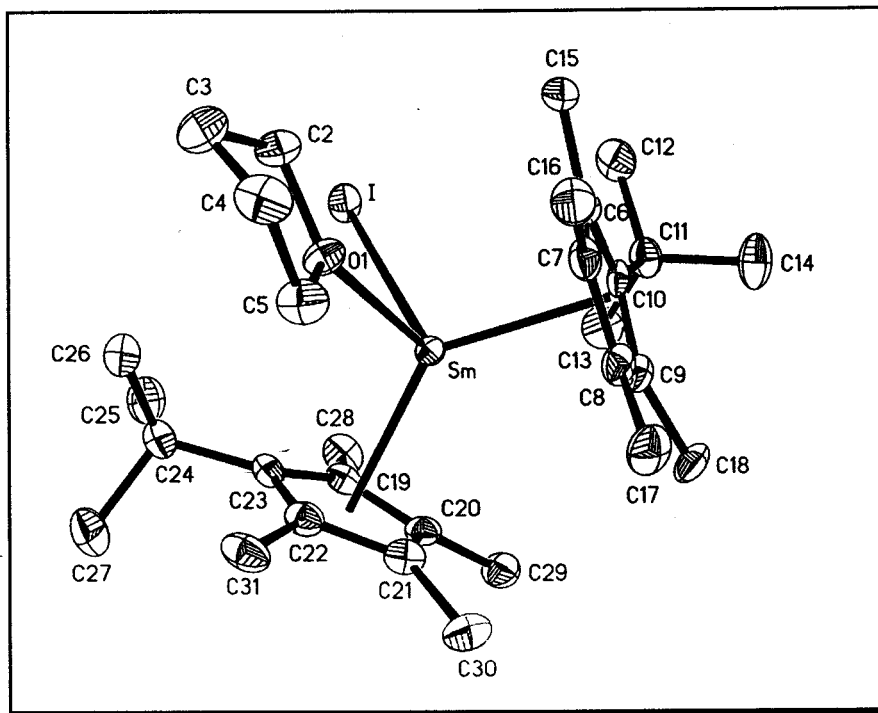


Fig. 31: Perspectiva ORTEP del compuesto **16**.

incluyen algunos datos estructurales importantes. Cabe, tal vez, señalar los valores ligeramente inferiores de las distancias de enlace Sm-C (valor promedio  $2.76$  Å) y Sm-O ( $2.47$  Å) en comparación con las del compuesto **13** ( $2.81$  y  $2.57$  Å, respectivamente) que deben atribuirse al menor valor del radio iónico efectivo del metal en una y otra situación de enlace: en el compuesto **16**, Sm(III) con número de coordinación ocho,  $1.08$  Å; en el **13**, Sm(II) con N.C. = 7,  $1.22$  Å.<sup>[24]</sup> No se observan, sin embargo,

variaciones estructurales significativas cuando el compuesto **16** se compara con el análogo de  $C_5Me_5$ , ni en las distancias de enlace ni en los ángulos de enlace. Entre estos últimos, los formados por Cp'-Sm-Cp' son casi idénticos ( $135.4^\circ$  en **16**,  $136^\circ$  en  $Sm(\eta^5-C_5Me_5)_2I(THF)$ ) y lo mismo sucede con los ángulos I-Sm-O ( $85.1$  y  $88.8^\circ$ , complejos de  $C_5Me_4Bu^t$  y  $C_5Me_5$ , respectivamente).

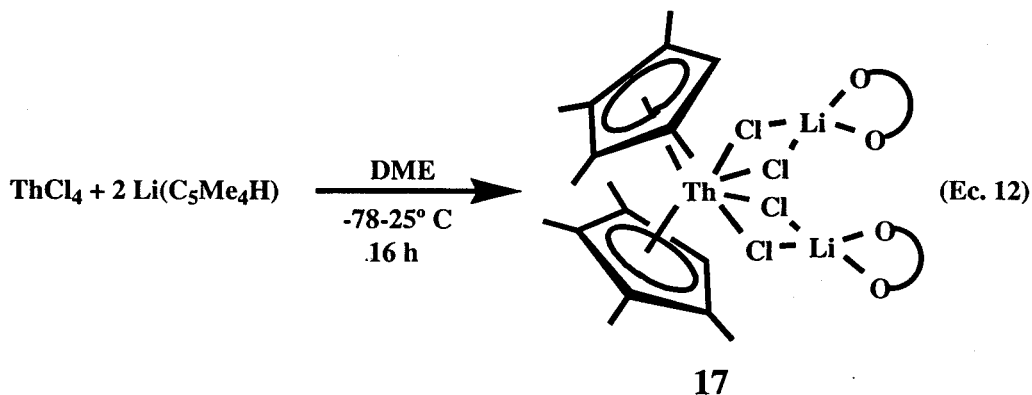
### I.3.4.3 Síntesis y caracterización espectroscópica de los compuestos de Th(IV) de composición $\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{LiCl}(\text{DME})$ (17) y $\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t)_2\text{Cl}_2$ (18):

Los bis(metalocenos) de geometría angular y composición  $\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{X}_2$  (X = haluro) constituyen una destacada familia de compuestos que posee una importancia especial en la química organometálica de los compuestos del grupo 4, es decir, Ti, Zr y Hf, y también en la de los actínidos Th y U. Para estos últimos, la consecución de especies que puedan manipularse con relativa facilidad y presenten estabilidad y solubilidad suficientemente elevadas, ha requerido el concurso de ligandos  $\text{C}_5\text{R}_5$  voluminosos, entre los que, una vez más, destaca el  $\text{C}_5\text{Me}_5$ . La preparación en 1978 por Marks y col. de los compuestos  $\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2$  (M = Th, U)<sup>[47]</sup> permitió el desarrollo de la química organometálica de estos elementos en una magnitud difícilmente previsible en fechas anteriores.

La preparación en los últimos años por nuestro grupo de trabajo de diversos metalocenos de uranio que contienen al ligando  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  y en algún caso al  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ , y en particular la de los complejos de composición  $\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})_2\text{Cl}_2$  (R = H,  $\text{Bu}^t$ ),<sup>[49]</sup> sugirió como extensión lógica la de los complejos análogos de Th(IV). En este último apartado del capítulo dedicado al estudio de los complejos de metales muy electropositivos con ligandos de tipo ciclopentadienilo, se recogen los resultados concernientes al elemento torio.

A pesar de los numerosos e intensos esfuerzos que se han dedicado a la síntesis de los compuestos de composición  $\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{X}_2$  (X = Cl, Br, I), para los que se auguraba una rica reactividad comparable a la de los compuestos análogos de  $\text{C}_5\text{Me}_5$ , los resultados obtenidos han sido muy limitados, y en gran medida decepcionantes, ya que han permitido tan solo la caracterización de un compuesto, 17, que, aún con la composición básica deseada, incorpora dos fragmentos "LiCl(DME)" a la molécula compleja (Ec. 12; DME = 1,2-dimetoxietano). La formación de compuestos de esta clase (denominados frecuentemente "ate" en la bibliografía en lengua inglesa) es muy común en las reacciones de diversos precursores de tipo haluro de los lantánidos y los actínidos<sup>[84,41]</sup> con las sales de litio de los ligandos ciclopentadienilo. El compuesto 17 es muy poco reactivo, propiedad que ha impedido la eliminación de LiCl de sus

moléculas y también la obtención de derivados alquílicos de la composición que hubiéramos deseado,  $\text{Th}((\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2(\text{R})\text{Cl})$  o  $\text{Th}((\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{R}_2)$ .



En la Fig. 32 se muestra el espectro de RMN de protio de este compuesto, y en él se distinguen además de las señales debidas a las moléculas de DME de solvatación, las resonancias características de los dos grupos  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  equivalentes: una señal a campo bajo ( $\delta$  6.22) correspondiente al protón aromático y sendas resonancias a campo

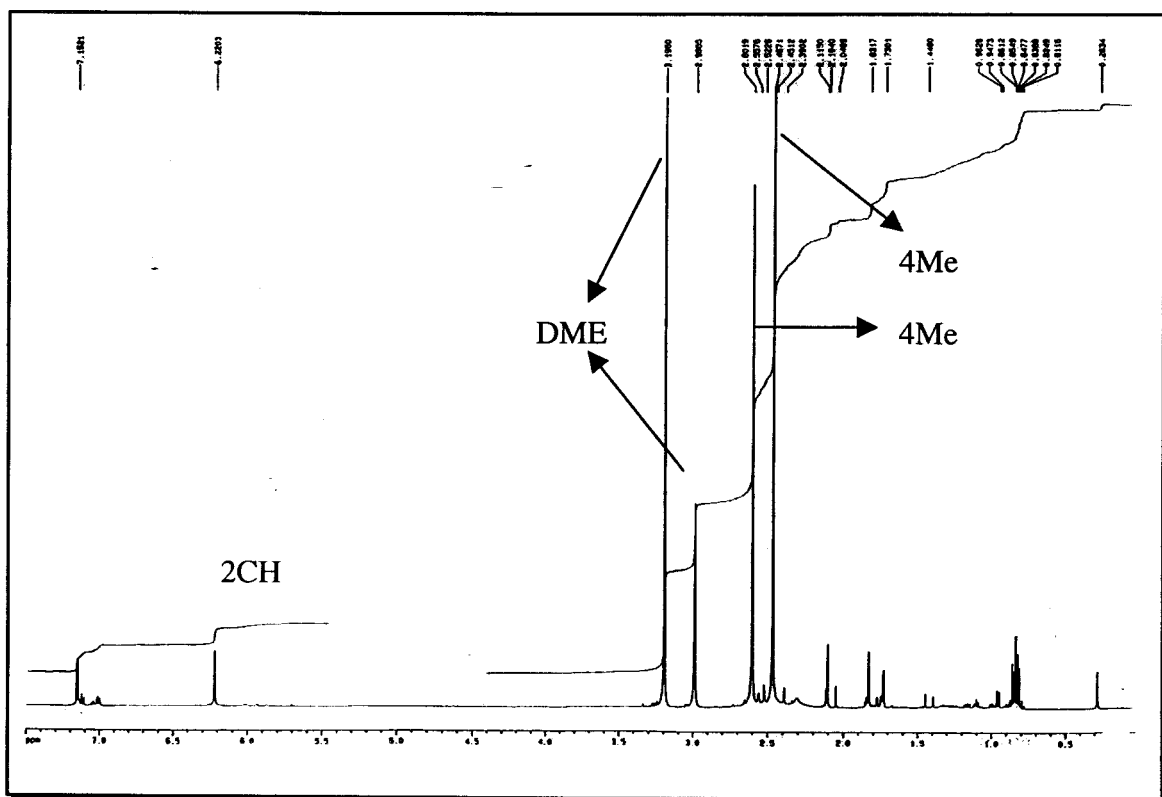
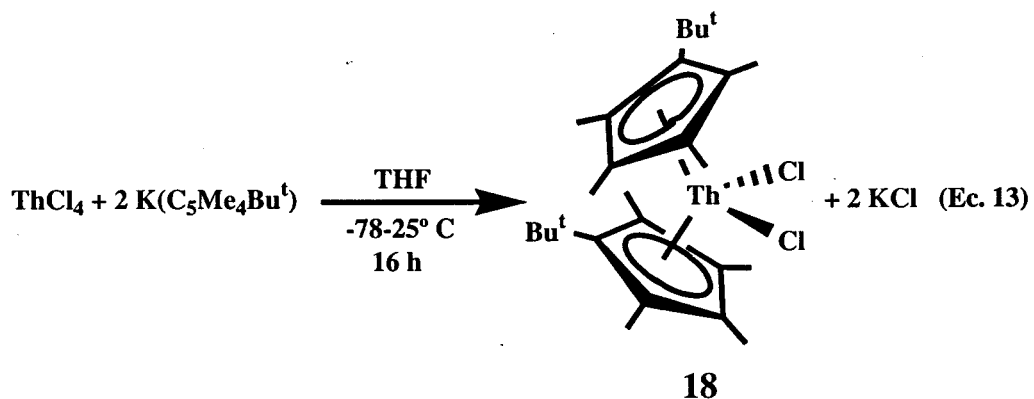


Fig. 32: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto 17.

más alto (2.60 y 2.47 ppm) que corresponden a los grupos Me de los anillos. Los restantes datos obtenidos (véase la Parte Experimental) están de acuerdo con la formulación propuesta y no requieren, por su sencillez, aclaraciones adicionales.

Como era de esperar, el empleo del grupo  $C_5Me_4Bu^t$ , más voluminoso que el  $C_5Me_4H$ , ha permitido la síntesis del correspondiente derivado  $Th(\eta^5-Cp')_2Cl_2$ , (**18**), como se muestra en la Ec. 13. El procedimiento sintético más apropiado es el que hace uso de la sal de potasio,  $KC_5Me_4Bu^t$ , como agente de transferencia del grupo ciclopenta-



dienilo, aunque por causas difíciles de entender los mejores rendimientos obtenidos no han sido superiores en ningún caso al 28 %. La caracterización de este compuesto a partir de sus datos de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$  es también simple y se ilustra en la Fig. 33, que recoge su espectro de protón. En el de  $^{13}C\{^1H\}$  se aprecian las esperadas señales a campo alto para los sustituyentes de los anillos (31.8 ( $Bu^t$ ); 15.2, 11.7 (Me) ppm).

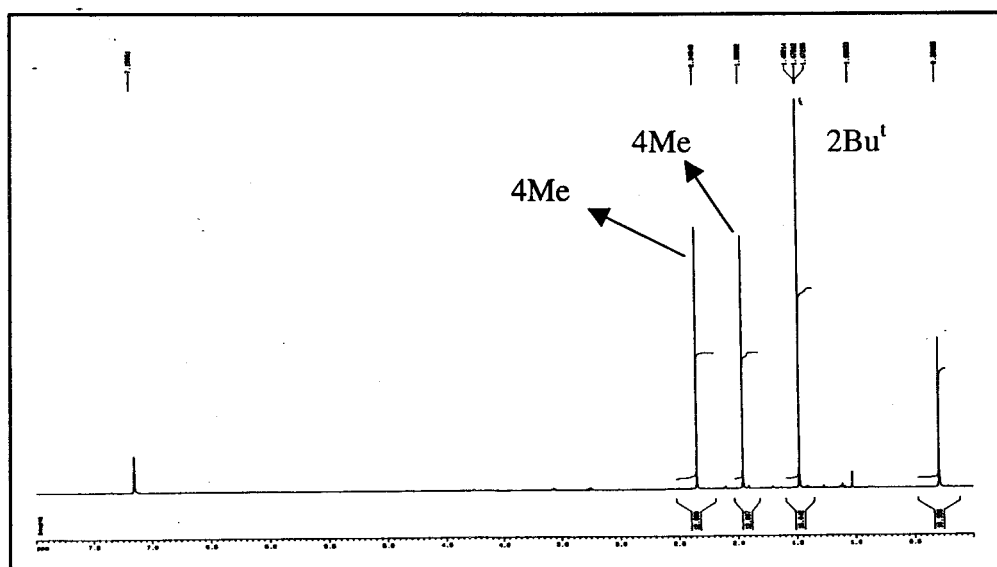


Fig. 33: Espectro de RMN de  $^1H$  del compuesto **18**.

## **I.4 BIBLIOGRAFÍA**

## I.4.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] (a) T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature (London)*, **1951**, 168, 1039 (b) S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632.(b) E.O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.*, **1952**, 7B, 632. (b) E. Ruch, E.O. Fischer, *Z. Naturforsch.*, **1952**, 7B, 632.
- [2] (a) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125. (b) R.B. Woodward, M. Rosenblum, M.C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 3458.
- [3] J.D. Dunitz, L.E. Orgel, *Nature (London)*, **1953**,
- [4] *Comprehensive Organometallic Chemistry I y II*, Editores: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, W. Abel. Editorial: Pergamon, Oxford, **1982 y 1995**. (b)
- [5] R.B. King, M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 8, 287.
- [6] C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.*, **1991**, Vol 33, 291.
- [7] (a) M.L. Hays, T.P. Hanusa, *Adv. Organomet. Chem.*, **1996**, Vol. 40 (b) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 969. (c) H. Schmidtbaur en *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8<sup>th</sup> Ed.*, **1987**, *Organoberyllium Compounds, Part. 1*, Springer Verlag.
- [8] P. Mathews (ed.), "Guinness Book of Records", Guinness Publishing. 1994, 75
- [9] E.O.-Fischer, H.P. Hofmann, *Chem. Ber.*, **1959**, 92, 482.
- [10] (a) A. Almenningen, O. Bastiansen, A. Haaland, *J. Chem Phys.*, **1964**, 40, 3434. (b) A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, **1968**, 22, 3030.
- [11] D.S. Marinyk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 1436; N.S. Chiu, L. Schäfer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 2604; E.D. Jemmis, S. Alexandratos, P. V R. Schleyer, A. Streitwieser, H.F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 5695; R. Gleiter, M. Böhm, A. Haaland, R. Johansen, J. Lusztyk, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 170, 285.
- [12] C.H. Wong, T.Y. Lee, K.J. Chao, S. Lee, *Acta Crystallogr.*, **1972**, 28b, 1662.
- [13] D.A. Drew, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, **1972**, 26, 3079.
- [14] C.H. Wong, T.Y. Lee, T.J. Lee, T.W. Chang, C.S. Liu, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1973**, 9, 667.

- [15] A. Almenningen, A. Haaland, J. Lusztyk, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 170, 271.
- [16] K.W. Nugent, J.K. Beattie, T.W. Hambley, *Aust. J. Chem.*, **1984**, 37, 1601.
- [17] (a) J. Lusztyk, K.B. Starowieyski, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 170, 293.. (b) K.W. Nugent, J.K. Beattie, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 4269.
- [18] C. Wong, S. Wang, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1975**, 11, 677.
- [19] (a) K.W. Nugent, J.K. Beattie, L.D. Field, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 5371 (b) K.W. Nugent, J.K. Beattie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 186.
- [20] (a) P. Margl, K. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11177.(b) P. Margl, K. Schwarz, P. Blöchl, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 683.
- [21] L.W. Mire, S. D. Wheeler, E. Wagenseller, D.S. Marynick, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3099.
- [22] G. Schmid, O. Boltsch, R. Boese, *Organometallics*, **1987**, 6, 1983.
- [23] C.J. Burns, R.A. Andersen, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 325, 31.
- [24] Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.*, **1976**, A32, 751.
- [25] T.P. Hanusa, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1023.
- [26] S.J. Pratten, M.K. Cooper, M.J. Aroney, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 381, 147.
- [27] C. Morley, P. Jutzi, C. Krüger, *Organometallics*, **1987**, 6, 1084
- [28] W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 92, 1.
- [29] A. Haaland, J. Lusztyk, J. Brunvoll, K.Z. Starowieyscki, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 85, 279.
- [30] E. Weiss, E.O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1955**, 278, 219.
- [31] L. Friedman, A.P. Irsa, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 3689.
- [32] G. Wilkinson, F.A. Cotton, J.M. Birmingham, *J. Inorg. And. Nuc. Chem.*, **1956**, 2, 95.
- [33] E.R. Lippincott, J. Xavier, D. Steele, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 2262.
- [34] (a) K. Faegri, Jr, J. Almlof, H.P. Lüthi, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 249, 303. (b) T.K. Hollis, J.K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics*, **1993**, 12, 3385.(c) A.J. Bridgeman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2887.
- [35] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3<sup>rd</sup> Ed., **1960**, Cornell University Press, New York, p. 261.
- [36] A.J. Freeman, R.E. Watson, *Phys. Rev.*, **1976**, 9, 217.
- [37] T.P. Hanusa, *J. Chem. Educ.*, **1987**, 64, 686.
- [38] R.A. Williams, K.F. Tesh, T.P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4843.



- [39] (a) K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, H. Hafner, *Chem. Ver.*, **1956**, 89, 434. (b) E.O. Fischer, G. Stölzle, *Chem. Ver.*, **1961**, 94, 2187.
- [40] (a) M.J. McCormick, R.A. Williams, L.J. Levine, T.P. Hanusa, *Polyhedron*, **1988**, 7, 725. (b) W.J. Evans, *Inor. Chim. Acta*, **1987**, 139, 169.
- [41] F.T. Edelman en "Metallocenes", **1998**, Vol. 1, Capítulo 2. Editores: A. Togni y R.L. Halterman.
- [42] (a) W.J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.*, **1985**, 24, 131. (b) T.J. Marks, R.D. Ernst en "Comprehensive Organometallic Chemistry", (Ed. G. Wilkinson, F.G.A. Stone y E.W. Abel), Cap. 21, Pergamon Press, Oxford (1982).
- [43] B. Kanellakopulos, C. Aderhold, E. Dornberger, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 66, 447.
- [44] G. Paolucci, G. Rosetto, P. Zanella, R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 284, 213.
- [45] (a) T.J. Marks, A. Streitwieser, Jr.; *The Chemistry of the Actinides Elements*. Editores: J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss. Editorial: Chapman & Hall, London, **1986**, Vol. 2, Capítulos 22 y 23. (b) F. T. Edelman en *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, **1995**, vol. 4, Capítulo 2. Editor del volumen 4: M.F. Lappert. Editores jefes: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson. Editorial: Pergamon, Londres, **1995**.
- [46] T.J. Marks, *Prog. Inorg. Chem.*, **1979**, 223.
- [47] (a) J.M. Manriquez, P.J. Fagan, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3939. (b) P.J. Fagan, J.M. Manriquez, E.A. Maatta, A.M. Seyam, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 6650.
- [48] M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis. B. Kanellakopulos, *Acta Crystallogr., Set. C*, **1992**, 48, 2135.
- [49] (a) M.M. Conejo, Tesis Doctoral, **1999**, Universidad de Sevilla. (b) M.M. Conejo, J.S. Parry, E. Carmona, M. Schultz, J.G. Brennann, S.M. Beshouri, R.A. Andersen, R.D. Rogers, S. Coles, M. Hursthouse, *Chem. Eur. J*, **1999**, 5, 3000.
- [50] W.J. Evans, T.P. Hanusa, J.H. Meadows, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *Organometallics*, **1987**, 6, 295.
- [51] J. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2649.
- [52] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry (5<sup>th</sup> Edition)*

- [53] (a) P.J. Shapiro, A. Vij, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 203. (b) R.A. Andersen, R. Blom, J.M. Boncella, C.J. Burns, H.V. Volden, *Acta. Chem. Scand.*, **1987**, *A41*, 24 (c) J.L. Robbins, N.Edelstein, B. Spencer, J.C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1882.
- [54] (a) J.K. Beattie, K.W. Nugent, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *198-200*, 309. (b) K.W. Nugent, J.K. Beattie, L.D. Field, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 5371.
- [55] (a) C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1655. (b) M. Bochmann, D.M. Dawson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2226.
- [56] R. Goddard, J. Akhtar, K.B. Starowieyski, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *282*, 149.
- [57] (a) C.J. Burns, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5853. (b) J.L. Atwood, S.G. Bott, R.A. Jones, S.U. Hoshmieder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 692. (c) S.L. Battle, A.H. Cowley, A. Decken, R.A. Jones, S.U. Koschmieder, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *582*, 66.
- [58] (a) R. Han, G. Parkin, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4968. (b) W.A. Herrmann, O. Runte, G. Artus, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *501*, C1.
- [59] (a) M. Niemeyer, P.P. Power, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4688. (b) A. Almenningen, A. Haaland, G.L. Morgan, *Acta Chem. Scand.*, **1969**, *23*, 2921. (c) A. Almenningen, A. Haaland, J.E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.*, **1968**, *22*, 972. (d) A.I. Snow, R.E. Rundle, *Acta Crystallogr.*, **1951**, *4*, 348.
- [60] (a) H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufinska, C. Krüger, *Chem. Ber.*, **1986**, *119*, 1054. (b) R. Benn, H. Lehmkuhl, K. Mehler, A. Rufinska, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 534. (c) R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 861.
- [61] A.J. Arduengo, III; F. Davidson, R. Krafczyk, W.J. Marshall, M. Tamm, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3375.
- [62] (a) P.S. Braterman, en *Reactions of Coordinated Ligands*, (Cap. 9), Plenum Press: New York, **1986**. (b) P.M. Treichel, F.G.A. Stone, *Adv. Organomet. Chem.*, **1964**, *1*, 143.
- [63] G.E. Niznik, W.H. Morrison, III; H.M. Walborsky, *J. Org. Chem.*, **1974**, *39*, 600.
- [64] C.F. Caro, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, M. Layh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 1297.
- [65] S.D. Stults, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics*, **1990**, *9*, 115.

- [66] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>th</sup> Ed., 1986, Ed.: John Wiley and Sons.
- [67] (a) J.M. O'Connor, C.P. Casey, *Chem Rev.*, 1987, 87, 307 (b) A. Pedersen, M. Tilset, *Organometallics*, 1993, 12, 3064 (c) M.D. Butts, R.G. Bergman, *Organometallics*, 1994, 13, 1899 (d) M.D. Butts, R.G. Bergman, *Organometallics*, 1994, 13, 2668.
- [68] (a) J. Chen, T. Huang, M. Cheng, Y. Wang, *Organometallics*, 1990, 9, 539. (b) P.M. Treichel, J.P. Stenson, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2563.
- [69] K.E. du Plooy, J. du Toit, D.C. Levendis, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, 1996, 508, 231.
- [70] Veáanse como ejemplo los siguientes artículos: (a) S.P. Constantine, H. Cox, P.B. Hitchcock, G.A. Lawless, *Organometallics*, 2000, 19, 317. (b) P.B. Hitchcock, F.C. Kerton, G.A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 10264. (c) S.P. Constantine, G.M. De Lima, P.B. Hitchcock, J.M. Keates, G.A. Lawless, *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, 1996, 2337. (d) S.P. Constantine, P.B. Hitchcock, G.A. Lawless, G.M. De Lima, *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, 1996, 1101.
- [71] (a) H. Schumann, K. Zietzke, F. Erbsstein, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.*, 1996, 520, 265. (b) S.F. Pedersen, R.R. Schrock, M.R. Churchill, H.J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 6808. (c) S.J. Holmes, R.R. Schrock, *Organometallics*, 1983, 2, 1463.
- [72] (a) A.W. Duff, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.G. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, 1985, 293, 271. (b) J.J. Eisch, R. Sánchez, *J. Organomet. Chem.*, 1985, 296, C27.
- [73] M.G. Gardiner, C.L. Raston, C.H.L. Kennand, *Organometallics*, 1991, 10, 3680.
- [74] (a) J. Collin, J.L. Namy, C. Bied, H.B. Kagan, *Inorg. Chim. Acta*, 1987, 140, 29. (b) R. Nomura, T. Endo, *Chem. Eur. J.*, 1998, 4, 1605. (c) J.L. Namy, J. Collin, J. Zhamg, H.B. Kagan, *J. Organomet. Chem.*, 1987, 328, 81. (d) G.A. Molander, *Chem. Rev.*, 1992, 92, 29.
- [75] (a) W.J. Evans, S.L. Gonzales, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 2600 (b) W.J. Evans, T.A. Ulibarri, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 219 (c) W.J. Evans, G.W. Rabe, J.W. Ziller, *J. Organomet. Chem.*, 1994, 483, 21 (d) W.J. Evans, R.A. Keyer, G.W. Rabe, D.K. Drummond, J.W. Ziller, *Organometallics*, 1993, 12, 4664 (e) W.J. Evans, R.A. Keyer, J.W. Ziller, *Organometallics*, 1993, 12, 2618 (f) W.J. Evans, T.A. Ulibarri, J.W. Ziller, *Organometallics*, 1991, 10, 134 (g) W.J. Evans, R.A. Keyer, J.W. Ziller, *Organometallics*, 1990, 9, 2628.



- [76] (a) P.-F. Fu, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10747 (b) Y. Obara, T. Ohta, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3745. (c) K. Takaki, T. Kusudo, S. Uebori, Y. Makioka, Y. Taniguchi, Y. Fujiwara, *Tetrahedron Letters*, **1995**, *36*, 1505.
- [77] W.J. Evans, L.A. Hughes, T.P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4270.
- [78] (a) W.J. Evans, J.W. Grate, H.W. Choi, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 941. (b) W.J. Evans, G. Kociok-Köhn, S.E. Foster, J.W. Ziller, R.J. Doedens, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *444*, 61.
- [79] W.J. Evans, G.W. Rabe, J.W. Ziller, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *483*, 39.
- [80] A. Scholz, A. Smola, J.L. Scholz, H. Schumann, K. Thiele, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 435.
- [81] W.J. Evans, J.W. Grate, H.W. Choi, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *Organometallics*, **1985**, *107*, 941.
- [82] W.J. Evans, D.K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 3329.
- [83] W.J. Evans, J.W. Grate, K.R. Levan, I. Bloom, T.T. Peterson, R.J. Doedens, H. Zhang, J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3614.
- [84] (a) W.J. Evans, J.M. Olofson, H. Zhang, J.L. Atwood, *Organometallics*, **1988**, *7*, 629. (b) H. Schumann, I. Albercht, J. Loebel, E. Hahn, M.B. Hossain, D. van der Helm, *Organometallics*, **1986**, *5*, 1296.
- [85] R.A. Andersen, J.M. Boncella, C.J. Burns, R. Bloom, A. Haaland, H.V. Volden, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *312*, C49.
- [86] D.F. Gaines, K.M. Coleson, D.F. Hillenbrand, *J. Magn. Reson.*, **1981**, *44*, 84.
- [87] (a) W.J. Evans, S.E. Foster, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *433*, 79. (b) W.J. Evans, T.A. Ulibarri, *Polyhedron*, **1989**, *8*, 1007.
- [88] M. Kaupp, P.v R. Schleyer, M.Dolg, H. Stull, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 8202.
- [89] E.B. Lobkovsky, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *277*, 53.

**CAPÍTULO II.-  
DIVERSOS NITROSILOS  
DE MOLIBDENO  
QUE CONTIENEN LIGANDOS  
DIHIDROBIS(PIRAZOLIL)BORATO**

## **II.1- INTRODUCCIÓN**

## II.1.- INTRODUCCIÓN

### II.1.1.- Complejos dihidrobis(pirazolil)borato con interacción M-H-B de tipo agóstico:

En las últimas décadas se ha llevado a cabo el aislamiento y la caracterización química y estructural de numerosos complejos metálicos en los que existe una interacción intramolecular entre el centro metálico y un enlace X-H de un ligando coordinado, donde X es generalmente un elemento *p* del primer período de la tabla periódica.<sup>[1]</sup> Con menos frecuencia, se han aislado también complejos en los que X es un elemento de los períodos siguientes.<sup>[2]</sup> Esta modalidad de enlace M-H-X, que ha sido considerada hasta hace algunos años como muy particular y poco frecuente, es una interacción no clásica de tres centros y dos electrones, de tipo agóstico, en la que el fragmento X-H se comporta como donador de densidad electrónica a un centro metálico deficiente en electrones. La magnitud de esta interacción es tan importante que tiene un marcado efecto sobre la estructura electrónica y molecular del complejo que la contiene y por tanto sobre su reactividad. El interés que despierta el estudio de las propiedades químicas de complejos metálicos que exhiben este tipo de interacción está en gran parte motivado por su presunta relación con muchos aspectos de importancia de la química de la coordinación y organometálica.<sup>[1a]</sup>

El caso probablemente más común y más importante de los conocidos corresponde a la interacciones M-H-C, que existen en una gran variedad de compuestos organometálicos que contienen grupos alquilo, acilo, alquilideno, etc.<sup>[1a,3]</sup>

El número de compuestos caracterizados de modo inequívoco, en los que existen enlaces puente M-H-B, de tipo agóstico, es también relativamente elevado.<sup>[1b]</sup> En particular, se conocen interacciones M- $\eta^2$ -BH<sub>4</sub> para muchos metales de la serie de transición y la geometría "side-on" encontrada para alguna de estas uniones, como por ejemplo la del compuesto Ti(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, se ha postulado como un modelo para el estado de transición de las reacciones de activación de metano.<sup>[4]</sup>

Los enlaces de tipo M-H-B se encuentran también a menudo en los complejos de los ligandos dihidrobis(pirazolil)borato, H<sub>2</sub>B(pz')<sub>2</sub><sup>-</sup>.<sup>[5]</sup> Aunque estos ligandos se

coordinan generalmente al centro metálico a través de dos de los átomos de nitrógeno de los anillos de pirazol, en algunos complejos el ligando adopta una conformación de bote tan pronunciada, en la práctica favorecida por la presencia de sustituyentes voluminosos en la posición 3 y en menor medida en la posición 5 de los anillos de pirazolilo, que el átomo de boro se acerca al centro metálico lo suficiente como para que el enlace puente M-H-B (Fig. 1) se forme con facilidad. La caracterización estructural de la interacción M-H-B en los complejos  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\eta^3\text{-L})(\text{CO})_2$  ( $\text{L} = \text{C}_3\text{H}_5, \text{C}_7\text{H}_7$ ) fue descrita por Cotton<sup>[6b]</sup> en la década de los años 70 y constituyó un precedente de importancia para el desarrollo inicial de los estudios de las interacciones M-H-C.

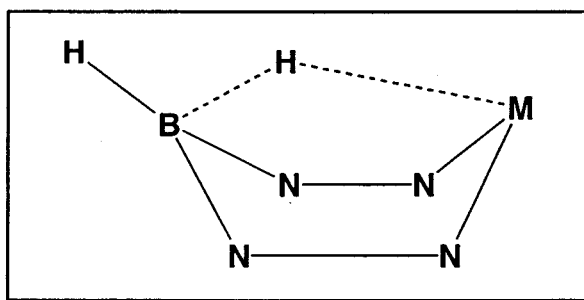


Fig. 1

Desde entonces, se han analizado en la bibliografía numerosos complejos de diversos metales con ligandos dihidrobis(pirazolil)borato en los que existe esta clase de unión, cuyas características electrónicas se han investigado con detalle.<sup>[1a,13]</sup>

En la Tabla 1 se recogen los complejos de este tipo descritos hasta la fecha. Su síntesis se ha llevado a cabo mediante reacciones de metátesis de los haluros metálicos  $\text{MXL}_n$  con la sal de sodio, potasio o talio del ligando  $\text{Bp}'$ .

El análisis de los datos de la Tabla 1 permite sacar las siguientes conclusiones:

- Para el grupo B-H del ligando  $\text{Bp}$ , que es el menos impedido estéricamente, sólo se conocen interacciones agósticas M-H-B con los metales en estado de oxidación alto, que tienen por tanto una densidad electrónica baja.
- Los ligandos  $\text{Bp}'$  con mayores requerimientos estéricos participan con más frecuencia en las interacciones agósticas M-H-B.
- Si en los complejos que contienen un determinado tipo de ligando  $\text{Bp}'$  existen interacciones agósticas, los análogos de otros ligandos  $\text{Bp}'$  más voluminosos también presentan sistemáticamente este tipo de interacción.



Tabla 1

Tipo de Bp'	Complejo	d(M-B)/Å	v(B-H-M)/ cm <sup>-1</sup>	Ref.
Bp	[(μ-H)HB(pz) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> M; Y <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	3.211	2280	7
	[(μ-H)HB(pz) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> M; Sm <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup>	--	2440	8
	[(μ-H)HB(pz) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ZrCpCl <sub>2</sub> ; Zr <sup>4+</sup>	2.957	2160	9
	[(μ-H)HB(pz) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> PtMe <sub>3</sub> ; Pt <sup>4+</sup>	--	2039	10
Bp*	[(μ-H)HB(pz*) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> TaClMe <sub>3</sub> ; Ta <sup>5+</sup>	2.96	2050	12
	[(μ-H)HB(pz*) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -alil); Mo <sup>2+</sup>	2.79- 2.82	2017	6
	[(μ-H)HB(pz*) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> -C(NR)R'); Mo <sup>2+</sup>	--	2038-2052	13
	[(μ-H)HB(pz*) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Ru(η <sup>4</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )X; Ru <sup>2+</sup>	2.673	1915, 1928	14
	[(μ-H)HB(pz*) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> M; U <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	3.18- 3.22	2085-2280	15
	[(μ-H)HB(pz*) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> UX <sub>2</sub> (X= Cl, OBu <sup>t</sup> ); U <sup>4+</sup>	--	2085-2290	15
	[(μ-H)HB(pz*) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> UCl[H(μ-O)B(pz*) <sub>2</sub> ]; U <sup>4+</sup>	3.179	--	15
	[(μ-H)HB(pz*) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Y; Y <sup>3+</sup>	--	2280	7
Bp <sup>t-Bu</sup>	(Bp <sup>t-Bu</sup> ) <sub>2</sub> Ni; Ni <sup>2+</sup>	--	--	20
Bp <sup>t-Bu, i-Pr</sup>	(Bp <sup>t-Bu, i-Pr</sup> )ZnX, (X= Cl y I); Zn <sup>2+</sup>	--	--	22
	(Bp <sup>t-Bu, i-Pr</sup> )Tl; Tl <sup>+</sup>	3.18	2202	23
	(Bp <sup>t-Bu, i-Pr</sup> ) <sub>2</sub> Co; Co <sup>2+</sup>	2.59	2071, 2099	24
Bp <sup>t-Bu, Me</sup>	(Bp <sup>t-Bu, Me</sup> )Tl; Tl <sup>+</sup>	3.12	2186, 2226, 2274	23
	(Bp <sup>t-Bu, Me</sup> ) <sub>2</sub> Ni; Ni <sup>2+</sup>			20
Bp <sup>t-Bu, t-Bu</sup>	(Bp <sup>t-Bu, t-Bu</sup> )Tl; Tl <sup>+</sup>	3.18	2161, 2188	23
Bp <sup>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub></sup>	(Bp <sup>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub></sup> )RuH(COD); Ru <sup>2+</sup>	2.67	2028, 2128	29

La mayor parte de los complejos que aparecen en la tabla I se han caracterizado mediante difracción de rayos X de monocristal. La observación de una longitud de enlace M-B de aproximadamente 3 Å junto con una distorsión del anillo BN<sub>4</sub>M demuestran claramente la existencia de la interacción agóstica. La distancia M-B se puede considerar como una medida semicuantitativa de la magnitud de dicha interacción.

