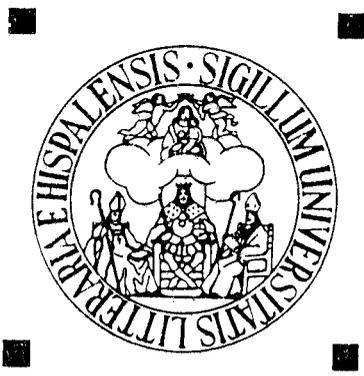


UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA



SINTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE Mo y W CONTENIENDO

LIGANDOS OLEFINICOS, FOSFONIODITIOCARBOXILATO e IMIDURO

Antonio Pastor Navarro

Septiembre 1993

SINTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE Mo y W CONTENIENDO
LIGANDOS OLEFINICOS, FOSFONIODITIOCARBOXILATO e IMIDURO.

por

Antonio Pastor Navarro

+
479

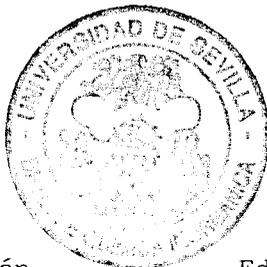


Trabajo presentado para aspirar
al Título de Doctor en Química.
Sevilla, Julio de 1993.

Fdo: Antonio Pastor Navarro

Los Directores:

Fdo: Ernesto Carmona Guzmán
Catedrático de Química Inorgánica



Fdo: Agustín Galindo del Pozo
Profesor Titular de Química Inorgánica

Agradezco:

Al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una Beca del Plan de Formación de Personal Investigador con la que he desarrollado este trabajo.

A los Profesores D. Ernesto Carmona y D. Agustín Galindo sin cuya comprensión e inestimable colaboración hubiera sido imposible la realización de la presente Memoria.

Al Profesor D. Manuel López Poveda, la ayuda prestada en la resolución de espectros de RMN.

A todos los compañeros de trabajo que han hecho mucho más agradable el tiempo pasado en el Laboratorio.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Depositede en

de lo

de esta Universidad desde el día
hasta el día

Sevilla 14 JUL. 1993 de 19

EL DIRECTOR DE




Ignacio Carrizosa Esquivel
Director del Departamento

180

107

Flora Lafite

*A mi esposa
Mari Angeles*

INDICE

CONSIDERACIONES GENERALES	1
MATERIALES	6
CAPITULO I: COMPUESTOS DE Mo y W CON LIGANDOS OLEFINICOS	9
I- INTRODUCCION	10
I.1 Estructura y enlace	11
I.2 Síntesis	15
I.3 Reactividad	17
I.4 Interacciones agósticas	19
II- METODOS EXPERIMENTALES	23
III- RESULTADOS Y DISCUSION	32
III.1- <u>Compuestos de bis-etileno de Mo y W (0) con fosfinas bidentadas</u>	33
III.1.1- Síntesis y caracterización de los complejos <i>trans</i> -M(C ₂ H ₄) ₂ (P-P)(PMe ₃) ₂ M= Mo P-P= dmpe 1, dmpm 2, depe 3; M= W, P-P= depe 4 ; y <i>trans</i> -Mo(C ₂ H ₄) ₂ (P-P) ₂ P-P= dmpe 5, depe 6.	34
III.1.2- Reactividad frente al CO. Síntesis y caracterización de los complejos M(C ₂ H ₄) ₂ (P-P)(PMe ₃)(CO); M= Mo, P-P= dmpe 7, depe 8; M= W P-P= depe 9.	46
III.1.3- Reactividad de las especies M(C ₂ H ₄) ₂ (P-P)(PMe ₃) ₂ frente al CO ₂ : síntesis y caracterización del complejo W(H)(OOC-CH=CH ₂)(C ₂ H ₄)(depe)(PMe ₃) ₂ , 10.	52
III.1.4- El parámetro de Lever: Correlaciones $\delta_{13C} / \Sigma E_L$.	61

III.2- <u>Compuestos de bis-etileno de Mo y W (0) con la fosfina tridentada CP₃</u>	65
III.2.1- Síntesis y caracterización de los compuestos $M(C_2H_4)_2(CP_3)(PMe_3)_2$ M= Mo, 11, W, 12.	65
III.2.2- Preparación de los complejos $M(C_2H_4)_2(CP_3)(PMe_3)(L)$ M= Mo, W L= CO (13, 14); M= Mo L= ^t BuNC 15.	76
III.2.3- Medida de la barrera de energía correspondiente a la rotación de los ligandos etileno en el complejo $Mo(C_2H_4)_2(CP_3)(PMe_3)(CO)$.	83
III.3 - <u>Reactividad del complejo trans-$Mo(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ frente a compuestos orgánicos α, β-insaturados.</u>	88
III.3.1- Reacción con propionato de metilo.	91
III.3.2- Reacción con acrilato de metilo.	94
III.3.3- Reactividad frente al butadieno. Preparación de los complejos $Mo(C_4H_6)_2L_2$ (L= PMe_3 , 18; PEt_3 , 19; PMe_2Ph , 20).	101
III.4 - <u>Reactividad de los complejos $Mo(C_4H_6)_2(L)_2$ L= PEt_3, PMe_2Ph frente a ácidos no coordinantes. Aislamiento de los complejos agósticos $[Mo(C_4H_6)(C_4H_7)(L)_2]^+ BF_4^-$ (L= PEt_3, 21; PMe_2Ph, 22)</u>	106
IV- BIBLIOGRAFIA	117

CAPITULO II: REACTIVIDAD DE COMPUESTOS DE Mo y W CON EL LIGANDO	
S_2CPMe_3 FRENTE A ELECTROFILOS.	121
I - INTRODUCCION	122
I.1- Estructura y modos de coordinación	123
I.2- Síntesis	125
I.3- Reactividad	127
II- METODOS EXPERIMENTALES	129
III- RESULTADOS Y DISCUSION	132
III.1- Estructura del compuesto $Mo(S_2CPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$ 1	133
III.2- Reactividad del compuesto $Mo(\eta^3-S_2CPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$ frente a los electrófilos.	138
IV- BIBLIOGRAFIA	149
CAPITULO III: IMIDURO COMPLEJOS DE Mo(VI)	152
INTRODUCCION	153
I.1-Modos de coordinación	155
I.2-Enlace	156
I.3-Síntesis	157
I.4-Reactividad	160

II- METODOS EXPERIMENTALES	164
III- RESULTADOS Y DISCUSION	168
III.1- <u>Síntesis y caracterización del complejo $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{dme})$</u> <u>R= 2,4,6-trimetilfenil. 1</u>	169
III.2- <u>Reactividad del complejo 1 frente a ligandos aniónicos</u> <u>tridentados</u>	174
III.2.1- Reactividad frente al Ligando de Kläui	174
III.2.2- Reactividad frente al KTp*	183
III.3- <u>Reactividad del complejo 1 frente a fosfinas bidentadas</u>	184
IV- BIBLIOGRAFIA	189
CONCLUSIONES	192

ABREVIATURAS

dmpe	dimetilfosfinaetano
depe	dietilfosfinaetano
dmpm	dimetilfosfinametano
CP₃	[1,1,1-Tris(dimetilfosfinometil)etano]
TP*	Tris(3,5-dimetilpirazolil)borato
dippe	diisopropilfosfinaetano
dme	dimetoxietano
THF	tetrahidrofurano
L_{OEt}	ciclopentadienil-tris(dietilfosfito-P) cobaltato (III)
NR	2,4,6-trimetilfenilimiduro

ABREVIATURAS RMN

s	singlete
d	doblete
t	triplete
c	cuartete
q	quintete
n. o.	no observado
d*	doblete con intensidad central
a	ancho
ap	aparente

CONSIDERACIONES GENERALES

Desde hace algo más de una década nuestro grupo de trabajo viene realizando estudios sistemáticos sobre la química de una amplia variedad de compuestos de molibdeno y wolframio en diversos estados de oxidación, que incluyen tanto los bajos (por ejemplo cero ó +2) como los altos (+4 a +6). Estas investigaciones se han traducido, entre otros resultados, en la coordinación y activación de moléculas pequeñas como las de N_2 , C_2H_4 , CO_2 , CS_2 y otras.

Una de las áreas en las que mayor actividad se ha desarrollado, es en el estudio de los compuestos de estos elementos que contienen olefinas coordinadas, fundamentalmente etileno. En general, la investigación en este campo ha experimentado un fuerte impulso en estas últimas décadas debido fundamentalmente a la importancia técnica de muchos de estos compuestos, bien como intermedios o como catalizadores de un buen número de reacciones. Otros aspectos de la química de los complejos de olefina que resultan de interés en la actualidad son los referentes al modo de unión con el metal, cuya descripción más apropiada sigue siendo la que proporciona el bien conocido modelo de Chatt, Dewar y Duncanson, a las preferencias conformacionales de los ligandos olefínicos y a su comportamiento fluxional, especialmente en los compuestos en los que existen más de un ligando olefina, en los cuales el proceso de rotación alrededor del eje del enlace $M-C_2H_4$ puede en principio implicar a una o a las dos moléculas de olefina coordinada, que en este último caso podrían girar de forma concertada en el mismo sentido (conrotación) o en sentido opuesto (mecanismo disrotatorio).

Otro área de la Química Organometálica en la que nuestro grupo de trabajo ha desarrollado un importante esfuerzo investigador en

los últimos años es la que se refiere a los compuestos que contienen como coligandos moléculas o aniones que poseen átomos de S donadores y que se comportan como grupos quelatantes fuertemente dadores de electrones. Entre ellos destacan sobre todo los ligandos de tipo ditiocarbamato, $R_2NCS_2^-$, los xantatos, $ROCS_2^-$ y los trialquilfosfonio ditiocarboxilato, R_3PCS_2 . El empleo de estos ligandos ha permitido la síntesis de diversos oxocompuestos, de acilos agósticos y de nitrosilderivados entre otros complejos, y ha puesto de manifiesto que algunos de estos ligandos, en especial los de tipo xantato y trialquilfosfonio-ditiocarboxilato, presentan una fuerte tendencia a adoptar un modo de coordinación trihapto, S,S',C , es decir, que implica tanto a los átomos de S como al de carbono de la agrupación $-CS_2$, la cual se une por tanto al metal de modo pseudo-alílico.

La presente Tesis Doctoral se ha concebido como una continuación natural de trabajos realizados por nuestro grupo de investigación y pretende efectuar una nueva contribución a la química de los elementos Mo y W en las dos áreas antes citadas. En el primer capítulo se estudian diversos complejos de estos elementos con ligandos de tipo olefínico (y en algún caso con alquinos). Como aspectos de especial interés cabe destacar la activación simultánea del CO_2 y del C_2H_4 con formación de acrilato por el compuesto *trans*- $W(C_2H_4)_2(depe)(PMe_3)_2$, la síntesis de complejos olefínicos que contienen al ligando tripoide CP_3 ($CP_3 = CH_3C(CH_2PMe_2)_3$), la formación de complejos de butadieno y su protonación mediante ácidos, HX , cuyas bases conjugadas, X^- , tienen una escasa capacidad coordinativa.