Los datos de IR y RMN de <sup>1</sup>H y <sup>11</sup>B obtenidos para estos compuestos también proporcionan evidencias concretas sobre la existencia de esta interacción y su fuerza. Así, para todos ellos las frecuencias de IR [ $\nu(\text{B-H puente})$ ] son próximas a 2000 cm<sup>-1</sup>. Las más bajas observadas para esta vibración corresponden a los complejos  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_8)\text{X}$ , (X=Me,H),<sup>[14]</sup>  $\nu(\text{B-H puente}) = 1915, 1928 \text{ cm}^{-1}$ , en los que la distancia Ru-B de 2.67 Å, determinada mediante difracción de rayos X, pone de manifiesto la existencia de una fuerte interacción Ru-H-B.

Los escasos datos de RMN de <sup>1</sup>H disponibles son también característicos al tiempo que útiles. En concreto, se observa que los desplazamientos químicos de los dos átomos de H del grupo BH<sub>2</sub> tienen valores muy distintos. Si se comparan con los del grupo BH<sub>2</sub> en los derivados de Bp' coordinados en la forma bidentada clásica (~4 ppm), se observa que el del B-H terminal experimenta un ligero desplazamiento hacia campo bajo, muy próximo a la región de 5 ppm en la que aparece normalmente esta resonancia en los derivados de Tp' (Tp' = HB(pz')<sub>3</sub>), mientras que la resonancia del protón B-H puente se desplaza hacia campo alto y se sitúa en valores próximos a 0 ppm, a veces incluso a campo más alto. Con frecuencia, estas señales son muy anchas debido a la naturaleza cuadrupolar del átomo de boro, pero en aquellos casos en los que se puede determinar con la precisión suficiente las constantes de acoplamiento <sup>1</sup>H-<sup>11</sup>B, se encuentra que su valor es mayor para el grupo B-H terminal (100-120 Hz) que para el puente (80-90 Hz). Los correspondientes espectros de RMN de <sup>11</sup>B también dan fe de los diferentes valores que tienen estas constantes ya que la resonancia debida al átomo de boro aparece escindida en un doblete de dobletes como corresponde al acoplamiento con dos núcleos de H diferentes. Además, en estos espectros se observa que el núcleo de <sup>11</sup>B se desplaza hacia campo algo más alto que en los compuestos similares de los ligandos Bp' que tienen coordinación bidentada clásica.

De una manera muy general, las reacciones de los complejos  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}')_2]\text{ML}_n$  que afectan al enlace M-H-B son de alguna de las dos clases siguientes:

(a) *Reacciones en las que se produce el desplazamiento de la interacción M-H-B.*

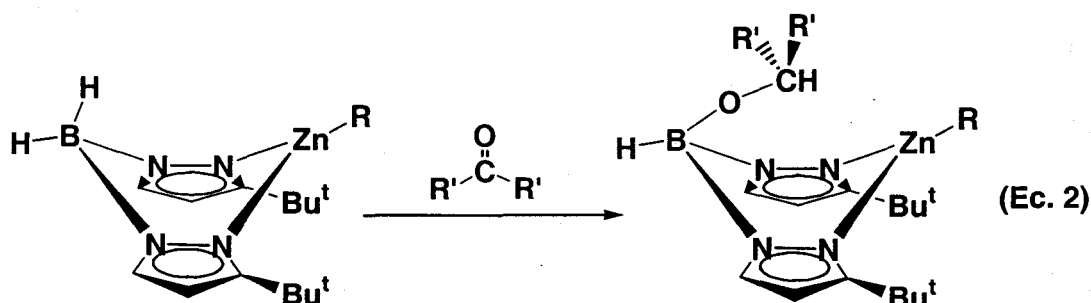
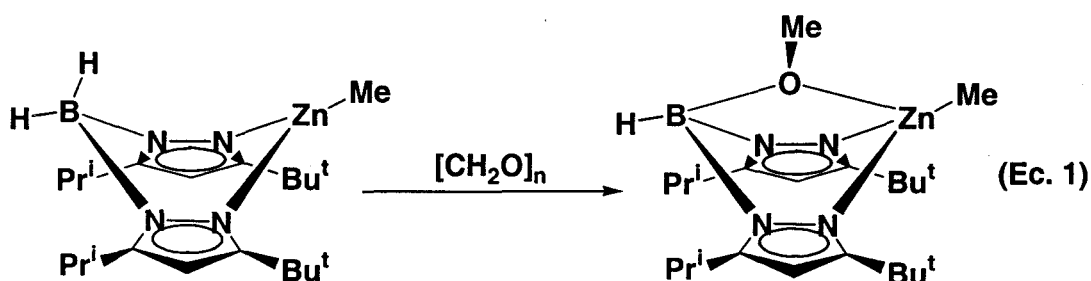
El grupo agóstico B-H es un ligando relativamente débil (aunque más fuerte que el grupo agóstico C-H) y se desplaza del centro metálico por acción de otros ligandos. Así por ejemplo, la reacción de los complejos  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz})_2]\text{PtMe}_3$  con  $\text{P}(\text{OR})_3$ ,  $\text{Hpz}$ ,  $\text{Hpz}^*$  o  $\text{CO}$  conduce a la ruptura del enlace puente Pt-H-B y a la formación de los correspondientes aductos  $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]\text{PtMe}_3\text{L}$ .<sup>[10]</sup> Otro ejemplo en esta línea sería la reacción del complejo  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz})_2]\text{ZrCpCl}_2$  con el *tert*-butilisonitrilo, que origina el derivado  $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]\text{ZrCpCl}_2(\text{CNBu}^t)$ .<sup>[9]</sup> Los resultados obtenidos durante la realización de esta Tesis Doctoral y otros anteriores de nuestro grupo de investigación<sup>[13]</sup> demuestran que en muchos complejos de tipo  $[\text{Mo}][(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}')_2]$  la interacción Mo-H-B puede ser más favorable que la coordinación de algunas bases de Lewis tan potentes como la trimetilfosfina. Parece que en este tipo de complejos, los efectos estéricos de los coligandos juegan un papel importante en la estabilización de la interacción agóstica M-H-B.

(b) *Reacciones de reducción.*

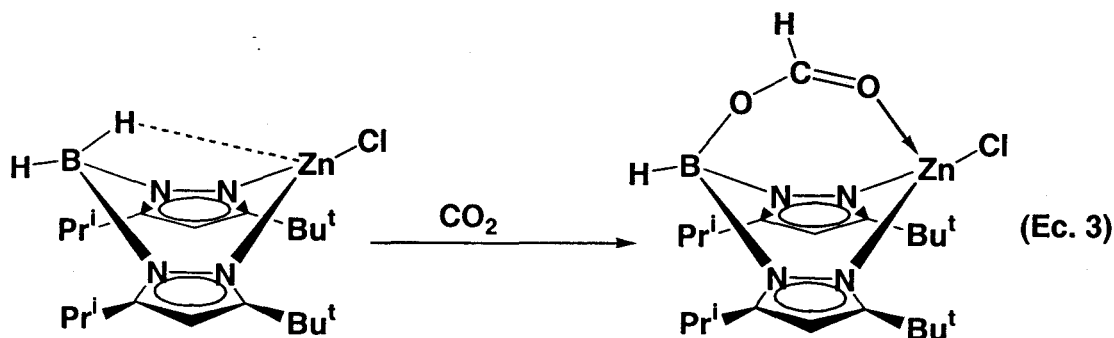
La existencia de un fragmento  $\text{BH}_2$  en los complejos  $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz}')_2]\text{ML}_n$  les confiere propiedades reductoras, que se ven de hecho acrecentadas cuando uno de los enlaces B-H interacciona con el centro metálico. Esta interacción favorece las reacciones intra e intermoleculares de transferencia de hidrógeno a otros fragmentos o moléculas insaturadas como los alquenos, alquinos o los compuestos con grupos carbonilo. En ningún caso se ha observado la reacción de transferencia del átomo de H agóstico al centro metálico para formar un hidruro complejo.

El primer ejemplo de estas reacciones de reducción fue descrito en 1979, y corresponde a las reacciones de la ciclohexanona y la ciclohexen-3-ona con los complejos  $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$  y  $\text{Cd}$ ).<sup>[30]</sup> En fechas más recientes se ha encontrado que tanto los aldehídos como las cetonas se insertan con facilidad en uno de los enlaces B-H de los derivados  $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz}')_2]\text{ZnR}$ ,<sup>[31]</sup> ( $\text{pz}' = 3\text{-Bu}^t\text{-pz}$ ,  $3\text{-Bu}^t,5\text{-Pr}^t\text{-pz}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^t$ ) y producen un nuevo complejo cuya estructura recuerda a la de los

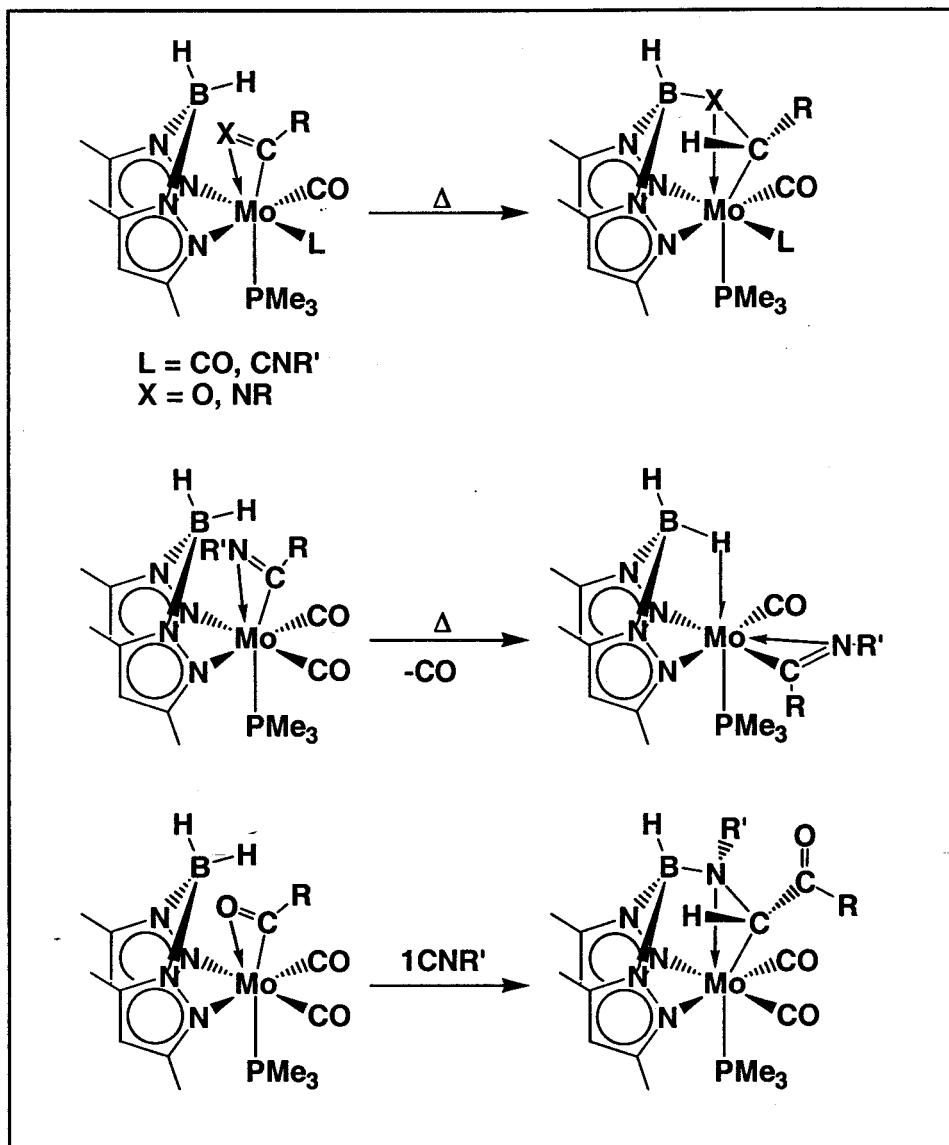
derivados de Zn con el ligando hidrottris(3-Bu<sup>t</sup>-pirazolil)borato, [H<sub>2</sub>B(3-Bu<sup>t</sup>-pz)<sub>3</sub>]ZnR (Ecs. 1 y 2):



Los compuestos análogos  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(3\text{-Bu}^t, 5\text{-Pr}^i\text{-pz})_2]\text{ZnX}$ , ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ),<sup>[22]</sup> en los que se ha demostrado la existencia de una interacción agóstica, reaccionan de una manera semejante con la benzofenona y la tiobenzofenona. En estos últimos complejos el enlace B-H es muy activo frente a los grupos carbonilo y este comportamiento químico se manifiesta en su reacción con  $\text{CO}_2$ <sup>[22b]</sup> que conduce a la formación de un ligando carboxilato puente entre el átomo de boro y el centro metálico (Ec. 3). Algunos de estos resultados presentan gran similitud con los descritos en esta Tesis, que por otra



parte tienen su origen en los llevados a cabo en los últimos años por nuestro grupo de investigación con el sistema  $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz}')_2]\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{X})\text{R})(\text{CO})\text{L}_2$ , ( $\text{pz}' = \text{pz}$  y  $3,5\text{-Me}_2\text{pz}$ ;  $\text{X} = \text{O}$  y  $\text{NR}'$ ;  $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{PMe}_3$  y  $\text{CNR}''$ ).<sup>[32,13]</sup> Algunas de las transformaciones estudiadas se muestran en el Esquema 1.



Esquema 1

La inserción de una unidad insaturada en un enlace B-H es una de las reacciones de reducción más estudiadas en síntesis orgánica. Como es bien conocido, esta transformación se denomina hidroboración y constituye el paso inicial para la introducción en dicha unidad insaturada de una gran variedad de grupos funcionales y/o de fragmentos carbonados. La reacción es estereoespecífica y la adición del enlace B-H sigue una orientación *cis*. Aunque la mayor utilidad de esta reacción es, sin duda, la

hidratación anti-Markovnikov de los alquenos (hidroboración *syn* seguida de oxidación estereoespecífica), también son importantes las adiciones *syn* a los alquinos, que generalmente se emplean para la preparación de alquenos con dos sustituyentes en Z, así como la hidroboración de los aldehídos y las cetonas para dar alcoholes. Debido a la amplitud del tema, no es aconsejable hacer en esta memoria una descripción detallada de estos estudios, que son objeto de revisiones periódicas en la bibliografía.

### II.1.2.- Complejos de alquino de Mo en bajo estado de oxidación:

Los complejos de los metales de transición con alquinos coordinados se consideran precursores de las diversas, y a menudo insólitas, transformaciones estequiométricas o catalíticas en las que intervienen estas moléculas insaturadas, aunque sólo en algunos casos ha sido posible detectar o aislar estas especies. Por ello, la búsqueda y caracterización de complejos metálicos que contengan alquinos coordinados ha sido objeto de numerosos estudios en Química Organometálica.

Como consecuencia de la coordinación a un fragmento metálico, la molécula del alquino pierde su disposición lineal para adoptar una estructura *cis* angular, y la distancia  $C\equiv C$  aumenta en un orden de magnitud que aproximadamente se puede correlacionar con la fuerza del enlace M-alquino.

#### II.1.2.1 Características estructurales:

El enlace se puede considerar según el modelo clásico de Dewar, Chatt y Duncanson,<sup>[11]</sup> puesto que los alquinos disponen de un par de orbitales moleculares  $\pi$  y  $\pi^*$  situados en el plano MCC (Figura 2a y 2b), análogos a los empleados por los alquenos en los complejos  $\pi$ . Además los alquinos poseen un par adicional de orbitales

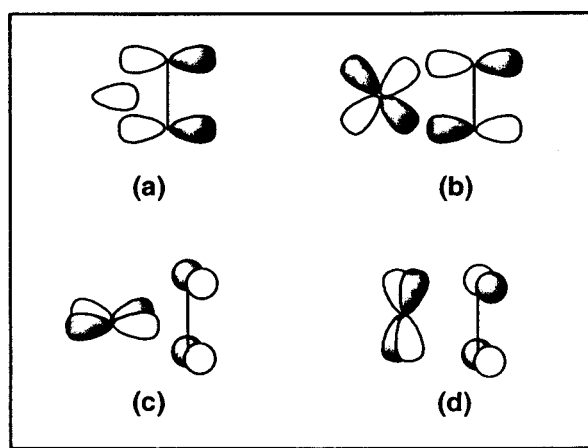


Fig. 2

moleculares  $\pi_{\perp}$  y  $\pi^*_{\perp}$  perpendiculares al plano MCC (Figura 2c y 2d), que también tienen las propiedades de simetría adecuadas para interactuar con los orbitales  $d$  del metal. La interacción del orbital  $\pi^*_{\perp}$  (Figura 2d) no es importante, puesto que es de tipo  $\delta$ . Sin embargo, el solapamiento del orbital molecular lleno  $\pi_{\perp}$  (Figura 2c) es de magnitud comparable al del orbital  $\pi^*_{||}$  (Figura 2b) y no puede, por tanto, ignorarse. La interacción donadora  $\pi_{\perp}$  (Figura 2c), característica de los alquinos, les confiere propiedades de enlace inusuales, ya que pueden funcionar simultáneamente como ligandos aceptores  $\pi$  y donadores  $\pi$ .<sup>[19]</sup>

De acuerdo con lo anterior, los alquinos se pueden considerar como ligandos donadores de 2 electrones (si utilizan únicamente el orbital  $\pi_{||}$ ) o ligandos donadores de 4 electrones (si emplean los orbitales  $\pi_{||}$  y  $\pi_{\perp}$ ). En los últimos años, este modelo se ha complementado con el reconocimiento de la posibilidad de una donación variable de electrones del orbital lleno  $\pi_{\perp}$  del alquino al metal,<sup>[21]</sup> de tal forma que el grado de donación puede variar entre 2 electrones en un extremo, y 4 en el otro,<sup>[25]</sup> existiendo una correlación empírica<sup>[27]</sup> entre el número de electrones formalmente donados por cada ligando alquino y el desplazamiento químico de  $^{13}\text{C}$  del alquino coordinado, que inicialmente se dedujo de una serie de diez complejos monómeros de alquinos con Mo y W.

El orbital molecular  $\pi^*_{||}$  (Figura 2b) también juega un importante papel, pues si sufre una retrodonación suficiente, la estructura originada se describe mejor como un metalaciclopropeno. En esta situación el enlace metal-alquino es más fuerte, el enlace C-C más débil y largo, y los sustituyentes del alquino se alejan del metal.

### II.1.2.2 Propiedades químicas:

Los alquinos de molibdeno presentan una química rica y variada, en la que destacan los procesos de ciclooligomerización y las reacciones de inserción y acoplamiento con otros ligandos en la esfera de coordinación del metal. En la mayoría de estos derivados, el átomo de molibdeno se encuentra en un estado de oxidación (II), aunque también se conocen algunos complejos de Mo(0). En comparación, el número de complejos de alquino con Mo en alto estado de oxidación caracterizados hasta la



fecha resulta muy exiguo, aunque el estudio de este tipo de derivados es de gran interés, como modelo de reactividad de la enzima nitrogenasa.

Los derivados de alquino de Mo(0) contienen por lo general dos o más moléculas de alquino coordinadas y salvo unas cuantas excepciones responden a la formulación  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L-L})(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})_2]$ .<sup>[33]</sup> El compuesto  $[\text{Mo}(\text{dppe})_2(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CPh})]$  es uno de los pocos monoalquinos de Mo(0) que se han descrito en la bibliografía, en la que pueden encontrarse algunas revisiones bibliográficas<sup>[33,36]</sup> sobre el comportamiento químico de estos compuestos.

Una de las reacciones más interesantes de los alquinos con los complejos metálicos que poseen una alta densidad electrónica (por ejemplo, complejos de Mo 0 y II), es la de dimerización reductora para dar metalociclopentadienos o ciclobutadienos<sup>[34]</sup> que, en algunos casos, pueden interconvertirse. En general, muchos complejos metálicos producen derivados de ciclopentadieno en sus reacciones con una gran variedad de alquinos, aunque aquéllos que contienen sustituyentes aromáticos son los que muestran una tendencia mayor a experimentar este tipo de proceso.<sup>[34,35]</sup>

En algunos casos, puede ocurrir que la dimerización de los alquinos ocurran con incorporación de otros ligandos como las olefinas, el CO, los isonitrilos o los nitrilos, dando origen a los correspondientes complejos de dieno, ciclopentadienona, ciclopentadienimina y piridina.<sup>[36]</sup> Como se discutirá más adelante, los resultados obtenidos durante la realización de esta Tesis Doctoral demuestran que en el proceso de dimerización de alquinos también es posible la incorporación del ligando NO, lo que conduce a la obtención de un nitrosoheterociclo, que, hasta donde alcanzan nuestros conocimientos, no tiene ningún precedente bibliográfico.

Los metalaciclos parecen jugar un importante papel en el mecanismo de muchas de estas reacciones y actúan como precursores de una gran variedad de productos cíclicos (Fig. 3). El ligando cíclico libre se ha obtenido en muchas de las reacciones, tanto estequiométricas como catalíticas, recogidas en la bibliografía, aunque en algunos casos el producto que se aísla contiene a este ligando coordinado al centro metálico.

Se ha propuesto<sup>[37a,b,c]</sup> que la formación de derivados de ciclopentadienona sigue normalmente uno de los dos caminos de reacción de la Fig. 4. Sin embargo se ha observado una tercera ruta (Fig. 5) en las reacciones de los derivados de Pd(II).<sup>[37d]</sup>

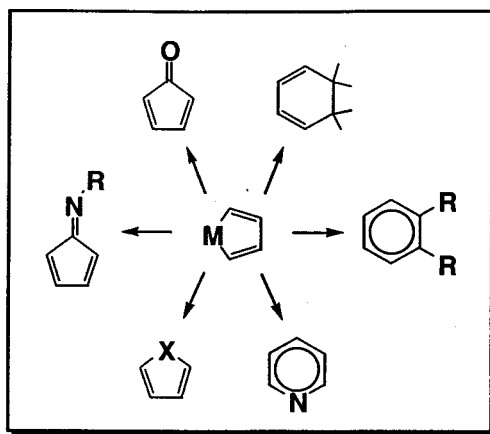


Fig. 3

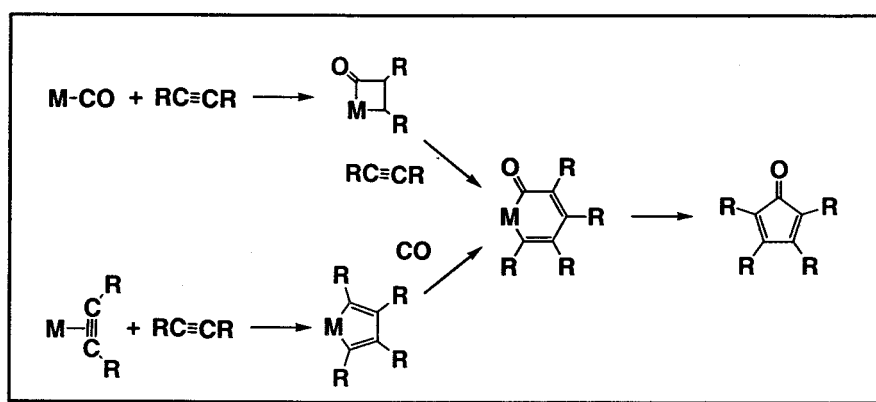


Fig. 4

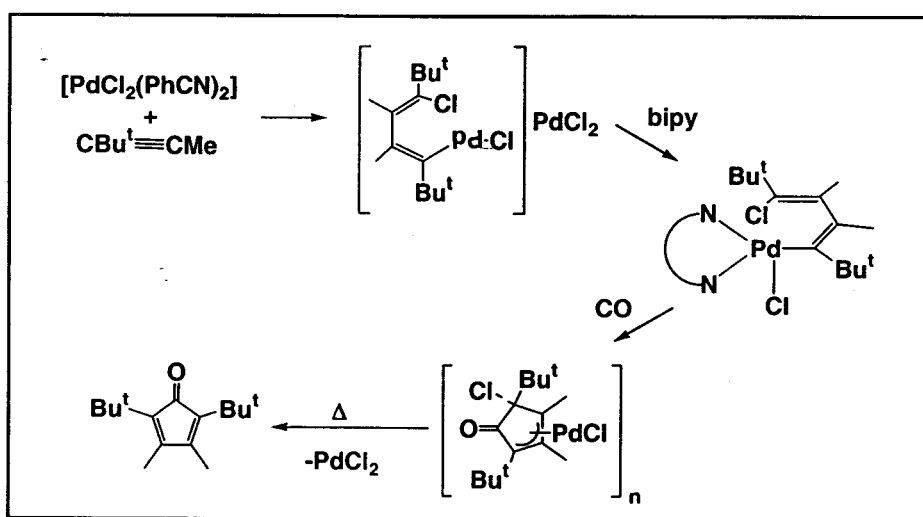


Fig. 5

Las reacciones de los complejos  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{X}$ , ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$  y  $\text{I}$ ) con los alquinos conducen a los correspondientes derivados de ciclobutadieno y ciclopentadienona, y se ha propuesto que la especie  $\text{CpMo}(\text{RC}\equiv\text{CR})_2\text{X}$  es el precursor común de ambos complejos (Fig. 6).<sup>[38]</sup> En la bibliografía se encuentran descritos ejemplos iguales o similares a las especies intermedias propuestas. Así por ejemplo, las de  $\eta^2$ -vinilo se han aislado e incluso caracterizado mediante difracción de rayos X, en las reacciones de formación de complejos de tipo ciclopentadienimina, estructuralmente análogos a los de ciclopentadienona (Fig. 7).<sup>[39]</sup>

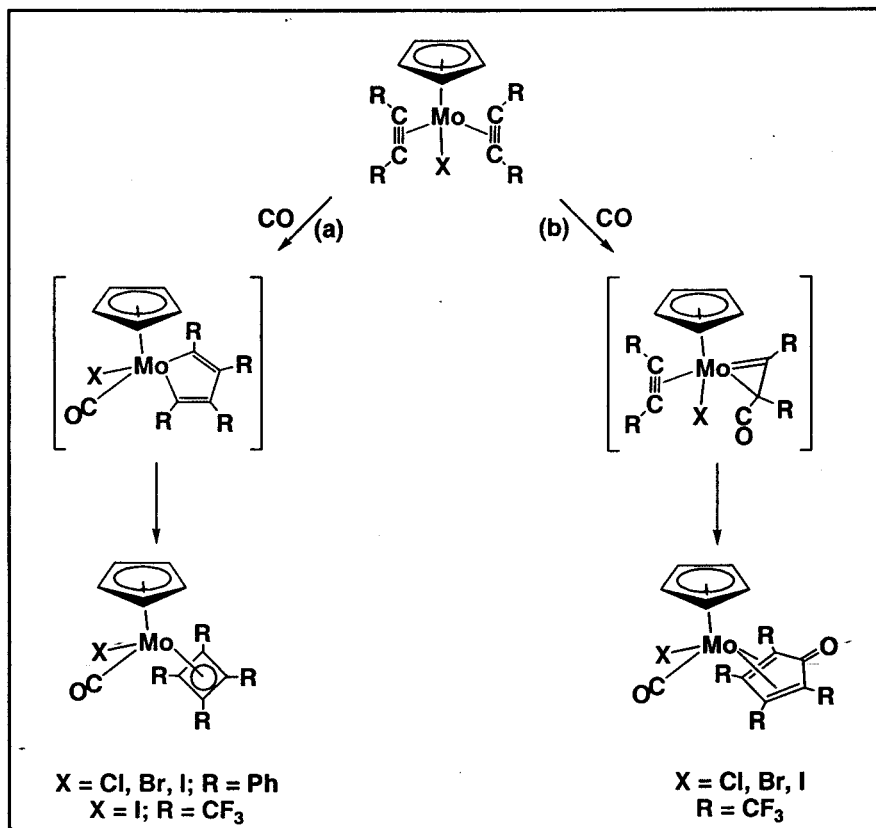


Fig. 6

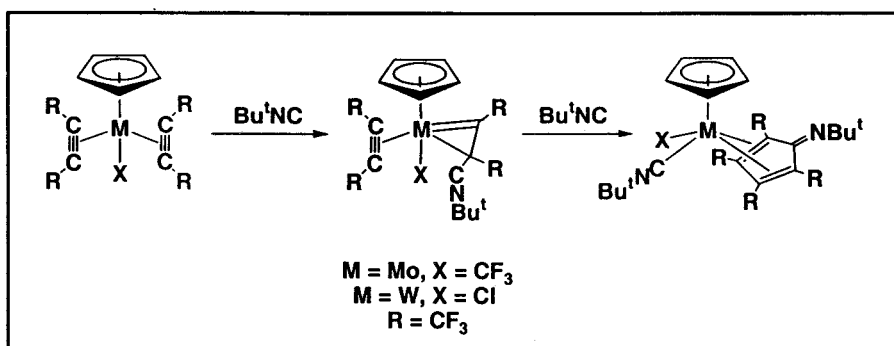


Fig. 7

### II.1.3.- Complejos de óxido nítrico. Activación del grupo nitrosilo coordinado:

En diversas revisiones recientes<sup>[40]</sup> y en una Tesis Doctoral realizada en nuestro Departamento hace ya algunos años,<sup>[41]</sup> se han descritos con detalle las características generales que presentan los complejos de nitrosilo. Por su relación con el contenido de esta Tesis, a continuación se exponen sólo algunas consideraciones breves sobre los procesos de activación del grupo nitrosilo coordinado.

Las descripciones básicas tratan al ligando NO coordinado de forma lineal como un electrófilo (formalmente  $\text{NO}^+$ , Figura 8a), que esencialmente sufre ataques nucleófilos en el átomo de N, o, por el contrario, consideran al ligando NO coordinado de manera angular como un nucleófilo (formalmente  $\text{NO}^-$ , Figura 8b), que sufre ataques electrófilos en el átomo de N o en el átomo de O.

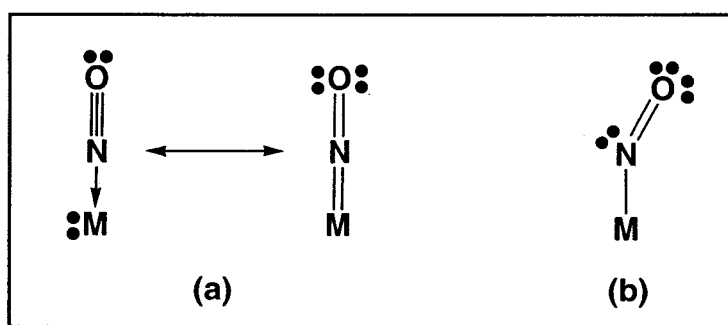


Fig. 8

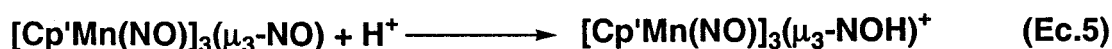
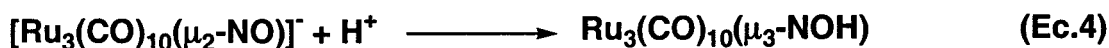
Estas visiones simplificadas han sido muy útiles para comprender los modelos de reactividad del grupo MNO en la mayoría de los complejos de coordinación. Sin embargo, las reacciones del grupo MNO con nucleófilos y electrófilos son necesariamente bimoleculares. Por tanto deben tenerse en cuenta, en cada caso, las energías relativas y las constituciones orbitales del grupo  $\text{M}(\text{NO})_x$  y del reactivo para asignar la electrofilia o nucleofilia de cada especie.

El ligando nitrosilo posee una gran acidez  $\pi$  que permite regular la densidad electrónica del centro metálico del compuesto que lo contiene. Normalmente, en las reacciones que experimentan los complejos de nitrosilo, el grupo NO es muy estable y aparentemente se comporta como un espectador que no llega a intervenir en el proceso de la reacción. A pesar de ello, en la actualidad se conoce un número elevado de transformaciones en las que se modifica la naturaleza química del ligando nitrosilo.

### II.1.3.1 Reacciones que implican al oxígeno del grupo nitrosilo coordinado:

#### (a) Protonaciones y reacciones con electrófilos:

Cuando el O del grupo nitrosilo protona, resulta el ligando hidroxiiimido (ec. 4 y 5).<sup>[28,49]</sup>



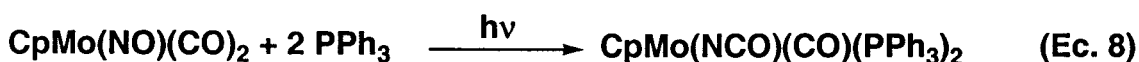
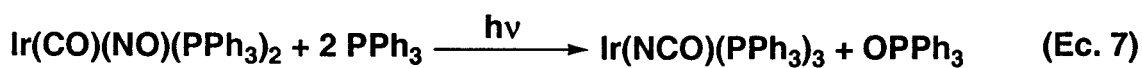
De forma similar, la metilación del grupo  $\mu_2\text{-NO}$  en el complejo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NO})]^-$  conduce a la formación del correspondiente compuesto con el grupo metoxiiimido ( $\mu_3\text{-NOMe}$ ) coordinado.<sup>[50,51]</sup>

#### (b) Desoxigenación del grupo nitrosilo coordinado:

Las reacciones que implican la pérdida del O del grupo NO coordinado transcurren generalmente a través de un intermedio de nitruro, que ha podido aislarse en algunos casos (Ec. 6).<sup>[52]</sup>

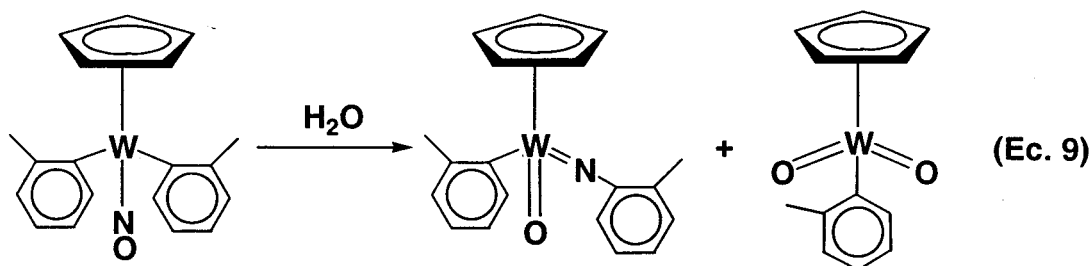


En otras ocasiones la migración de un ligando CO a este tipo de nitruros intermedios forma un ligando isocianato (Ec. 7 y 8).<sup>[53,54]</sup>



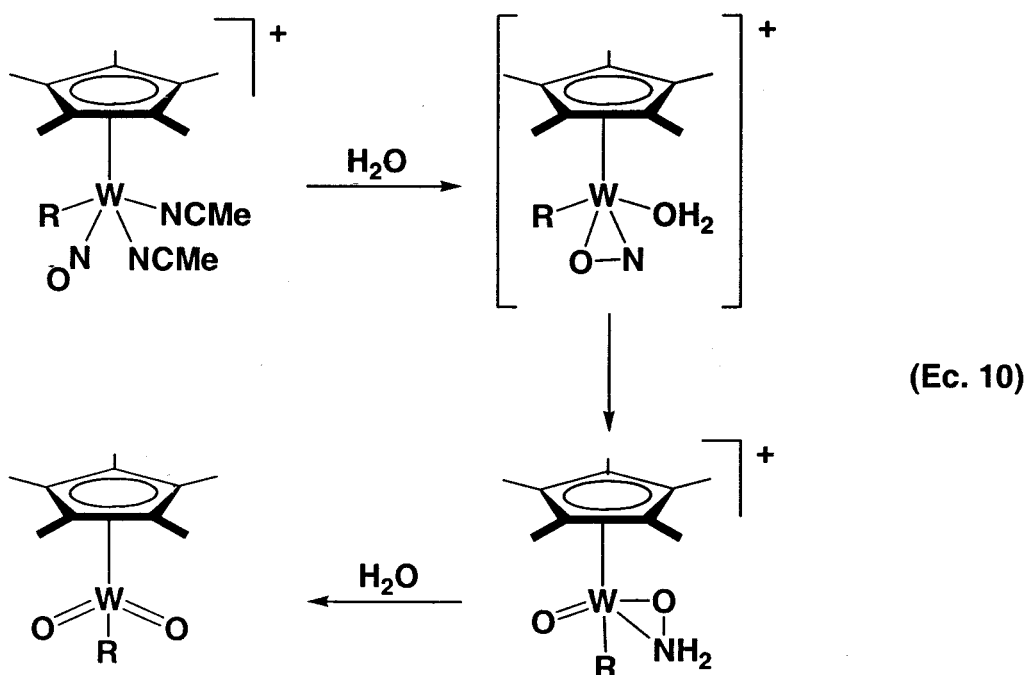
Un caso interesante se observa cuando una muestra sólida del complejo  $\text{CpW}(\text{NO})(o\text{-tolilo})_2$  se deja en presencia de vapor de agua exenta de oxígeno. En este caso se obtiene una mezcla de los compuestos  $\text{CpW}(\text{O})(\text{N-}o\text{-tolilo})(o\text{-tolilo})$  y  $\text{CpW}(o\text{-tolilo})(\text{O})_2$  (Ec. 9).<sup>[55]</sup>



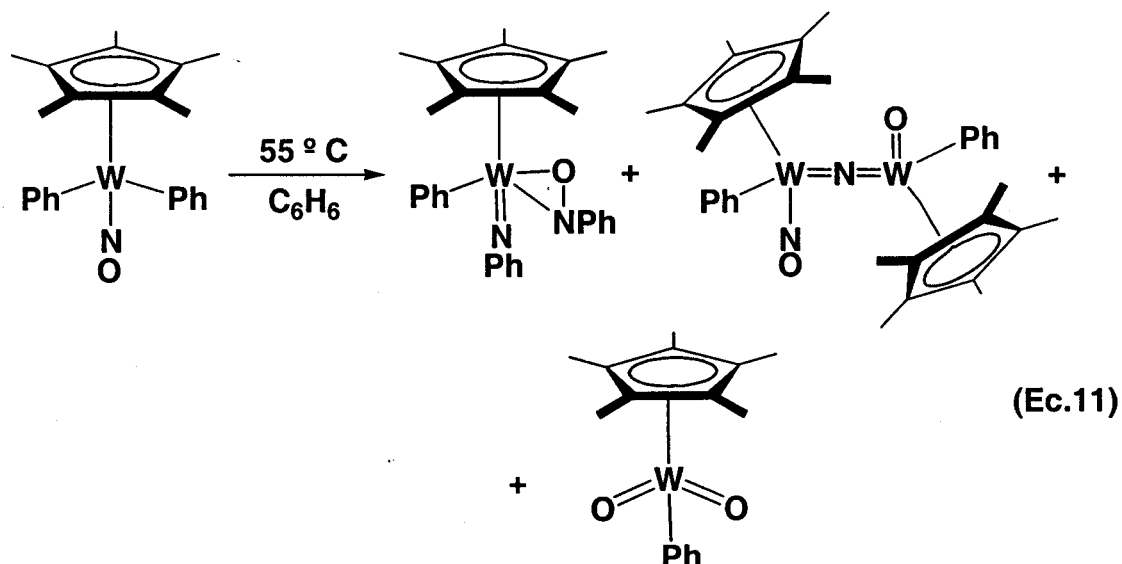


Hay que destacar en este contexto que los complejos dioxo análogos al de la ecuación 9 se pueden obtener de manera selectiva mediante la reacción de los compuestos  $\text{Cp}^*\text{M}(\text{NO})\text{R}_2$  ( $\text{R}$  = alquilo o arilo;  $\text{M}$  = Mo, W) con un exceso de dióxígeno a la temperatura ambiente.<sup>[56]</sup>

Del mismo modo, el tratamiento del compuesto  $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NO})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NCMe})_2]\text{BF}_4$  con 1 equiv. de  $\text{H}_2\text{O}$  a la temperatura ambiente conduce a la formación del complejo  $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{O})(\eta^2\text{-H}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]\text{BF}_4$ , el cual reacciona con un segundo equiv. de  $\text{H}_2\text{O}$  para originar el complejo  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{O})_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ , según la Ec. 10.<sup>[57]</sup>



Otra reacción de desoxigenación del ligando NO se observa en la termolisis del complejo  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{NO})\text{Ph}_2$  (en benceno,  $55^\circ\text{C}$ ), en la que se originan los tres productos que se muestran en la ecuación 11.<sup>[58]</sup>

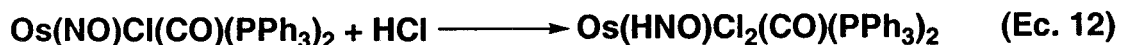


Análogos del complejo bimetalico con nitruro puente del tipo  $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{NO})(\text{R})](\mu\text{-N})[\text{Cp}^*\text{W}(\text{O})(\text{R})]$  que se muestra en la ecuación 11, se pueden obtener por reducción del complejo  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{NO})(\text{R})\text{Cl}$ , donde R es Ph,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  o  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ , con Zn,<sup>[59]</sup> o por hidrogenación del complejo  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{NO})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ .

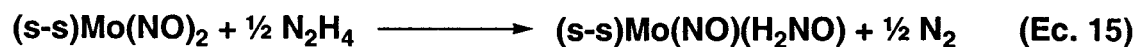
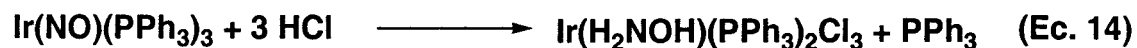
### II.1.3.2 Reacciones que implican al nitrógeno del grupo nitrosilo coordinado:

#### (a) Reacciones con electrófilos:

Cuando el átomo de N del ligando NO es suficientemente rico en electrones, puede sufrir el ataque electrófilo de protón. Normalmente, estas reacciones tienen lugar en grupos nitrosilos coordinados de forma angular, ya que el N tiene formalmente hibridación  $sp^2$  y posee un par de electrones no compartido. Sirva como ejemplo la siguiente reacción (Ec. 12):



Igualmente se ha observado la conversión intermolecular del NO coordinado a ligandos dihapto del tipo HNOH,  $\text{H}_2\text{NOH}$  y  $\text{H}_2\text{NO}$  (ec. 13, 14 y 15):<sup>[62,63]</sup>



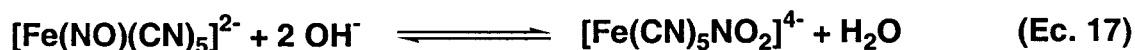
(s-s) = 2,2'-(etilenditio)dibenzotiolato

### (b) Reacciones con nucleófilos:

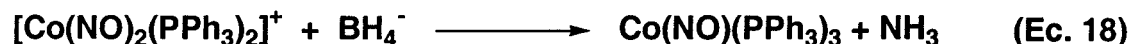
El anión nitroprusiato es el compuesto más estudiado en este tipo de reacciones,<sup>[64]</sup> que se pueden generalizar según la Ecuación 16:



Un caso particular es la reacción del ión nitroprusiato con el anión hidroxilo (Ec. 17):<sup>[65]</sup>



También se ha descrito la reacción de reducción un dinitrosilo de Co con tetrahidroborato para dar amoniaco (Ec. 18):<sup>[66]</sup>



### (c) Formación de enlaces C-N:

Por su relación con los compuestos 10, 11 y 12 estudiados en la presente Tesis Doctoral, creemos conveniente extendernos algo más en el estudio de este tipo de reacciones.

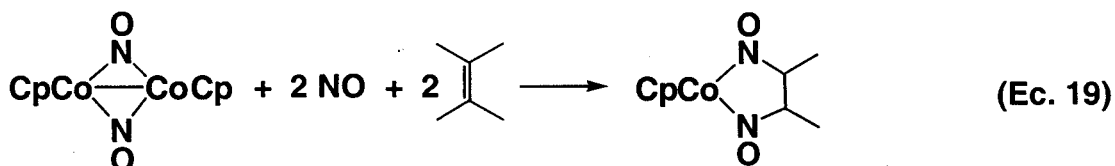
Cuando el grupo que reacciona con el N del grupo NO coordinado es un nucleófilo carbonado, tiene lugar la formación de un enlace C-N. Estas reacciones pueden ser intra o intermoleculares.



Reacciones intermoleculares:

Al igual que otros nucleófilos, los carbaniones reaccionan con el ión nitroprusiato, con ataque al N del grupo NO coordinado y consiguiente formación de un enlace C-N.<sup>[67]</sup>

Una reacción muy interesante que conduce a la formación de dos enlaces C-N mediante activación de los grupos NO coordinados tiene lugar cuando se hace reaccionar el dímero  $[\text{CpCo}(\text{NO})]_2$  con NO en presencia de alquenos (Ec. 19):<sup>[68]</sup>

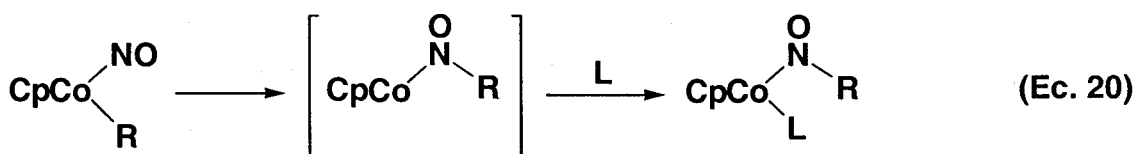


Se ha propuesto que el complejo  $[\text{CpCo}(\text{NO})]_2$  reacciona inicialmente con NO para generar la unidad monómera  $\text{CpCo}(\text{NO})_2$ , que a continuación reacciona con una molécula de olefina para dar el dinitrosoalcano coordinado. Aunque el complejo intermedio  $\text{CpCo}(\text{NO})_2$  sólo se ha detectado espectroscópicamente, se ha propuesto que uno o ambos de sus ligandos NO podrían ser angulares. Los cálculos teóricos indican que los orbitales que más varían energéticamente durante tal proceso son precisamente los que se esperan que interactúen con los orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  del alqueno para formar el dinitrosoalcano.<sup>[50]</sup>

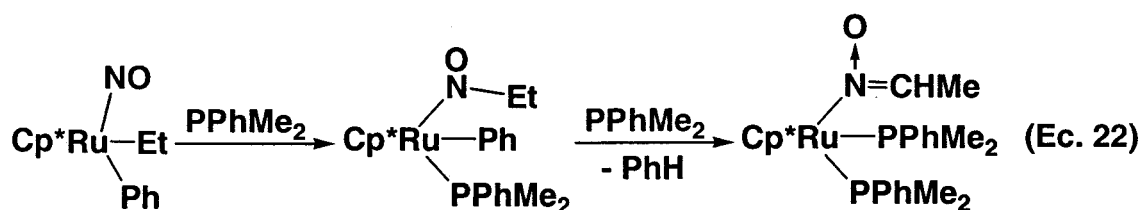
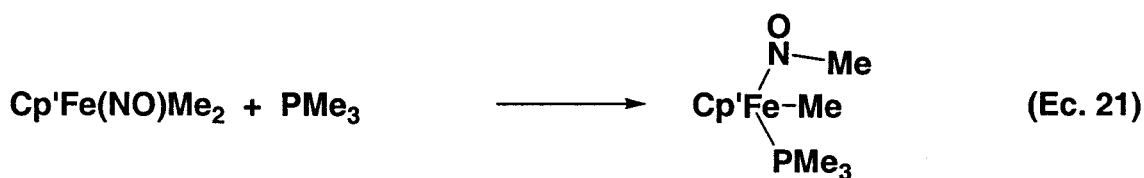
La reacción de agentes alquilantes con complejos de nitrosilo dan lugar a una gran variedad de compuestos resultantes de la formación de enlaces C-N y en la ref. 69 se puede encontrar una revisión de estos estudios.

Reacciones intramoleculares

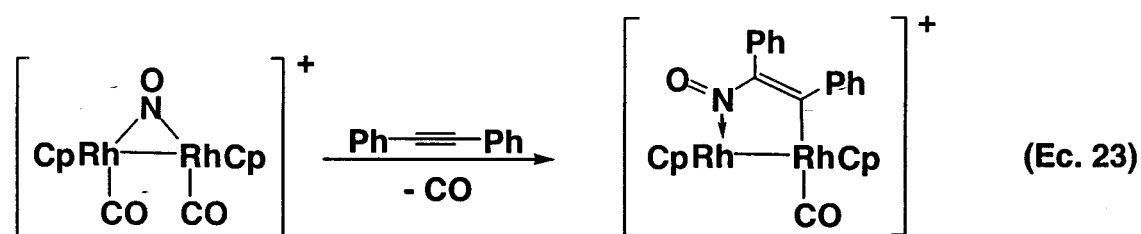
Cuando el compuesto  $\text{CpCo}(\text{NO})\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, p\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ) reacciona con fosfinas (L) se produce una inserción intramolecular del NO en el enlace M-C (Ec. 20).<sup>[70]</sup> Esta reacción es la primera inequívoca de conversión de un complejo (alquil)nitrosilo en un complejo de nitrosoalcano.



Una inserción similar se observa con los complejos  $\text{Cp}'\text{Fe}(\text{NO})\text{Me}_2$  ( $\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*$ ) (Ec. 21)<sup>[71]</sup> y  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NO})\text{R}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ) (Ec. 22) en presencia de fosfinas.<sup>[72]</sup> En este último caso la termólisis del complejo de nitrosoetano en presencia de  $\text{PPhMe}_2$  conduce a la eliminación de benceno y a la formación de un complejo de oximato.



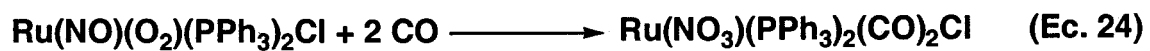
Cabe mencionar, por último, la inserción de un alquino en un enlace M-NO, con formación de un enlace C-N (Ec. 23):<sup>[73]</sup>



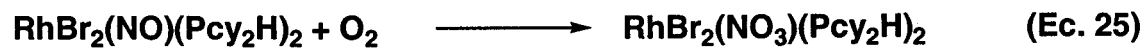
En la referencia 74 puede encontrarse una revisión de la química de coordinación de los compuestos de nitrosoalcano.

#### (d) Oxidación del ligando NO coordinado:

La oxigenación del grupo NO coordinado conduce a la formación de grupos nitro ( $\text{NO}_2$ ) o nitrito ( $\text{ONO}$ ).<sup>[75]</sup> En algunos casos también se pueden formar grupos nitrato ( $\text{NO}_3$ ).<sup>[76]</sup> Dichas oxigenaciones pueden ser intramoleculares, como por ejemplo la descrita en la ecuación 24:<sup>[60]</sup>

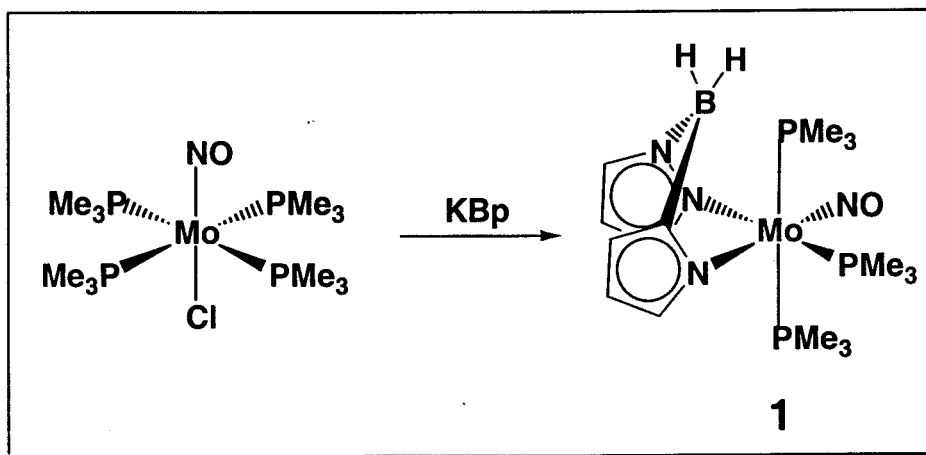


o intermoleculares (Ec. 25 y 26).<sup>[26]</sup>



## **II.2- PARTE EXPERIMENTAL**

## II.2.- PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1.- Síntesis de los complejos  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$  (1) y  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$  (2):**Síntesis:**

Se disuelven 0.465 g (1 mmol) del compuesto  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$ <sup>[42]</sup> y 0.205 g (1.1 mmol) de KBp en THF (30 ml). La disolución se agita durante 16 h. a 50° C. Al cabo de este período se evapora el disolvente bajo presión reducida, se añaden 40 ml de éter de petróleo y éter etílico y se agita durante unos minutos. La disolución resultante se filtra, se concentra y se enfría lentamente a -20 °C. El compuesto se aísla como un sólido cristalino de color naranja. Rdto. 80 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color naranja.

Peso molecular\* 501.0 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH}_2)$  2415;  $\nu(\text{NO})$  1545;  $(\text{PMe}_3)$  945

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  8.13 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 7.80 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 7.61 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 7.15 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 6.20, 5.90 (t, 1 H cada,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.92 (qa, 2 H,  $\text{BH}_2$ ), 1.29 (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 6.0$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 0.84 (t, 18 H,  $^2J_{\text{apHP}} = 2.8$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ).

\* En esta Tesis, el término *peso molecular* se emplea con el mismo significado que otro término de uso más reciente, *masa molar*, y se expresa en las unidades de esta última magnitud, es decir g/mol.

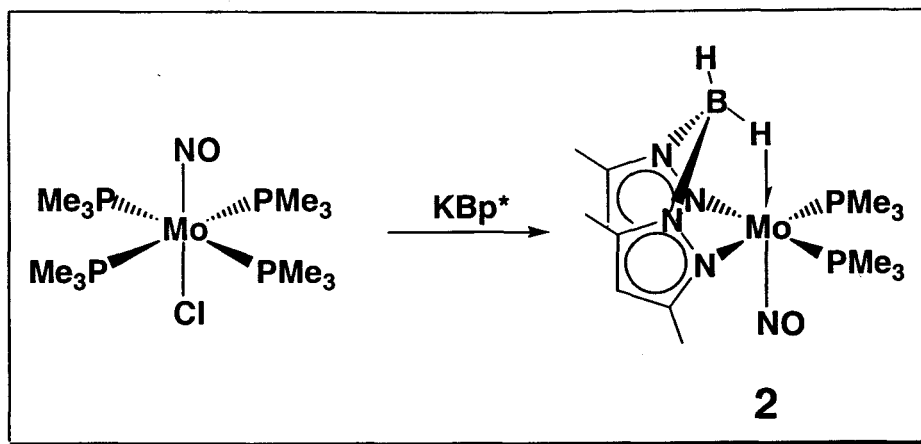
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  142.0, 140.5, 136.8, 135.4 (s,  $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 105.0, 103.7 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 22.3 (d,  $J_{\text{ap CP}} = 19\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_3$ ), 16.8 (t,  $J_{\text{ap CP}} = 10\text{ Hz}$ , 2  $\text{PMe}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  4.9 (t,  $^2J_{\text{PP}} = 13\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_3$ ), -1.1 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 13\text{ Hz}$ , 2  $\text{PMe}_3$ ).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  31.9 (s,  $\text{BH}_2$ )

**Anál. Calc.** para  $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{BN}_5\text{OP}_3\text{Mo}$ : C, 36.0; H, 7.0; N, 14.0

**Exp** C, 36.0; H, 7.0; N, 13.8

**Síntesis:**

Se disuelven 0.465 mg (1 mmol) del compuesto  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$ <sup>[42]</sup> en 30 ml de THF y se añaden 0.47 g (1,1 mmol) de  $\text{KBp}^*$ . La mezcla se agita durante 2 h a 55° C (o tres días a la temperatura ambiente) y posteriormente se lleva a sequedad. El residuo se extrae con éter de petróleo (2 x 25 ml) y la suspensión que resulta se filtra, se evapora parcialmente y se deja enfriar lentamente hasta la temperatura de -20 °C. El compuesto se aísla como un sólido cristalino de color rojo oscuro. Rdto. 90 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color rojo oscuro.

Peso molecular 481.2 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2470;  $\nu(\text{BHM})$  1995;  $\nu(\text{NO})$  1615;  $(\text{PMe}_3)$  955

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  5.57 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.85 (qa, 1 H, BH), 2.33, 2.12 (s, 6 H cada, 4  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.11 (d, 18 H,  $^2J_{\text{HP}} = 6.6$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ), -0.31 (qa, 1 H,  $\text{BHM}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  142.9, 142.8 (s,  $\underline{\text{CMe}}_{\text{pz}}$ ), 104.9 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 19.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 21$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ), 13.8, 10.5 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ )

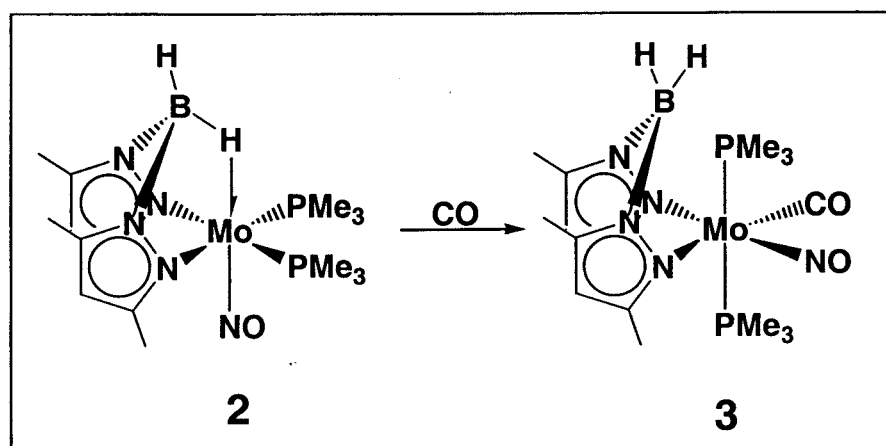
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  20.4 (s, 2  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  27.8 (s,  $\text{BH}_2$ )

Anál. Calc. para  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{BN}_5\text{OP}_2\text{Mo}$ : C, 39.9; H, 7.1; N, 14.6

Exp C, 40.0; H, 7.2; N, 14.7

II.2.2.- Síntesis de los complejos  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{MoL}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$  ( $\text{L} = \text{CO}$  (3),  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  (4)):



**Síntesis:**

**Método I:**

Se disuelven 0.481 g (1 mmol) del compuesto 2 en THF (30 ml) y se trasvasan a un tubo de Schlenk de paredes gruesas, donde se hacen reaccionar con 1 atm de CO. La disolución se agita durante 3 h a la temperatura ambiente y al cabo de este período se evapora el disolvente bajo presión reducida, se añaden 2 x 20 ml de éter de petróleo y se filtra. Se concentra y se deja enfriar lentamente a  $-20^\circ\text{C}$ . El compuesto se aísla como un sólido cristalino de color naranja. Rdto. prácticamente cuantitativo.

**Método II:-**

El compuesto 3 se puede obtener también por tratamiento del complejo  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$ <sup>[42]</sup> con un ligero exceso de  $\text{KBp}^*$  bajo 1 atm de CO. Esta transformación requiere sin embargo temperaturas más elevadas ( $50^\circ\text{C}$ ) y tiempos de reacción más prolongados (16 h). El rendimiento es también prácticamente cuantitativo.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color naranja.

Peso molecular 509.1 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2470;  $\nu(\text{CO})$  1890;  $\nu(\text{NO})$  1605;  $(\text{PMe}_3)$  945

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  5.83, 5.57 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.52 (qa, 2 H,  $\text{BH}_2$ ), 2.64, 2.47, 2.35, 2.22 (s, 3 H cada, 4  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 0.91 (t, 18 H,  $^2J_{\text{ap HP}} = 3.1$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ )



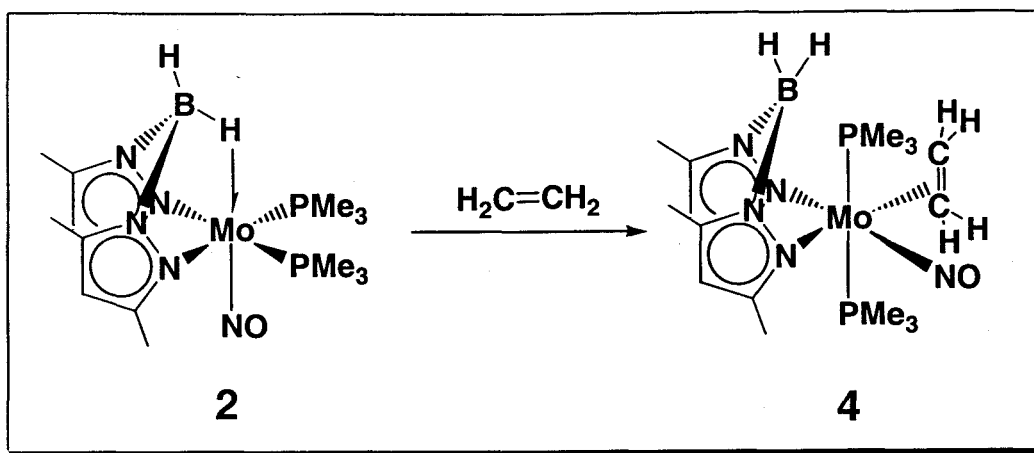
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  240.1 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 10\text{ Hz}$ , CO), 151.8, 151.7, 145.9, 145.1 (s,  $\underline{\text{C}}\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 107.0, 106.9 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 16.5, 15.5 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 15.4 (t,  $J_{\text{ap CP}} = 11\text{ Hz}$ , 2  $\text{PMe}_3$ ), 13.5, 13.4 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  -5.5 (s, 2  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  26.4 (s,  $\text{BH}_2$ )

Anál. Calc. para  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{BN}_5\text{O}_2\text{P}_2\text{Mo}$ : C, 40.1; H, 6.7; N, 13.6.

Exp C, 40.1; H, 6.7; N, 13.8.

**Síntesis:**

Se disuelven 0.25 g (0.54 mmol) del compuesto 1 en 20 ml de THF en un tubo de Schlenk de paredes gruesas, en el que se hace reaccionar con 1 atm de etileno. La disolución se agita durante 5 h a la temperatura ambiente. Al cabo de este período se evapora el disolvente bajo presión reducida y se extrae el residuo con éter etílico (2 x 25 ml) a la temperatura de 0 °C. Manteniendo esta temperatura, se filtra y la disolución que resulta se enfría lentamente a -20° C bajo atmósfera de etileno. El compuesto se aísla como un sólido cristalino de color amarillo pálido. Rdto. 66 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color amarillo pálido.

Peso molecular 509.3 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2465;  $\nu(\text{NO})$  1590;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1540; ( $\text{PMe}_3$ ) 950

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm, en atmósfera de etileno):  $\delta$  5.86, 5.42 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.25 (qa, 2 H,  $\text{BH}_2$ ), 2.64, 2.35, 2.13, 2.01 (s, 3 H cada, 4  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.99, 1.60 (m, 2 H cada,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.93 (t, 18 H,  $^2J_{\text{ap HP}} = 3.2$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm, en atmósfera de etileno):  $\delta$  153.6, 152.663, 147.0, 144.5 (s,  $\underline{\text{CMe}}_{\text{pz}}$ ), 107.8, 107.5 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 38.4 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 16.3 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 14.3 (t,  $J_{\text{ap CP}} = 11$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ), 13.5, 13.3, 13.3 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ )

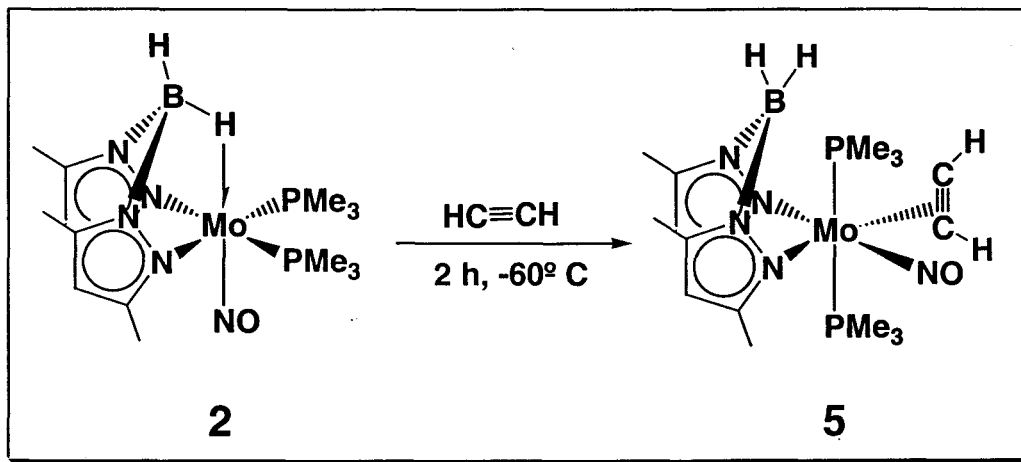
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm, en atmósfera de etileno):  $\delta$  3.1 (s, 2  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm, en atmósfera de etileno):  $\delta$  29.7 (s,  $\text{BH}_2$ )

Anál. Calc. para  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{BN}_5\text{OP}_2\text{Mo}$ : C, 42.5; H, 7.5; N, 13.8.

Exp C, 42.4; H, 7.3; N, 13.9.

II.2.3.- Reacciones con los alquinos de los compuestos  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$  (1) y  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$  (2):



**Síntesis:**

En un tubo de Schlenk de paredes gruesas y 100 ml de capacidad, se enfría una disolución del compuesto 1 (0.40 g, 0.83 mmol) en THF (30 ml) a la temperatura de  $-60^\circ \text{ C}$  y se hace reaccionar con acetileno (0.5 atm). La disolución se agita durante 2 h a esa temperatura y al cabo de este período se evapora el disolvente bajo presión reducida, se añaden 2 x 20 ml de éter etílico a  $-60^\circ \text{ C}$  y se filtra. Mediante la concentración y el enfriamiento de la disolución resultante se obtienen cristales de color rojo oscuro del complejo 3. Rdto. 51 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color rojo oscuro.

Peso molecular 507.3 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2455;  $\nu(\text{CC})$  1655;  $\nu(\text{NO})$  1585;  $(\text{PMe}_3)$  950

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ \text{ C}$ , ppm):  $\delta$  7.77 (pst, 2 H,  $^3J_{\text{HP}} = 3.8 \text{ Hz}$ , HCCH), 5.82, 5.57 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.96 (qa, 2 H,  $\text{BH}_2$ ), 2.60 (s, 3 H,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 2.14 (s, 6 H, 2  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 2.04 (s, 3 H,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.07 (t, 18 H,  $^2J_{\text{ap HP}} = 3.6 \text{ Hz}$ , 2  $\text{PMe}_3$ )

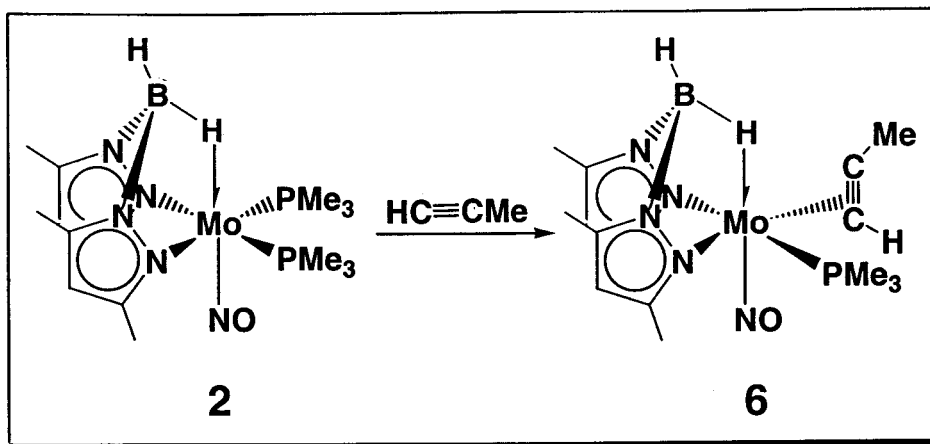
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  151.9, 150.9, 145.2, 144.2 (s,  $\underline{\text{C}}\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 122.8 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 14$  Hz, HCCH), 107.2, 106.5 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 16.8, 15.5 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 14.4 (t,  $J_{\text{ap CP}} = 12$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ), 12.9, 12.5 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  2.5 (s, 2  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  30.1 (s,  $\text{BH}_2$ )

Anál. Calc. para  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{BN}_5\text{OP}_2\text{Mo}$ : C, 42.6; H, 7.2; N, 13.8.

Exp C, 43.1; H, 7.2; N, 13.8.



### Síntesis:

0.698 g (1.45 mmol) del compuesto 1 en 40 ml de THF se trasvasan a un tubo de Schlenk de paredes gruesas donde se hace reaccionar con 1 atm de propino durante 3 h a la temperatura ambiente. Al cabo de este período se eliminan los componentes más volátiles y se evapora el disolvente bajo vacío, se añaden 2x30 ml de éter de petróleo y se filtra. La disolución que resulta se concentra y se enfría lentamente a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El compuesto se aísla como un sólido cristalino de color rojo oscuro. Rdto. 64 %.

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino de color rojo oscuro.

Peso molecular 445.2 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2470;  $\nu(\text{BHM})$  2110,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1750;  $\nu(\text{NO})$  1555;  $(\text{PMe}_3)$  960

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  7.52 (dq, 1 H,  $^3J_{\text{HP}} = 18.6\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7\text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{HCCMe}}$ ), 5.59, 5.55 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.55 (qa, 1 H, BH), 2.52, 2.48 (s, 3 H cada,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 2.38 (m, 3 H,  $\underline{\text{MeCCH}}$ ), 2.03, 2.02 (s, 3 H cada,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.02 (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 8.3\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_3$ ), 0.15 (qa, 1 H, BHM)

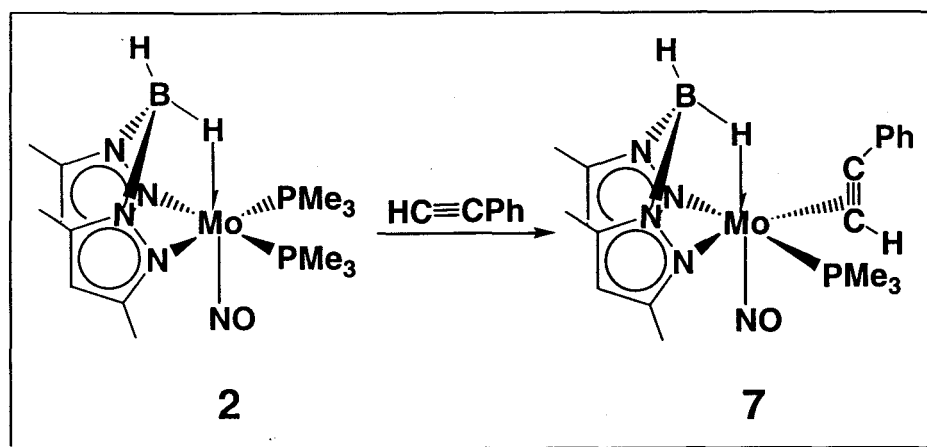
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  151.0, 150.6 (s,  $\underline{\text{CMe}_{\text{pz}}}$ ), 145.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6\text{ Hz}$ ,  $\text{HCCMe}$ ), 144.4, 143.1 (s,  $\underline{\text{CMe}_{\text{pz}}}$ ), 121.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 28\text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{HCCMe}}$ ), 105.7, 105.1 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 15.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 26\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_3$ ), 14.2 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 13.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4\text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{HCCMe}}$ ), 13.5, 10.9, 10.7 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  13.1 (s,  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  27.3 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{BN}_5\text{OPMo}$ : C, 43.2; H, 6.6; N, 15.7.

Exp C, 43.7; H, 6.3; N, 15.5.

**Síntesis:**

Sobre una disolución de **1** (0.465 g, 1 mmol) en 30 ml de THF se añaden 0.35 ml (3.18 mmol) de fenilacetileno. La mezcla se agita durante 16 h a la temperatura ambiente y posteriormente se lleva a sequedad. El residuo se extrae con 30 ml de éter de petróleo. Tras filtración, evaporación parcial del disolvente y enfriamiento  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  se obtienen cristales de color amarillo del compuesto **6**. Rdto. 86 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molecular 507.3 g/mol.

**IR** (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2475;  $\nu(\text{BHM}_{\text{Mo}})$  2065,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1750;  $\nu(\text{NO})$  1560; ( $\text{PMe}_3$ ) 950

**$^1\text{H}$  RMN** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  8.17 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HP}} = 18.6\text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{H}}\text{CCPh}$ ), 7.11, (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 6.98 (m, 3 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 5.52, 5.46 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.65 (qa, 1 H, BH), 2.46 (s, 3 H,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 2.05 (s, 6 H, 2  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 2.04 (s, 3 H,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.00 (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 8.4\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_3$ ), 0.10 (qa, 1 H,  $\text{BHM}_{\text{Mo}}$ )

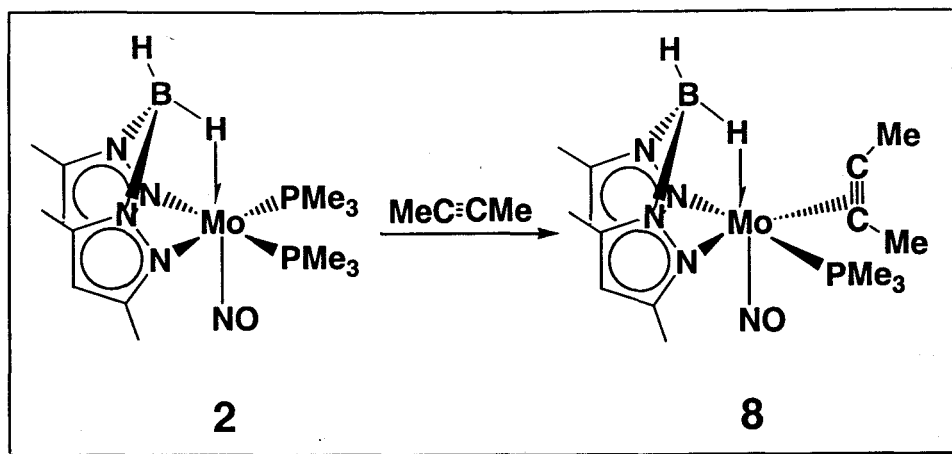
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  151.7, 151.3 (s,  $\underline{\text{C}}\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 148.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6\text{ Hz}$ ,  $\text{HCCPh}$ ), 144.7, 143.1 (s,  $\underline{\text{C}}\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 140.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 129.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 29\text{ Hz}$ ,  $\text{HCCPh}$ ), 128.0, 127.3, 125.3 (s,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 105.8, 105.4 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 15.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 26\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_3$ ), 14.1, 13.0, 10.8, 10.7 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  12.3 (s,  $\text{PMe}_3$ )

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  24.5 (s, BH)

**Anál. Calc.** para  $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{BN}_5\text{OPMo}$ : C, 49.7; H, 6.2; N, 13.8.

**Exp** C, 49.3; H, 6.4; N, 13.6

**Síntesis:**

Utilizando un procedimiento de síntesis análogo al que se describe para el compuesto 6, la reacción del 1 (0.17 g, 0.35 mmol) con un exceso de 2-butino (0.15 ml, 1.75 mmol) conduce al derivado 7. Rdto. 68 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molecular 459.2 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2475;  $\nu(\text{BHMo})$  2165,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1810;  $\nu(\text{NO})$  1555; ( $\text{PMe}_3$ ) 960

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  5.57, 5.55 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.55 (qa, 1 H, BH), 2.54, 2.47 (s, 3 H cada,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 2.37, 2.18 (s, 3 H cada,  $\text{MeCCMe}$ ), 2.04, 2.02 (s, 3 H cada,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.08 (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 8.2$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 0.11 (qa, 1 H,  $\text{BHMo}$ )

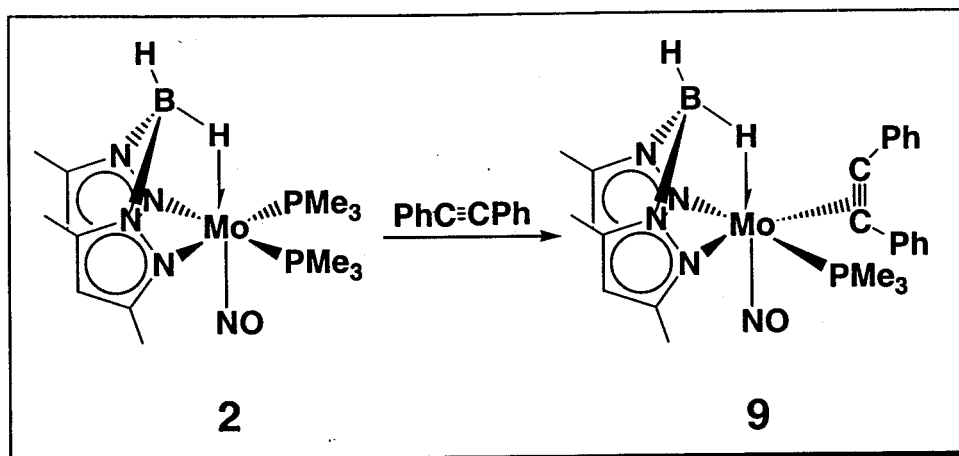
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  151.2, 150.4, 144.8 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 143.8 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 142.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6$  Hz,  $\text{MeCCMe}$ ), 130.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 26$  Hz,  $\text{MeCCMe}$ ), 105.9, 105.0 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 15.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 25$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 15.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $\text{MeCCMe}$ ), 14.4, 13.5 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 12.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $\text{MeCCMe}$ ), 11.0, 10.7 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  13.1 (s,  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  27.3 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{BN}_5\text{OPMo}$ : C, 44.5; H, 6.8; N, 15.3.