En el segundo capítulo se ha procedido a un estudio de la reactividad del ligando coordinado Me_3PCS_2 en complejos de Mo y W frente a diversos electrófilos. Los compuestos que han permitido este estudio son derivados de Mo y W de composición $M(\eta^3-S_2CPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$, y sus reacciones frente a RI ($R = Me, Et$) y a ácidos protónicos como el HBf_4 siguen cursos muy distintos, ya que mientras la protonación se traduce en la incorporación del átomo de H (en el producto final) sobre el átomo de carbono, originando un ligando de tipo trimetilfosfonioditioformiato, $Me_3PC(H)S_2$, las reacciones de alquilación conducen a compuestos de un nuevo ligando, $Me_3PC(SMe)S$, que

actúa como trihapto, S,S',C, y que resulta, en un sentido formal, de la alquilación de uno de los átomos de azufre. La naturaleza de estos ligandos se ha deducido de los datos espectroscópicos obtenidos (RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P) y se ha confirmado mediante estudios de difracción de rayos-X. Estos y otros estudios estructurales de rayos-X se han realizado de manera independiente a esta presente Tesis Doctoral, y en consecuencia no se describen ni discuten en ella, aunque sí se presentan los resultados de los mismos que resultan de especial relevancia en relación con el contenido de esta Memoria. Finalmente existe un tercer capítulo de menor extensión que los anteriores, y en el que se ha pretendido abrir una nueva línea de trabajo sobre imiduro complejos de Mo y W. Los trabajos correspondientes a este capítulo se han desarrollado durante la última fase de realización de esta Tesis Doctoral, lo que hace que algunos de los resultados que se describen no puedan considerarse como definitivos. No obstante lo anterior, se considera que los mismos son de entidad e interés suficientes como para que su inclusión en esta Memoria quede a nuestro juicio justificada a pesar de su posible carácter provisional.

Cada capítulo consta de una breve introducción en la que se exponen las características más generales (enlace, modos de coordinación, síntesis y reactividad) de los ligandos olefina, fosfonioditiocarboxilato e imiduro respectivamente. A continuación aparece un apartado de métodos experimentales en el que se especifica la preparación de los complejos estudiados que va seguida de la Discusión de los Resultados, sección fundamental de la Memoria, en la que se discuten y analizan las propiedades más sobresalientes de los nuevos compuestos sintetizados a la luz de los datos experimentales obtenidos, fundamentalmente los de RMN mono y bidimensionales. Las referencias bibliográficas correspondientes a cada capítulo se encuentran al final de los mismos, con objeto de facilitar su consulta.

Parte de los resultados obtenidos en la presente Memoria se han publicado en fechas recientes o se encuentran actualmente en vías de publicación, agrupados en los siguientes trabajos de investigación:

- Reactivity of Co-ordinated S_2CPR_3 Ligands. Crystal and Molecular Structure of $[Mo(\eta^3-SC(SMe)PMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2]I$

J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1992,2307

- Molybdenum and Tungsten Complexes of S_2CPMe_3 and Related Ligands. Crystal and Molecular Structure of $W(\eta^3-S_2CPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$, $[Mo(\eta^3-S_2C(H)PMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2]BF_4$ and $[Mo(\eta^3-SC(SMe)PMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2]I$

Inorg.Chem. Aceptado para su publicación. (Julio- 1993).

- Bis(ethylene) Complexes of Molybdenum and Tungsten and their Reactivity Toward CO_2 . Some New Examples of Acrylate Formation by Coupling of Ethylene and Carbon Dioxide.

Organometallics. Aceptado para su publicación. (Julio- 1993).

MATERIALES

Los análisis elementales de los compuestos sintetizados se han realizado bien en el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sevilla, o en el Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen, Alemania.

Los espectros de IR se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 883. Los espectros de RMN (núcleos de ^1H , ^{13}C , ^{31}P), en espectrómetros Varian, modelo XL-200, o Bruker, modelos AMX 300 y AMX 500. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^{31}P se han determinado respecto al H_3PO_4 (85%) como referencia externa, mientras que los de ^1H y ^{13}C se han referenciado con respecto al TMS, utilizando las señales de resonancia del ^1H y ^{13}C del disolvente como referencia interna.

Todos los disolventes empleados se han secado mediante procedimientos adecuados, procediendo a su desoxigenación inmediatamente antes de su uso, pasando a su través una corriente de nitrógeno. La fracción de éter de petróleo usada tenía un intervalo de ebullición comprendido entre 40-60°C.

Las fosfinas dietilfosfinaetano¹, dimetilfosfinaetano¹, dimetilfosfinametano², trimetilfosfina³, trietilfosfina⁴ y el ligando hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil) borato de potasio⁵, se han sintetizado según los procedimientos descritos en la bibliografía. La fosfina trípode $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ se ha preparado por reacción entre Me_2PNa y $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$. Los compuestos $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ ⁶ y *trans*- $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ (M= Mo⁷, W⁸) se han preparado siguiendo los métodos descritos con anterioridad en trabajos realizados en este Departamento.

Como la mayor parte de los nuevos productos sintetizados y de los reactivos usados reaccionan en contacto con el aire y el agua, todas las manipulaciones se han llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk⁹.

-
- 1- Burt, R. J.; Chatt, J.; Hussain, W.; Leigh, G. J. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 203.
 - 2- Karsch, H. H.; Schmidbaur, H. *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 762
 - 3- Luetkens, M. L.; Sattelberger, A. P.; Murray, H. H.; Basil, J. D.; Fackler,

J.P. *Inorg.Synth.* Vol.26, 7

4- Wolfsberger,W; Schmidbaur,H. *Synth and React. Inorg. Metal-Org. Ce.* **1974**, *4*, 179

5- Trofimenko,S. *Inorg.Synth.* **1983**, *2*, 185

6- Carmona,E; Galindo,A; Monge,A; Muñoz,M.A; Poveda,M.L; Ruiz,C
Inorg.Chem. **1990**, *29*, 2074

7- Carmona,E.; Marín,J.M.; Poveda,M.L.; Atwood,J.L.; Rogers,R.D.
J. Am. Chem. Soc. **1983**, *105*, 3014

8- Carmona,E.; Galindo,A.; Poveda,M.L.; Rogers,R.D. *Inorg.Chem.*
1985, *24*, 4033

9- Shriver,D.F. *The manipulation of air-sensitive compounds.*
Wiley-Interscience, **1986**.

CAPITULO I

COMPUESTOS DE Mo y W CON LIGANDOS OLEFINICOS

I- INTRODUCCION

Las olefinas constituyen uno de los grupos más importantes de ligandos que forman compuestos organometálicos de tipo π . Estas especies participan en numerosas reacciones de gran importancia dentro de la química organometálica, entre las que figuran las hidrogenaciones, polimerizaciones, isomerizaciones, etc. Conviene destacar que en algunos de estos procesos y en otras muchas transformaciones catalíticas en las que participan los alquenos, la primera etapa consiste en la formación de un complejo metal-olefina. Teniendo en cuenta todo lo anterior se explica que, en la actualidad, continúe existiendo un gran interés por esta parte de la química organometálica.

I.1. ESTRUCTURA Y ENLACE.

Se conoce un gran número de complejos que contiene al ligando etileno o, en general a otras olefinas, coordinadas a un centro metálico. De hecho, uno de los primeros ejemplos de compuestos organometálicos, la sal de Zeise¹ $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, contiene dicho ligando unido a un átomo de platino.

La naturaleza del enlace entre una molécula de olefina y un metal de transición se puede explicar cualitativamente mediante el modelo clásico de Dewar, Chatt y Duncanson². Dicha unión está constituida por dos componentes, una de carácter σ originada por la donación de densidad electrónica desde el orbital π enlazante de la olefina (enlace C=C) a un orbital vacío de simetría apropiada del metal; y otra componente π que comprende la retrodonación de densidad

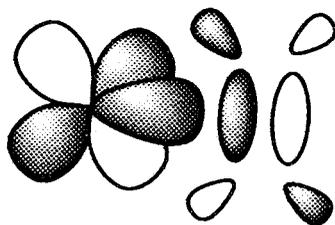


Figura 1

electrónica desde el metal al orbital π antienlazante de la molécula de olefina. Ambas componentes, σ y π , debilitan el enlace C-C de la olefina. Se han propuesto dos estructuras límite para este tipo de enlace (figura 2):

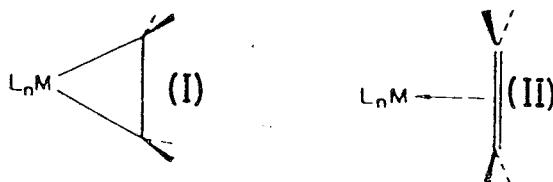


Figura 2

En (II), el grado de retrodonación es muy pequeño y la molécula de olefina permanece prácticamente inalterada; en cambio, en (I), la retrodonación es muy importante, la longitud del enlace C-C se aproxima a la de un enlace simple y los sustituyentes tienden a disponerse lo más alejados posible del metal. La estructura (I) se puede considerar más adecuadamente como un metalaciclopropano. El estudio del enlace mediante la teoría de orbitales moleculares deslocalizados muestra, sin embargo, que ambas estructuras, (I) y (II), son equivalentes³, como se indica en la figura 3, variando en la práctica de uno a otro complejo

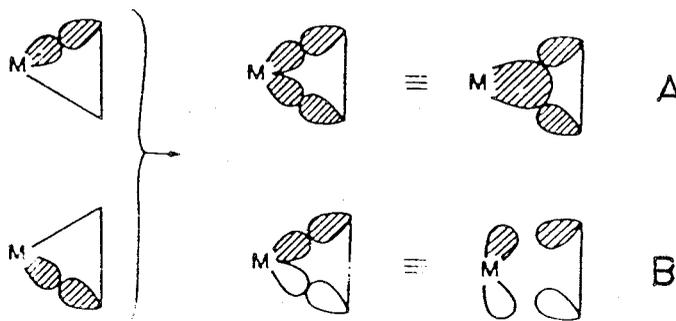


Figura 3

en la magnitud de la participación de (A) y (B). No obstante, ambas estructuras (I) y (II), se pueden distinguir usando la teoría de enlace valencia generalizado⁴, y la reactividad del fragmento olefínico depende de si la descripción estructural de la molécula se aproxima más

a (I) o a (II).