Exp C, 45.1; H, 6.9; N, 15.2.

**Síntesis:**

Utilizando un procedimiento de síntesis análogo al que se describe para el compuesto **6**, la reacción del **1** (0.26 g, 0.54 mmol) con difenilacetileno (96 mg, 0.54 mmol) a la temperatura de 40 °C permite la obtención del derivado **8**. Rdto. 62 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molecular 583.4 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2475;  $\nu(\text{BHM}_{\text{O}})$  2045,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1795;  $\nu(\text{NO})$  1580; ( $\text{PMe}_3$ ) 955

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  7.54, 6.99 (m, 10 H, Ph), 5.50, 5.44 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.56 (qa, 1 H, BH), 2.46, 2.08, 2.07, 2.01 (s, 3 H cada,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 0.94 (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 8.5$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 0.55 (qa, 1 H,  $\text{BHM}_{\text{O}}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  151.8, 151.7 (s,  $\underline{\text{CMe}}_{\text{pz}}$ ), 150.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6$  Hz,  $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{CPh}$ ), 145.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 145.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 24$  Hz,  $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{CPh}$ ), 145.2, 143.3 (s,  $\underline{\text{CMe}}_{\text{pz}}$ ), 140.2 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 128.3, 128.1, 128.0 (s,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 106.1, 105.6 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 15.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 25$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 14.0, 12.8, 10.9, 10.7 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ).

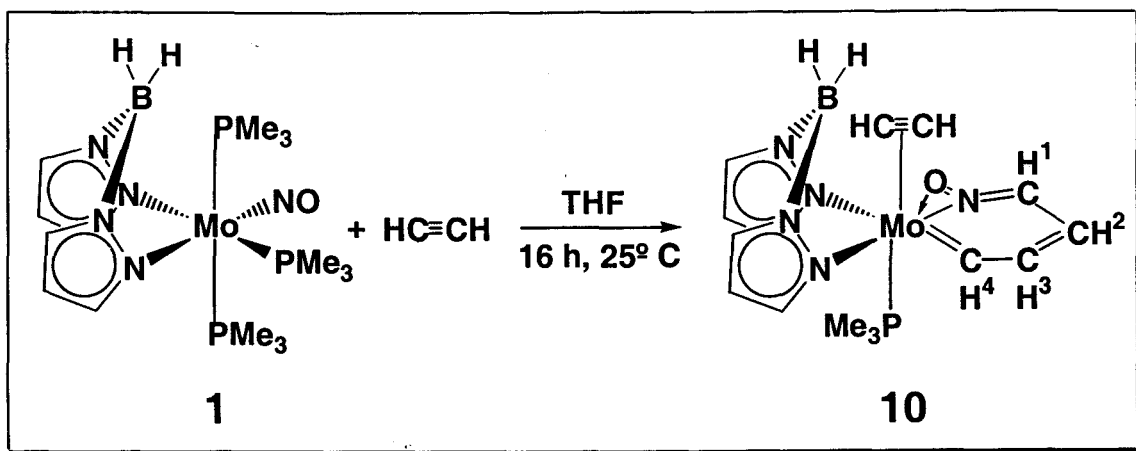
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  6.2 (s,  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  27.4 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{BN}_5\text{OPMo}$ : C, 55.6; H, 6.1; N, 12.0.

Exp C, 55.2; H, 5.9; N, 12.1.



**Síntesis:**

Se disuelven 0.570 g (1.14 mmol) del compuesto **1** en THF (40 ml) y la disolución se transfiere a un matraz de reacción Fischer-Porter. Se evacua el gas inerte y se introduce 1,5 bares de acetileno. Se agita la mezcla de reacción durante toda la noche a la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo la disolución inicialmente naranja tiene un color rojo oscuro. Se evapora el disolvente bajo presión reducida, se añaden 2x30 ml de una mezcla 1:1 de éter etílico y éter de petróleo y se agita durante unos minutos. La disolución resultante se filtra, se concentra y se enfría lentamente a  $-20^\circ \text{C}$ . El compuesto **10** se aísla como un sólido cristalino de color marrón verdoso.

Rdto. 60 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color rojo verdoso.

Peso molecular 427.1 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH}_2)$  2400;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1660;  $(\text{PMe}_3)$  955

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ \text{C}$ , ppm):  $\delta$  12.00 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HP}} = 2.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 10.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ), 10.09 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 6.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{HC}\equiv$ ), 9.21 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 16.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{HC}\equiv$ ), 8.12 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 1.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^1$ ), 7.68 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 7.58 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 7.40 (ddd, 1 H,  $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 10.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 2.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ), 7.07 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 6.68 (m, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 6.07 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 5.72, 5.71 (m, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.50 (qa, 2 H,  $\text{BH}_2$ ), 0.29 (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 8.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_3$ )

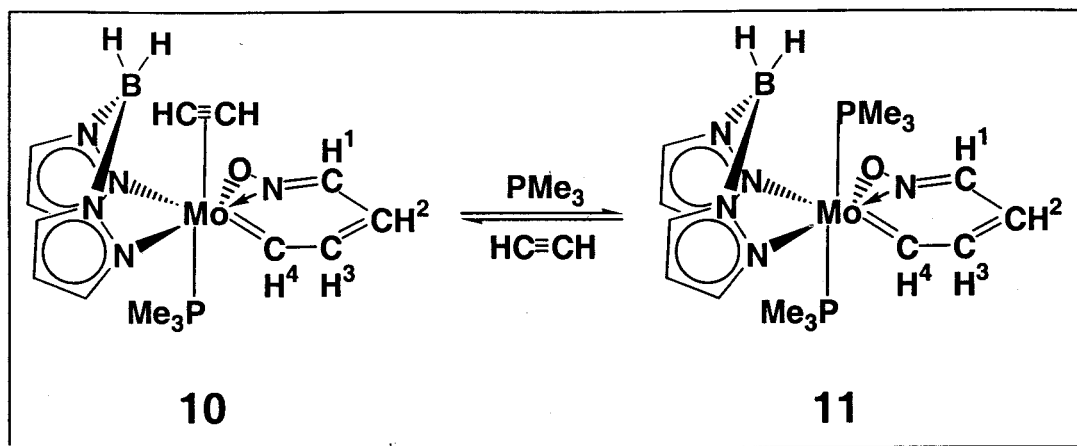
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  284.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 14\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^4$ ), 156.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5\text{ Hz}$ ,  $\text{HC}\equiv$ ), 141.1, 140.8; 139.2, 139.0 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 136.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8\text{ Hz}$ ,  $\text{HC}\equiv$ ), 126.8 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 4\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ), 124.3 (s,  $\text{C}^4$ ), 103.6, 103.5 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 14.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 26\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  6.63 (s,  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  35.1 (s,  $\text{BH}_2$ )

Anál. Calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{BN}_5\text{OPMo}$ : C, 42.2; H, 5.4; N, 16.4.

Exp C, 42.2; H, 5.4; N, 17.0.



### Síntesis:

Se disuelve el compuesto **10** en THF (40 ml) y se le añade 1.5 equivalentes de  $\text{PMe}_3$ . La mezcla se agita durante 1 h. a la temperatura ambiente. Al cabo de este período se evapora el disolvente bajo presión reducida, se añaden 2x30 ml de una mezcla 1:1 de éter etílico y éter de petróleo y se agita durante unos minutos. La disolución resultante se filtra, se concentra y se enfría lentamente a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , permitiendo la obtención de cristales de color marrón verdoso del compuesto **11**, con un rendimiento prácticamente cuantitativo.

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino de color marrón verdoso.

Peso molecular 477.1 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH}_2)$  2400;  $(\text{PMe}_3)$  950

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  13.63 (dt, 1 H,  $^3J_{\text{HP}} = 3.8\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 10.0\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ), 8.38 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 8.29 (d, 1 H,  $^3J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 5.1\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^1$ ), 8.10 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 8.05 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 10.0\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8.7\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ), 7.93, 7.91 (m, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 7.85 (m, 1H,  $\text{H}^2$ ), 6.21, 6.20 (m, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.36 (qa, 2 H,  $\text{BH}_2$ ), 0.06 (t, 18 H,  $^2J_{\text{ap HP}} = 3.1\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_3$ )



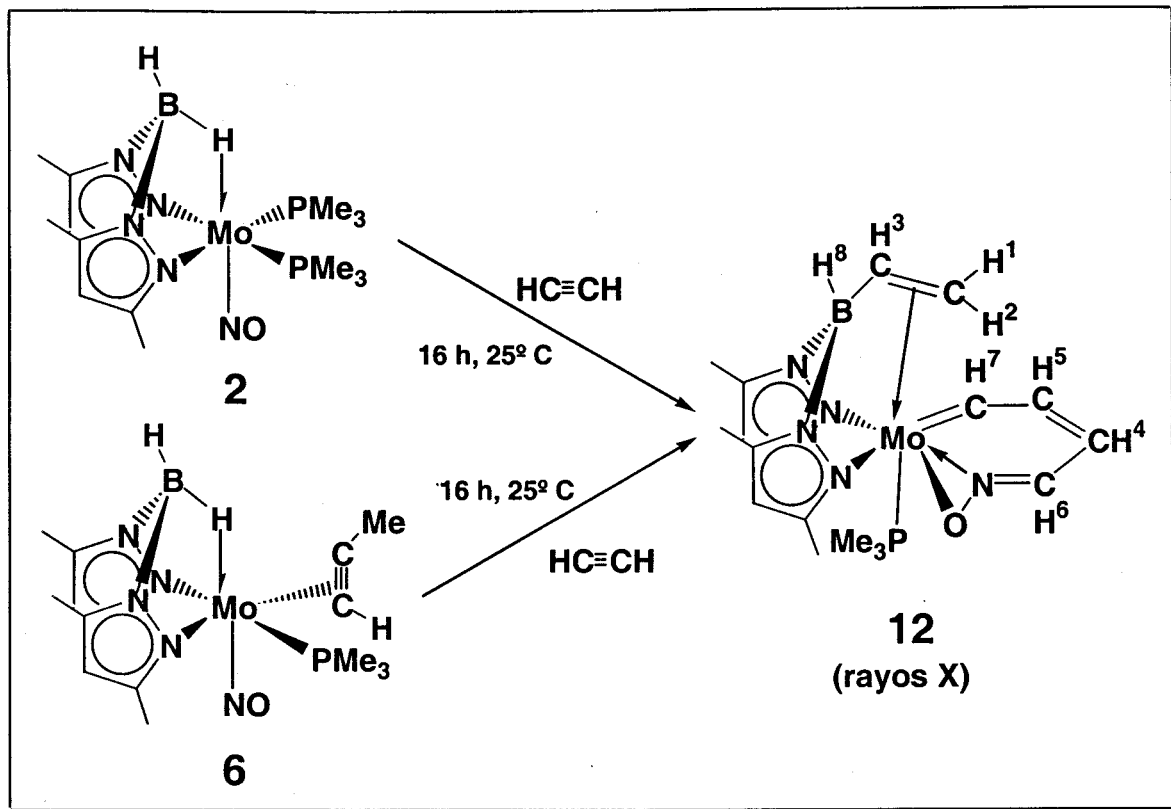
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  263.2 (t,  $^2J_{\text{ap CP}} = 12\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^4$ ), 146.3, 142.9, 137.7, 136.5 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 125.5 (s,  $\text{C}^1$ ), 117.9, 118.0 (s,  $\text{C}^2$  y  $\text{C}^3$ ), 105.3, 104.6 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 12.2 (t,  $J_{\text{ap CP}} = 10\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  -7.9 (s,  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  35.3 (s,  $\text{BH}_2$ )

Anál. Calc. para  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{BN}_5\text{OP}_2\text{Mo}$ : C, 40.3; H, 6.3; N, 14.7.

**Exp** C, 40.5; H, 6.3; N, 14.7.



### Síntesis:

En un tubo de Schlenk de paredes gruesas, de 100 ml de capacidad, se introduce una disolución del complejo **1** (0.40 g, 0.83 mmol) en THF (30 ml) y a continuación acetileno (1 atm). Tras agitar 16 h a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se lleva a sequedad bajo presión reducida. El residuo obtenido se extrae con 30 ml de una mezcla de éter de petróleo y éter etílico (1:1) y la suspensión resultante se filtra. Por concentración y enfriamiento a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  se obtiene el complejo **4** como un sólido cristalino de color verde. Rdto. 70 %.

El compuesto **4** se puede obtener también a partir del derivado **6** utilizando este mismo procedimiento de síntesis. Rdto. 66 %.

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino de color verde.

Peso molecular 483,0 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2405;  $\nu(\text{CC})$  1530;  $(\text{PMe}_3)$  950

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  11.61 (dd, 1 H,  $J_{\text{H}7\text{P}} = 3.8\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{H}7\text{H}5} = 10.2\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^7$ ), 8.67 (dd, 1 H,  $J_{\text{H}6\text{P}} = 1.4\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{H}6\text{H}4} = 5.1\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^6$ ), 7.72 (ddd, 1 H,  $J_{\text{H}5\text{P}} = 2.2\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{H}5\text{H}7} =$

10.2 Hz,  $J_{H_5H_4} = 8.2$  Hz,  $H^5$ ), 7.01 (ddd, 1 H,  $J_{H_4P} = 3.0$  Hz,  $J_{H_4H_6} = 5.1$  Hz,  $J_{H_4H_5} = 8.2$  Hz,  $H^4$ ), 5.57, 5.20 (s, 1 H cada,  $CH_{pz}$ ), 5.15 (qa, 1 H, BH), 5.09 (ddd, 1 H,  $J_{H_3H_1} = 14.7$  Hz,  $J_{H_3H_2} = 11.4$  Hz,  $J_{H_3H_8} = 1.7$  Hz,  $H^3$ ), 4.02 (dd, 1 H,  $J_{H_2H_3} = 11.4$  Hz,  $J_{H_2P} = 5.6$  Hz,  $H^2$ ), 3.34 (dd, 1 H,  $J_{H_1H_3} = 14.7$  Hz,  $J_{H_1P} = 8.2$  Hz,  $H^1$ ), 2.35 (s, 3 H,  $Me_{pz}$ ), 2.23, 2.22 (s, 6 H, 2  $Me_{pz}$ ), 1.58 (s, 3 H,  $Me_{pz}$ ), 0.28 (d, 9 H,  ${}^2J_{HP} = 7.9$  Hz,  $PMe_3$ )

${}^{13}C\{{}^1H\}$  RMN ( $C_6D_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  267.0, (d,  $J_{CP} = 16$  Hz,  $C^7$ ), 149.2, 149.0, 144.3, 141.3 (s,  $CMe_{pz}$ ), 128.4 (d,  $J_{CH} = 147$  Hz,  $J_{CP} = 5$  Hz,  $C^5$ ), 126.2 (s, C6), 116.6 (d,  $J_{CH} = 161$  Hz,  $J_{CP} = 4$  Hz,  $C^4$ ), 106.1, 105.2 (s,  $J_{CH} = 171$  Hz,  $CH_{pz}$ ), 87.9 (sa,  $C^3$ ), 68.6 (d,  $J_{CP} = 5$  Hz y t,  $J_{CH} = 154$  Hz,  $C^{1,2}$  y  $C^3$ ), 13.7 (s,  $Me_{pz}$ ), 13.3 (d,  $J_{CP} = 24$  Hz,  $PMe_3$ ), 12.7, 12.2, 11.6 (s,  $Me_{pz}$ )

${}^{31}P\{{}^1H\}$  RMN ( $C_6D_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  5.9 (s,  $PMe_3$ )

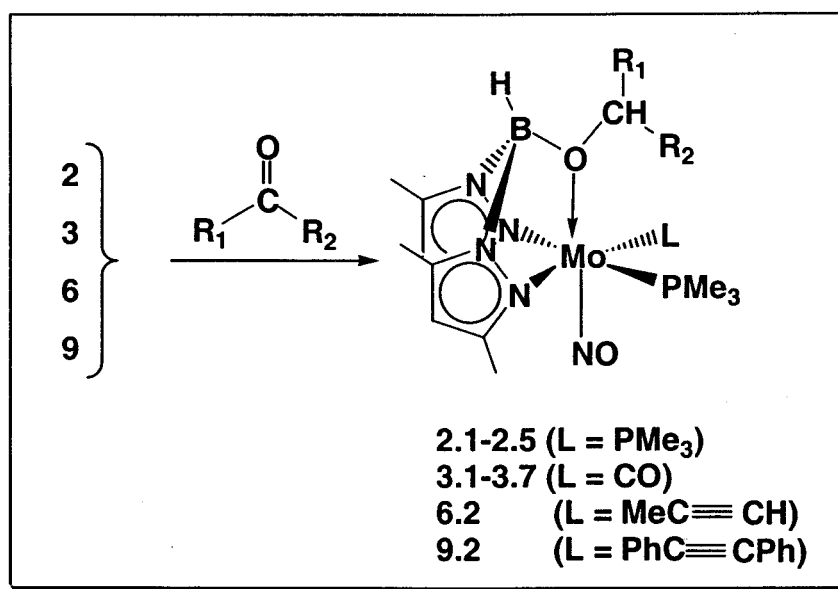
${}^{11}B\{{}^1H\}$  RMN ( $C_6D_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  32.0 (s, BH)

Anál. Calc. para  $C_{19}H_{31}BN_5OPMo$ : C, 47.3; H, 6.4; N, 14.5.

Exp C, 46.9; H, 6.3; N, 14.8.

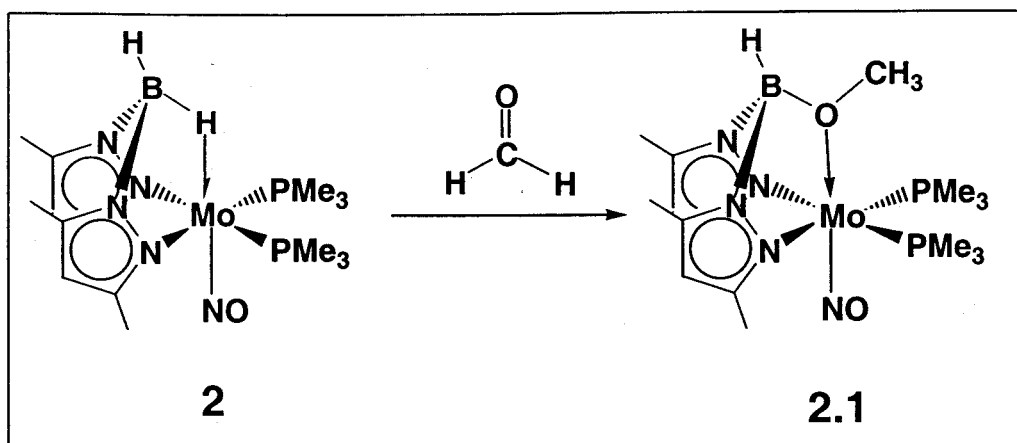
### II.2.4.- Reacción de los complejos 2, 3, 6 y 9 con aldehídos y cetonas:

Los compuestos 2.1-2.5 (derivados del complejo 2), 3.1-3.7 (derivados del compuesto 3), 6.2 (derivado del 6) y 9.2 (derivado del complejo 9) se preparan de un modo semejante, utilizando en cada caso el aldehído o la cetona apropiada. Las reacciones se efectúan a la temperatura ambiente con excepción de la que corresponde a la preparación del complejo 3.7, que se efectuó a temperaturas más altas (50-60 °C). Los compuestos 2.1-2.5 son sólidos cristalinos de color naranja, los 3.1-3.7 de color morado y los complejos 6.2 y 9.2 de color amarillo anaranjado.



En los casos en que se forma una mezcla de isómeros, los datos de RMN corresponden, cuando ha sido posible diferenciarlos, al isómero mayoritario.

A modo de ejemplo se detalla a continuación el método empleado para el compuesto 2.1.

**Síntesis:**

Sobre una disolución del compuesto **2** (0.26 g, 0.53 mmol) en 20 ml de THF se adiciona paraformaldehído (0.10 g, 3.33 mmol). La mezcla se agita durante 16 h a la temperatura ambiente observándose durante este período un cambio de color desde el rojo oscuro inicial al naranja. El disolvente se elimina bajo presión reducida y el residuo se extrae con 30 ml de éter de petróleo. Tras filtrar y enfriar a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  se aísla el compuesto **2.1** como un sólido cristalino de color naranja. Rdto. 74 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color naranja.

Peso molecular 511.2 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2480;  $\nu(\text{NO})$  1535; ( $\text{PMe}_3$ ) 955

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  5.60 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.02 (qa, 1 H, BH), 3.19 (s, 3 H,  $\text{BOCH}_3$ ), 2.49, 2.21 (s, 6 H cada, 2  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.17 (d, 18 H,  $^2J_{\text{HP}} = 6.5\text{ Hz}$ , 2  $\text{PMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  149.9, 142.1 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 105.5 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 58.4 (s,  $\text{BOCH}_3$ ), 19.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 21\text{ Hz}$ , 2  $\text{PMe}_3$ ), 14.5, 11.6 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ).

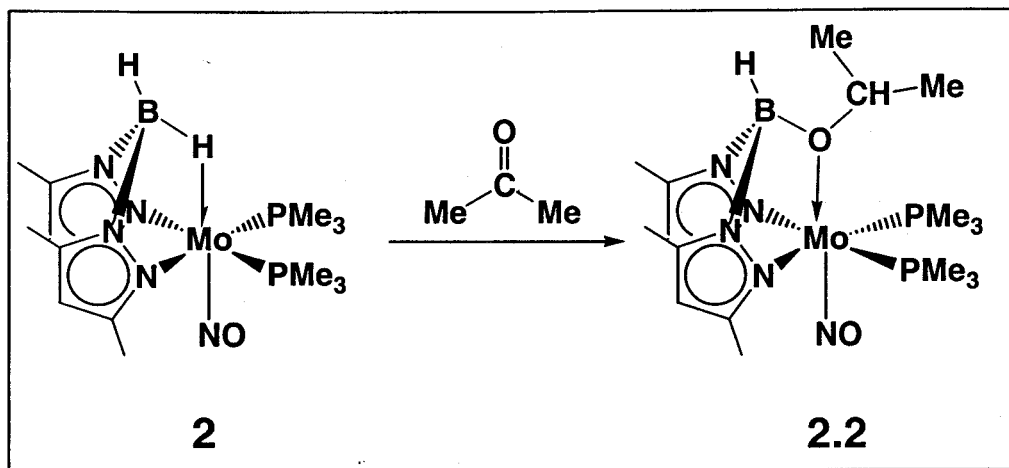
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  14.7 (s, 2  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , ppm):  $\delta$  40.9 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{BN}_5\text{O}_2\text{PMo}$ : C, 39.9; H, 7.1; N, 13.7

Exp C, 39.9; H, 6.7; N, 14.1





Rdto. 71 %.

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino de color naranja.

Peso molecular 539.3 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2480;  $\nu(\text{NO})$  1540;  $(\text{PMe}_3)$  950

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 25° C, ppm):  $\delta$  5.53 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.22 (qa, 1 H, BH), 3.84 (h, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $\text{BOCHMe}_2$ ), 2.44, 2.21 (s, 6 H cada, 2  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.23 (d, 18 H,  $^2J_{\text{HP}} = 6.4$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ), 1.07 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $\text{BOCHMe}_2$ ).

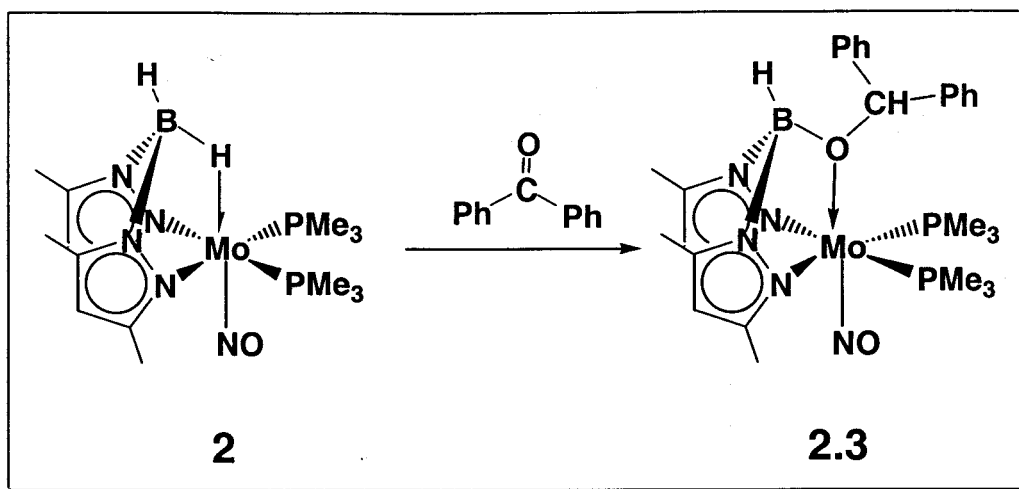
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 25° C, ppm):  $\delta$  149.9, 141.2 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 105.5 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 71.8 (s,  $\text{BOCHMe}_2$ ), 22.6 (s,  $\text{BOCHMe}_2$ ), 20.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 20$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ), 14.8, 11.9 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 25° C, ppm):  $\delta$  13.1 (s, 2  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 25° C, ppm):  $\delta$  31.7 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{BN}_5\text{O}_2\text{P}_2\text{Mo}$ : C, 42.3; H, 7.5; N, 13.0

Exp C, 42.1; H, 7.2; N, 13.1



Rdto. 68 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color naranja rojizo.

Peso molecular 663.4 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2500;  $\nu(\text{NO})$  1545; ( $\text{PMe}_3$ ) 950

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  7.11-7.01 (m, 10 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 6.12 (s, 1 H,  $\text{BOCHPh}_2$ ), 5.57 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.08 (qa, 1 H, BH), 2.52, 1.92 (s, 6 H cada, 2  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.22 (d, 18 H,  $^2J_{\text{HP}} = 6.2$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ).

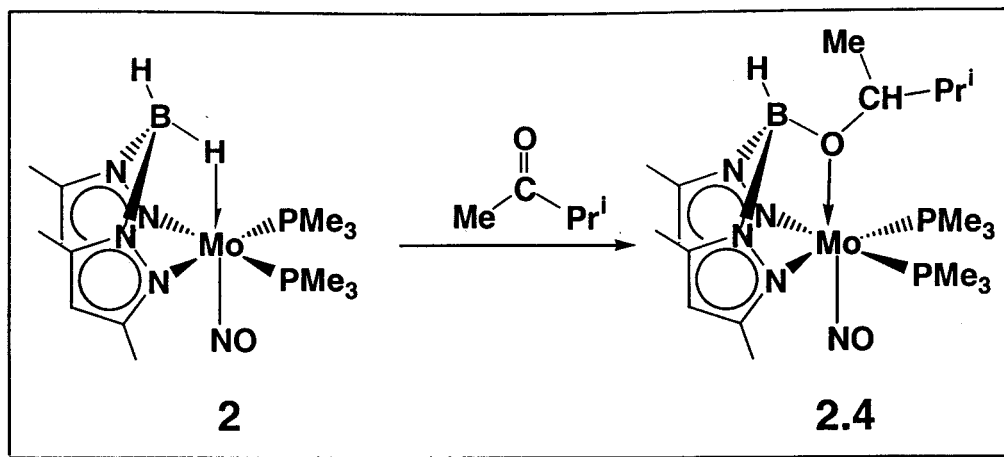
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  150.0 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 141.4 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 141.2 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 128.4, 127.8 (s,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 105.2 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 83.8 (s,  $\text{BOCHPh}_2$ ), 19.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 20$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ), 14.7, 11.4 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  10.5 (s, 2  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  38.7 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{BN}_5\text{O}_2\text{P}_2\text{Mo}$ : C, 52.5; H, 6.7; N, 10.6

Exp C, 52.7; H, 6.7; N, 10.8



4 estereoisómeros; en disolución se observan 2 diastereoisómeros en proporción 1:0.1

Rdto. 93 %.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino de color naranja.

Peso molecular 567.4 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2500;  $\nu(\text{NO})$  1550;  $(\text{PMe}_3)$  940

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  5.59, 5.56 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.10 (qa, 1 H, BH), 3.24 (dq, sist.  $\text{AXY}_3$ , 1 H,  $\text{BOCH}(\text{Me})\text{Pr}^i$ ), 2.49, 2.46, 2.21, 2.20 (s, 3 H cada,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 2.08 (m, 1 H,  $\text{BOCH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})_2$ ), 1.30, 1.23 (d, 9 H cada,  $^2J_{\text{HP}} = 6.3$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 0.95 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz,  $\text{BOCH}(\text{Me})\text{Pr}^i$ ), 0.83, 0.72 (d, 6 H cada,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $\text{BOCH}(\text{Me})\text{CHMe}_2$ ).

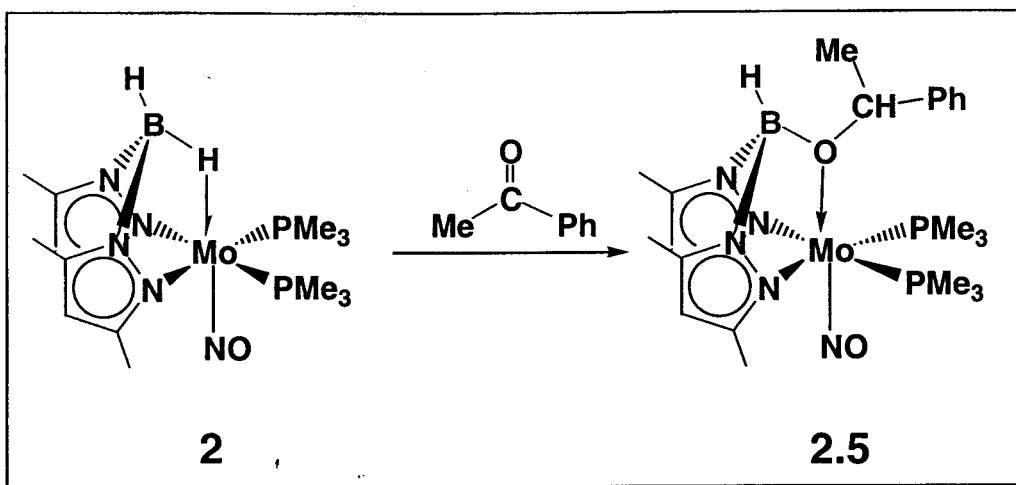
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  149.6, 149.5, 140.9, 140.9 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 105.5, 105.0 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 81.3 (s,  $\text{BOCH}(\text{Me})\text{Pr}^i$ ), 33.6 (s,  $\text{BOCH}(\text{Me})\text{CHMe}_2$ ), 20.5 (s,  $\text{BOCH}(\text{Me})\text{Pr}^i$ ), 20.2, 19.9 (s,  $\text{BOCH}(\text{Me})\text{CHMe}_2$ ), 19.5, 19.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 20$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ), 14.8, 14.4, 11.6, 11.6 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  12.2, 9.0 (s, 2  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  37.1 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{BN}_5\text{O}_2\text{P}_2\text{Mo}$ : C, 44.5; H, 7.8; N, 12.3

Exp C, 44.3; H, 7.3; N, 12.5



4 estereoisómeros; en disolución se observan 2 diastereoisómeros en proporción 1:1

Rdto. 71 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color naranja rojizo.

Peso molecular 601.4 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2495;  $\nu(\text{NO})$  1550;  $\nu(\text{PMe}_3)$  950

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  7.14, 7.03 (m, 5 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 5.61, 5.59 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.94 (q, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{BOCH}(\text{Me})\text{Ph}$ ), 4.19 (qa, 1 H, BH), 2.53, 2.50, 2.15, 2.12 (s, 3 H cada,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.42 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{BOCH}(\text{Me})\text{Ph}$ ), 1.31, 1.11 (d, 9 H cada,  $^2J_{\text{HP}} = 6.3$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ).

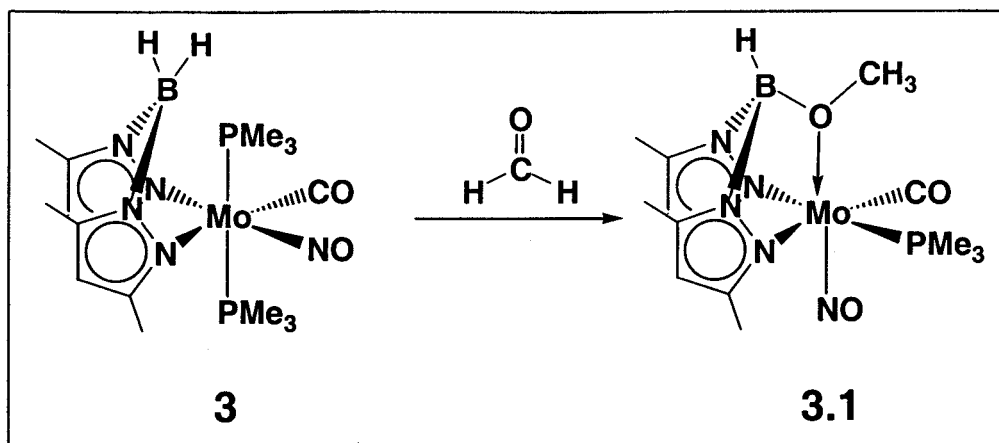
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  150.2, 149.7 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 144.5 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 141.3, 141.2 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 126.9, 126.6, 125.5 (s,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 105.4, 105.3 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 76.9 (s,  $\text{BOCH}(\text{Me})\text{Ph}$ ), 21.3 (s,  $\text{BOCH}(\text{Me})\text{Ph}$ ), 20.0, 19.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 20$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ), 14.7, 14.6, 11.6, 11.5 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  14.6, 9.6 (s, 2  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  38.0 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{BN}_5\text{O}_2\text{P}_2\text{Mo}$ : C, 47.9; H, 7.1; N, 11.7

Exp C, 48.2; H, 7.0; N, 11.9



4 estereoisómeros; en disolución se observan 2 diastereoisómeros en proporción 1:0.3

Rdto. 69 %.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino de color morado.

Peso molecular 463.2 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2470;  $\nu(\text{CO})$  1880;  $\nu(\text{NO})$  1600;  $(\text{PMe}_3)$  955

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  5.57, 5.52 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.99 (qa, 1 H, BH), 3.08 (s, 3 H,  $\text{BOCH}_3$ ), 2.28, 2.20, 2.13, 2.10 (s, 3 H cada,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.04 (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 7.8$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ).

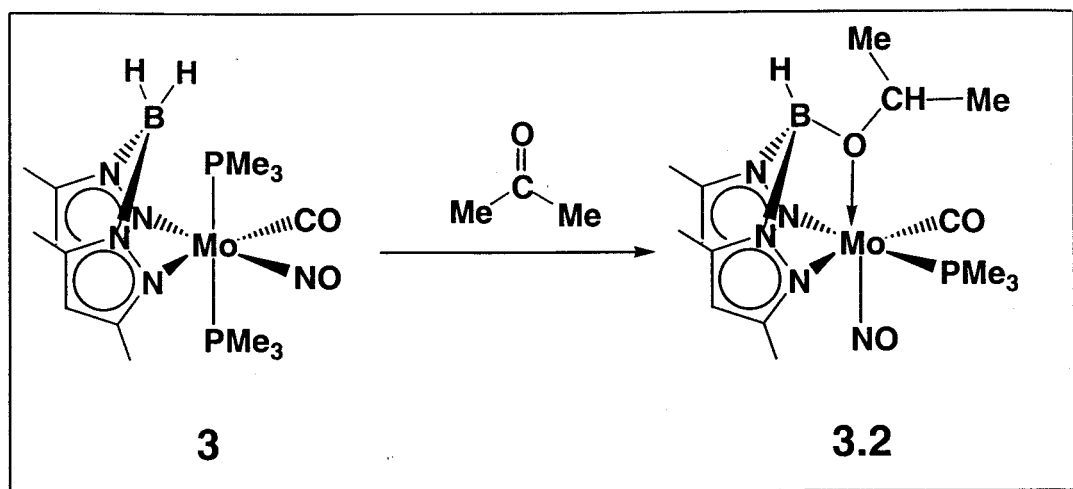
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  249.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10$  Hz,  $\underline{\text{CO}}$ ), 150.7, 150.1, 143.0, 142.9 (s,  $\underline{\text{CMe}}_{\text{pz}}$ ), 105.4, 105.3 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 58.6 (s,  $\text{BOCH}_3$ ), 16.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 24$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 14.3, 13.8, 11.5, 11.4 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  8.9 (s,  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  40.8 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{BN}_5\text{O}_3\text{PMo}$ : C, 38.9; H, 5.9; N, 15.1.

Exp C, 38.9; H, 6.0; N, 15.2



4 estereoisómeros; en disolución se observan 2 diastereoisómeros en proporción 1:0.3

Rdto. 88 %.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino de color morado.

Peso molecular 491.2 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2460;  $\nu(\text{CO})$  1890;  $\nu(\text{NO})$  1615;  $(\text{PMe}_3)$  950

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  5.53, 5.53 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.15 (qa, 1 H, BH), 3.89 (h, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{BOCHMe}_2$ ), 2.52, 2.30, 2.12, 2.10 (s, 3 H cada,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.07 (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 7.6$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 1.04, 0.82 (d, 3 H cada,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $\text{BOCHMe}_2$ ).

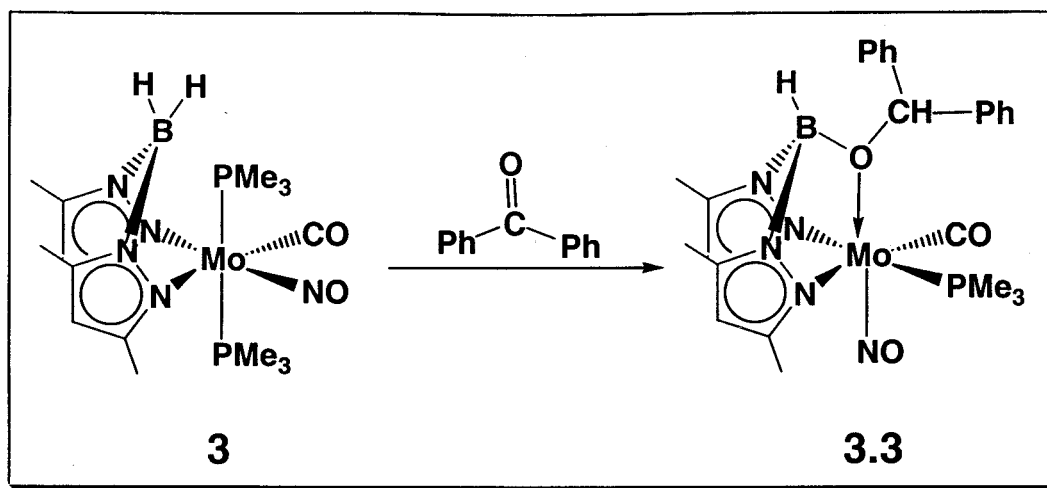
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  250.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $\underline{\text{CO}}$ ), 150.3, 150.1, 142.2, 141.1 (s,  $\underline{\text{CMe}}_{\text{pz}}$ ), 105.3, 105.2 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 73.8 (s,  $\text{BOCHMe}_2$ ), 22.2, 21.9 (s,  $\text{BOCHMe}_2$ ), 16.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 24$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 14.2, 13.9, 11.5, 11.4 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  5.7 (s,  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  37.7 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{BN}_5\text{O}_3\text{PMo}$ : C, 41.6; H, 6.4; N, 14.3.

Exp C, 41.7; H, 6.2; N, 14.1



4 estereoisómeros; en disolución se observan 2 diastereoisómeros en proporción 1:0.5;

Rdto. 76 %.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino de color morado.

Peso molecular 615.4 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2500;  $\nu(\text{CO})$  1880;  $\nu(\text{NO})$  1610;  $(\text{PMe}_3)$  950

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  7.50 (d, 1 H,  $J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.34 (d, 1 H,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.24 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.16 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.06 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.00 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 6.21 (s, 1 H,  $\text{BOCHPh}_2$ ), 5.65, 5.45 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.26 (qa, 1 H, BH), 2.66, 2.39, 2.26, 1.59 (s, 3 H cada,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.07 (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 7.7$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ).

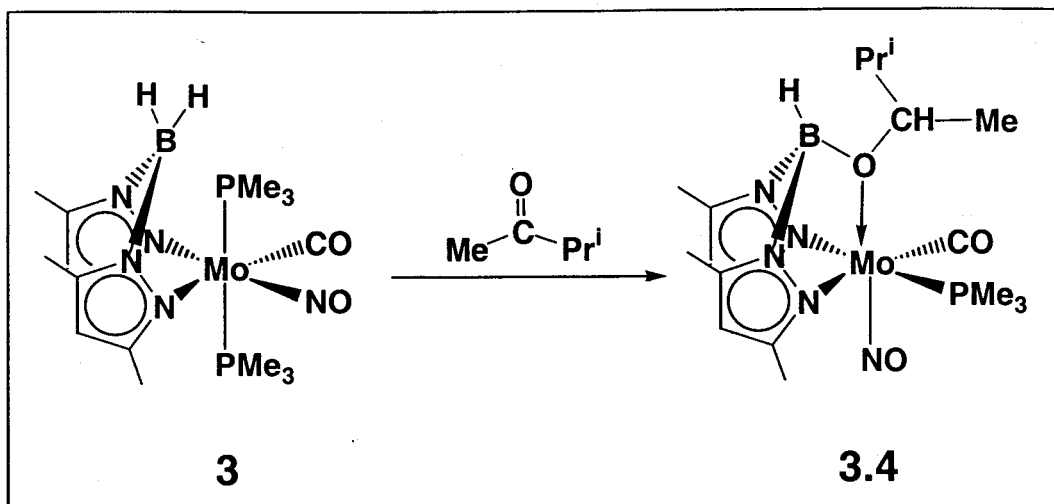
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  251.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $\underline{\text{CO}}$ ), 150.5, 150.4 (s,  $\underline{\text{CMe}}_{\text{pz}}$ ), 142.6, 142.1 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 141.9, 139.8 (s,  $\underline{\text{CMe}}_{\text{pz}}$ ), 128.3, 128.3, 128.1, 127.9, 127.8, 126.9 (s,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 105.8, 104.9 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 85.6 (s,  $\text{BOCHPh}_2$ ), 16.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 24$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 14.2, 14.1, 11.9, 11.2 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  4.1 (s,  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  38.7 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{BN}_5\text{O}_3\text{PMo}$ : C, 52.7; H, 5.7; N, 11.4

Exp C, 52.6; H, 5.6; N, 11.6



8 estereoisómeros;

en disolución se observan 4 diastereoisómeros en proporción: 1:0.7:0.7:0.1;

Rdto. 57 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color morado.

Peso molecular 519.3 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2490;  $\nu(\text{CO})$  1875;  $\nu(\text{NO})$  1605; ( $\text{PMe}_3$ ) 950

$^1\text{H}$  RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm): En los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se observan grupos de señales que están de acuerdo con la presencia de los distintos isómeros que cabe esperar para este derivado. No obstante, debido a la complejidad de estos espectros no se ha considerado necesario hacer una asignación precisa de cada una de estas señales.

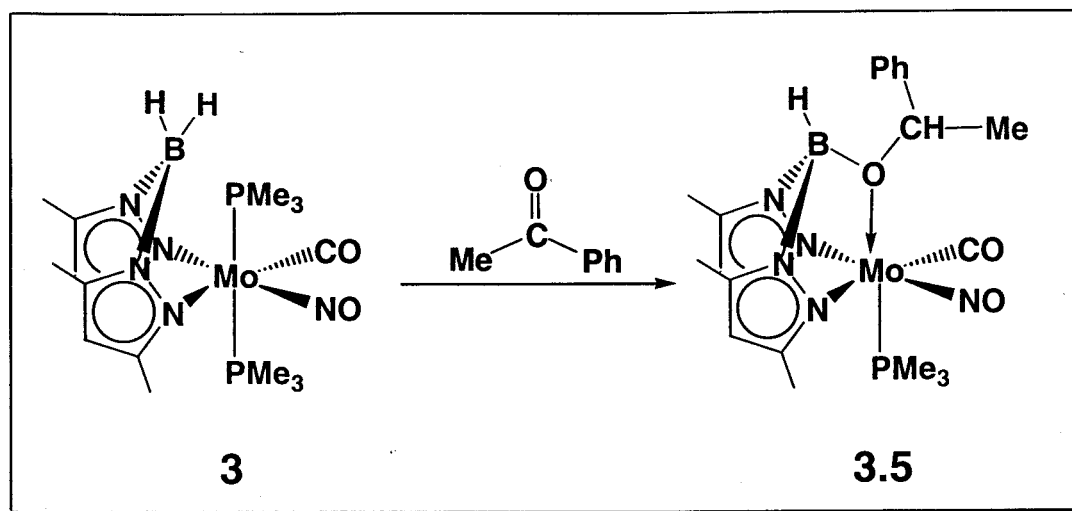
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  4.0, 3.3, 2.7, 2.4 (s,  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  37.8 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BN}_5\text{O}_3\text{PMo}$ : C, 44.0; H, 6.8; N, 13.5.

Exp C, 43.7; H, 6.9; N, 13.7





8 estereoisómeros;

en disolución se observan 4 diastereoisómeros en proporción: 1:0.7:0.7:0.1;

Rdto. 59 %.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino de color morado.

Peso molecular 553.3 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2490;  $\nu(\text{CO})$  1875;  $\nu(\text{NO})$  1605;  $(\text{PMe}_3)$  950

$^1\text{H}$  RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm): En los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se observan grupos de señales que están de acuerdo con la presencia de los distintos isómeros que cabe esperar para este derivado. No obstante, debido a la complejidad de estos espectros no se ha considerado necesario hacer una asignación precisa de cada una de estas señales.

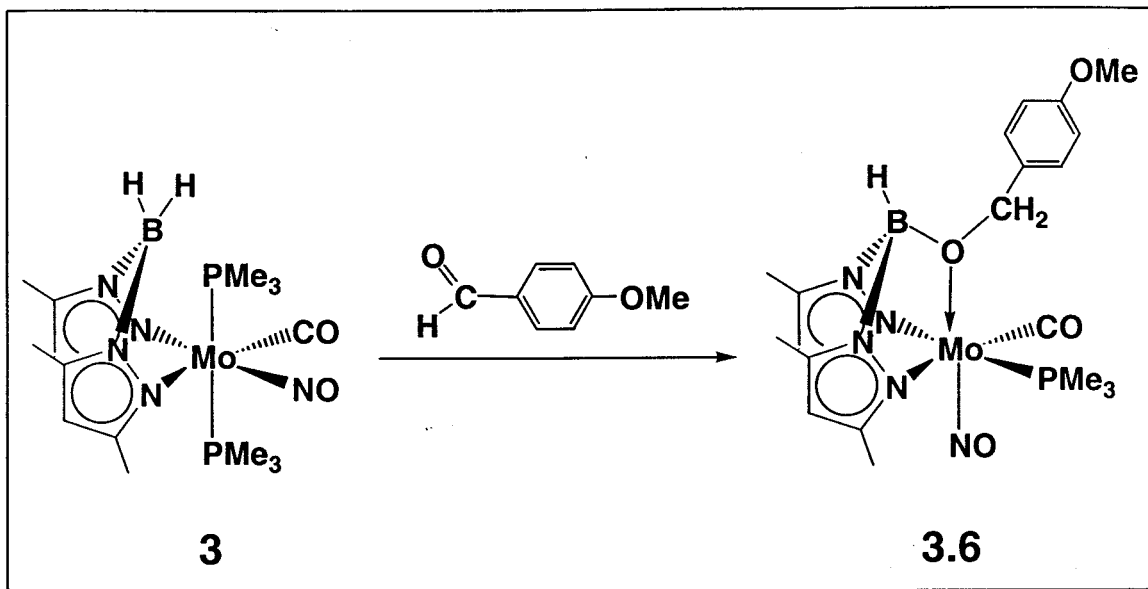
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  5.0, 4.0, 3.2, 3.2 (s,  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  38.6 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BN}_5\text{O}_3\text{PMo}$ : C, 47.8; H, 6.0; N, 12.7

Exp C, 48.1; H, 6.4; N, 12.7





4 estereoisómeros; en disolución se observan 2 diastereoisómeros en proporción 1:0.7;

Rdto. 69 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color morado.

Peso molecular 569.3 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2490;  $\nu(\text{CO})$  1880;  $\nu(\text{NO})$  1605; ( $\text{PMe}_3$ ) 950

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  7.03, 6.70 (m, 2 H cada,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$ ), 5.53, 5.35 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.43, 4.39 (dd, sist. AB, 1 H cada,  $^2J_{\text{HH}} = 12.4$  Hz,  $\text{BOCH}_2\text{-Ar}$ ), 3.27 (s, 3 H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$ ), 2.56, 2.29, 2.12 2.08 (s, 3 H cada,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 0.99 (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 7.8$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ).

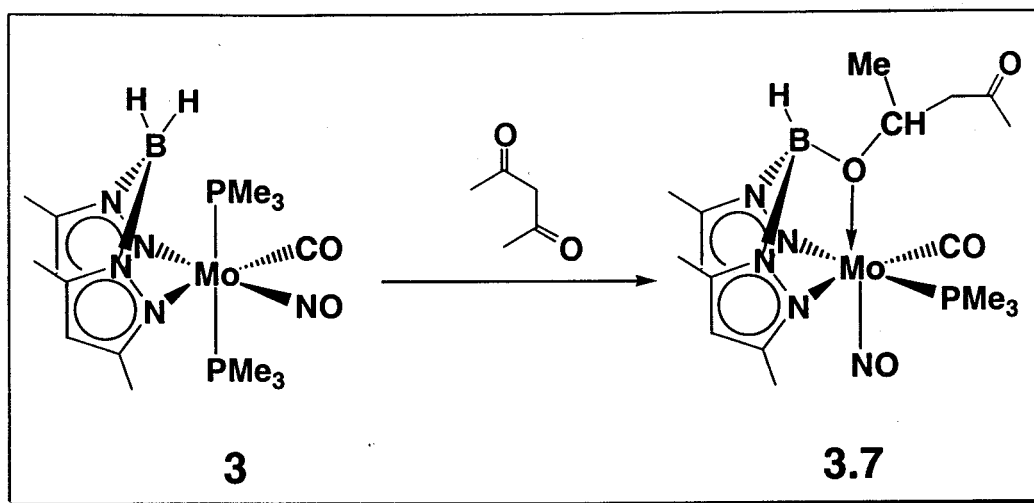
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  249.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $\underline{\text{CO}}$ ), 159.5, 150.7, 150.1, 142.8 (s,  $\underline{\text{CMe}}_{\text{pz}}$ ), 131.1, 130.7, (s,  $\text{C}_q$  Ar), 129.8, 128.8 (s,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 105.5, 105.3 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 73.0 (s,  $\text{BOCH}_2\text{Ar}$ ), 54.4 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$ ), 16.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 24$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 13.9, 13.8, 11.6, 11.5 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  6.1 (s,  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  40.1 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{BN}_5\text{O}_4\text{PMo}$ : C, 46.4; H, 5.9; N, 12.3.

Exp C, 46.6; H, 6.2; N, 12.3



8 estereoisómeros;

en disolución se observan 4 diastereoisómeros en proporción: 1:0.55:0.26:0.13

Rdto. 69 %.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino de color morado.

Peso molecular 533.3 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2485;  $\nu(\text{CO})$  1870;  $\nu(\text{NO})$  1600;  $(\text{PMe}_3)$  950

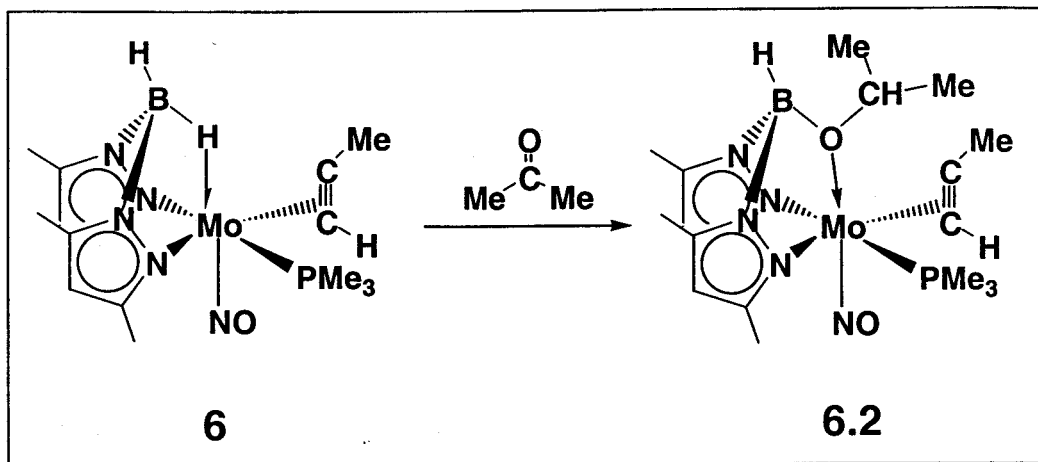
$^1\text{H}$  RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm): En los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se observan grupos de señales que están de acuerdo con la presencia de los distintos isómeros que cabe esperar para este derivado. No obstante, debido a la complejidad de estos espectros no se ha considerado necesario hacer una asignación precisa de cada una de estas señales.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  5.1, 3.9, 2.8, 2.7 (s,  $\text{PMe}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  37.7 (s, BH)

Anál. Calc. para  $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{BN}_5\text{O}_4\text{PMo}$ : C, 42.8; H, 6.2; N, 13.1

Exp C, 43.0; H, 6.2; N, 13.2



4 estereoisómeros; en disolución se observan 2 diastereoisómeros en proporción 1:0.9

Rdto. 75 %.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino de color amarillo anaranjado.

Peso molecular 503.3 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2475;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1765;  $\nu(\text{NO})$  1565;  $(\text{PMe}_3)$  955

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta^*$  7.06 (dq, 1 H,  $^3J_{\text{HP}} = 15.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{HCCMe}$ ), 7.00 (dq, 1 H,  $^3J_{\text{HP}} = 17.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{HCCMe}$ ), 5.80, 5.59, 5.53, 5.36 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.65, 3.39 (h, 1 H cada,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $\text{BOCHMe}_2$ ), 4.10 (qa, 2 H, BH), 2.64, 2.59 (s, 9 H,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 2.56, 2.52 (m, 3 H cada,  $\text{MeCCH}$ ), 2.13, 2.11, 2.09, 2.06, 1.83 (s, 3 H cada,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.35 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $\text{BOCHMe}_2$ ), 1.14 (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 8.1$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 1.09 (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 8.0$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 0.98, 0.92 (d, 3 H cada,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{BOCHMe}_2$ ), 0.65 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $\text{BOCHMe}_2$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  151.6, 151.2 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 150.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6$  Hz,  $\text{HCCMe}$ ), 142.7, 142.3 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 141.1, 141.0 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 138.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5$  Hz,  $\text{HCCMe}$ ), 133.5, 133.4 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 114.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 28$  Hz,  $\text{HCCMe}$ ), 112.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 28$  Hz,  $\text{HCCMe}$ ), 106.3, 105.9, 105.7, 105.3 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 74.5, 67.7 (s,  $\text{BOCHMe}_2$ ), 22.4,

\* Debido a la dificultad de distinguir los diastereoisómeros, se reflejan los datos correspondientes a la mezcla de ambos.

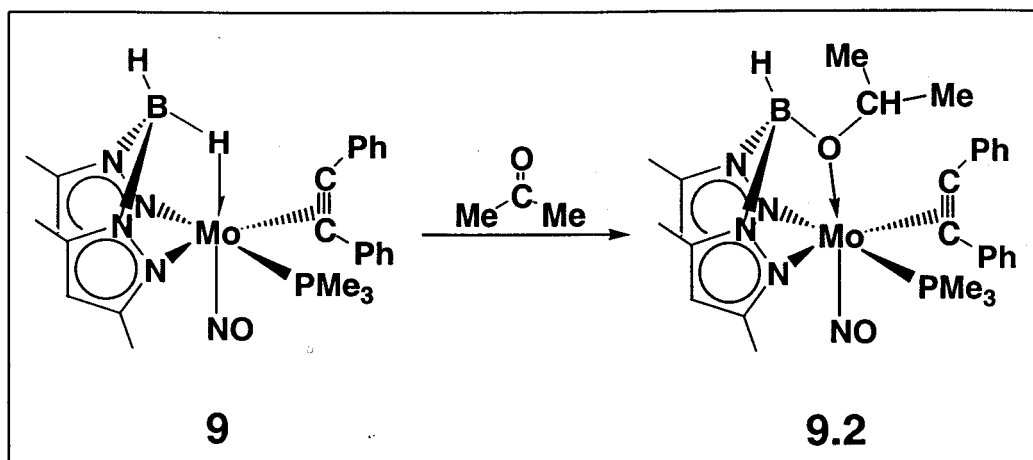
21.8, 21.3, 20.3 (s, BOCHMe<sub>2</sub>), 15.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5 Hz, HCCMe), 14.9 (d, J<sub>CP</sub> = 3 Hz, PMe<sub>3</sub>), 14.6 (d, J<sub>CP</sub> = 3 Hz, PMe<sub>3</sub>), 14.5 (s, Me<sub>pz</sub>), 14.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4 Hz, HCCMe), 14.2, 13.1, 12.0, 11.5, 11.5, 11.4 (s, Me<sub>pz</sub>)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25° C, ppm): δ 14.7, 11.4 (s, PMe<sub>3</sub>)

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25° C, ppm): δ 37.4, 36.8 (s, BH)

Anál. Calc. para C<sub>19</sub>H<sub>35</sub>BN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>PMo: C, 45.4; H, 7.0; N, 13.9

Exp C, 45.6; H, 6.8; N, 14.2.



Rdto. 70 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molecular 641.5 g/mol.

**IR** (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BH})$  2470;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1770;  $\nu(\text{NO})$  1570;  $(\text{PMe}_3)$  955

**$^1\text{H}$  RMN** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  7.40, 7.19, 7.04, 6.92 (m, 10 H, Ph), 5.55, 5.48 (s, 1 H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.13 (qa, 1 H, BH), 3.92 (h, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{BOCHMe}_2$ ), 2.53, 2.18, 2.09, 2.08 (s, 3 H cada,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.13, 1.03 (d, 3 H cada,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz,  $\text{BOCHMe}_2$ ), 1.00 (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 7.9$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  152.1, 151.8 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 147.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 143.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6$  Hz,  $\text{PhCCPh}$ ), 142.6, 141.6 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 139.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 139.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 24$  Hz,  $\text{PhCCPh}$ ), 128.9, 128.3, 127.3, 125.4, 124.6 (s,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 106.0 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 69.5 (s,  $\text{BOCHMe}_2$ ), 22.1, 22.0 (s,  $\text{BOCHMe}_2$ ), 15.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 23$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 14.3, 13.4, 11.7, 11.4 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  0.6 (s,  $\text{PMe}_3$ )

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  37.1 (s, BH)

**Anál. Calc.** para  $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{BN}_5\text{O}_2\text{PMo}$ : C, 56.2; H, 6.5; N, 10.9.

**Exp C**, 56.2; H, 6.5; N, 11.1

En las Tablas 2 y 3 se recogen los datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  más significativos de la mezcla de isómeros de los compuestos 3.1-3.7.

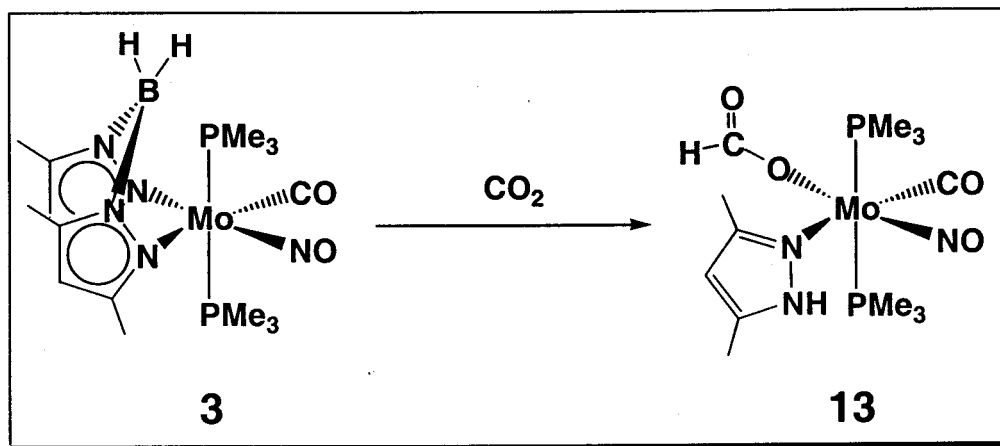
Tabla 2: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 3.1-3.7.

			$\text{BOCH}_n$	$^3J_{\text{HH}}/\text{Hz}$	BH	$\text{PMe}_3$ (d)	$^2J_{\text{HP}}/\text{Hz}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
Aldehídos	n = 3	3.1	3.42, 3.08		3.99	1.06, 1.04	7.8	8.9, 7.6
	n = 2	3.6	4.77, 4.69 (dd, sist. AB)	$^2J_{\text{HH}} =$ 12.4 Hz		0.99 0.96	7.8 7.9	6.1, 5.2
Cetonas simétricas	n = 1	3.2	3.89, 4.28 (h)	6.5	4.15	1.09, 1.07	7.6	5.7, 4.5
		3.3	6.60, 6.21 (s)		4.26	1.07	7.7	4.4, 4.1
Cetonas asimétricas		3.4	3.67 (m) 3.64 (dq) 3.34 (dq) 3.26 (dq)	9,7, 6.4 8.5, 6.6 9.6, 6.4	4.12	1.15, 1.14 1.13	7.6 8.0	4.0, 3-3, 2.7, 2.4
		3.5	5.30, 4.97, 4.96, 4.77 (q)	6.7	4.19	1.14, 1.11, 1.10, 1.09	7.8	5.0, 4.0, 3.2, 3.2
		3.7	4.80, 4.33 (sx)	6.5	4.14	1.23, 1.18, 1.08, 1.06	7.8 7.7	5.1, 3.9, 2.8, 2.7

Tabla 3: Algunos datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 3.1-3.7.

			$\text{BOCH}_n$	$\text{CO (d)}$	$^2J_{\text{CP}}$ (Hz)	$\text{PMe}_3 \text{ (d)}$	$J_{\text{CP}}$ (Hz)
Aldehídos	n = 3	3.1	58.6, 58.3	249.7	10	16.0	24
	n = 2	3.6	73.0, 72.9	254.8, 249.8	9	16.1 16.1	23 24
Cetonas simétricas	n = 1	3.2	73.8, 73.0	254.4, 250.5	9	16.5, 16.4	24
		3.3	85.6, 85.3	255.7, 251.1	9	16.8 16.5	23 24
Cetonas asimétricas		3.4	84.6, 83.8, 83.4, 83.2	254.9, 254.8, 250.5, 249.9	9	17.0, 16.8, 16.6, 16.3	23
		3.5	78.9, 78.5, 78.3, 77.8	254.9 254.2 250.5 249.7	9 7 9 10	16.6, 16.5 16.2	24
		3.7	74.3, 74.0, 73.3	254.7, 252.1	17	16.2	24



II.2.5.- Reacción del compuesto 3 con CO<sub>2</sub>:**Síntesis:**

Se disuelven 481 mg (1 mmol) del compuesto 2 en THF (30 ml) y se trasvasa la disolución a un Fischer-Porter, donde tras evaporar el gas inerte se introduce 1.5 atm de CO<sub>2</sub>. La mezcla de reacción se deja agitando 16 h a 50° C, se evaporan los componentes más volátiles bajo presión reducida y se extrae el residuo sólido con 2x20 ml de éter de petróleo. La disolución resultante se filtra, se concentra y se enfría a -20° C, permitiendo la obtención de cristales de color naranja del compuesto 13. Rdto: 45%.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color naranja.

Peso molecular 447.3 g/mol.

IR (nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{NH})$  3275;  $\nu(\text{CO})$  1915;  $\nu_{\text{asim}}(\text{OCO})$  1635;  $\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  1575,  $\nu(\text{NO})$  1565; (PMe<sub>3</sub>) 945

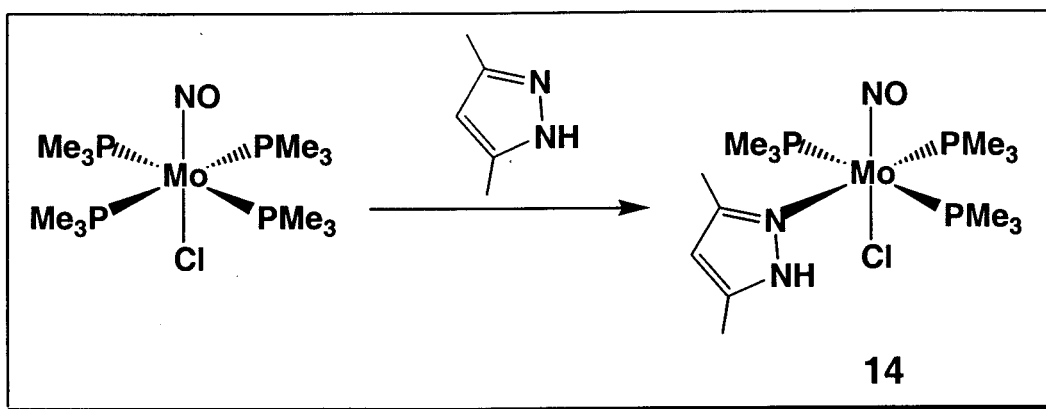
<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25° C, ppm):  $\delta$  14.66 (s, 1 H, NH<sub>pz</sub>), 8.72 (s, 1 H, HCO<sub>2</sub>), 5.57 (s, 1 H, CH<sub>pz</sub>), 2.46, 1.89 (s, 3 H cada, Me<sub>pz</sub>), 1.01 (t, 18 H, <sup>2</sup>J<sub>ap HP</sub> = 3.2 Hz, 2 PMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25° C, ppm):  $\delta$  251.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10 Hz, CO), 170.2 (s, HCO<sub>2</sub>), 151.5, 143.3, 140.7 (s, CMe<sub>pz</sub>), 105.7 (s, CH<sub>pz</sub>), 15.0 (t, J<sub>ap CP</sub> = 11 Hz, PMe<sub>3</sub>), 14.4, 10.2 (s, Me<sub>pz</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25° C, ppm):  $\delta$  -5.5 (s, 2 PMe<sub>3</sub>)

Anál. Calc. para C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Mo: C, 34.9; H, 6.1; N, 9.4

Exp C, 35.2; H, 6.0; N, 9.8

**Síntesis:**

Se disuelven 0.465 g (1 mmol) del compuesto  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$ <sup>[42]</sup> y 0.106 g (1.1 mmol) de 3,5-dimetilpirazol en tolueno (25 ml). La disolución se agita durante 72 h. a 100 °C. Al cabo de este período se evapora el disolvente bajo presión reducida, se añaden 30 ml de éter de petróleo y se agita durante unos minutos. La disolución resultante se filtra, se concentra y se deja enfriar lentamente a -20 °C. El compuesto se aísla como un sólido cristalino de color amarillo. Rdto. 60 %.

El derivado **14** se obtiene también como un subproducto durante la preparación de los complejos **7** y **8**. El rendimiento aumenta considerablemente cuando las reacciones se llevan a acabo a la temperatura de 60 °C.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molecular 485.80 g/mol.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{NH})$  3259;  $\nu(\text{NO})$  1525;  $\nu(\text{PMe}_3)$  952

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  12.15 (s, 1 H,  $\text{NH}_{\text{pz}}$ ), 5.58 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ) 2.52, 1.61 (s, 3 H cada,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.41 (d, 9 H,  $^2J_{\text{HP}} = 6.9$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 1.07 (t, 18 H,  $^2J_{\text{ap HP}} = 2.7$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ).

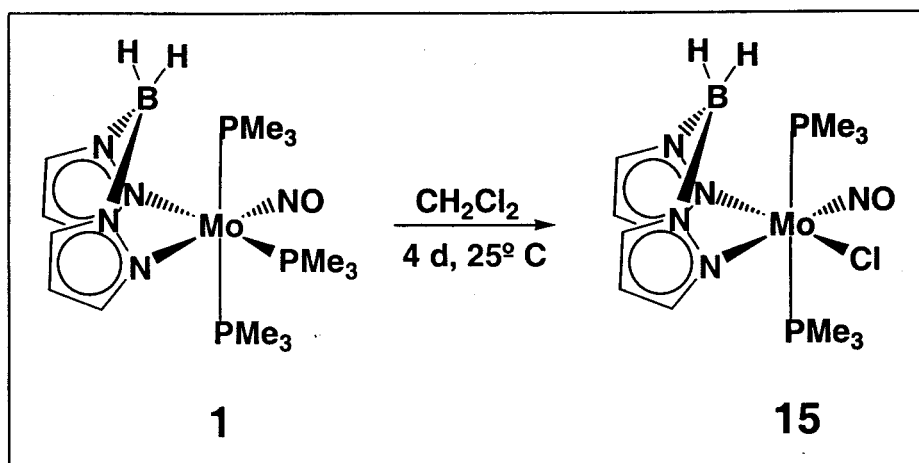
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  151.3, 138.6 (s,  $\text{CMe}_{\text{pz}}$ ), 106.2 (s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 21.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 20$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ), 16.4 (t,  $J_{\text{ap CP}} = 9$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 14.3, 9.8 (s,  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25° C, ppm):  $\delta$  15.6 (t,  $^2J_{\text{PP}} = 16$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 1.2 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 16$  Hz, 2  $\text{PMe}_3$ ).

Anál. Calc. para  $\text{C}_{14}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{OP}_3\text{ClMo}$ : C, 34.6; H, 7.3; N, 8.7

Exp C, 34.5; H, 6.9; N, 8.7

II.2.6.- Síntesis de los derivados de Mo(I)  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\text{MoX}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$ , ( $\text{X}=\text{Cl}$  (15);  
 $\text{NCO}$  (16);  $\text{NCS}$  (17)):



**Síntesis:**

Se disuelven 0.258 g (0.52 mmol) del compuesto **11** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml) y la disolución que resulta se agita durante cuatro días a la temperatura ambiente, al término de los cuales el color ha cambiado desde el naranja original al verde. Se evapora el disolvente bajo presión reducida, se añaden 3x30 ml de éter de petróleo y se agita durante unos minutos. La disolución resultante se filtra, se concentra y se enfría lentamente a  $-20^\circ \text{C}$ , permitiendo la obtención de cristales de color verde del producto **14**. Rdto. 85 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color verde.

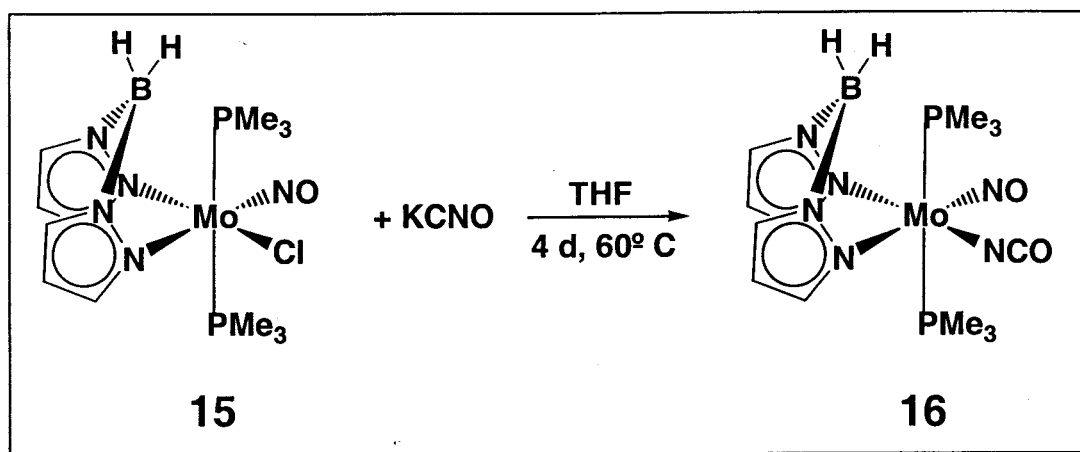
Peso molecular 458.5 g/mol.

$\mu_{\text{ef}} = 2.12 \text{ mB}$

**IR** (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CH}_{\text{pz}})$  3114 y 3105;  $\nu(\text{BH}_2)$  2376, 2345 y 2293;  $\nu(\text{NO})$  1605; ( $\text{PMe}_3$ ) 950

**Anál. Calc.** para  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{BN}_5\text{OP}_2\text{ClMo}$ : C, 31.4; H, 5.3; N, 15.3

**Exp** C, 31.6; H, 5.6; N, 15.4

**Síntesis:**

Se disuelven 0.137 g (0.30 mmol) del compuesto **15** y 25 mg (0.30 mmol) de KCNO en THF (30 ml) y la mezcla se agita durante cuatro días a 60° C. Transcurrido este tiempo se evapora el disolvente bajo presión reducida, se añaden 2x25 ml de éter de petróleo y se agita durante unos minutos. La disolución resultante se filtra, se concentra y se enfría lentamente a -20° C. El compuesto **16** se aísla como un sólido cristalino de color verde. Rdto. 70 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color verde.

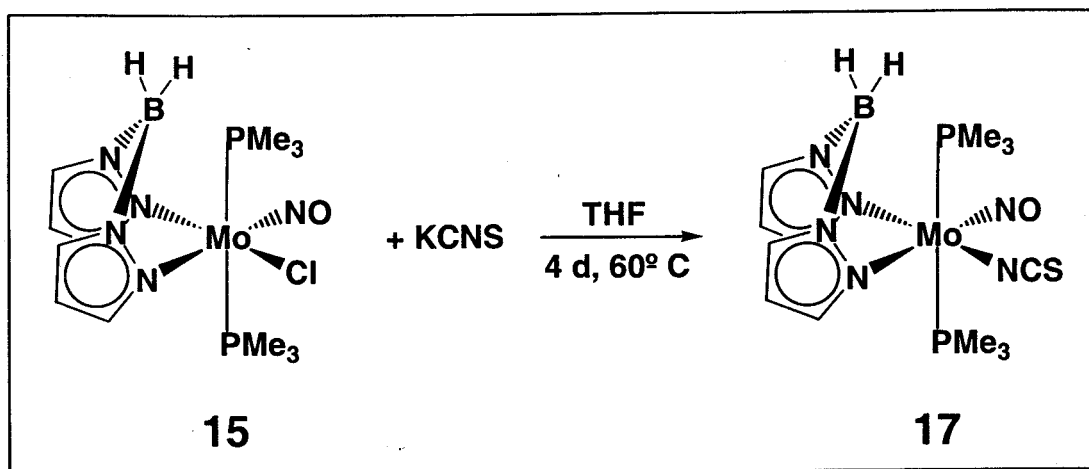
Peso molecular 467.1 g/mol.

$\mu_{\text{ef}} = 1.65 \text{ mB}$

**IR** (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CH}_{\text{pz}})$  3115;  $\nu(\text{BH}_2)$  2436, 2375 y 2293;  $\nu(\text{CNO})$  2220;  $\nu(\text{NO})$  1606;  $(\text{PMe}_3)$  950

**Anál. Calc.** para  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{BN}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Mo}$ : C, 33.4; H, 5.6; N, 18.0

**Exp** C, 33.3; H, 5.7; N, 17.8

**Síntesis:**

La síntesis de **17** es análoga a la del compuesto **16**. Rdto. 43 %.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido cristalino de color verde.

Peso molecular 483.2 g/mol.