A continuación, en la Figura 4, se muestran dos ejemplos de compuestos caracterizados mediante difracción de rayos X, cuya descripción estructural se asemeja a las situaciones límites antes

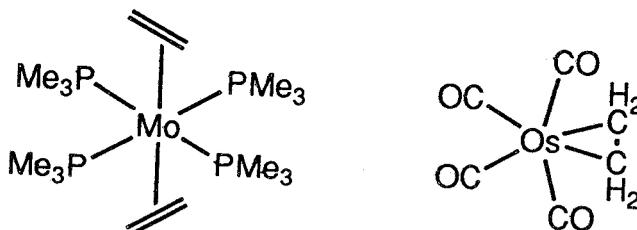


Figura 4

expuestas. En el complejo de osmio⁵, la distancia C-C es de 1.488(24) Å, muy próxima a la de un enlace simple, mientras que en el ejemplo de molibdeno⁶, la distancia C-C es de 1.40(1) Å, es decir, esencialmente la de un doble enlace C=C.

La aplicación del modelo de enlace anterior para las olefinas requiere algunas modificaciones si en lugar de monoolefinas (etileno) se consideran las olefinas conjugadas, como el 1,3-butadieno. En general, los complejos que contienen olefinas conjugadas coordinadas forman enlaces M-C más estables que los que se obtienen con el etileno o, en general, con las monoolefinas. Esto se puede explicar sobre la base de la existencia en la molécula de olefina conjugada de orbitales π deslocalizados que permiten una mayor variedad de combinaciones con los orbitales del metal⁷, tal como queda reflejado en la Figura 5 :

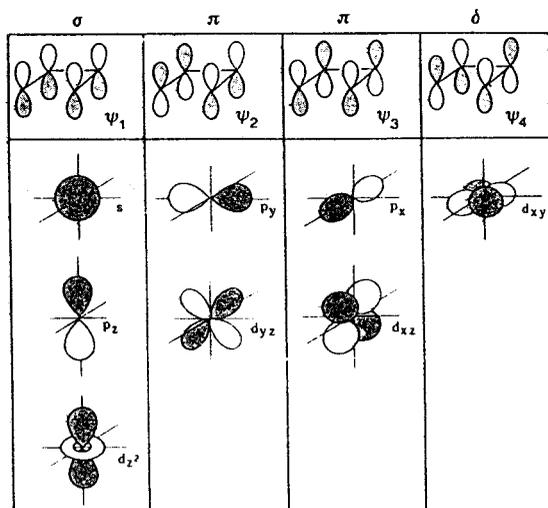


Figura 5

El enlace $M(\eta^4-C_4H_6)$ se puede describir de la siguiente forma: existen dos componentes (σ y π) correspondientes a la donación de densidad electrónica desde el ligando al metal, y dos componentes (π y δ) referidas a la retrodonación electrónica desde el metal a la molécula de butadieno. Las interacciones π originan un aumento de la longitud de los enlaces C=C terminales y un acortamiento de los enlaces internos C-C.

Al igual que ocurría con el etileno, se pueden considerar dos estructuras límite que en el caso del butadieno se ilustran en la Figura 6:

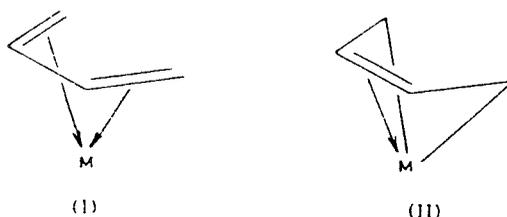
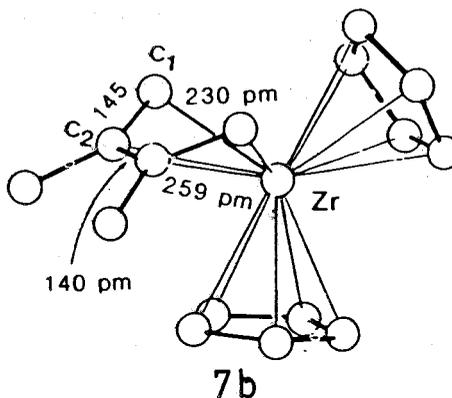
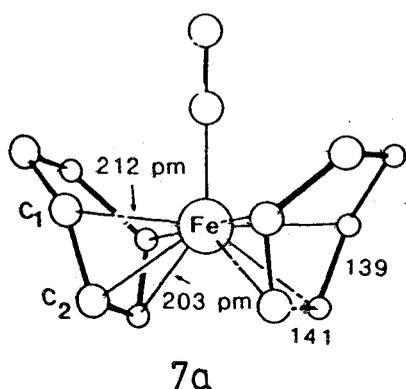


Figura 6

La explicación de ambas estructuras es muy similar a la suministrada para el etileno, por lo que sólo cabe añadir que para los metales de la parte izquierda de las series de transición, la descripción que mejor parece adaptarse es la (I), mientras que para los de la parte derecha, la mejor es, en general, la (II), la cual puede considerarse como la de un metalaciclopenteno. Así, en el complejo $(\eta^4\text{-ciclohexadieno})_2\text{Fe}(\text{CO})$, (figura 7a), la distancia Fe-C (terminal) es de 2.12 Å, mientras que la distancia Fe-C (interior) es 2.03 Å, 0.09 Å más corta que la anterior, por lo que se puede considerar mejor como una estructura del tipo (I). La situación es diferente en el $(\eta^4\text{-dimetilbutadieno})\text{ZrCp}_2$, (figura 7b), en el que la distancia Zr-C (interno) es 0.29 Å más larga que la del enlace Zr-C (terminal). Estos parámetros están más de acuerdo con una estructura del tipo (II), es decir, de metalaciclopenteno.

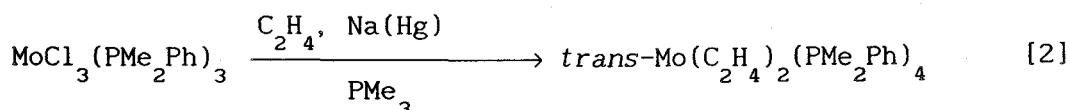
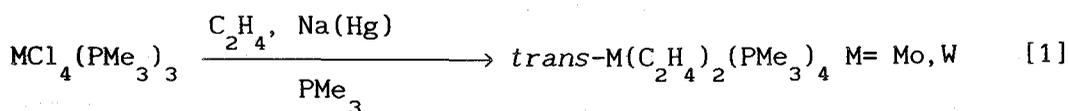


I.2. SINTESIS.

Se exponen a continuación las estrategias de síntesis más representativas de los compuestos con ligandos olefina:

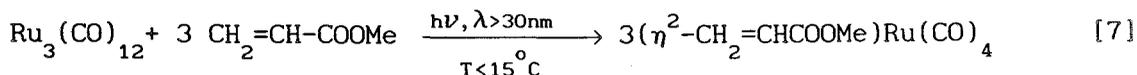
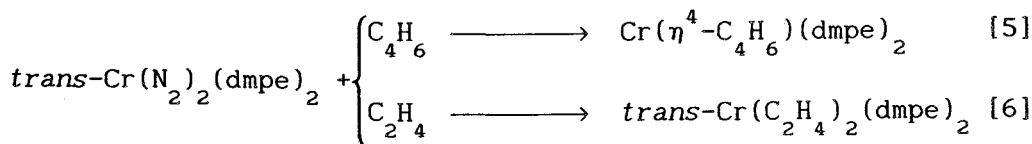
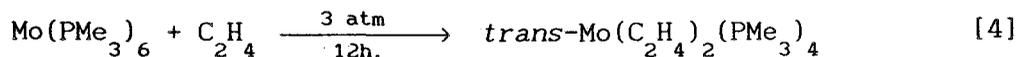
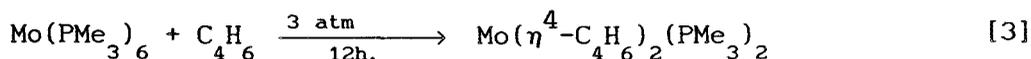
a) Reducción en presencia de olefinas:

Es el método más adecuado cuando la especie de partida contiene un metal en estado de oxidación alto, ya que el ligando olefina estabiliza preferentemente al metal en bajo estado de oxidación. En las ecuaciones 1^{6,8} y 2⁹, se muestran ejemplos de este tipo de reacciones.

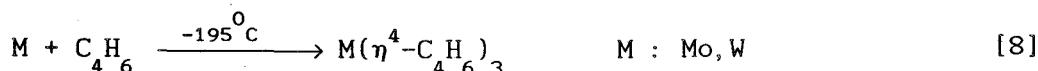


b) Reacciones de sustitución de ligandos:

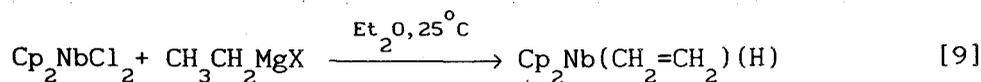
En algunos casos, los ligandos N_2 , fosfina o CO pueden ser desplazados por la correspondiente olefina como se muestra en los siguientes ejemplos (ecuaciones 3-7)^{10,11,12}.



c) A partir de átomos metálicos y la correspondiente olefina, (ecuación 8)¹³:

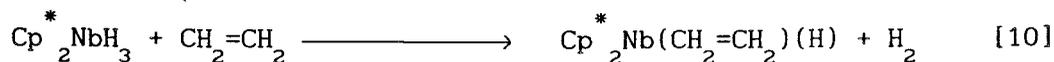


d) Otros procedimientos:



Para el modelo de reacciones del tipo indicado en la ecuación 9¹⁴, se requieren dos equivalentes de agente de Grignard. Presumiblemente, un equivalente actúa como agente reductor (reduciendo el Nb^{IV} a Nb^{III}), y el otro proporciona un ligando etilo que sufre una eliminación de hidrógeno en β generando el hidruro-etileno.

Otro tipo de reacciones de esta clase sería el siguiente (ecuación 10)¹⁵:



Como puede observarse, en este caso se produce el desplazamiento de una molécula de H₂ por parte de la molécula de etileno.