$\mu_{\text{ef}} = 1.87 \text{ mB}$

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CH}_{\text{pz}})$  3104;  $\nu(\text{BH}_2)$  2412, 2385 y 2289;  $\nu(\text{CNS})$  2057;  $\nu(\text{NO})$  1632;  $\nu(\text{PMe}_3)$  954

Anál. Calc. para  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{BN}_6\text{OP}_2\text{SMo}$ : C, 32.3; H, 5.4; N, 17.4

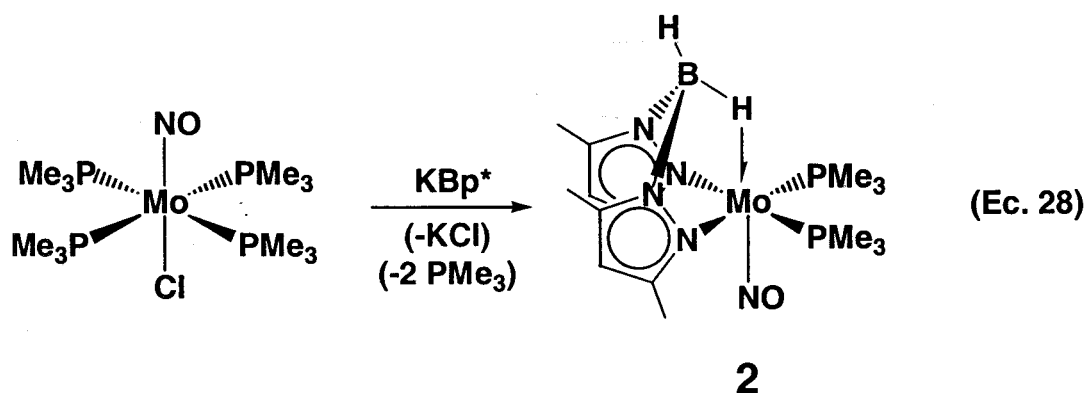
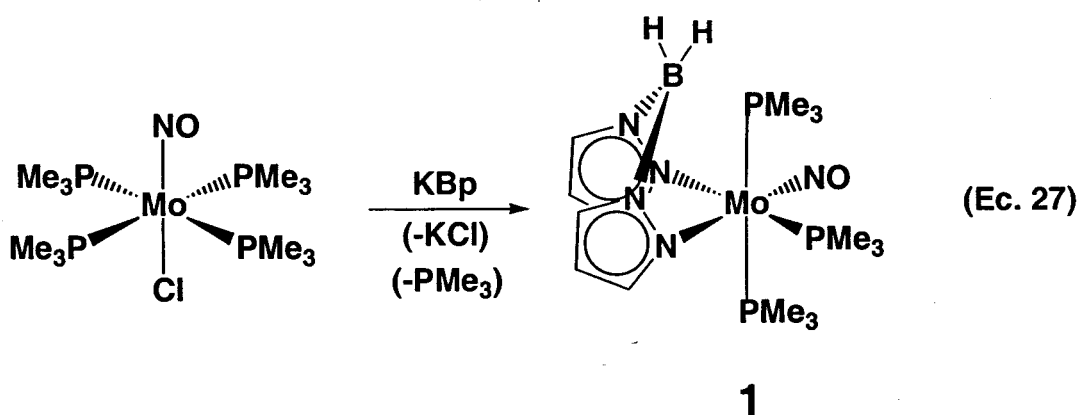
Exp C, 32.7; H, 5.4; N, 17.0

## **II.3- ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS**

## II.3.- ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

II.3.1.- Síntesis de los complejos  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$  (1) y  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$  (2):

Las reacciones del clorocomplejo  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$ <sup>[42]</sup> con las sales de potasio de los ligandos dihidrobis(pirazolil)borato [ $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2 = \text{Bp}$ ] y dihidrobis(3,5-dimetil-pirazolil)borato [ $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)_2 = \text{Bp}^*$ ] conducen respectivamente a la obtención de los derivados  $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$  (1) y  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$  (2) de acuerdo con las ecuaciones 27 y 28.



En el proceso representado en la Ec. 27 tiene lugar la sustitución del átomo de cloro de uno de los ligandos fosfina del complejo  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$  por un ligando dihidrobis(pirazolil)borato, que se coordina al centro metálico a través de dos átomos de

nitrógeno, uno de cada anillo de pirazolilo. El ligando Bp actúa en el complejo **1** como ligando aniónico bidentado, donador de tres electrones.

En el seguimiento mediante espectroscopía de RMN de la reacción de la Ec. 28 se observa que también en este caso se forma inicialmente un compuesto que contiene tres ligandos  $\text{PMe}_3$ , y que probablemente corresponde al derivado análogo de  $\text{Bp}^*$ ,  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$ . Sin embargo, en disolución, en ausencia de un exceso de  $\text{PMe}_3$ , esta especie es inestable y pierde con mucha facilidad una molécula de trimetilfosfina para dar lugar al producto **2** que es el que se obtiene normalmente después de trabajar la reacción. En este compuesto, la capa de valencia del átomo de molibdeno alcanza una configuración de 18 electrones virtud a la formación de un enlace adicional de tres centros y dos electrones entre el átomo de Mo y uno de los enlaces B-H del ligando  $\text{Bp}^*$ , lo que implica que, en un sentido formal, este ligando cede cinco electrones al metal y se comporta como tridentado.

En contraste, el derivado análogo de Bp  $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$  (**1**) es bastante estable tanto en disolución (en disolventes no clorados) como en estado sólido y no experimenta el proceso de disociación de fosfina.

Esta diferencia de comportamiento en el modo de coordinación al centro metálico que presentan los ligandos Bp y  $\text{Bp}^*$  en los complejos **1** y **2** probablemente tiene su origen en efectos estéricos. Diversos trabajos aparecidos en la bibliografía<sup>[5]</sup> así como las investigaciones llevadas a cabo recientemente por nuestro grupo de investigación con los complejos  $\text{Bp}'\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NR}')\text{R})(\text{CO})_2\text{L}$  ( $\text{Bp}' = \text{Bp}, \text{Bp}^*$ )<sup>[13]</sup> ponen de manifiesto que las interacciones agósticas entre el centro metálico y uno de los enlaces B-H del ligando  $\text{Bp}'$  se producen más fácilmente cuantos más impedimentos estéricos tenga este ligando. Se ha sugerido que las repulsiones estéricas entre los sustituyentes en la posición 3 de los anillos de pirazol del  $\text{Bp}'$  obligan a este ligando, cuando se coordina al metal, a adoptar una configuración de bote mas pronunciada que en el caso de que estas repulsiones no existan o sean menores, lo que induce una aproximación del átomo de boro al centro metálico, favoreciendo así la interacción agóstica Mo-H-B.

Los datos analíticos y espectroscópicos para los complejos **1** y **2** están de acuerdo con la formulación propuesta. El espectro de IR del complejo **2** muestra entre otras, dos bandas de intensidad media a 1995 y 2470  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones de tensión de los enlaces B-H terminal y agóstico respectivamente. A diferencia, el espectro de IR de compuesto **1** presenta un grupo de bandas centradas a



2415  $\text{cm}^{-1}$  con distintas intensidades relativas, debidas a las combinaciones de los modos normales de vibración que corresponden a las tensiones de los enlaces B-H de un grupo  $\text{BH}_2$ .

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{11}\text{B}$  del compuesto **2** confirman la existencia de la interacción agóstica Mo-H-B. Así, en el espectro de  $^1\text{H}$  se observa una señal de resonancia para cada uno de los protones del grupo  $\text{BH}_2$  del ligando  $\text{Bp}^*$ , en forma de pseudocuartetes muy anchos, con una diferencia de más de 4 ppm entre los valores de sus desplazamientos químicos. [ $\delta$  -0.31 (qa, Mo-H-B) y 3.85 (qa, H-B-H)]

En el espectro de RMN de  $^{11}\text{B}$ , el desplazamiento químico del átomo de B aparece a 20.4 ppm, muy próximo a los valores que se han observado en los complejos análogos  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NR}')\text{R})(\text{CO})_2$ . Además, los precedentes encontrados en éste y en otros sistemas parecidos, ponen de manifiesto que la señal del átomo de B en los compuestos con interacción agóstica M-H-B aparece siempre a campo algo más alto que en los compuestos similares en los que el ligando  $\text{Bp}'$  se coordina según el modo bidentado clásico. De acuerdo con estas observaciones, en el compuesto **1**, la señal que corresponde al átomo de B aparece a campo más bajo (31.9 ppm.)

Los datos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  del compuesto **2** están de acuerdo con una disposición *cis* de dos ligandos fosfina magnéticamente equivalentes. Este hecho se debe a la existencia en **2** de un plano de simetría que contiene al átomo de boro y posibilita que los anillos de pirazolilo resulten también magnéticamente equivalentes.

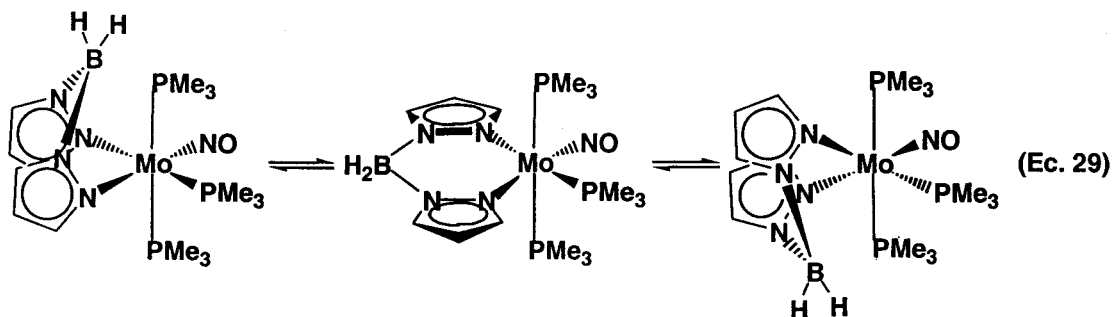
La estructura molecular del compuesto **1** queda determinada por la presencia de los tres ligandos fosfina, que adoptan una disposición meridional, como es fácil deducir de los datos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los grupos  $\text{PMe}_3$ , que se recogen en la Tabla 4:

Tabla 4: Datos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los ligandos  $\text{PMe}_3$  del compuesto **1**

	<b>trans-(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>PMe<sub>3</sub></b>
$^1\text{H}$	0.84 (t, $^2J_{\text{ap HP}} = 2.1$ Hz)	1.29 (d, $^2J_{\text{HP}} = 6$ Hz)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	22.3 (t, $J_{\text{ap CP}} = 19$ Hz)	16.8 (d, $J_{\text{CP}} = 10$ Hz)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	-1.1 (d, $^2J_{\text{ap PP}} = 13$ Hz)	4.9 (t, $^2J_{\text{PP}} = 13$ Hz)

Hay que resaltar que la equivalencia de los dos ligandos  $\text{PMe}_3$  dispuestos mutuamente *trans* implica la existencia de algún proceso fluxional en el compuesto **1**.

Este movimiento fluxional podría consistir en la inversión de la configuración de bote del ciclo  $\text{MoN}_4\text{B}$ , de forma que el grupo  $\text{BH}_2$  alterne rápidamente su posición a un lado y otro del plano ecuatorial de la molécula, que se convertiría en un plano efectivo de simetría, como se representa en la ecuación 29. Este tipo de proceso se ha propuesto con anterioridad en trabajos de nuestro grupo de investigación con complejos de Ni y Pd que contienen ligandos del tipo dihidrobis(pirazolil)borato.<sup>[20]</sup>

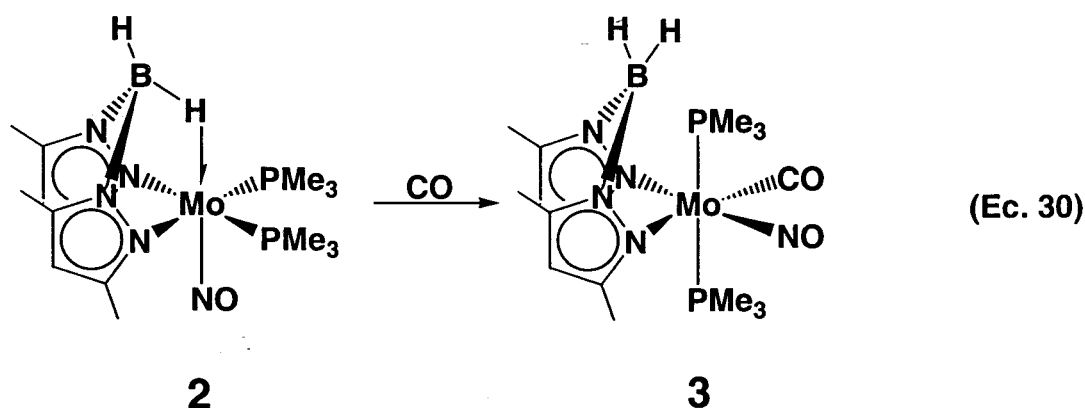


### II.3.2.- Síntesis de los complejos $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{MoL}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$ ( $\text{L} = \text{CO}$ (3), $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (4)):

El grupo agóstico B-H se puede considerar como un ligando relativamente débil y por tanto susceptible de ser desplazado por otros ligandos que, bien posean características donadoras más acusadas, y/o la posibilidad de formar un enlace más fuerte mediante retrodonación desde el centro metálico. Sin embargo, es importante destacar que debido a la naturaleza intramolecular de esta interacción, es necesario tener también en cuenta tanto la componente entrópica del proceso como los factores estéricos de los restantes ligandos del complejo.

#### II.3.2.1 Reacción del complejo 2 con CO:

La reacción del compuesto 2 con monóxido de carbono tiene lugar en condiciones relativamente suaves (3 h. a la temperatura ambiente) y produce un sólido cristalino de color naranja de composición  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  (3), como se representa en la Ecuación 30:



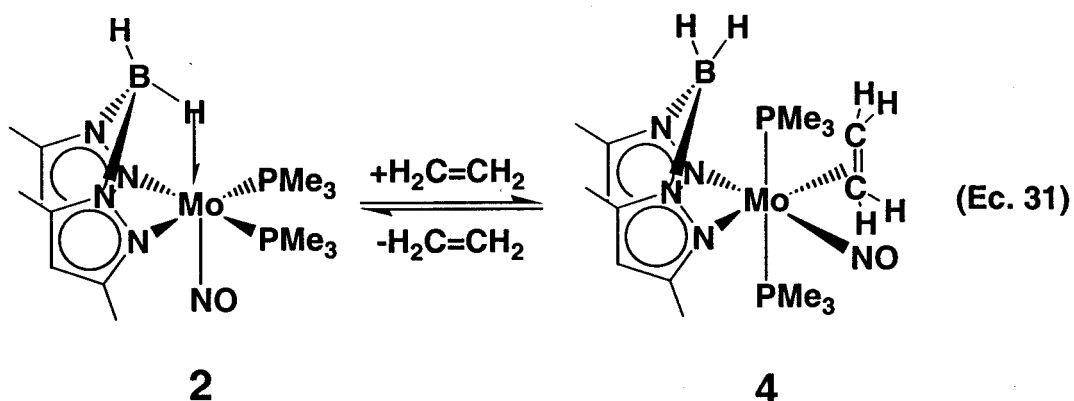
La especie 3 es térmicamente bastante estable y en estado sólido puede manejarse durante cortos períodos de tiempo en contacto con el oxígeno y la humedad atmosféricos sin que se observe ningún síntoma de descomposición. Es importante señalar que el aducto  $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_3\text{Pt}(\text{CO})\text{Me}_3$  que se obtiene en la reacción de CO con el complejo  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz})_2]_3\text{PtMe}_3$  y que fue descrito por King y col.<sup>[10]</sup> es muy inestable y pierde con facilidad el grupo carbonilo coordinado para dar origen al compuesto que

contiene la interacción agóstica M-H-B. Aparentemente, el alto estado de oxidación (+4) del Pt, limita la posibilidad de retrodonación de densidad de carga a los orbitales  $\pi^*$  del ligando carbonilo, e impide por tanto la formación de un enlace Pt-CO estable. Esta diferencia en el comportamiento de los aductos de  $\text{Pt}^{4+}$  y  $\text{Mo}^0$  se ve reflejada en sus frecuencias  $\nu(\text{CO})$  de IR; en la especie de platino aparece a  $2125\text{ cm}^{-1}$ , muy cercana a la que corresponde al CO libre, y en la de molibdeno a  $1890\text{ cm}^{-1}$ , un valor de frecuencia mucho menor y que es indicativo de la existencia de una fuerte retrodonación desde el centro metálico. Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para el complejo **3** están en excelente concordancia con la estructura propuesta para el mismo. La presencia de una banda intensa de IR a  $1890\text{ cm}^{-1}$  y de un triplete a  $240.1\text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{CP}} = 10\text{ Hz}$ ) en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  revelan, claramente, la existencia de un ligando CO coordinado en la molécula. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra un triplete de acoplamiento virtual para los dos grupos  $\text{PMe}_3$ , característico de una distribución *trans* de estos ligandos. Como en el caso del complejo **1**, la actividad dinámica de la molécula de este complejo da lugar a la creación de un plano efectivo de simetría. El cambio de estereoquímica de los grupos fosfina que se produce en la transformación **2**→**3** se puede atribuir al elevado efecto *trans* de los ligandos CO y NO, y parece probable que facilite la incorporación de la molécula de CO para formar el complejo **3**.

### II.3.2.2 Reacción del complejo **2** con etileno:

La interacción de una disolución en THF del compuesto **2** con 1 atm. de  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  a  $25^\circ\text{ C}$  origina un sólido cristalino de color amarillo caracterizado como  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{NO})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)_2$  (**4**), como se muestra en la ecuación 31:

La reacción es reversible y en disolución, cuando no existe un exceso de etileno, el compuesto **4** da lugar rápidamente al compuesto de partida. Por tanto, para evitar esta transformación, todas las manipulaciones del compuesto **4** han de llevarse a cabo en atmósfera de etileno. Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para esta sustancia están de acuerdo con la formulación que se propone para ella. El espectro de IR del complejo **4** presenta una absorción de pequeña intensidad a  $3030\text{ cm}^{-1}$ , que puede atribuirse a la vibración de tensión,  $\nu(\text{C-H})$ , del grupo etileno presente en la molécula.



Las bandas originadas por el nujol ( $1455\text{ cm}^{-1}$ ), el NO coordinado ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ) y el ligando Bp\* ( $1541\text{ cm}^{-1}$ ) probablemente enmascaran la absorción que corresponde a la frecuencia  $\nu(\text{C}=\text{C})$  del etileno coordinado y que cabe esperar que aparezca en esta zona del espectro de IR. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  registrado en atmósfera de  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , las resonancias de los átomos de hidrógeno de la molécula de etileno coordinada aparece a  $\delta$  1.99 y 1.60 en forma de multipletes anchos, mientras que en el de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , los átomos de carbono de este ligando presentan un triplete agudo centrado a  $\delta$  38.4 ( $^2J_{\text{CP}} = 4\text{ Hz}$ ), como consecuencia del acoplamiento con dos átomos de fósforo magnéticamente equivalentes. Parece por tanto probable, como en el caso del compuesto 1, que la actividad dinámica de la molécula de este complejo dé lugar a la creación de un plano efectivo de simetría que iguala magnéticamente a los ligandos fosfina y a los grupos  $\text{CH}_2$  de la molécula de etileno. Este último ligando estaría coordinado al metal en una posición perpendicular al plano ecuatorial de la molécula del complejo 4.



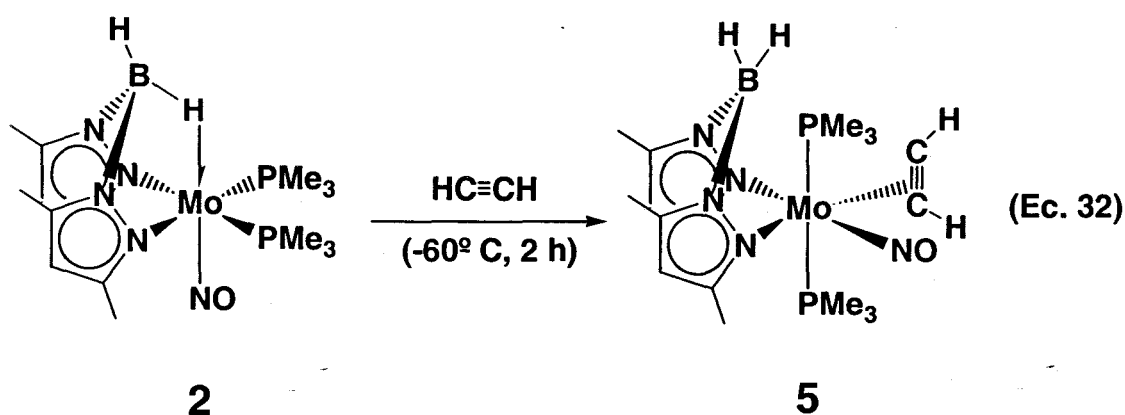
II.3.3.- Reacciones de los compuestos  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$  (1) y

$[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$  (2) con los alquinos. Síntesis y caracterización estructural del derivado

$[(\mu\text{-CHCH}_2)\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_4\text{NO})(\text{PMe}_3)$  (12):

II.3.3.1 Reacción del complejo 2 con acetileno a baja temperatura. Síntesis del complejo  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2(\text{HC}\equiv\text{CH})$  (5):

Cuando una disolución del compuesto 2 se hace reaccionar con 0.5 atm. de acetileno a la temperatura de  $-60^\circ\text{C}$ , durante 2 horas, se obtiene el compuesto 5, que se aísla en forma de cristales de color rojo oscuro (Ec. 32).



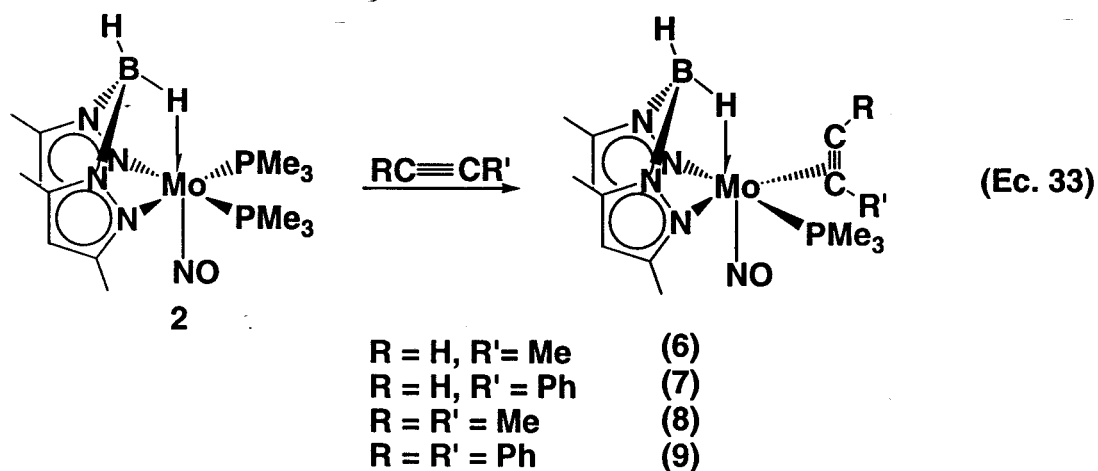
Dicho compuesto es muy inestable a la acción del aire, tanto en disolución como en estado sólido. Las propiedades espectroscópicas observadas para este derivado están de acuerdo con una estructura similar a la descrita para los aductos análogos de monóxido de carbono y etileno, compuestos 3 y 4 respectivamente. La retrodonación de densidad de carga del centro metálico a los orbitales antienlazantes del etino conduce al debilitamiento del triple enlace, que ve reflejado en la disminución, con referencia a la del etino libre, de la frecuencia de vibración  $\text{C}\equiv\text{C}$ , que aparece en el espectro de IR de 5 a  $1655\text{ cm}^{-1}$ . Esta frecuencia de vibración tan baja se aproxima mucho a la del etileno libre ( $1623\text{ cm}^{-1}$ ) y por tanto en 3 el ligando  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  podría considerarse como un metalaciclopropeno.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  presenta entre otras, una única señal a  $\delta\ 122.8$  ( $^2J_{\text{CP}} = 14\text{ Hz}$ ) para los dos átomos de carbono del ligando etino. El espectro de  $^1\text{H}$

confirma esta equivalencia, ya que los dos protones acetilénicos resuenan juntos a  $\delta$  7.77 ( $^2J_{\text{HP}} = 3.8$  Hz). Los dos ligandos fosfina también aparecen en este complejo magnéticamente iguales, y por tanto la equivalencia de los dos grupos CH del ligando etino se puede explicar considerando la existencia de un movimiento fluxional del ligando Bp\* análogo al descrito para los complejos 1, 3 y 4. El giro libre de la molécula de etino alrededor del enlace con el centro metálico parece improbable debido al fuerte carácter  $\pi$  que presenta la interacción M-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en el complejo 5.

### II.3.3.2 Reacción del complejo 2 con alquinos sustituidos. Síntesis de los complejos $(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\text{RC}\equiv\text{CR}')$ (R=H, R'=Me (6); R'=Ph (7); R=R'=Me (8); R=R'=Ph (9)):

El tratamiento de las disoluciones del compuesto 2 en THF con alquinos sustituidos sigue un curso distinto del que se ha descrito anteriormente para la reacción con acetileno y conduce en todos los casos estudiados a la formación de los complejos con interacción agóstica  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\text{RC}\equiv\text{CR}')$  como únicos productos (Ec. 33):



En estos casos la reacción transcurre con la sustitución de uno de los ligandos fosfina por una molécula de alquino sin que se produzca ningún cambio apreciable en el enlace agóstico Mo-H-B.

Los nuevos productos sintetizados se obtienen como sólidos cristalinos de color rojo ó amarillo, muy solubles en los disolventes orgánicos comunes como el éter de petróleo, éter etílico, etc.

El estudio de los datos analíticos y espectroscópicos de IR y de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ , que figuran en la parte experimental de este capítulo y cuyos datos más representativos figuran en las Tablas 5-9, permite la caracterización estructural de los compuestos 6-9.

Tabla 5: Algunos datos de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos 6 y 7.

	$\text{HC}\equiv$	$J$ (Hz)	$\text{PMe}_3$	$^2J_{\text{HP}}$ (Hz)	BH	BHMo
6	7.52 (dq)	$^3J_{\text{HP}} = 18.6$ $^4J_{\text{HH}} = 1.7$	1.02	d, 8.3	3.55	0.15
7	8.17	$^3J_{\text{HP}} = 18.6$	1.00	d, 8.4	3.65	0.10

Tabla 6: Algunos datos de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos 8 y 9.

	$\text{R} = \text{R}'$	$\text{PMe}_3$	$^2J_{\text{HP}}$ (Hz)	BH	BHMo
8	2.37, 2.18	1.08 (d)	8.2	3.55	0.11
9	7.54, 6.99	0.94 (d)	8.5	3.56	0.55

Tabla 7: Algunos datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 6 y 7.

	$\text{HC}\equiv$	$^2J_{\text{CP}}$ (Hz)	$\equiv\text{CR}$	$^2J_{\text{CP}}$ (Hz)	$\text{PMe}_3$	$J_{\text{CP}}$ (Hz)
6	121.8 (d)	28	145.4 (d)	6	15.1 (d)	26
7	129.9 (d)	29	148.3 (d)	6	15.1 (d)	26

Tabla 8: Algunos datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 8 y 9.

	$\text{C}\equiv\text{C}$	$^2J_{\text{CP}}$ (Hz)	$\text{PMe}_3$ (d)	$J_{\text{CP}}$ (Hz)
8	142.8 (d)	6	15.9	25
	130.5 (d)	26		
9	150.4 (d)	6	15.3	25
	145.4 (d)	24		

Tal y como sucedía con el compuesto 2, los compuestos 6-9 presentan una interacción no clásica de 3 centros y 2 electrones, B-H-Mo, como se puede deducir de



las señales de resonancia de los átomos de H de las agrupaciones BH y BHMo, que resuenan en todos los casos con una diferencia aproximada entre ellas de 3.5 ppm en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de estos compuestos (Tablas 5 y 6).

En los espectros de IR de estos compuestos también es posible distinguir la agrupación BH de la agrupación BHMo, apareciendo ésta última, en todos los casos, a frecuencias menores, como se puede apreciar en la Tabla 9:

La coordinación de los alquinos, que actúan en estos compuestos como donadores de 2 electrones, al átomo de Mo queda claramente de manifiesto por la observación de las vibraciones de tensión de los triples enlaces en los espectros de IR de los compuestos 6-9 (Tabla 9), todas ellas mucho más bajas que las correspondientes a los alquinos libres, que varían entre 2190-2260  $\text{cm}^{-1}$ , como consecuencia de la retrodonación de densidad de carga del átomo de Mo a los orbitales  $\pi^*$  del enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Sin embargo, en todos los casos la retrodonación es más débil que en el compuesto 5, en el que la frecuencia de vibración del acetileno coordinado es de 1655  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabla 9: Algunos datos de los espectros de IR de los compuestos 6-9 ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ).

	$\nu(\text{BH})$	$\nu(\text{BHMo})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
2	2472	1995	-
6	2470	2110	1750
7	2475	2065	1750
8	2475	2165	1810
9	2475	2045	1795

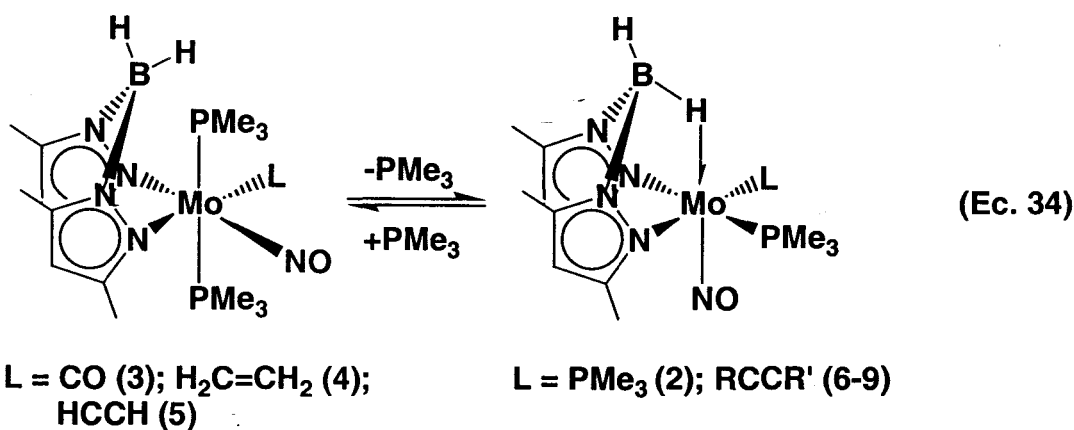
La coordinación de los acetilenos se confirma con la aparición de señales de resonancia correspondientes a los átomos de C del triple enlace en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de estos compuestos (Tablas 7 y 8), que en todos los casos aparecen como un doblete debido al acoplamiento con el átomo de P del ligando  $\text{PMe}_3$ . Sin embargo, la constante de acoplamiento  $^2J_{\text{CP}}$  es muy diferente, en los compuestos 8 y 9, para ambos carbonos del triple enlace alquínico, incluso cuando los alquinos están simétricamente sustituidos. La inequivalencia de ambos átomos de C del triple enlace en el caso de los alquinos simétricamente sustituidos (8 y 9), indica que el giro alrededor del enlace Mo-alquino está impedido, lo cual seguramente se debe tanto a factores

estéricos como electrónicos, debiendo ser importante la retrodonación del M al ligando, que rompe la simetría radial del enlace  $\sigma L \rightarrow M$ .

Aunque con los datos disponibles en este momento no resulta posible efectuar una propuesta estructural definitiva, parece probable que el ligando alquino se coordine al metal de forma perpendicular al plano ecuatorial de la molécula de estos compuestos, de manera semejante a lo que se observa para el complejo 5. En el caso de los alquinos que no están simétricamente sustituidos no ha sido posible asignar la posición de los sustituyentes R y R'.

### II.3.3.3. Algunas consideraciones acerca de la influencia de los coligandos en la formación de una interacción agóstica M-H-B en estos compuestos:

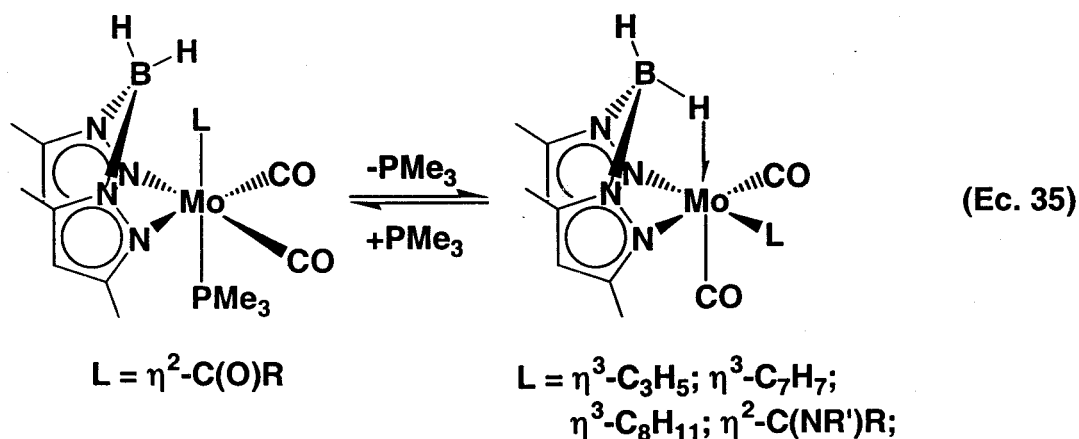
En un sentido formal, la génesis en estos compuestos de un enlace agóstico M-H-B requiere una posición de coordinación vacante, que se puede crear por disociación de uno de los ligandos fosfina tal y como se representa en la ecuación 34.



Como se ha comentado anteriormente, en el caso de los complejos 3, 4 y 5 que contienen un ligando L poco voluminoso como el CO, el CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> ó el CH≡CH, el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda y la concentración de la especie que contiene la interacción agóstica se encuentra por debajo de los límites de detección. Sin embargo, tanto en el caso del complejo 2 como en 6, 7, 8 y 9, la coordinación de un ligando más voluminoso que los anteriores como la PMe<sub>3</sub> o los acetilenos sustituidos, produce una congestión estérica alrededor del centro metálico que da origen a la

expulsión de un ligando fosfina con la consiguiente formación del correspondiente derivado con interacción M-H-B. Los complejos  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}$  investigados por Trofimenko<sup>[6a]</sup> y Cotton<sup>[6b]</sup> ( $\text{L} = \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5, \text{C}_7\text{H}_7$ ), por Sarkar<sup>[6d]</sup> ( $\text{L} = \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{11}$ ), y por nuestro grupo de investigación<sup>[32,13]</sup> ( $\text{L} = \eta^2\text{-acilo}$  y  $\eta^2\text{-iminoacilo}$ ), presentan también un comportamiento análogo (Ec. 35).

Así, para los derivados con los ligandos de mayor volumen como son los  $\eta^3$ -alilo, el equilibrio (Ec. 35) se encuentra totalmente desplazado hacia la derecha. Los complejos  $[(\mu\text{-H})\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-alilo})$  son muy estables y no reaccionan apreciablemente con nucleófilos fuertes. Cuando  $\text{L} = \eta^2\text{-iminoacilo}$ , que es un ligando



algo más pequeño, la disociación de  $\text{PMe}_3$  y la formación del complejo agóstico se produce calentando los complejos  $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}(\text{PMe}_3)$  a temperaturas cercanas a los  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que en los derivados con los ligandos acilo, menos voluminosos, la pérdida de fosfina no tiene lugar ni incluso calentando a esa temperatura los correspondientes aductos de fosfina. Por tanto, parece evidente que los factores estéricos de los ligandos  $\text{L}$  juegan, en estos compuestos de molibdeno, un papel esencial en la formación de interacciones agósticas M-H-B.

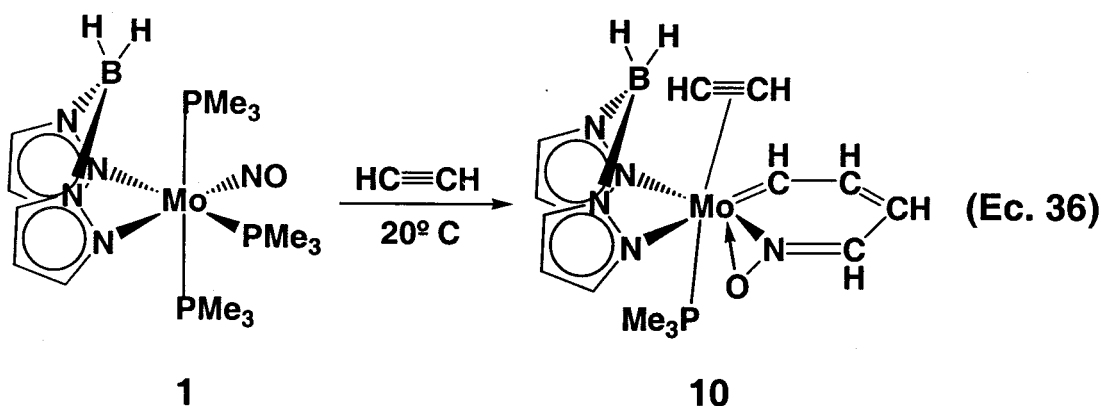
### II.3.3.4 Reacciones de los complejos 1 y 2 con acetileno (1-2 atm) a la temperatura ambiente. Síntesis de los complejos

$[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_4\text{NO})(\text{PMe}_3)\text{L}$  (L= HC≡CH (10);  $\text{PMe}_3$  (11)) y

$[(\mu\text{-CHCH}_2)\text{HB}(\text{pz}^*)_2]\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_4\text{NO})(\text{PMe}_3)$  (12). Caracterización estructural del compuesto 12:

#### II.3.3.4.1 Reacciones del complejo 1 con acetileno a la temperatura ambiente:

La reacción del complejo 1 con acetileno (1-2 atm.) en THF a la temperatura ambiente conduce a la formación de un sólido cristalino de color marrón verdoso, soluble en los disolventes orgánicos comunes e inestable frente a la acción del oxígeno y la humedad del aire, tal y como se muestra en la Ecuación 36:



En la reacción se desprenden dos equivalentes de fosfina y tiene lugar la formación de un metalacilo aromático de 6 miembros del que no existen precedentes bibliográficos. Formalmente, este proceso consiste en una reacción de dimerización de acetileno con la incorporación de un grupo nitrosilo. Como se ha comentado en la introducción a este capítulo, la incorporación de otros ligandos como CO, isonitrilos, nitrilos y olefinas en el proceso de acoplamiento de dos moléculas de acetileno tiene precedentes bibliográficos. Sin embargo, no se había observado nunca para el ligando NO, una molécula que resulta muy estable cuando se coordina a un metal de transición y que pocas veces experimenta una transformación química.