I.3. REACTIVIDAD

La reactividad de los compuestos con ligandos olefina depende en gran medida del estado de oxidación del metal. Así, los complejos olefínicos de los metales en alto estado de oxidación son inertes al ataque de los electrófilos, mientras que pueden ser atacados por los nucleófilos. En este caso, los derivados más reactivos son los complejos catiónicos de 18 electrones, en los que el agente nucleófilo ataca al C menos sustituido. Existen muchos ejemplos de este tipo de reacción, entre los que podemos resaltar el sistema $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ ¹⁶, (figura 8):

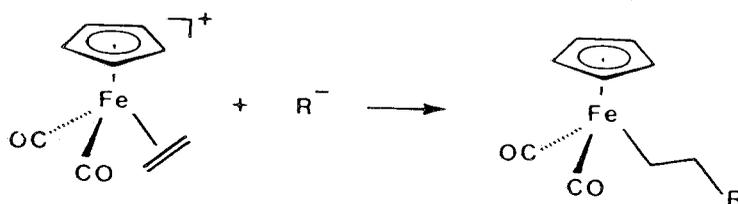


Figura 8

Los ligandos etileno coordinados a los metales en bajo estado de oxidación y coordinativamente saturados, son más inertes y, en su gran mayoría, las reacciones que tienen lugar son de desplazamiento de ligandos, (figura 9)¹⁷:

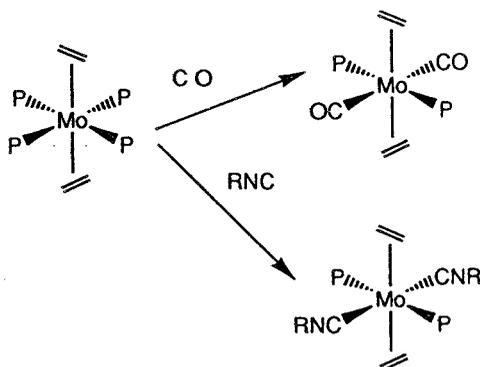


Figura 9

Merecen, sin embargo, mención especial las reacciones de ciertos compuestos olefínicos con dióxido de carbono. Los compuestos *trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)_4$ ($\text{R}_3 = \text{Me}_3, \text{Me}_2\text{Ph}$); interaccionan con CO_2 originando los acrilatos dimeros $[\text{Mo}(\text{H})(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]_2$ ¹⁸ en una reacción de acoplamiento etileno-dióxido de carbono. Hoberg y colaboradores han descrito otras reacciones análogas¹⁹: por ejemplo, cuando se hace reaccionar el CO_2 con $(\text{PEt}_3)_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, se obtiene la especie $\text{LnFe}(\text{OOCCHCH}_2)$, en la que también existe una molécula de acrilato en la esfera de coordinación del metal.

Al contrario de lo que ocurre con las respectivas olefinas libres, las diolefinas coordinadas a un metal de transición son muy poco reactivas y así, por ejemplo, no sufren reacciones de hidrogenación catalítica ni de cicloadición. Sin embargo, al ser estables respecto a la oxidación, pueden reaccionar con electrófilos tales como ácidos fuertes²⁰:

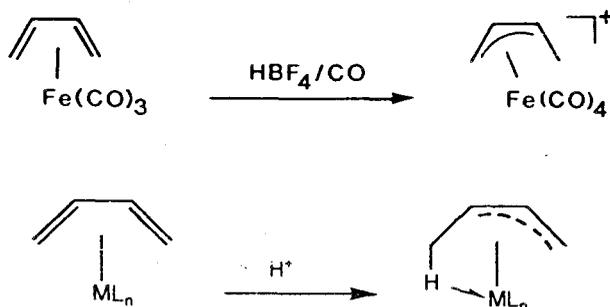
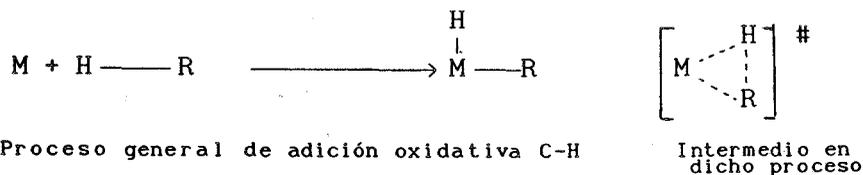


Figura 10

Como se observa en la figura 10, puede ocurrir que se forme un alilo y se compense la deficiencia electrónica mediante un ligando adicional, o puede producirse una interacción entre el átomo de hidrógeno y el metal. Este último caso presenta un gran interés y recibe el nombre de INTERACCION AGOSTICA. Como en la presente tesis se han aislado algunos compuestos de naturaleza agóstica, se comentarán algunas de las peculiaridades de esta interacción en un epígrafe aparte.

I.4. INTERACCIONES AGOSTICAS.

A pesar de la aparente inercia de los enlaces C-H, sobre todo aquéllos en los que el átomo de H se une a uno de C saturado (sp^3), se conocen muchos sistemas en los que dichos enlaces se activan bajo condiciones muy suaves. En muchas adiciones oxidantes de los enlaces C-H a un centro metálico para dar hidruros-alquilo o arilo se postula



la existencia de un intermedio en el que el H está enlazado simultáneamente al metal y al carbono²¹. Este tipo de intermedio se propone también presente en reacciones de inserción de olefinas en los enlaces M-H y en su inversa, la reacción de β -eliminación de H:

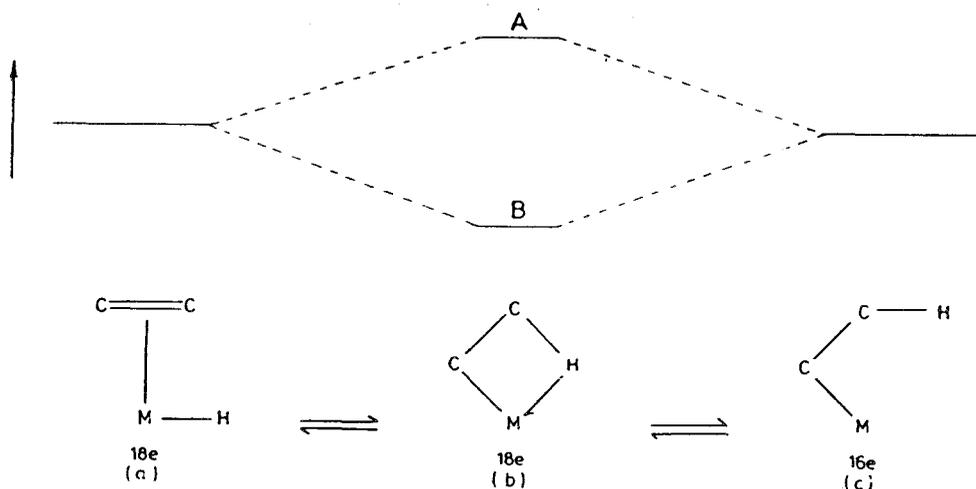
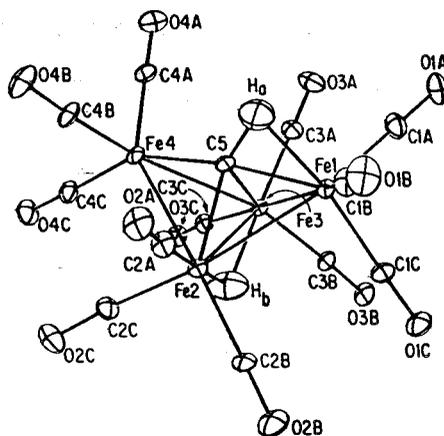


Figura 11

En condiciones favorables dicho intermedio se puede aislar (como ocurre en el paso B de la figura 11) y recibe el nombre de Alquilo Agóstico. El término "agóstico", del griego $\alpha\gamma\sigma\tau\omicron\zeta$ fue acuñado por Brookhart y Green²² para explicar este tipo peculiar de enlace de tres centros y dos electrones entre una agrupación C-H y un metal de transición. Existen varias formas de representar un alquilo agóstico, siendo la más usada la media flecha continua, $M \leftarrow H-C$.

Mason e Ibers²³ observaron por primera vez, en 1965, tales H próximos al metal. En este caso concreto, se trataba de un H en orto perteneciente a un ligando aril-fosfina en los compuestos $trans-PdI_2(PMe_2Ph)_2$ y $RuCl_2(PPh_3)_3$.

La observación de distancias cortas $M-H-C$ proporcionaron las primeras evidencias de interacciones $M \leftarrow H-C$. Como dato curioso cabe señalar que el primer compuesto con interacción agóstica sometido a difracción de neutrones fue el $[Fe(\eta-C_5H_5)\{P(OMe)_3\}_3]^+$ ($d_{Fe-H} = 1.87 \text{ \AA}$)²⁴, y la primera caracterización de un enlace agóstico en un cluster fue realizada por Muetterties para el $[Fe_4(\eta-H)(\eta^4-CH)(CO)_{12}]^{25}$:



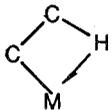
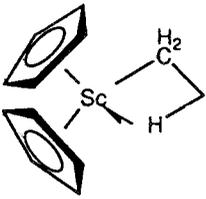
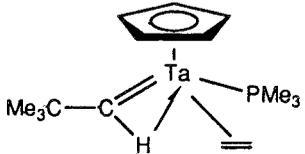
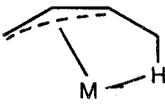
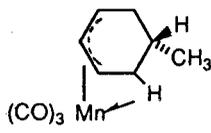
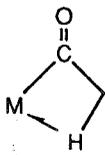
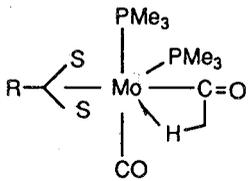
$$d(C-H_a) = 1.191 \text{ \AA}$$

$$d(Fe-H_a) = 1.927 \text{ \AA}$$

$$RMN \text{ } ^{13}C\{^1H\} : ^1J(C-H_a) = 103\text{Hz}$$

En la tabla de la página siguiente se recogen algunos de los distintos tipos de compuestos que presentan enlaces agósticos:

TIPOS DE COMPUESTOS CON ENLACES AGOSTICOS

TIPO	EJEMPLO	REFERENCIA
	$(\text{depe}) \text{TiCl}_3 (\text{CH}_3)$	26
		27
		28
		29
		30

La determinación de la existencia de interacción agóstica en un compuesto se puede efectuar mediante técnicas de difracción o espectroscópicas (RMN y en algunos casos favorables Infrarrojo). La aplicación de la misma se recoge con todo detalle en revisiones recientes³¹ y queda en consecuencia fuera de los objetivos de esta

Memoria.

Con los resultados que se expondrán en este capítulo de la presente Tesis se completa un importante tema que abarca la síntesis y la reactividad de los diversos compuestos organometálicos de molibdeno y wolframio que contienen dos moléculas de etileno coordinadas, en posiciones mutuamente trans, tema que comenzó en nuestro grupo de investigación con la caracterización estructural y química de la especie $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ ⁶. Durante el desarrollo de este trabajo se han aislado además algunos compuestos de Mo(0) con ligandos butadieno, obteniéndose complejos con interacciones de tipo agóstico en las reacciones de éstos con ácidos. Históricamente, los estudios de las protonaciones de complejos metal-(1,3-dieno) han tenido un papel relevante en la dilucidación de interacciones agósticas M-H-C³¹.

II- METODOS EXPERIMENTALES

II.1. COMPUESTOS ETILENICOS DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO EN ESTADO DE OXIDACION (0) CON FOSFINAS BIDENTADAS. SINTESIS Y REACTIVIDAD.

II.1.1. Preparación de los compuestos $trans-M(C_2H_4)_2(P-P)(PMe_3)_2$ ($M = Mo, P-P = dmpe, 1; dmpm, 2; depe, 3. M = W, P-P = depe, 4.$)

A una disolución de $trans-Mo(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$, (0.49g 1.1 mmol), en éter de petróleo (30 ml) se le añade $dmpe$ (0.22 ml, 1.1 mmol). La mezcla resultante se agita a la temperatura ambiente durante una hora. Tras ese tiempo, se evapora el disolvente bajo presión reducida. El residuo se extrae con éter de petróleo (20 ml), se centrifuga y se concentra bajo vacío. Tras enfriamiento a $-20^\circ C$, se obtienen cristales de color amarillo pálido que pierden el brillo al secarse. Rendimiento: 95%

Los complejos restantes se obtuvieron por procedimientos análogos al descrito anteriormente, usando la fosfina bidentada adecuada.

Rendimientos: $trans-Mo(C_2H_4)_2(depe)(PMe_3)_2$ 80%
 $trans-Mo(C_2H_4)_2(dmpm)(PMe_3)_2$ 88%
 $trans-W(C_2H_4)_2(depe)(PMe_3)_2$ 65%

II.1.2- Formación de los complejos $trans-M(C_2H_4)_2(P-P)_2$ ($P-P = dmpe 5; depe 6$).

Sobre una suspensión de $MoCl_4(THF)_2$ (1.8g, 1.7mmol) en THF (40 ml), se añade un equivalente de $dmpe$. Después de agitar durante 1h, la disolución resultante se transfiere a un matraz de reacción que contiene una suspensión de $Na(Hg)$ (1%, 0.7g de Na) en THF (100 ml), bajo atmósfera de etileno. Tras 20 min en agitación se adiciona un segundo equivalente de $dmpe$, continuando la reacción durante 4-5 h. La

mezcla resultante se centrifuga y se evapora a sequedad. El residuo se extrae con éter de petróleo, y se concentra. La adición de MeOH induce la precipitación de un sólido amarillo, 5, que se lava con MeOH frío y se seca a vacío. Rdto: 25%

El análogo de depe, 6, se sintetiza empleando un procedimiento similar, pero la cristalización se logra a partir de disoluciones de acetona del producto, enfriadas a -30°C . Rdto: 40%

II.1.3- Reacciones de los compuestos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)_2$ con CO . Formación de los nuevos complejos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$ ($\text{M}=\text{Mo}$, $\text{P-P}=\text{dmpe}$, 7; depe , 8; $\text{M}=\text{W}$, $\text{P-P}=\text{depe}$, 9).

Una disolución de $\text{trans-W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$ (0.16g., 0.26 mmol), en 25 ml de THF, se trasvasa a un tubo de presión que posteriormente se somete a 2 atm. de CO . Después de dos horas de agitación se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido resultante se extrae con éter de petróleo (20ml). Tras enfriar a -20°C durante la noche, se obtienen cristales amarillos del compuesto 7. Rdto: 82%. De forma similar, pero usando la fosfina quelatante apropiada, se han obtenido los restantes compuestos de este tipo con los rendimientos siguientes:

$\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$ 75%
 $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$ 75%

II.1.4- Reacción del compuesto $\text{trans-W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$ con CO_2 . Formación del hidruro-acrilato $\text{W}(\text{H})(\text{OOC-CH=CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$, 10.

Una disolución amarilla de $\text{trans-W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$ (0.25g, 0.4 mmol) en 30 ml. de éter dietílico se hace reaccionar con CO_2 bajo una presión de este gas de tres atm. Después de agitar durante 20 horas a la temperatura ambiente, la disolución naranja resultante se

centrifuga, se concentra, y se enfría a -20°C , obteniéndose cristales de color blanco del compuesto 8, con un rendimiento del 60%.

II.2- COMPUESTOS ETILENICOS DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO EN ESTADO DE OXIDACION (0) CON LA FOSFINA TRIDENTADA 1,1,1-TRIS((DIMETILFOSFINO)METIL)ETANO (CP_3).

II.2.1- Preparación de los complejos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$, $M = \text{Mo}$, 11; $M = \text{W}$, 12.

Sobre una disolución de 0.32g (0.7 mmol) de $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ en 40 ml de éter de petróleo se añade un equivalente de CP_3 (disolución aprox. 0.9 M en tolueno). La mezcla se agita durante dos horas y a continuación se evapora el disolvente hasta sequedad. El sólido resultante se extrae con 10 ml de acetona, se centrifuga, se concentra la disolución y se enfría durante la noche a -20°C , obteniéndose el compuesto 9 en forma de sólido de color amarillo. Rdto: 70%

El compuesto $\text{trans-W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$ se obtiene de forma similar con un rendimiento del 60%.

II.2.2- Reacción de los complejos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$ $M = \text{Mo}$, W ; con CO y $^t\text{BuNC}$. Obtención de $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)(\text{CO})$ $M = \text{Mo}$, 13; W , 14; y $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)(^t\text{BuNC})$ 15

Una disolución amarilla que contiene 0.18g (0.32 mmol) del complejo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$ en 20 ml de Et_2O se somete a 2 atm de CO . Tras una hora de agitación a temperatura ambiente y una vez observado cómo el color de la disolución se torna más pálido que al comienzo de la reacción, se lleva a sequedad. El residuo se extrae con

20 ml de éter de petróleo. Se concentra y enfría a -20°C , obteniéndose cristales de color amarillo del compuesto **11**. Rdto: 75%

El compuesto *trans*- $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)(\text{CO})$ se obtiene mediante un procedimiento análogo. Rdto: 65%

El complejo conteniendo el ligando $^t\text{BuNC}$ se sintetiza a partir del compuesto $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$ y un equivalente de $^t\text{BuNC}$ en éter de petróleo. Después de 1h, la mezcla de reacción se lleva a sequedad, el residuo se extrae con éter de petróleo, se concentra y enfría a -78°C , obteniéndose el compuesto **15** con un rendimiento del 60%.

II.3- REACTIVIDAD DE *trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ FRENTE A COMPUESTOS ORGANICOS INSATURADOS.

II.3.1- Reacción con propionato de metilo: formación de $\text{Mo}(\text{HC}\equiv\text{COOMe})_3(\text{PMe}_3)_3$, **16**.

Sobre una disolución de *trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ (0.39g, 0.35 mmol) en 50 ml de éter etílico, se añaden 2 mmol de $\text{HC}\equiv\text{CCOOMe}$. Inmediatamente la disolución adquiere un color rojo sangre y aparece un precipitado marrón muy voluminoso. La mezcla se agita durante 30 minutos, se filtra y la disolución se lleva a sequedad. El sólido rojo resultante se extrae con 20 ml de éter etílico, se añaden además 10 ml de éter de petróleo y tras centrifugar y concentrar ligeramente mediante vacío se obtiene, por enfriamiento a -20°C , el compuesto **16** en forma de esferas rojas. Rdto: 20%

II.3.2- *Reacción con acrilato de metilo: formación de Mo*
(CH₂=CHCOOMe)₃(PMe₃)₃, 17.

A una disolución de *trans*-Mo(C₂H₄)₂(PMe₃)₄ (0.31g, 0.68 mmol) en 40 ml de éter de petróleo se le añade un exceso de acrilato de metilo (0.6 ml, 6 mmol). Se observa que la disolución vira inmediatamente de amarilla a roja. Tras 15 h de agitación, se obtiene un precipitado amarillo, y el líquido incoloro que sobrenada, se elimina. El sólido se lava con éter de petróleo (2 x 10 ml) y se extrae con éter etílico, obteniéndose por enfriamiento a -20°C cristales de color amarillo-anaranjado del compuesto 17. Rdto: 86%

II.3.3- *Reacción con butadieno: Formación de la especie Mo(C₄H₆)₂*
(PMe₃)₂, 18.

Una disolución de *trans*-Mo(C₂H₄)₂(PMe₃)₄ (0.45g, 1 mmol) en 20 ml de THF se somete a una presión de 1 atm de butadieno. Después de agitar durante 24h, se elimina la fracción volátil bajo presión reducida y el aceite amarillo resultante se extrae con 15 ml de metanol, obteniéndose tras concentrar y enfriar a -20°C cristales de color amarillo-anaranjado del compuesto 18, ya preparado con anterioridad a este trabajo mediante otro procedimiento¹⁰. Rdto: 80%

II.3.4- *Preparación de Mo(η⁴-C₄H₆)₂(PEt₃)₂, 19.*

Dicho complejo había sido ya preparado en nuestro grupo de investigación, a partir del derivado de dinitrógeno

$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)_3]_2(\mu\text{-N}_2)$ y etileno, con un rendimiento del 50%⁹. La siguiente preparación, empleando butadieno en vez de etileno, mejora apreciablemente el rendimiento:

Una disolución de 0.52g (0.5 mmol) de $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PEt}_3)_3]_2(\mu\text{-N}_2)$ en 30 ml de éter de petróleo, se somete a una presión de 1 atm de butadieno, y se agita bajo estas condiciones durante 20 horas. Tras ese tiempo, la disolución se lleva a sequedad y el sólido amarillo resultante se extrae con éter de petróleo (15 ml), se concentra y después de enfriar a -20°C se obtienen cristales de color amarillo del compuesto 19. Rdto: 75%

El mismo producto se puede aislar por reducción directa del $\text{MoCl}_4(\text{THF})_2$ con amalgama de sodio al 1%, bajo 3 atm de etileno y en presencia de 2.5 equivalentes de PEt_3 , pero en este caso el rendimiento global no supera el 25%.

II.3.5- Preparación de $\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$, 20.

0.63 g (1.3 mmol) de *trans*- $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ se disuelven en 30 ml de éter etílico y se tratan con 1 atm de butadieno. Tras 40 h de agitación se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo se extrae con una mezcla de éter de petróleo/éter etílico (2:1). Por concentración y enfriamiento a -20°C , se obtienen cristales de color naranja del compuesto 20. Rdto: 65%

II.4- REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS $\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\text{P})_2$, 19,20, FRENTE A ACIDOS NO COORDINANTES. AISLAMIENTO DE LOS COMPLEJOS AGOSTICOS $[\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{P})_2]^+\text{BF}_4^-$, P= PEt_3 21, PMe_2Ph 22.

II.4.1- Reacciones de protonación de los compuestos $\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\text{PR}_3)_2$. Formación de los complejos $[\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{PR}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$, R= Et, 21; Me_2Ph , 22.

Sobre una disolución amarilla formada por 0.33g (0.75 mmol) de $\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\text{PEt}_3)_2$ y 40 ml de Et_2O , se añaden dos equivalentes de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (disolución 1M en mezcla $\text{thf}/\text{Et}_2\text{O}$). Inmediatamente se produce un precipitado rojo, y la suspensión se agita durante 1 hora para asegurar que la reacción transcurre completamente. El líquido que sobrenada se desecha y el precipitado se lava varias veces con éter etílico (3x10 ml). Se extrae con acetona, se concentra y se añade éter etílico hasta apreciar una leve turbidez. En ese momento se deja enfriar a -20°C , obteniéndose cristales de color rojo del compuesto 21. Rdto: 70%

El mismo procedimiento se usa para sintetizar el compuesto 22, $[\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+\text{BF}_4^-$, con un rendimiento del 80%.