La formulación estructural propuesta para el complejo 12 está de acuerdo con los datos analíticos y espectroscópicos de IR y RMN que figuran en la parte experimental de este capítulo.

Su espectro de IR presenta una señal a  $1660\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  del ligando acetileno coordinado. El valor de esta frecuencia es muy similar al que se observa en el espectro de IR del derivado **5** ( $1655\text{ cm}^{-1}$ ) y en ambos casos es indicativo de la existencia de una elevada retrodonación de densidad de carga desde el metal a los orbitales  $\pi^*$  antienlazantes de la molécula de acetileno. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  también ponen claramente de manifiesto la existencia de un ligando acetileno coordinado. En la Fig. 9 se muestra el espectro de protón del compuesto **10**, donde se observan dos señales de resonancia a  $\delta$  10.09 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 6.2\text{ Hz}$ ) y 9.21 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 16.4\text{ Hz}$ ) que son atribuibles a los grupos CH acetalénicos. Estos grupos resuenan a  $\delta$  156.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5\text{ Hz}$ ) y 136.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8\text{ Hz}$ ) en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . La no equivalencia de los dos grupos CH del ligando acetileno indica que no existe un giro libre alrededor de su enlace con el centro metálico y que no hay en la molécula del complejo **10** ningún plano de simetría que iguale los entornos de estos dos grupos de átomos.

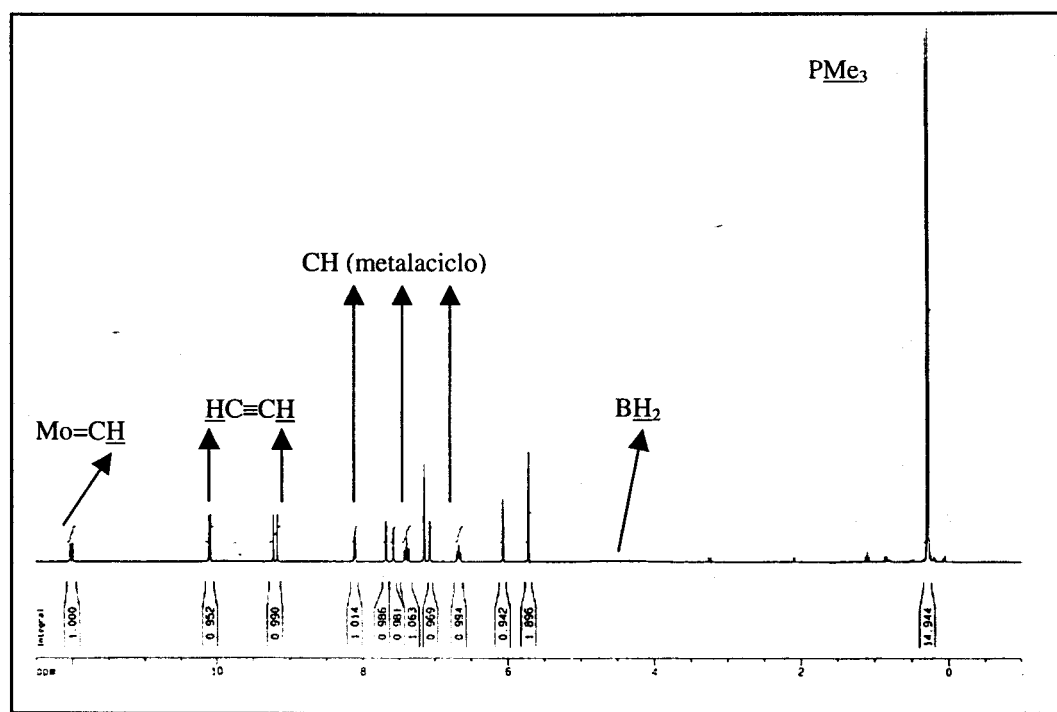
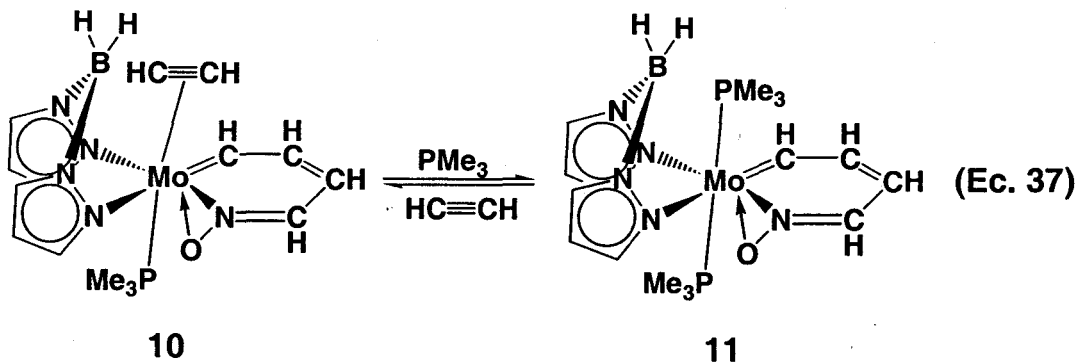


Fig. 9: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **10**.

El ligando acetileno en el complejo **10** es muy lábil y cuando las disoluciones de este complejo se calientan bajo condiciones diversas se sustituye por una molécula de  $\text{PMe}_3$  con formación del complejo **11** (Ec. 37). La descomposición parcial de **10** suministra la cantidad de fosfina necesaria para la formación de **11**.



La reacción ocurre incluso de manera espontánea en estado sólido bajo atmósfera inerte. En disolución y en presencia de 1 equivalente de  $\text{PMe}_3$ , la transformación es prácticamente cuantitativa y revierte de nuevo a **10** cuando el complejo **11** se somete a una presión de 1-2 atm. de acetileno.

Los datos de RMN del complejo **11** están de acuerdo con una disposición *trans* de los dos ligandos fosfina y que son magnéticamente equivalentes. Este hecho pone de manifiesto que también en este compuesto existe un plano de simetría efectivo, probablemente causado, como en los casos anteriores, por el movimiento fluxional del ligando Bp, y sugiere que el ligando nitrosoheterociclo es coplanar y estaría situado en el plano ecuatorial de la molécula del complejo. El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **11** se puede observar en la Figura 10.

Las señales de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **10** y **11** correspondientes al ligando nitrosoheterociclo son muy similares y su asignación se ha llevado cabo con la ayuda de experimentos bidimensionales de RMN. Ello ha permitido deducir inequívocamente su formulación y el modo de coordinación al centro metálico. El grupo CH carbénico es sin duda el fragmento más interesante de este ligando, y aparece a valores de  $\delta$  de 12-13 en el espectro de  $^1\text{H}$ , mientras que en el de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  resuena a campo muy bajo entre valores de  $\delta$  de 263-284. Estas señales aparecen acopladas a uno (**10**) o dos (**11**) átomos de fósforo ( $^3J_{\text{HP}} = 2.9\text{-}3.8\text{ Hz}$  y  $^2J_{\text{CP}} = 12\text{-}14\text{ Hz}$ ).

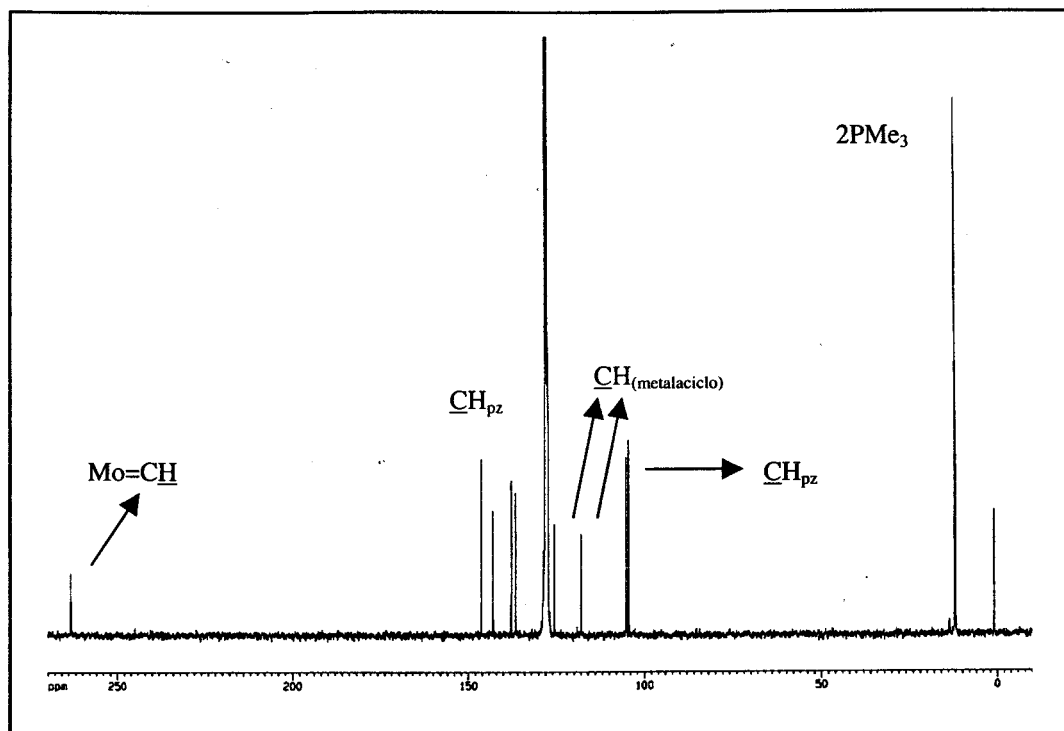
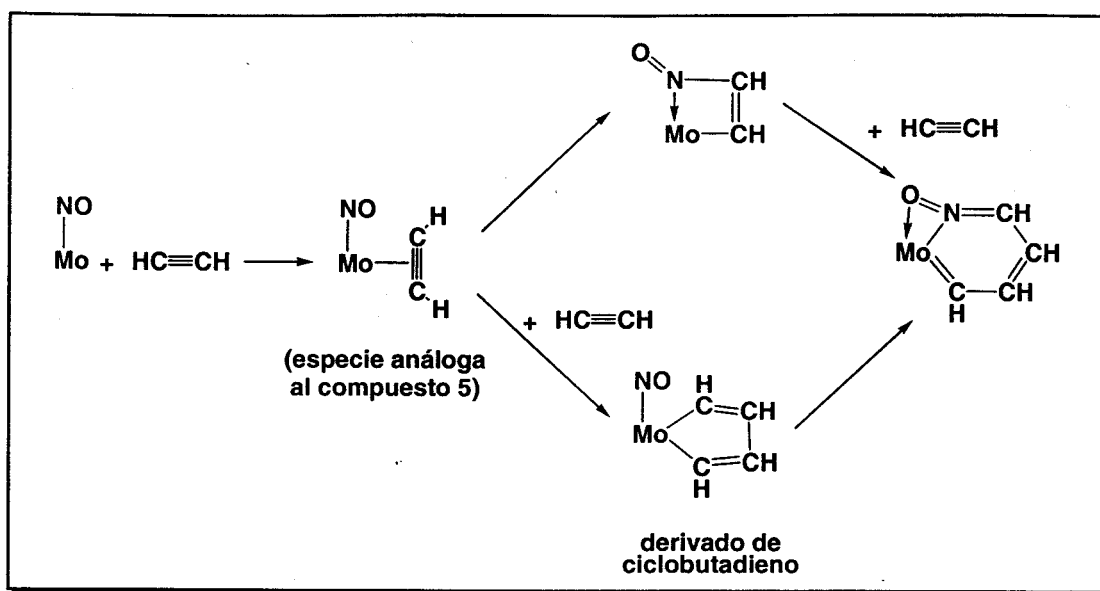


Fig. 10: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 11.

La aromaticidad de este nuevo nitrosoheterociclo se infiere de los valores de las señales de RMN de los restantes grupos CH (entre 8.6 y 7.0 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$ , y 128-116 en el de  $^{13}\text{C}$ ). El color verdoso que presenta estos compuestos también es probablemente indicativo de la aromaticidad de este fragmento, ya que se ha descrito que los compuestos monómeros que contienen un ligando nitrosoalcano son generalmente de color azul, mientras que los de nitrosoareno son de color verde. Parece ser que el color verde de los nitrosocompuestos aromáticos se debe a una banda de absorción de baja energía, asignada a la transición  $n \rightarrow \pi^*$ . Las bandas de alta energía que también aparecen en estos derivados se han atribuido a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ .<sup>[43]</sup>

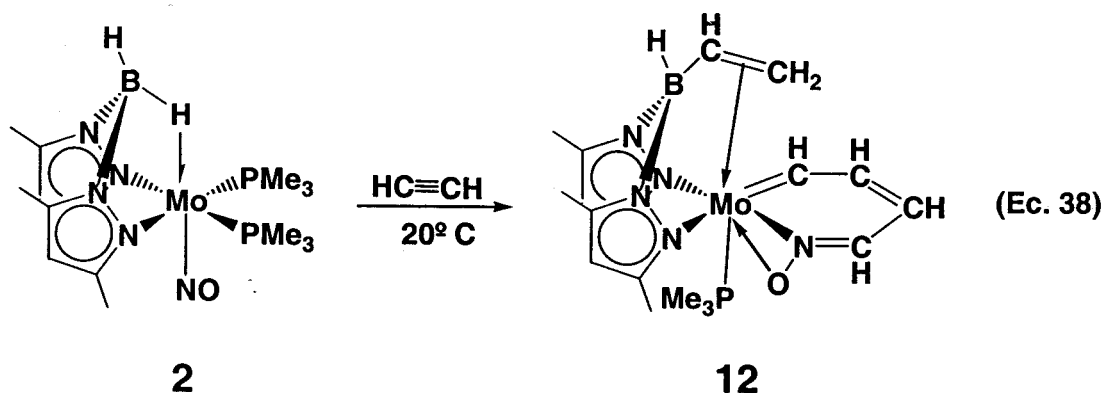
La formación de este nitrosoheterometalaciclo de 6 miembros implica la activación del grupo nitrosilo coordinado con la creación de un nuevo enlace C-N. En el Esquema 2 se representan las dos rutas más probables que se proponen para este proceso.



Esquema 2

II.3.3.4.2.- Reacción del compuesto 2 con acetileno a la temperatura ambiente:

Cuando el compuesto 2 reacciona con acetileno (1-2 atm.) a la temperatura ambiente durante 16 horas, se obtienen después de trabajar la reacción en condiciones apropiadas, cristales de color verde del complejo 12 (Ec.38):



Esta transformación parece que transcurre con la formación inicial del complejo 5, que como se ha descrito en el apartado 3.1 de este capítulo, se puede aislar cuando esta misma reacción se efectúa a  $-60^\circ\text{C}$ . Además de la formación de un ligando nitrosoheterociclo con idéntica formulación al descrito para 10 y 11, en la génesis del compuesto 12 se observa otro proceso muy significativo e importante del que no existen



precedentes bibliográficos: la inserción de una molécula de acetileno en uno de los enlaces B-H del ligando Bp\*, que conduce a la formación de un nuevo ligando polipirazolilborato tridentado, en el que la tercera posición de coordinación al átomo de molibdeno la ocupa el fragmento olefínico que se forma. Es muy posible que esta transformación sea intramolecular y proceda a través de la coordinación previa de una molécula de acetileno al átomo de Mo que daría lugar a un intermedio de reacción análogo al complejo **10**.

Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para este compuesto están de acuerdo con la formulación propuesta. Las señales de IR y RMN que corresponden al ligando nitrosoheterociclo son muy similares a las descritas para los complejos **10** y **11**, entre las que cabe nuevamente destacar las de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  que corresponden al grupo CH carbénico. Estas absorciones aparecen como un doblete de dobletes a  $\delta$  11.61 ( $^3J_{\text{HH}} = 10.2$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 3.8$  Hz) en el de  $^1\text{H}$  y como un doblete a  $\delta$  267.0 ( $^2J_{\text{CP}} = 16$  Hz) en el de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . En la Figura 11 se representa el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de este complejo.

Como era de esperar, en el espectro de IR de **12** se observa una única absorción para la vibración de tensión del enlace B-H a  $2404\text{ cm}^{-1}$ . Los desplazamientos químicos del fragmento  $\text{CH}=\text{CH}_2$  unido al átomo de boro en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  presentan valores muy próximos a los que se encuentran normalmente para otros complejos que contienen este grupo olefínico. Así por ejemplo, el átomo de carbono del grupo CH aparece en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a 87.9 ppm como una señal ancha debido a la proximidad del átomo de boro, mientras que la del grupo  $\text{CH}_2$  resuena a 68.6 ppm en forma de doblete ( $^2J_{\text{CP}} = 5$  Hz) que se escinde en un doblete de tripletes en el correspondiente espectro "gated". En el espectro de  $^1\text{H}$ , los átomos de hidrógeno del grupo  $\text{CH}_2$  son de naturaleza diastereotópica y aparecen a 3.34 y 4.02 ppm en forma de doblete de dobletes; el grupo CH resuena a 5.1 ppm y se acopla tanto a los dos átomos de hidrógeno del grupo  $\text{CH}_2$  ( $^3J_{\text{HH}} = 14.7$  y 11.4 Hz) como al del fragmento BH ( $^3J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz). No se observan acoplamiento de los átomos de hidrógeno del grupo  $\text{CH}=\text{CH}_2$  con el núcleo de fósforo del ligando  $\text{PMe}_3$ .

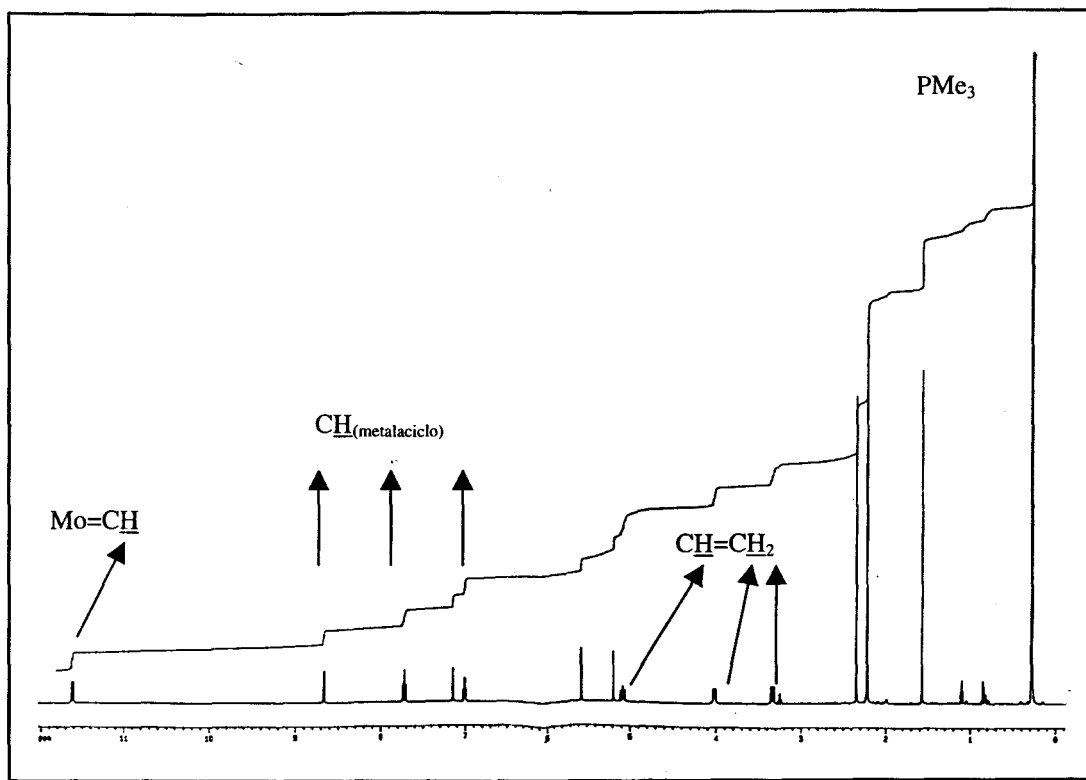


Fig. 11: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto 12.

Las reacciones, bajo muy diversas condiciones, del complejo 2 con acetileno sustituidos no han conducido en ningún caso a la obtención de productos análogos a 12. El acetileno parece ser que es el único alquino capaz de efectuar este tipo de transformaciones, por lo que los efectos estéricos de los alquinos deben jugar un papel esencial durante el desarrollo de estos procesos. Tampoco es posible obtener productos derivados del acoplamiento del ligando acetileno con otros acetilenos superiores. Así, la reacción del compuesto 6, que contiene un ligando propino coordinado, con acetileno (1-2 atm.) conduce sólo al compuesto 12, lo que sugiere que el primer paso de la reacción es la sustitución en 6 del ligando metilacetileno por acetileno para dar lugar al compuesto 5, que finalmente conduciría al producto observado.

#### II.3.3.4.3.- Estructura molecular del complejo 12:

Aunque los resultados de los estudios analíticos y espectroscópicos de IR y multinuclear de RMN mono y bidimensionales han permitido la formulación inequívoca del complejo 12 y la forma precisa de coordinación al átomo de Mo de los dos ligandos nuevos que presenta este derivado, se ha estimado conveniente llevarla a cabo mediante

un estudio de difracción de rayos X, cuyos resultados se muestran en la Fig 12 en forma de perspectiva ORTEP. Dicho estudio se ha realizado, con independencia a este trabajo, por los Doctores E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge y C. Ruiz del ICMM.

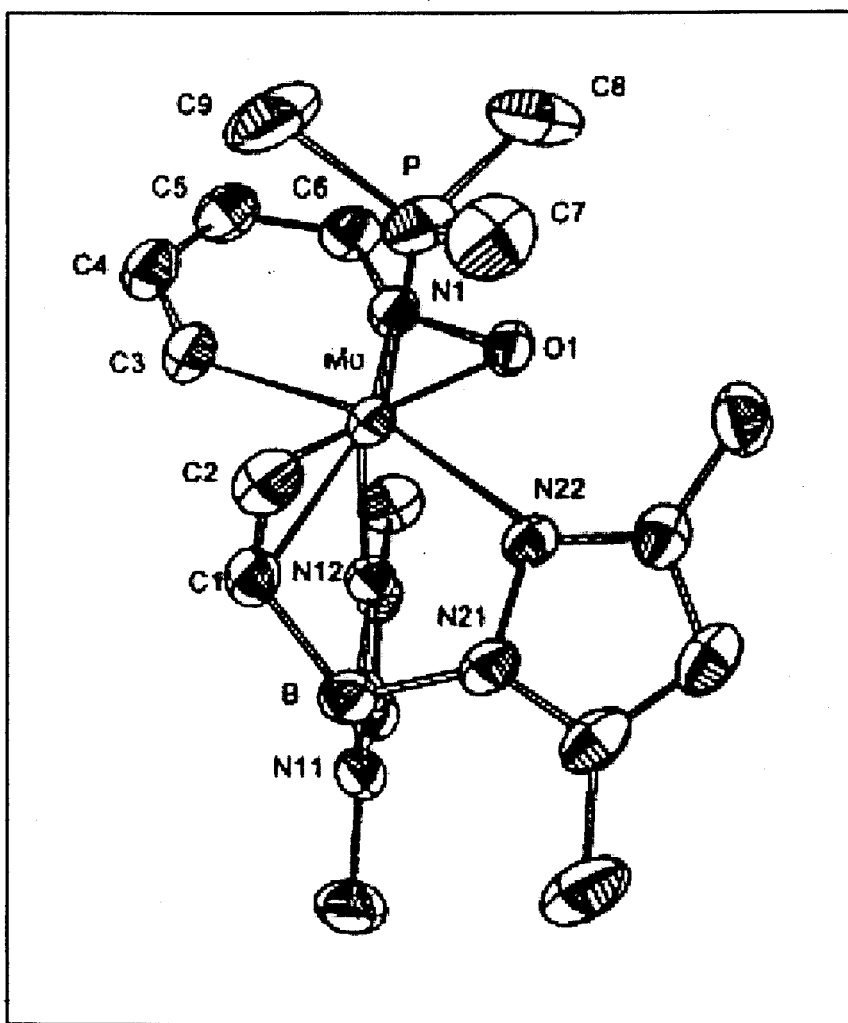


Fig. 12: Perspectiva ORTEP del compuesto 12.

La molécula de **12** tiene una geometría aproximadamente octaédrica, si se supone que el enlace N-O coordinado ocupa formalmente una sola posición de coordinación. El plano ecuatorial estaría formado por los dos átomos de N del ligando Bp\* unidos directamente al Mo, por el grupo N-O coordinado y el C3 perteneciente al nitrosoheterociclo. En las posiciones apicales se encontrarían el ligando PMe<sub>3</sub> y la agrupación CH=CH<sub>2</sub> que procede de la hidroboración del acetileno. El ligando nitrosoheterociclo se encuentra situado aproximadamente en el plano ecuatorial de la molécula de **12**. La distancia Mo-C3 encontrada (2.059(3) Å) es notablemente pequeña ya que es del mismo orden de magnitud que los valores típicos que presentan los grupos



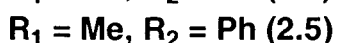
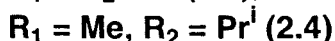
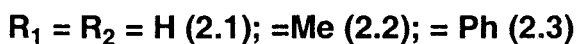
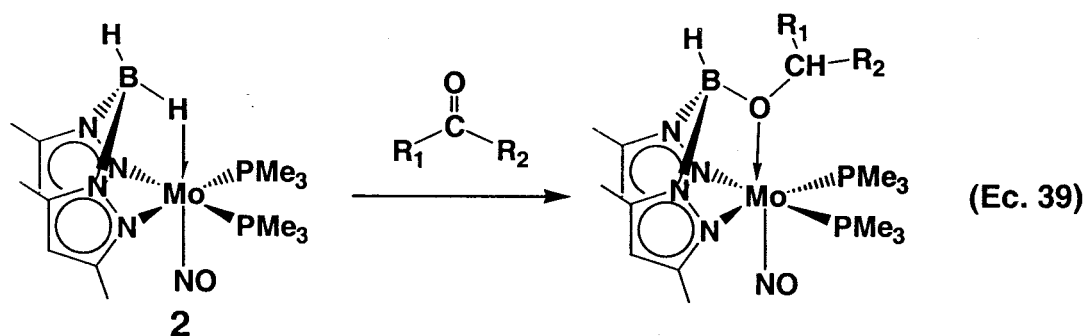
carbonilo coordinados Mo-CO, y es indicativa de la existencia de una interacción múltiple entre estos átomos. Ello estaría de acuerdo con el carácter carbenoide de este enlace, como se ve reflejado en la resonancia de RMN de  $^{13}\text{C}$  del átomo C3 que como hemos indicado anteriormente aparece a campo muy bajo, (267 ppm). La distancia N7-O8 de 1.324(3) Å es muy similar a la que se observa en otros compuestos que contienen un ligando  $\eta^2$ -nitrosareno<sup>[44]</sup> y casi coincide tanto con la distancia N7-C6 (1.319(4) Å, un valor que esta de acuerdo con la formación de un enlace C=N<sup>[45]</sup>) como con las distancias C-C de este metalaciclo (~ 1.38 Å).

Las distancias Mo-C1 y Mo-C2 (2.275(3) y 2.312(4) Å respectivamente) indican claramente la coordinación del fragmento olefínico al átomo de Mo. La distancia C1-C2 (1.386(4) Å) corresponde a un enlace doble C=C.

### II.3.4.- Reacción de los complejos 2, 3, 6 y 9 con aldehídos y cetonas:

Como se ha comentado en la introducción de esta Memoria, en trabajos realizados con anterioridad en nuestro Grupo de Investigación se habían descrito algunas reacciones de hidroborcación intramoleculares de los ligandos acilo e iminoacilo en los complejos  $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz}')_2]\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{X})\text{R})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$  y en otros similares, que conducen a la obtención de los correspondientes derivados  $[\text{HB}(\text{pz}')_2]\text{Mo}(\eta^2\text{-HC}(\text{X})\text{R})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ .<sup>[32,13]</sup> Aparte de estos estudios, se conoce también desde hace tiempo, las reacciones de reducción del grupo carbonilo de algunas cetonas (clicohexanona y ciclohexen-3-ona) mediante los complejos  $\text{M}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz}')_2]_2$  ( $\text{M}=\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ , y otros). Mucho más recientemente, y coincidiendo en el tiempo con el inicio de nuestros primeros estudios sobre este tema, han aparecido en la bibliografía una serie de trabajos que demuestran que algunos de los complejos  $\text{Zn}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz}')_2]_2\text{R}$  son capaces de interactuar con diversos aldehídos y cetonas para originar el alcóxido coordinado correspondiente. La relevancia de estos resultados hizo aconsejable emprender un estudio sobre la reactividad de algunos de los derivados sintetizados en este trabajo hacia aldehídos y cetonas, con el propósito de obtener información adicional sobre este tipo de reacciones de hidroborcación y llevar a cabo el análisis comparativo correspondiente. En el presente trabajo se ha procedido al estudio de las reacciones de los derivados de  $\text{Bp}^*$  2, 3, 6 y 9 con aldehídos y con cetonas.

La interacción del complejo 2 con los reactivos  $\text{R}_1\text{-CO-R}_2$  tiene lugar en condiciones suaves y origina sólidos cristalinos de color naranja, solubles en los disolventes orgánicos comunes e inestables a la acción del aire (Ec. 39):



El estudio de los datos analíticos y espectroscópicos de los productos 2.1–2.5, cuyos datos más significativos se recogen en las Tablas 10-15, revela que esta transformación, al igual que ocurre con los derivados de Zn anteriormente mencionados, tiene lugar mediante la inserción formal del grupo CO de los aldehídos y cetonas en uno de los enlaces B-H del ligando Bp\* coordinado al átomo de Mo. El resultado de esta reacción de inserción intermolecular es la reducción de los sustratos orgánicos y conlleva la formación de un enlace B-O y la coordinación de este átomo de oxígeno al

Tabla 10: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  para los compuestos 2.1, 2.2 y 2.3.

	PMe <sub>3</sub>	$^2J_{\text{HP}}$ (Hz)	BOCH <sub>n</sub>	CH <sub>pz</sub>	Me <sub>pz</sub>	BH
2.1 (n = 3)	1.17	6.5	3.19 (s)	5.60	2.49, 2.21	4.02
2.2 (n = 1)	1.23	6.4	3.84 (h)	5.53	2.44, 2.21	4.22
			$^3J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$			
2.3 (n = 1)	1.22	6.2	6.12	5.57	2.52, 1.92	4.08

Tabla 11: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 2.1, 2.2 y 2.3.

	PMe <sub>3</sub>	$J_{\text{CP}}$ (Hz)	BOCH <sub>n</sub>	CH <sub>pz</sub>	Me <sub>pz</sub>
2.1 (n = 3)	19.2	21	58.4	105.5	14.5, 11.6
2.2 (n = 1)	20.0	20	71.8	105.5	14.8, 11.9
2.3 (n = 1)	19.7	20	83.8	105.2	14.7, 11.4

Tabla 12: Datos de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 2.1, 2.2 y 2.3.

	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$
2.1	14.7	40.9
2.2	13.1	31.7
2.3	10.5	38.7

centro metálico. Formalmente, los nuevos compuestos se pueden considerar derivados de un nuevo ligando polipirazolilborato tridentado, en el que, además de la coordinación bidentada clásica a través de uno de los átomos de nitrógeno de los anillos de pirazol, el átomo de oxígeno de la función aldehído o cetona hidroborada ocupa la tercera posición de coordinación.

Tabla 13: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos 2.4 y 2.5.

	$\text{PMe}_3$	$^2J_{\text{HP}}$ (Hz)	BOCH	$\text{CH}_{\text{pz}}$	$\text{Me}_{\text{pz}}$	BH
2.4	1.30	6.2	3.24	5.59, 5.56	2.49, 2.46, 2.21, 2.20	4.10
	1.23	6.4	(dq)			
2.5	1.31	6.2	4.94 (q)	5.61, 5.59	2.53, 2.50, 2.15, 2.12	4.19
	1.11	6.5	$^3J_{\text{HH}}=6.5\text{Hz}$			

Tabla 14: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 2.4 y 2.5.

	$\text{PMe}_3$	$J_{\text{CP}}$ (Hz)	BOCH	$\text{CH}_{\text{pz}}$	$\text{Me}_{\text{pz}}$
2.4	19.5, 19.3	20	81.3	105.5, 105.0	14.8, 14.4, 11.6, 11.6
	(d)				
2.5	20.0, 19.2	20	76.9	105.4, 105.3	14.7, 14.6, 11.6, 11.5

Tabla 15: Datos de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 2.4 y 2.5.

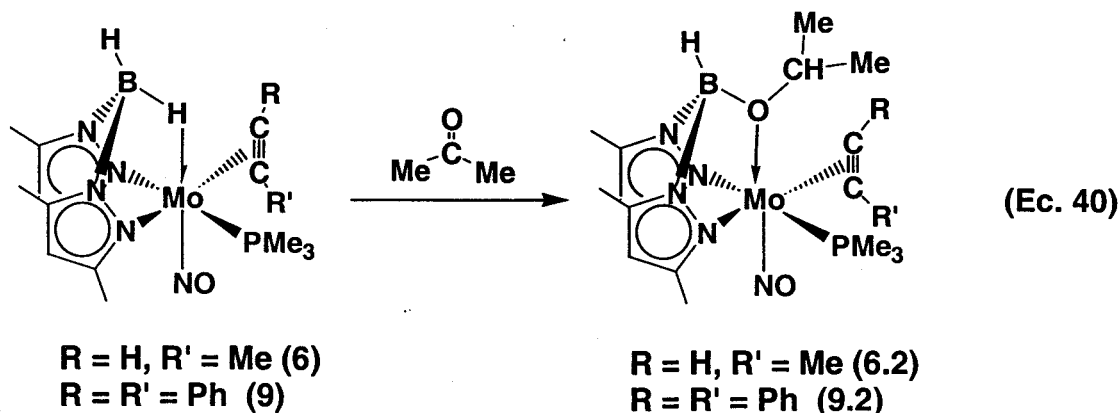
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$
2.4	12.2, 9.0	37.1
2.5	14.6, 9.6	38.0

La formación del enlace Mo-O origina un centro estereogénico en el átomo de oxígeno y así los compuestos 2.1, 2.2 y 2.3 son modificaciones racémicas, es decir, cada uno de ellos es una pareja de enantiómeros indistinguibles por espectroscopía de RMN. Los derivados 2.4 y 2.5, en los que los grupos  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son distintos, poseen otro centro estereogénico adicional, y de acuerdo con estas características, sus espectros de RMN presentan dos grupos de señales diferentes, que corresponden, cada uno de ellos, a una pareja de enantiómeros.

Las reacciones de los compuestos 6 y 9 con acetona transcurren de forma similar a la del compuesto 2 y producen sólidos cristalinos de color amarillo anaranjado de acuerdo con la Ecuación 40.

La existencia de dos centros estereogénicos en la molécula del complejo 6.2 (en este caso los átomos de O y de Mo) también permite, como en los casos anteriores, la observación en sus espectros de RMN de dos isómeros en disolución. En base a la integración de los dos singletes de resonancia que aparecen en su espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , la proporción que se observa entre ambas modificaciones racémicas es de

1:0.9. Con los datos disponibles, tampoco en este caso ha sido posible efectuar una propuesta estructural definitiva para la coordinación del ligando propino.



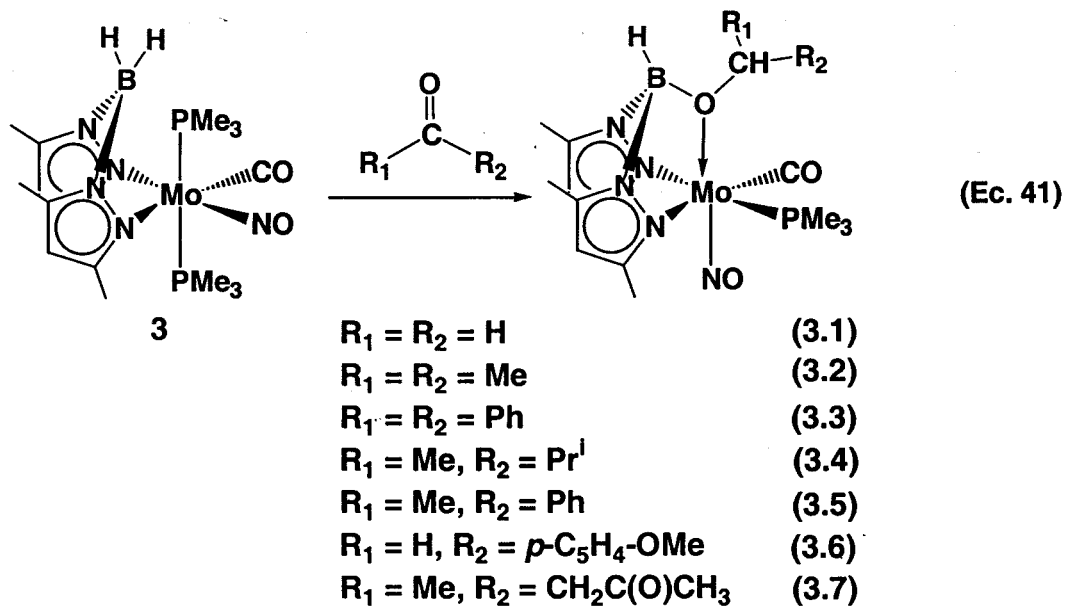
Sin embargo, para el derivado **9.2** que también posee dos centros quirales, se observa un único grupo de señales de RMN, lo que parece indicar la existencia en este compuesto de una sola modificación racémica. Presumiblemente, el mayor volumen de los anillos fenilo del ligando acetileno de este derivado, en comparación con el que poseen los grupos metilo que contiene el derivado **6.2** análogo, induce la estereoselectividad que aparentemente se observa.

A la vista de la reactividad frente aldehídos y cetonas de los compuestos **2**, **6** y **9** que contienen una interacción agostica Mo-H-B, se consideró de interés estudiar el comportamiento de la especie análoga  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  (**3**), frente a este tipo de sustratos orgánicos.