RELACION DE NUEVOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

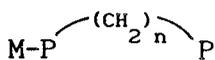
- 1 $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$
- 2 $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpm})(\text{PMe}_3)_2$
- 3 $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$
- 4 $trans\text{-W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$
- 5 $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})_2$
- 7 $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$
- 8 $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$
- 9 $trans\text{-W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$
- 10 $\text{W}(\text{H})(\text{OOC-CH=CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{depe})(\text{PMe}_3)$
- 11 $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$
- 12 $trans\text{-W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$
- 13 $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)(\text{CO})$
- 14 $trans\text{-W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)(\text{CO})$
- 15 $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)(^t\text{BuNC})$
- 16 $\text{Mo}(\text{HC}\equiv\text{COOMe})_3(\text{PMe}_3)_3$
- 17 $\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CHCOOMe})_3(\text{PMe}_3)$
- 20 $cis\text{-Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$
- 21 $[\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{PEt}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$
- 22 $[\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+\text{BF}_4^-$

III- RESULTADOS Y DISCUSION

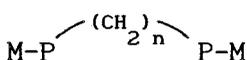
Con anterioridad a este trabajo se ha llevado a cabo en nuestro grupo de investigación la síntesis y caracterización espectroscópica de diversos complejos de molibdeno y wolframio, en estado de oxidación formal 0, conteniendo fosfinas monodentadas y ligandos etileno mutuamente trans, de formulación $trans-M(C_2H_4)_2L_2$ ($M = Mo, W; L = PMe_3^{6,8}, M = Mo; L = PMe_2Ph^9$). Con objeto de completar la anterior serie de compuestos y realizar un estudio comparativo de las propiedades espectroscópicas y de la reactividad frente a moléculas sencillas como el CO y el CO_2 , se ha procedido a la caracterización de compuestos similares con fosfinas polidentadas. Estas últimas presentan, si las comparamos con las monodentadas, las siguientes ventajas: (i) incremento de la nucleofilia (o basicidad) del centro metálico; (ii) mayor control del número de coordinación, de la estequiometría y de la estereoquímica de los complejos resultantes; (iii) un mejor control de las reacciones de intercambio inter e intramoleculares; (iv) en algunos casos, el valor de la constante de acoplamiento fósforo-fósforo obtenido de los espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ puede proporcionar información estructural de gran utilidad.

III.1. COMPUESTOS DE BIS(ETILENO) DE Mo y W (0) CON FOSFINAS BIDENTADAS

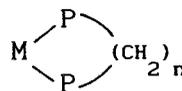
Las fosfinas bidentadas, en relación con las monodentadas, tienen, en general, requerimientos estéricos más pequeños, jugando un papel primordial la longitud de la cadena carbonada. Este factor es el causante de que puedan actuar como monodentadas, bidentadas quelatantes o bidentadas puente.



Monodentada



Bidentada puente



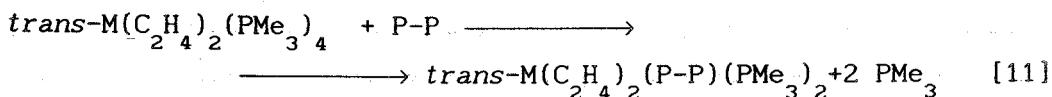
bidentada
quelatante

Tanto los valores de desplazamiento químico como los de las

constantes de acoplamiento, obtenidos de los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, permiten determinar el tipo de coordinación adoptado por la fosfina de forma inequívoca, por lo que serán de gran utilidad en la discusión de las disposiciones geométricas de los ligandos de los nuevos compuestos sintetizados.

III.1.1 Síntesis y caracterización de los complejos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)_2$; $\text{M}=\text{Mo}$, $\text{P-P}=\text{dmpe}$ 1; dmpm 2; depe 3; $\text{M}=\text{W}$, $\text{P-P}=\text{depe}$ 4; y $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P-P})_2$, $\text{P-P}=\text{dmpe}$ 5, depe 6..

Las reacciones de los complejos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$, $\text{M}=\text{Mo}^6$, W^8 con un equivalente de la correspondiente fosfina bidentada, permite la obtención de los nuevos compuestos mixtos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)_2$ $\text{M}=\text{Mo}$, $\text{P-P}=\text{dmpe}$ 1, dmpm 2, depe 3; $\text{M}=\text{W}$, $\text{P-P}=\text{depe}$ 4. Se trata de reacciones de desplazamiento de dos ligandos trimetilfosfina por una fosfina bidentada (ecuación 11):



$\text{M}=\text{Mo}$, $\text{P-P}=\text{dmpe}$ 1, dmpm 2, depe 3; $\text{M}=\text{W}$, $\text{P-P}=\text{depe}$ 4

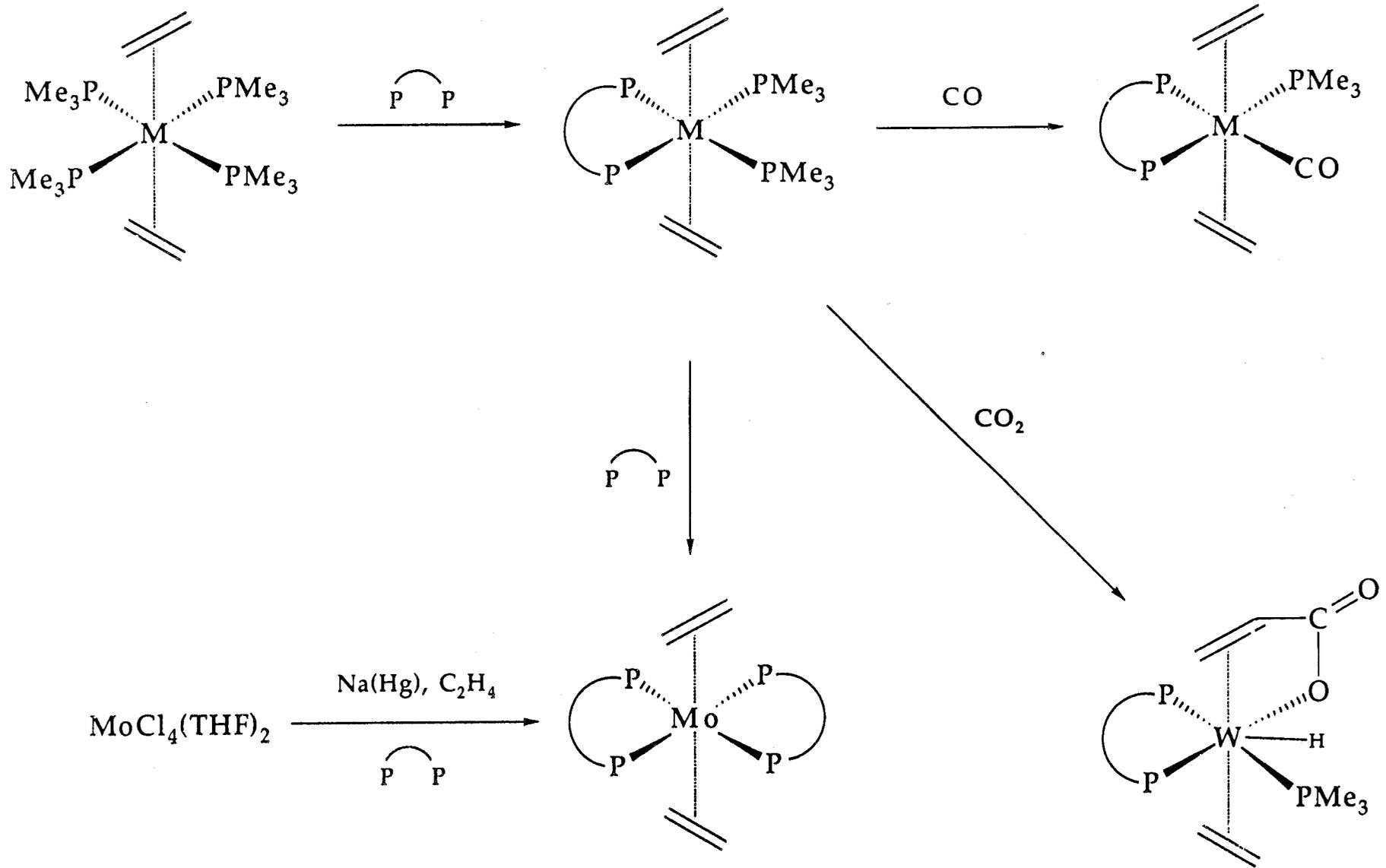
La facilidad con que el producto de partida $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ disocia un ligando PMe_3 bajo atmósfera de nitrógeno, proceso que puede observarse espectroscópicamente (IR, RMN) debido a la formación de la especie $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_3$, favorece la reacción. En el caso del derivado de W , en el que el proceso disociativo es mucho más lento, es necesario un mayor tiempo de reacción. Los intentos de acortar dicho tiempo, por calentamiento o adición de un ligero exceso de fosfina, conducen a la formación del compuesto $\text{trans-W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P-P})_2$.

Los nuevos productos 1-4, son sólidos cristalinos de color amarillo, solubles en éter de petróleo, que se descomponen rápidamente

en contacto con el aire, sobre todo en disolución. Los datos analíticos se encuentran recogidos en la Tabla 1, y los datos espectroscópicos en las Tablas 2-4 (pág 37-39). A continuación se analizarán brevemente las características más notables de los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de estos complejos.

		C	H
1	$\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$	42.3 (42.3)	9.3 (9.3)
2	$\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpm})(\text{PMe}_3)_2$	40.7 (40.9)	9.2 (9.1)
3	$\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$	47.1 (47.1)	9.8 (9.8)
4	$\text{trans-W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$	40.1 (40.1)	8.5 (8.4)
7	$\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$	41.4 (41.4)	8.3 (8.1)
8	$\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$	46.4 (46.7)	9.5 (8.9)
9	$\text{trans-W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$	38.5 (39.3)	7.4 (7.5)
10	$\text{W(H)}(\text{OOC-CH=CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{depe})(\text{PMe}_3)$	38.2 (38.2)	6.8 (7.2)

TABLA 1 .Datos analíticos de los complejos 1-10. Valores calculados entre paréntesis.



Esquema 1. Reacciones de síntesis de los complejos 1-10

Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ proporcionan información muy útil acerca de la disposición espacial de los cuatro átomos de fósforo alrededor del centro metálico. En todos los casos se observa un sistema de spin AA'XX', que estaría de acuerdo con una geometría (Figura 13) en la que los cuatro átomos de fósforo se disponen en el plano ecuatorial de la molécula, manteniéndose los dos ligandos etileno en posiciones mutuamente trans.