Las reacciones del complejo **3** con aldehídos y cetonas transcurren en condiciones si cabe aún más suaves que en los casos de los derivados que contienen la interacción agóstica Mo-H-B y permiten el aislamiento de nuevos complejos de estructura similar a los productos descritos con anterioridad (Ec. 41):

Pequeñas cantidades de acetona en las disoluciones del compuesto **3** son suficientes para que se produzca esta reacción, la cual compite favorablemente frente a otras transformaciones como la sustitución de uno de los grupos fosfina de **3** por el ligando acetileno.



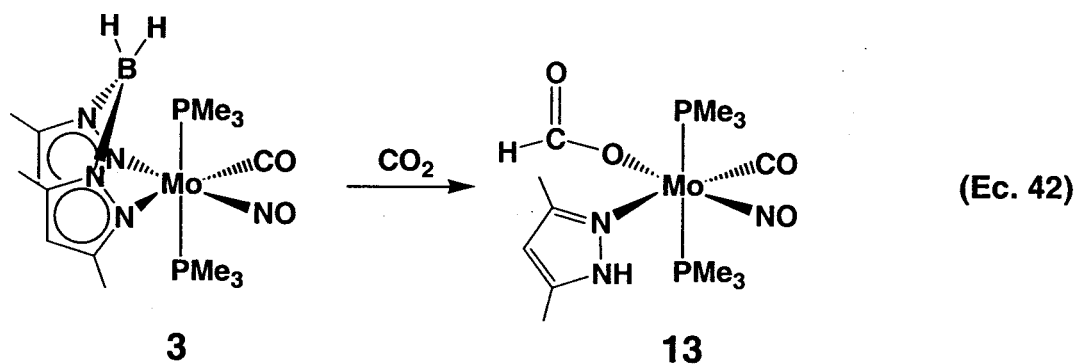


En la reacción con una cetona con dos grupos carbonilo, como es la acetilacetona, no se observa la doble hidroborcación incluso en condiciones relativamente muy forzadas (60° C durante 16 horas).

Los datos de RMN de los nuevos complejos 3.1-3.7 consisten en grupos de señales que corresponden a las diferentes modificaciones racémicas que cabe esperar para estos compuestos. En las Tablas 2 y 3 (Parte Experimental) se recogen los datos de RMN más significativos de esta mezcla de isómeros.

II.3.5.- Reacción del compuesto 3 con CO<sub>2</sub>:

La interacción del complejo 3 con CO<sub>2</sub> en condiciones apropiadas (2 atm. de CO<sub>2</sub>, 50-60° C, 24 h) origina la formación de un sólido de color rojo anaranjado, soluble en los disolventes orgánicos comunes. Dicha reacción procede con la descomposición del ligando Bp\* coordinado al átomo de Mo, según la ecuación 42. La reacción del compuesto 1 con CO<sub>2</sub> parece que también transcurre de esta manera. Los estudios de las reacciones de estos compuestos con CO<sub>2</sub> se encuentran todavía en fase de realización y en consecuencia las conclusiones obtenidas en esta sección no tienen carácter definitivo.



La estructura del compuesto 13 se infiere del estudio de los datos analíticos y espectroscópicos de IR y RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} que figuran en la parte experimental de este capítulo.

La coordinación del ligando formiato originado se deduce del espectro de IR (Fig. 13) del compuesto 13, en el que se observan las vibraciones de tensión simétrica

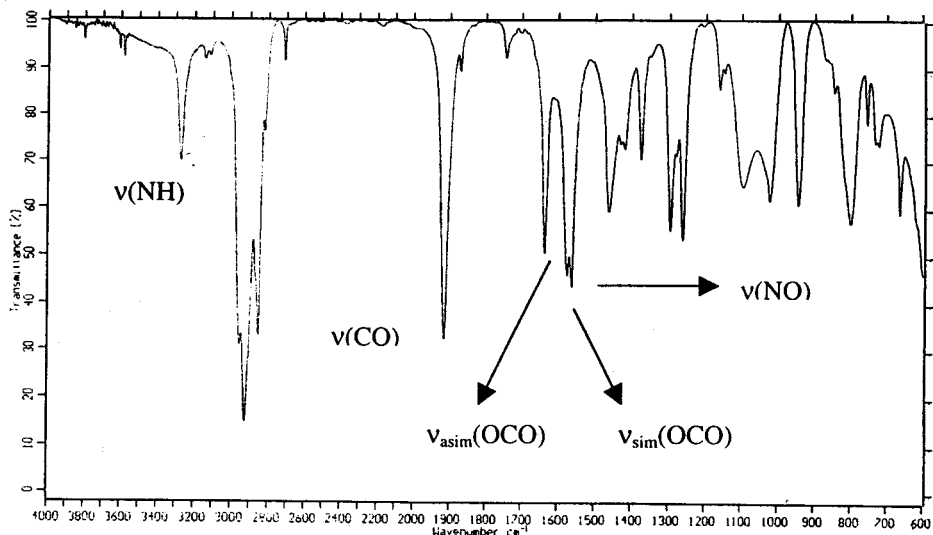


Fig. 13: Espectro de IR del compuesto 13.

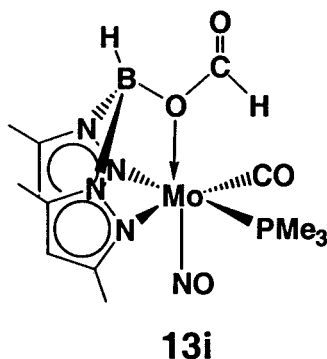
y asimétrica, a 1575 y 1635  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, características de este tipo de ligandos.<sup>[46]</sup> Igualmente destaca la vibración de tensión del enlace NH del anillo de pz\*, que aparece a 3275  $\text{cm}^{-1}$ .

En la Tabla 16 se recogen los datos más significativos de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **13** observándose que el ligando formiato resuena con los desplazamientos químicos habituales.<sup>[47]</sup>

Tabla 16: Algunos datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **13**.

	NH	CO (d)	HCO <sub>2</sub>	PMe <sub>3</sub> (t)
$^1\text{H}$	14.66		8.72	1.01 ( $^2J_{\text{ap HP}} = 3.2 \text{ Hz}$ )
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		251.1 ( $^2J_{\text{CP}} = 10 \text{ Hz}$ )	170.2	15.0 ( $J_{\text{ap CP}} = 11 \text{ Hz}$ )

La disposición mutuamente *trans* de los dos ligandos PMe<sub>3</sub> equivalentes queda claramente de manifiesto con la aparición de un triplete de acoplamiento virtual a 1.01 ppm ( $^2J_{\text{ap HP}} = 3.2 \text{ Hz}$ ) en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y un triplete de acoplamiento virtual a 15.0 ppm ( $J_{\text{ap CP}} = 11 \text{ Hz}$ ) en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Aunque con los datos disponibles no es posible efectuar una proposición estructural única para el compuesto **13**, la que se representa en la ecuación 42, que contiene al ligando formiato en posición *trans* con respecto al grupo NO, parece ser la más favorable de las tres estructuras posibles. La reacción de formación del compuesto **13** parece proceder a través del intermedio **13i**.



Dicho intermedio sería el resultado de la inserción de la molécula de CO<sub>2</sub> en uno de los enlaces BH del ligando Bp\* coordinado al átomo de Mo. La hidroborcación del CO<sub>2</sub> por ligandos del tipo bis(pirazolil)borato se ha descrito en la bibliografía.<sup>[22b]</sup>

El producto **13i** no se ha podido aislar y caracterizar adecuadamente, aunque se tienen algunas evidencias espectroscópicas, como se puede observar en la Fig. 14, donde aparece el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de una mezcla de los productos **13** y **13i**.

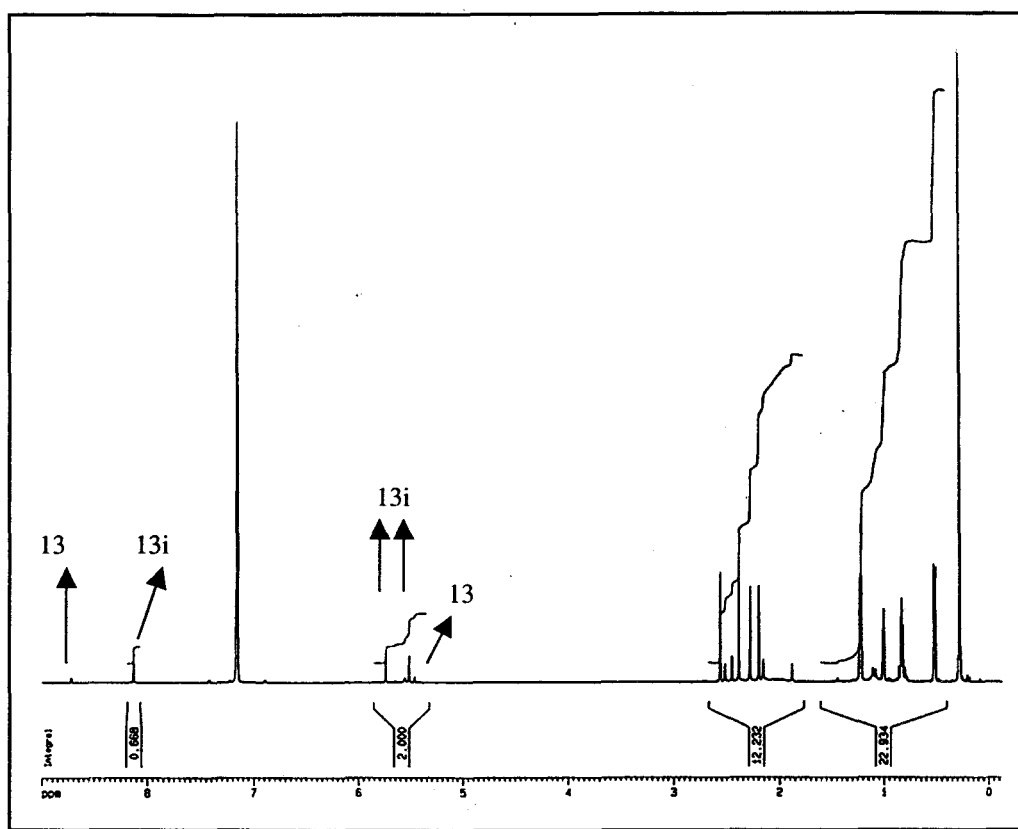
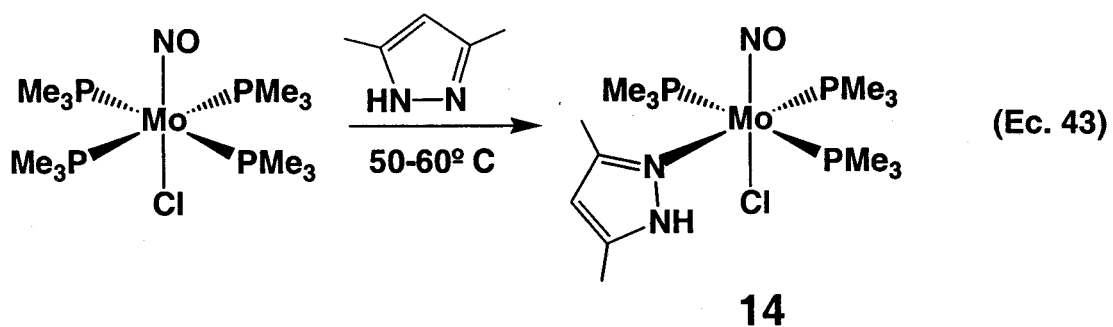


Fig. 14: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de una mezcla de los compuestos **13** y **13i**.

La fragmentación de los ligandos dihidrobis(pirazolil)borato inducida por el calentamiento prolongado de los complejos que los contienen no es un hecho aislado, ya que se observa frecuentemente tanto en éste como en otros sistemas análogos.<sup>[13]</sup> Es muy posible además, que la presencia de trazas de agua adventicia en el medio de la reacción favorezca esta transformación. El proceso transcurre generalmente con la formación de un ligando pirazol, el cual permanece a menudo coordinado al metal. Así por ejemplo, cuando las reacciones del complejo  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$ <sup>[42]</sup> con  $\text{KBp}^*$  en presencia de acetilenos se llevan a cabo a temperaturas del orden de 50-60° C, se obtiene siempre un subproducto que se ha caracterizado como  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3(\text{Hpz}^*)$  (**14**). Este compuesto también se puede obtener directa y cuantitativamente, mediante la reacción de  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4$  con 3,5 dimetilpirazol a 50-60 °C (Ec. 43).



Lo mismo que en el compuesto **13**, la presencia de un ligando Hpz\* en la molécula de **14**, se deduce de los datos analíticos y espectroscópicos de IR ( $\nu_{\text{NH}} = 3259 \text{ cm}^{-1}$ ) y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

### II.3.6.- Síntesis de los derivados de Mo(I) $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\text{MoX}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$ , (X=Cl (15); NCO (16); NCS (17)):

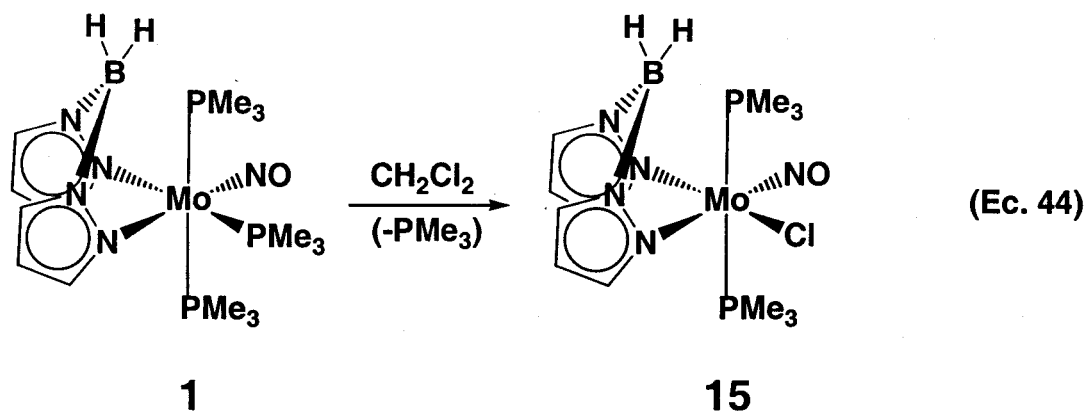
La química de los estados bajos de oxidación del molibdeno (-2 a +2) está dominada por los compuestos carbonílicos y organometálicos.<sup>[18]</sup> Hay relativamente pocos ejemplos de compuestos estables de Mo (I) y la mayoría de ellos son derivados de nitrosilo que contienen ligandos derivados de N, P o haluros.<sup>[40a]</sup>

En estas especies, el ligando nitrosilo se representa formalmente como  $\text{NO}^+$ , actuando como donador de 3 electrones al metal, el par de electrones  $\sigma$  no compartido del átomo de N y el electrón  $\pi^*$  del NO. De acuerdo con este formalismo, las especies que contienen la unidad  $[\text{Mo}(\text{NO})]^{2+}$  se pueden considerar como derivados de Mo (I)  $d^5$  unidos a un grupo  $\text{NO}^+$ .

Entre las especies identificadas, las cuales son todas paramagnéticas (1 electrón desapareado), destacan las de composición  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{dppe})_2\text{X}]^+$ ,  $\text{Mo}(\text{NO})(\text{L-L})\text{X}_2$  y  $[\text{Mo}(\text{NO})\text{Tp}'\text{XY}]$  ( $\text{Tp}' = \text{tris}(3,5\text{-dimetilpirazolil})\text{borato}$ ; X = haluro; Y = OR, SR, NHR).<sup>[18]</sup>

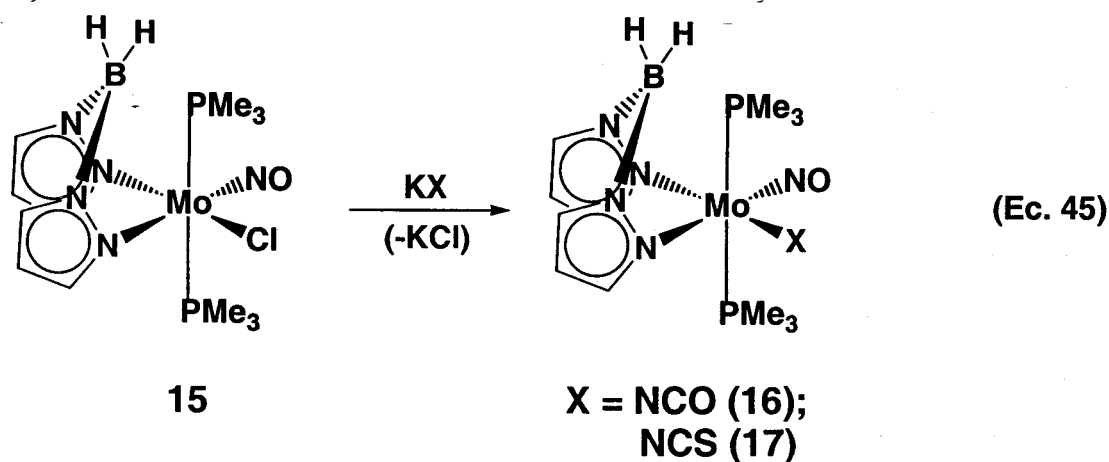
Relacionados con este último grupo figuran los compuestos de composición  $[\text{Mo}(\text{NO})\text{L}(\text{Q})\text{X}]$  y  $[\text{Mo}(\text{NO})\text{LQ}_2]^+$  (Q = piridina, pirazol u otros N-heterociclos neutros; X = haluros), en los cuales el átomo de molibdeno tiene formalmente una configuración de 17 electrones. Estos compuestos, además, presentan espectros característicos de epr, que indican que el electrón desapareado reside en un orbital de fuerte carácter metálico.<sup>[16]</sup>

Mientras que el compuesto **1** es estable en muchos disolventes orgánicos como el éter etílico, THF, etc., cuando se disuelve en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tiene lugar una transformación lenta (24-48 h.) en la que se observa un cambio paulatino de color, desde el naranja inicial hasta el verde intenso que presenta la disolución final. El producto de esta reacción se puede obtener en forma de cristales de color verde, desde disoluciones concentradas en éter de petróleo a la temperatura de  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Los datos analíticos para esta especie indican que se trata del compuesto  $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$  (**15**), formado de acuerdo con la ecuación 44. Formalmente el proceso se puede considerar como una oxidación con diclorometano del compuesto **1** de Mo(0) a la especie **15** de Mo(I) con la pérdida simultánea de uno de los ligandos fosfina.



El espectro de IR de este compuesto presenta una banda muy intensa a  $1605\text{ cm}^{-1}$  que se debe a la vibración de tensión del enlace N-O de un grupo nitrosilo terminal. También se puede apreciar en este espectro algunas de absorciones típicas de los ligandos fosfina y Bp. Entre estas últimas destaca la vibración de tensión de los enlaces B-H del fragmento  $\text{BH}_2$  que aparece en forma de multiplete centrado a aproximadamente  $2340\text{ cm}^{-1}$  y que es indicativa de la presencia de un ligando Bp coordinado de manera clásica.

El tratamiento del complejo 15 con las sales de potasio apropiadas KX (X=NCO, NCS) conduce a la formación de compuestos cristalinos de color verde intenso de composición  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\text{MoX}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$ , (X=NCO (16); NCS (17)), como se muestra en la Ecuación 45:



Los espectros de IR de estos complejos muestran una banda intensa a  $2220\text{ cm}^{-1}$  (X=NCO) y  $2057\text{ cm}^{-1}$  (X=NCS) que pueden atribuirse a la vibración de tensión  $\nu(\text{C-N})$  de los ligandos NCO y NCS respectivamente. La presencia de las citadas absorciones

junto con los datos analíticos indica también para estos compuestos una estructura análoga a **15**

El valor encontrado para el momento magnético de los compuestos **15-17**, determinado mediante la técnica de RMN descrita por Evans,<sup>[48]</sup> ( $\mu_{\text{ef}} = 1.65-2.12$ ), corresponde a la existencia de un electrón desapareado y se encuentra en el rango esperado para este tipo de compuestos.

Aunque en general los complejos de Mo(I) son especies inestables y poco frecuentes, los derivados de nitrosilo de Mo(I) forman una familia de compuestos paramagnéticos, de la que existen descritos un número relativamente grande de ejemplos en la bibliografía, la mayoría de los cuales son también de color verde y en los que el átomo de Mo alcanza formalmente una configuración de 17 electrones.

Los datos analíticos y de espectroscopía de IR obtenidos para los compuestos **15-17** son insuficientes para efectuar una proposición definitiva sobre su estructura. Para establecer de forma precisa la estructura de estos compuestos y dado de que en la bibliografía existen muy pocos complejos de este tipo caracterizados por rayos X, se ha realizado de manera independiente a esta Tesis Doctoral, un estudio de difracción de rayos X con el compuesto **15**. Los resultados de este estudio, que ha sido llevado a cabo por los Drs. Ángeles Monge, Enrique Gutiérrez-Puebla y Caridad Ruiz, del ICMM, han puesto de manifiesto una geometría molecular para este compuesto como la que se representa en las ecuaciones 44 y 45, en la que los ligandos fosfina ocupan posiciones mutuamente *trans*. Sin embargo, debido a determinados desórdenes estructurales observados durante este estudio, no ha sido posible un refinamiento satisfactorio de la estructura.



## **II.4 BIBLIOGRAFÍA**

## II.4.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] (a) M. Brookhart, M.L.H. Green, L.L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.*, **1988**, *36*, 1. (b) R.W. Parry, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1994**, *87*, 177-191. (c) A. Haaland, W. Scherer, K. Ruud, G.S. McGrady, A.J. Downs, O. Swang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 3762.
- [2] D. Qin, H.-S. Byun, R. Bittman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 662.
- [3] L. Contreras, A. Monge, A. Pizzano, C. Ruiz, L.J. Sánchez, E. Carmona, *Organometallics*, **1992**, *11*, 3971.
- [4] J.A. Jensen, G.S. Girolami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1160.
- [5] S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 943.
- [6] (a) S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1970**, *2*, 2493. (b) F.A. Cotton, M. Jeremic, A. Sharor, *Inorg. Chim. Acta*, **1972**, *6*, 543. (c) C.A. Kosky, P. Ganis, G. Avitabile, *Acta Cryst.*, **1971**, *B27*, 1859. (d) S.K. Chowdhury, U. Samanta, W.G. Puranik, A. Sarkar, *Organometallics*, **1997**, *16*, 2618.
- [7] D.L. Reger, J.A. Lindeman, L. Lebioda, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1890.
- [8] D.L. Reger, S.L. Knox, J.A. Lindeman, L. Lebioda, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 416.
- [9] D.L. Reger, R. Mahtab, J.C. Baxter, L. Lebioda, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2046.
- [10] R.B. King, A. Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 1338.
- [11] (a) M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1951**, *18*, C79. (b) J. Chatt, L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.
- [12] D.L. Reger, C.A. Swift, L. Lebioda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5343.
- [13] M.M. Conejo, *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, **1999**.
- [14] M.O. Albers, S.F.C. Crosby, D.C. Liles, D.J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, *Organometallics*, **1987**, *6*, 2014.
- [15] A. Carvalho, A. Domingos, P. Gaspar, N. Marques, A. Pires de Matos, I. Santos, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 1481.
- [16] (a) N. Al Obaidi, A. J. Edwards, C. J. Jones, J. A. McCleverty, B. D. Neaves, F. E. Mabbs, D. Collison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 127. (b) S. L. W.

- McWhinnie, C. J. Jones, J. A. McCleverty, D. Collison, F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1990**, 940.
- [17] (a) T. N. Briggs, C. J. Jones, J.A. McCleverty, B. D. Neaves, E. Murr, H. M. Colquhoun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 1249. (b) C. J. Jones, J. A. McCleverty, B. D. Neaves, S. J. Reynolds, H. Adams, N. A. Bailey, G. Denti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 733.
- [18] G.J. Leigh, R.L. Richards, *Comprehensive Coord. Chem.*, **1987**, vol. 3, p. 1265, Pergamon Press.
- [19] P.B. Winston, S.J.N. Burgmayer, T.L. Tonker, J.L. Templeton, *Organometallics* **1986**, 5, 1707.
- [20] T.R. Belderraín, *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, **1994**.
- [21] K. Tatsumi, R. Hoffmann, J.L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1982**, 1, 466.
- [22] (a) P. Ghosh, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 413. (b) P. Ghosh, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2281.
- [23] C. Dowling, P. Ghosh, G. Parkin, *Polyhedron*, **1997**, 16, 3469.
- [24] P. Ghosh, G.B. Bonanno, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2779.
- [25] J.L. Templeton, P.B. Winston, B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7713.
- [26] (a) K.R. Grundy, K.R. Laing, W.R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1500 (b) T.L. Chen, P.N. Venkatasubramanian, F. Basolo, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 477. (c) R. English, *Polyhedron*, **1989**, 8, 2565. (d) S.A. Bhaduri, I. Bratt, B.F.G. Johnson, A. Khair, J.A. Segal, R. Walters, C. Zuccaro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 234.
- [27] J.L. Templeton, B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 3288.
- [28] R.E. Stevens, R.D. Guettler, W.L. Gladfelter, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 451.
- [29] U. Rodríguez, J. Full, B. Donnadieu, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *New J. Chem.*, **1997**, 21, 847.
- [30] G. Paolucci, S. Cacchi, L. Caglioti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 1129.
- [31] A. Looney, R. Ham, I.B. Gorrell, M. Cornebise, K. Yoon, G. Parkin, A.L. Rheingold, *Organometallics*, **1995**, 14, 274.
- [32] A. Pizzano, *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, **1994**.
- [33] G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chem. I y II*, **1982 y 1995**, Pergamon Press
- [34] A. Efraty, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 692.
- [35] J.F. Helling, S.C. Rennison, A. Merijan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7140.

- [36] P.S. Braterman, *Reactions of Coordinated Ligands, Vol. 1*, Plenum Press: New York, **1986** y referencias citadas en el interior.
- [37] (a) W. Hubel en *Organic Synthesis via Metal Carbonyls Vol. 1*, Eds.: I. Wender, P. Pino, Wiley, New York, **1968**, p. 273. (b) F.L. Browden, A.B.P. Lever, *Organomet. Chem. Rev. (A)*, **1968**, 3. (c) L.P. Yur'eva, *Russ. Chem. Rev.*, **1974**, 43. (d) E.A. Kelley, G.A. Wright, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 820.
- [38] J.L. Davidson, M. Green, F.G.A. Stone, A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 738.
- [39] J.L. Davidson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 113.
- [40] E.R. Braithwaite, J. Haber, *Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 19 (Molybdenum: an Outline of its Chemistry and Uses)*, Elsevier, **1994**. (b) P. Legzdins, J.E. Veltheer, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 41.
- [41] P.J. Pérez, *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, **1991**.
- [42] E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, P.J. Pérez, L.J. Sánchez, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2120.
- [43] W.L. Bowden, W.F. Little, T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 444 y referencias citadas en el interior.
- [44] B.L. Simms, J.A. Ibers, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 330, 279.
- [45] Véase por ejemplo: G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.*, **1982**, 21, 151.
- [46] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th Ed.*, John Wiley and Sons, **1986**.
- [47] (a) M.A. Esteruelas, F.J. Lahoz, M. Oliván, E. Oñate, L.A. Oro, *Organometallics*, **1994**, 13, 4246. (b) M.A. Esteruelas, O. Lahuerta, J. Modrego, O. Nürnberg, L.A. Oro, L. Rodríguez, E. Sola, H. Werner, *Organometallics*, **1993**, 12, 266. (c) F.J. Lahoz, A. Martín, M.A. Esteruelas, E. Sola, J.L. Serrano, L.A. Oro, *Organometallics*, **1991**, 10, 1794.
- [48] D.F. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2003.
- [49] P. Legzdins, C.R. Nurse, S.J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 3727.
- [50] K.A. Jorgensen, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1867.
- [51] R.E. Stevens, W.L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 6454.
- [52] D. E. Fjare, W.L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4799.

- [53] S. Bhaduri, B.F.G. Johnson, C.J. Savory, J.A. Segal, R.H. Walter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 809.
- [54] A.T. McPhail, G.R. Knox, C.G. Robertson, G.A. Sim, *J. Chem. Soc., (A)* **1971**, 205.
- [55] P. Legzdins, S.J. Rettig, K.J. Ross, J.E. Veltheer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4361.
- [56] P. Legzdins, E.C. Phillips, L. Sánchez, *Organometallics*, **1989**, *8*, 940.
- [57] P. Legzdins, S.J. Rettig, S.F. Sayers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 12105.
- [58] E.B. Brouwer, P. Legzdins, S.J. Rettig, K.J. Ross, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2088.
- [59] J.D. Debad, P. Legzdins, S.J. Rettig, J.E. Veltheer, *Organometallics*, **1993**, *12*, 2714.
- [60] K.R. Laing, W.R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 1568.
- [61] R.D. Wilson, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 336.
- [62] K.R. Grundy, C.A. Reed, W.R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1501.
- [63] D. Sellmann, B. Seubert, M. Moll, F. Knoch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 1164.
- [64] F. Bottomley, *React. Coord. Ligands*, **1989**, *2*, 115.
- [65] J.H. Swinehart, *Coord. Chem. Rev.*, **1967**, *2*, 385.
- [66] B.F.G. Johnson, S. Bhaduri, N.G. Connelly, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *40*, C36.
- [67] A.R. Buter, C. Glidewell, V. Chaipanich, J. McGinnis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1986**, 7.
- [68] (a) P.N. Becker, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 2985 (b) P.N. Becker, R.G. Bergman, *Organometallics*, **1983**, *2*, 787 (c) P.N. Becker, M.A. White, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5676 (d) H. Brunner, S. Loskot, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *61*, 401
- [69] J.A. McCleverty, C.W. Nennes, I. Wolochowicz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 743.
- [70] W.P. Weiner, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3922.
- [71] (a) M.D. Seidler, R.G. Bergman, *Organometallics*, **1983**, *2*, 1897 (b) B.N. Diel, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *284*, 257.
- [72] J. Chang, M.D. Seidler, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 3258.

- 
- [73] S. Clamp, N.G. Connelly, J.A.K. Howard, I. Manners, J.D. Payne, W.E. Geiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1659.
- [74] M. Cameron, B.G. Gowenlock, G. Vasapollo, *Chem. Soc. Rev.*, **1990**, *19*, 355.
- [75] (a) L.I. Danilina, A.V. Iretskii, Y.N. Kukushkin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1985**, *30*, 1073 (b) V. Iretskii, V.Y. Kukushkin, *Zh. Obshch. Khim.*, **1986**, *56*, 480. CA105(16):144914k (c) H. Nagao, M. Mukaida, K. Shimizu, F.S. Howell, H. Kakihana, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 4312.
- [76] H.L.K. Wah, M. Postel, F. Tomi, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 233.

## CONCLUSIONES

1. El estudio estructural de los compuestos  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$ , **1**, y  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$ , **3**, corrobora la tendencia, sugerida por los datos bibliográficos, que poseen los compuestos de tipo  $\text{BeCp}'_2$  ( $\text{Cp}'$  = ligando ciclopentadienilo con o sin sustituyentes) a adoptar en el estado sólido la denominada estructura de tipo sandwich deslizado,  $\eta^5/\eta^1$ . El anillo coordinado de forma monohapto es siempre el de  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ , y su unión con el átomo de berilio se produce a través del grupo CH.
2. El decametilberiloceno  $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ , **2**, tiene en el estado sólido una estructura molecular consistente de dos anillos  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ , separados por una distancia de 3.31 Å. Esta observación experimental contradice las previsiones teóricas que se habían formulado para justificar su inexistencia, basadas en la imposibilidad de acomodar el pequeño ión  $\text{Be}^{2+}$  entre dos anillos deslocalizados  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5^-$  (sobresaturación estérica).
3. Los estudios de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  realizados con los compuestos **1-3** en el rango de temperaturas de  $-90$  a  $+90^\circ\text{C}$ , y los de su reactividad frente al CNXyl, permiten concluir que existen en los tres casos diferencias de energía muy pequeñas entre las estructuras isómeras  $\text{Be}(\eta^5\text{-Cp}')(\eta^5\text{-Cp}'')$  y  $\text{Be}(\eta^5\text{-Cp}')(\eta^1\text{-Cp}'')$ , es decir,  $\eta^5/\eta^5$  y  $\eta^5/\eta^1$ .
4. La formación de los iminoacilos de composición  $\text{Be}(\eta^5\text{-Cp}')(\text{C}(\text{NXyl})\text{Cp}'')$  es reversible y ocurre probablemente por ataque directo del CNXyl sobre un enlace  $\text{Be}-\eta^1\text{-Cp}'$ . Para cualquiera de los berilocenos **1-3**, los posibles isómeros que contienen un anillo  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) compiten por el isonitrilo, en transformaciones cuyo resultado observable, bajo unas determinadas condiciones experimentales, depende de las estabilidades termodinámicas relativas de los iminoacilos isómeros y de la energía de activación total del proceso.
5. La preparación de diversos compuestos de  $\text{Mg}(\text{II})$ ,  $\text{Sm}(\text{II})$ ,  $\text{Sm}(\text{III})$  y  $\text{Th}(\text{IV})$  que contienen dos grupos  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Bu}^t$ , y el estudio de sus propiedades, revelan las

dificultades implícitas en el uso de este ligando, mejor donador de densidad electrónica y también de mayor tamaño que el  $C_5Me_5$ . Su uso no ofrece ventajas evidentes, en comparación con éste último o el  $C_5Me_4H$ , ni desde el punto de vista experimental ni en lo que concierne a la estabilidad cinética de sus compuestos.

6. Los datos espectroscópicos obtenidos para el compuesto  $[(\mu-H)HB(pz^*)_2]Mo(NO)(PMe_3)_2$ , resultante de la reacción del cloro nitrosilo  $MoCl(NO)(PMe_3)_4$  con la sal de potasio del ligando  $Bp^*$ , permite demostrar la existencia de una interacción agóstica entre el metal y uno de los enlaces B-H del ligando mencionado. La reacción análoga, utilizando el ligando  $Bp$ , conduce a la obtención del derivado  $H_2B(pz)_2Mo(NO)(PMe_3)_3$ , en el que el ligando  $Bp$  adopta la coordinación bidentada clásica.
7. La síntesis y caracterización espectroscópica de diversos complejos de composición  $[(\mu-H)HB(pz^*)_2]Mo(NO)(PMe_3)L$  y  $H_2B(pz^*)_2Mo(NO)(PMe_3)_2L'$  pone de manifiesto que los factores estéricos de los ligandos  $L$  y  $L'$ , en estos compuestos de molibdeno, juegan un papel esencial en la formación de interacciones agósticas Mo-H-B.
8. La reacción del compuesto  $H_2B(pz)_2Mo(NO)(PMe_3)_3$  con 1-2 atm. de acetileno a la temperatura ambiente origina los derivados  $[H_2B(pz)_2]Mo(\eta^3-C_4H_4NO)(PMe_3)_2$  y  $[H_2B(pz)_2]Mo(\eta^3-C_4H_4NO)(PMe_3)(HC\equiv CH)$  los cuales pueden llegar a interconvertirse mediante la adición o sustracción de acetileno mediante vacío. La reacción análoga del complejo  $[(\mu-H)HB(pz^*)_2]Mo(NO)(PMe_3)_2$  conduce a la obtención del derivado  $[(\mu-CHCH_2)HB(pz^*)_2]Mo(\eta^3-C_4H_4NO)(PMe_3)$  en el que además de la formación del metalacilo aromático  $Mo(\eta^3-C_4H_4NO)$ , se ha producido la inserción de una molécula de acetileno en un enlace B-H del ligando  $Bp^*$ . La incorporación del ligando NO en el proceso de dimerización del acetileno para formar el metalacilo  $Mo(\eta^3-C_4H_4NO)$ , así como la inserción de acetileno en un enlace B-H del ligando  $Bp^*$  son hechos de los que, hasta donde alcanzan nuestros conocimientos, no existen precedentes bibliográficos y se han demostrado mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal del derivado de  $Bp^*$ .
9. El estudio de las reacciones de reducción de diversos aldehídos y cetonas mediante los complejos  $[(\mu-H)HB(pz^*)_2]Mo(NO)(PMe_3)_2$ ,  $[(\mu-H)HB(pz^*)_2]Mo(NO)(RC\equiv CR')(PMe_3)$  y  $H_2B(pz^*)_2Mo(CO)(NO)(PMe_3)_2$  pone de manifiesto que los enlaces boro-hidrógeno de un ligando bis(pirazolil)borato



pueden reducir compuestos carbonílicos en condiciones muy suaves. La reacción del derivado  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$  con  $\text{CO}_2$  también tiene lugar con facilidad y permite la obtención del derivado  $\text{Mo}[\text{OC}(\text{O})\text{H}](\text{pz}^*)(\text{CO})(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$  que contiene un ligando formiato.

10. La reacción del complejo  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\text{Mo}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_3$  con diclorometano produce el derivado paramagnético de Mo(I)  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\text{MoCl}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$ . Otros derivados  $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\text{MoX}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{NCO}, \text{NCS}$ ) investigados en este trabajo presentan también este tipo de formulación.

Hasta la fecha, parte de los trabajos incluidos en esta Memoria, se han recogido en la siguiente publicación:

*“Synthesis and X-ray Structures of [Be(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)<sub>2</sub>] and [Be(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]”*,  
M.M Conejo, R. Fernández, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, C. Ruiz, E. Carmona,  
*Angewandte Chemie*, in press.

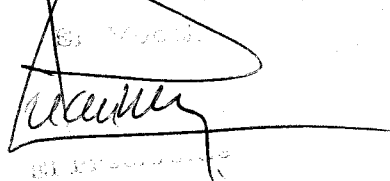
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

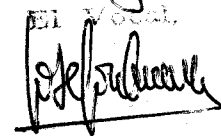
Reunión del Tribunal integrado por los señores miembros  
en el día de la fecha para aprobar la Tesis Doctoral de

D. Rafael Fernández Lainez  
Sintesis y propiedades de diversos complejos  
de Mo con ligandos nitrosilo y dihidrobis  
(piratolil) borato y de algunos elementos...  
Sobresaliente CM

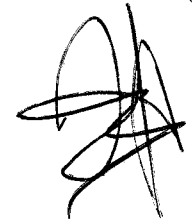
LAUDE por unanimidad  
el día 7 de julio

2000

El Vocal  


El Vocal  




El Secretario  


El Secretario  