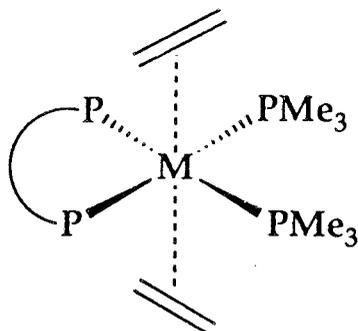


Figura 13

Todo sistema de spin AA'XX' viene definido por dos desplazamientos químicos (δ_A , δ_X), y cuatro constantes de acoplamiento ($J_{AA'}$, $J_{XX'}$, $J_{AX} = J_{A'X'}$, y $J_{AX'} = J_{A'X}$). Los desplazamientos químicos δ_A y δ_X se toman en el centro de cada uno de los grupos respectivos de señales, mientras que los valores de las constantes de acoplamiento se calcularon con ayuda del programa de simulación LAOCOON, introduciendo las intensidades de las líneas del espectro. Un ejemplo del buen acuerdo existente entre el espectro real y el simulado en el caso del $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$, se muestra en la Figura 14 (pág 41).

Compuesto	SISTEMAS AA'XX'							
	A	X	$^1J_{A-W}$	$^1J_{X-W}$	$^2J_{AA'}$	$^2J_{XX'}$	$^2J_{AXcis}$	$^2J_{AX'trans}$
$\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$	41.4	3.4	-	-	21	3	21	115
$\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$	50.1	4.6	-	-	21	7	18.5	109
$\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$	19.3	-34.6	320	356	n.o.	15.5	22	118
$\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpm})(\text{PMe}_3)_2$	12.2	-9.2	-	-	16	10	27	114

Tabla 2. Datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 1 - 4. A y X, desplazamientos químicos en ppm. J, constante de acoplamiento en Hz.

$M(C_2H_4)_2(P-P)(PMe_3)_2$		1H	Asignación
Mo	dmpe	0.7(d, $^2J_{HP}=5$) 1.1(d con I central, $^2J_{HP}=6$) 1.2(d, $^2J_{HP}=6$) Entre 0-2 ppm se encuentran las señales de C_2H_4 y CH_2-CH_2 oscurecidas por las absorciones de fosfinas	$2P(CH_3)(CH_3)$ dmpe $2P(CH_3)_3$ cis $2P(CH_3)(CH_3)$ dmpe
Mo	depe	0.86(t, 3H, $^3J_{HH}=7$) 0.89(t, 3H, $^3J_{HH}=7$) 0.93(t, 3H, $^3J_{HH}=7$) 0.97(t, 3H, $^3J_{HH}=7$) 1.06(d, $J_{HPap}=5$) 1.16(q, 4H, $J_{HH}=7$) 1.54(ddc, 2H, $^2J_{HH}=14$, $^3J_{HH}=7$, $^3J_{HP}=3$) 1.79(ddc, 2H, $^2J_{HH}=14$, $^3J_{HH}=7$, $^3J_{HP}=3$) $CH_2=CH_2$ y CH_2-CH_2 , entre 0-1.5 ppm, oscurecidas.	CH_3 depe CH_3 depe CH_3 depe CH_3 depe 2 PMe_3 cis CH_2 depe $P(\underline{CHH}-CH_3)(\underline{CHH}-CH_3)$ $P(\underline{CHH}-CH_3)(\underline{CHH}-CH_3)$
W	depe	0.8-1.0(m, 12H) 1.19(d, $^2J_{HPap}=5$) 1.2-1.3(m, 4H) 1.61(ddc, 2H, $^2J_{HH}=14$, $^3J_{HH}=7$, $^2J_{HP}=3$) 1.89(ddc, 2H, $^2J_{HH}=14$, $^3J_{HH}=7$, $^2J_{HP}=3$) $CH_2=CH_2$ y CH_2-CH_2 , entre 0-1.5 ppm, oscurecidas.	$2P(CH_2CH_3)_2$ depe 2 PMe_3 cis $P(CH_2CH_3)(Et)$ y $P(Et)(CH_2CH_3)$ $P(\underline{CHH}-CH_3)(\underline{CHH}-CH_3)$ $P(\underline{CHH}-CH_3)(\underline{CHH}-CH_3)$
Mo	dmpm	0.69(d, $^2J_{HP}=4$) 0.94(d con I. central, $^2J_{HP}=5$) 1.12(d, $^2J_{HP}=6$) 3.26(t, $^2J_{HP}=8$) $CH_2=CH_2$, entre 0-2 ppm, oscurecida.	$2P(CH_3)Me$ dmpm 2 PMe_3 cis 2 $PMe(CH_3)$ dmpm $P-CH_2-P$

Tabla 3. Datos espectroscópicos de 1H de los compuestos 1-4

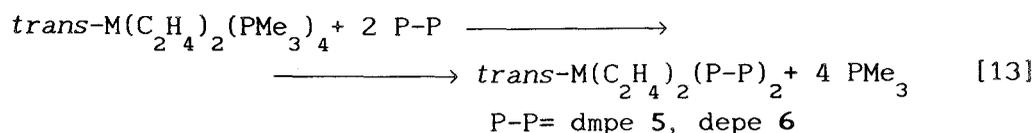
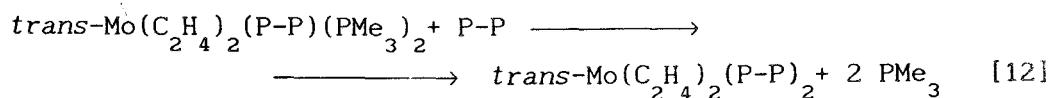
$M(C_2H_4)_2(P-P)(PMe_3)_2$		$^{13}C(^1H)$	Asignación	GATED	
Mo	dmpe	7.0(s.ancho)	$2P(\underline{CH_3})(CH_3)$	dmpe	
		17.7(d, $^1J_{CP}=21$)	$2P(CH_3)(\underline{CH_3})$	dmpe	
		18.7(d *, $J_{CPapp}=15$)	$2PMe_3$	cis	
		24.4(da, $^2J_{CP}=10$)	$H_2C=CH_2$		
		25.3(da, $^2J_{CP}=10$)	$H_2C=CH_2$		
		29.7(m)	$2-CH_2-$		
Mo	depe	9.2(d*, $J_{CPapp}=4.3$)	$\underline{CH_3}$	depe	
		9.5(d*, $J_{CPapp}=5.5$)	$\underline{CH_3}$	depe	
		11.2(sa)	$\underline{CH_2}$	depe	
		20.6(d*, $J_{CPapp}=4.7$)	PMe_3		
		21.2(d, $J_{CP}=17.3$)	CH_2	depe	
		22.2(pseudo t, $J_{CPap}=16.6$)	CH_2	depe	
		25.6(dm, $J_d=14, J_m=2.6$)	$CH_2=CH_2$		
		26.8(dm, $J_d=14, J_m=2.5$)	$CH_2=CH_2$		
W	depe	9.2(d, $^2J_{CP}=4$)	CH_3	depe	q, $^1J_{CH}=126$
		9.3(d, $J_{CP}=6$)	CH_2	depe	q, $^1J_{CH}=126$
		9.9(d, $J_{CP}=5$)	CH_3	depe	t, $^1J_{CH}=124$
		16.8(m)	$CH_2=CH_2$		q, $^1J_{CH}=128$
		18.1(m)	$CH_2=CH_2$		t, $^1J_{CH}=128$
		20.7(d*, $J_{CPap}=19$)	PMe_3	cis	t, $^1J_{CH}=130$
		21.6(d, $J_{CP}=23$)	CH_2	depe	t, $^1J_{CH}=148$
		24.1(d*, $J_{CPap}=35$)	CH_2	depe	
Mo	dmpm	8.6(d, $^1J_{CP}=6$)	$2P(CH_3)(\underline{CH_3})$	dmpm	
		18.7(t*, $J_{CPap}=10$)	$2P(\underline{CH_3})(CH_3)$	dmpm	
		19.5(d, $J_{CPap}=15$)	$2PMe_3$	cis	
		25.6(d ancho, $J_{CP}=13$)	$CH_2=CH_2$		
		28.4(d ancho, $J_{CP}=12$)	$CH_2=CH_2$		
		59.1(t, $J_{CP}=15$)	$CH_2=CH_2$		

Tabla 4. Datos espectroscópicos de $^{13}C|^1H|$ de los complejos 1-4

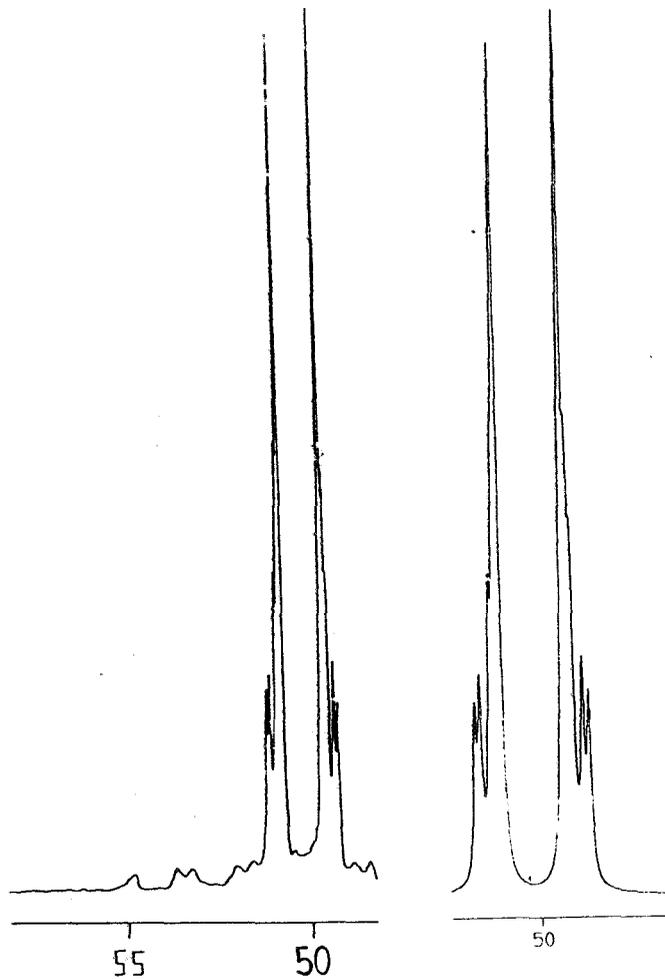
Sobre la base de los desplazamientos químicos observados para otros derivados análogos como el $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})_2$ (compuesto 6, véase más adelante, singlete a 55.9 ppm) y el $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ (singlete ancho a 0 ppm), la señal a campo más bajo se asigna a la resonancia de los núcleos de fósforo de la fosfina quelatante y la de campo alto a la de los ligandos PMe_3 .

Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ también proporcionan excelente información acerca de la geometría de los compuestos. El uso de técnicas en una dimensión (GATED) y dos dimensiones (J resolved) permite la asignación sin ambigüedades de las señales de los grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, y $=\text{CH}_2$. Los datos se encuentran recogidos en la Tabla 4 (pág 39). La distinción entre las agrupaciones $-\text{CH}_2$ y $=\text{CH}_2$ se basa en la dependencia de la constante de acoplamiento $J_{\text{C-H}}$ respecto al carácter sp^n del átomo de carbono, sobre la que algunos autores a través de estudios teóricos proponen formulaciones concretas, como por ejemplo $J_{\text{CH}} = 5.70(\%) - 18.4 \text{ Hz}$, de donde puede deducirse, para el cálculo de "n", $n = \frac{5.70}{J_{\text{CH}} + 18.4} - 1^{32}$. Cuanto mayor sea n, es decir, cuanto mayor sea el carácter p, menor será el valor de la constante $^1J_{\text{CH}}$.

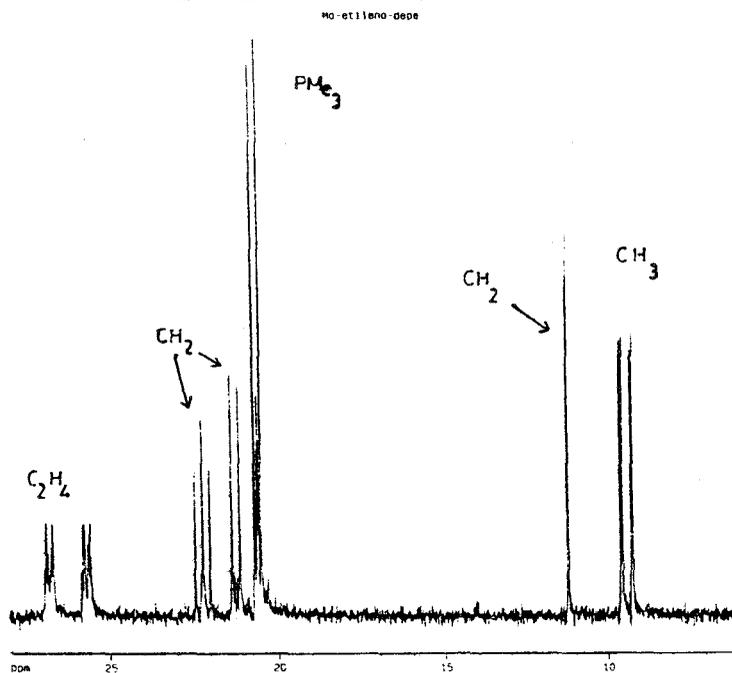
La adición de un equivalente de dmpe o depe a las disoluciones de los complejos 1 y 3, respectivamente, o de dos equivalentes a las del $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ conduce a la formación de los compuestos de fórmula general $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P-P})_2$ (P-P = dmpe 5, depe 6) (ecuaciones 12 y 13). Las especies 5 y 6 se pueden también



preparar en un solo paso por reducción directa de $\text{MoCl}_4(\text{THF})_2$ con amalgama de sodio bajo atmósfera de etileno en presencia de la



Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ experimental (izquierda) y simulado (derecha) del complejo $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$. Zona de depe.



Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$

Figura 14

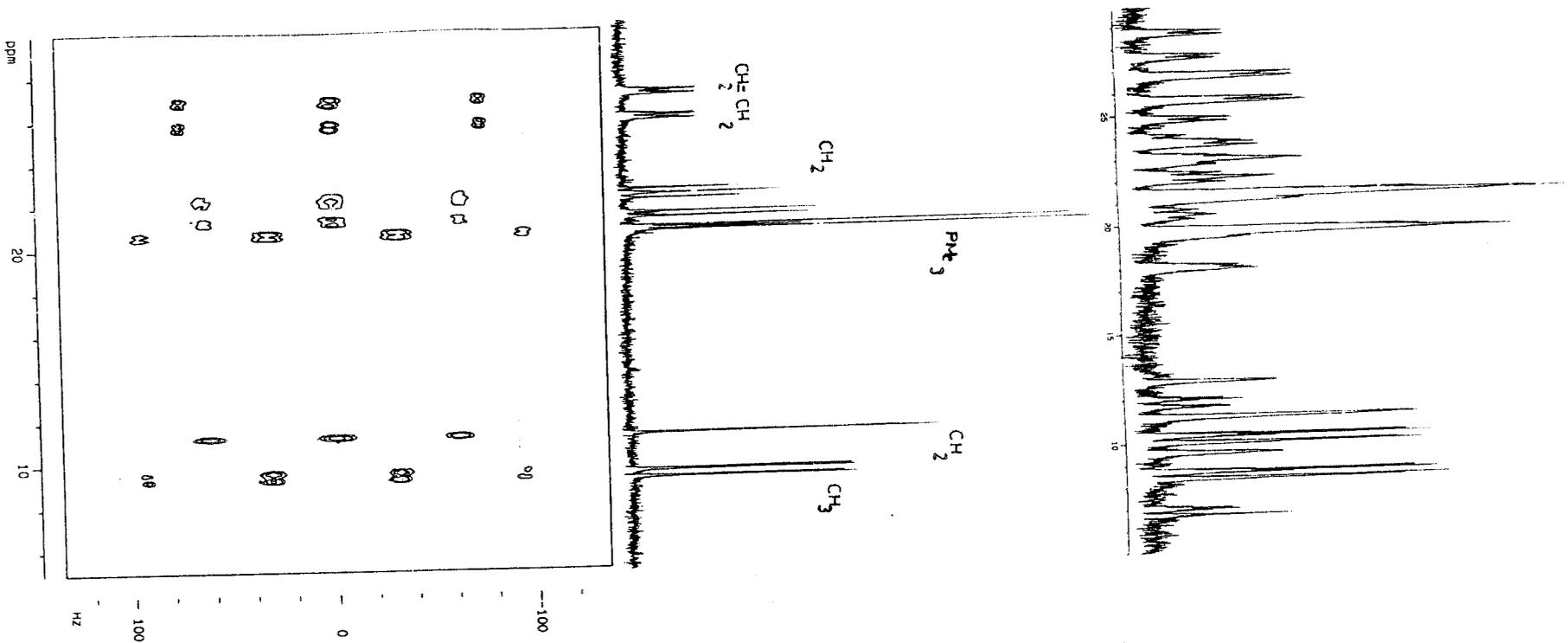
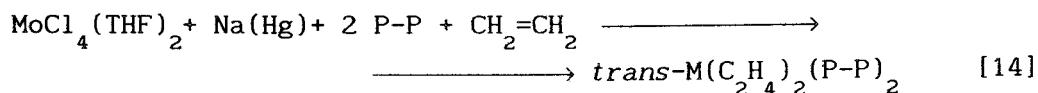


Figura 15. Comparación entre las técnicas espectroscópicas GATED y J resolved en el caso del complejo $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$

fosfina bidentada correspondiente (ecuación 14). La cristalización de sus disoluciones en éter de petróleo o en acetona permite obtener a los complejos 5 y 6 como sólidos cristalinos, solubles en los disolventes orgánicos comunes.



La existencia de un alto grado de simetría en la molécula de estos compuestos se manifiesta en la observación de una única señal de resonancia para los cuatro núcleos de fósforo en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y también una única resonancia para todos los núcleos de C etilénicos. Estos últimos aparecen como un pseudoquintete centrado a 25.4 ppm para 5 ($^2J_{\text{CP}} = 5 \text{ Hz}$), y a 22.9 ppm para 6 ($^2J_{\text{CP}} = 8 \text{ Hz}$) (Tabla 5, pág 44). El complejo $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})_2$ se ha aislado además a partir del compuesto $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{depe})$, por reacción con un equivalente de depe a 60°C .⁹ Los datos espectroscópicos están de acuerdo con una estructura para estos complejos como la representada en la Figura 16, es decir, similar a la encontrada para el complejo análogo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2$.³³ (dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)

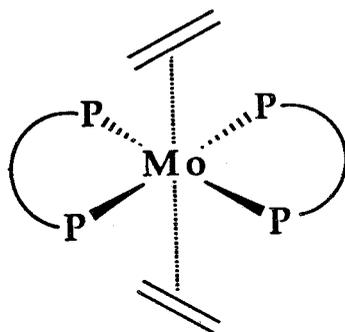


Figura 16

Las estructuras cristalinas determinadas para diversos complejos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}_2$,^{6,8} junto con los cálculos teóricos realizados con el compuesto modelo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PH}_3)_2$,³⁴ han puesto de manifiesto que las moléculas de etileno adoptan una conformación alternada y que eclipsan los vectores P-M-P del plano ecuatorial. En

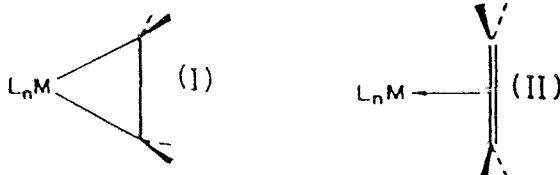
disolución se observa una única señal en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los dos ligandos etileno coordinados en los compuestos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $\delta = 27.63$ ppm, s ancho. $\text{M} = \text{W}$, $\delta = 19.29$ ppm, q, $J = 5$ Hz), pero al encontrarse los cuatro átomos de carbono en entornos químicos idénticos, no se puede confirmar si las moléculas de etileno giran o no en disolución. Sin embargo, la observación en el caso de los compuestos $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)_2$, 1-4, de dos series de señales para los átomos de carbono etilénicos (Tabla 4, pág 39) indica que en disolución se mantiene la estructura rígida encontrada en estado sólido, al menos a la temperatura ambiente, puesto que si existiera giro libre, los átomos de carbono etilénicos serían indiscernibles por RMN y originarían una única señal.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 81MHz	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 50MHz	
$\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})_2$ 5	44.7 s	8.1 s	4 P(<u>CH₃</u>)(CH ₃)
		19.7 t _{ap} ($^1J_{\text{CP}}=6$)	4 P(CH ₃)(<u>CH₃</u>)
		25.4 c _{ap} ($^2J_{\text{CP}}=5$)	2 C ₂ H ₄
		30.3 t _{ap} ($^2J_{\text{CP}}=9$)	4 CH ₂ dmpe
$\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})_2$ 6	55.9 s	8.8 s	4 P(CH ₂ <u>CH₃</u>)(CH ₂ CH ₃)
		9.3 s	4 P(CH ₂ CH ₃)(CH ₂ <u>CH₃</u>)
		9.8 s	4 P(CH ₂ CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
		21.7 t _{ap} ($^1J_{\text{CP}}=5$)	4 P(CH ₂ CH ₃)(<u>CH₂CH₃</u>)
		22.9 q _{ap} ($^2J_{\text{CP}}=8$)	2 C ₂ H ₄
		26.3 t _{ap} ($^1J_{\text{CP}}=6$)	4 CH ₂ cadena

Tabla 5. Datos espectroscópicos ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) de los complejos 5,6. Registrados en C₆D₆. s: singulete; c: cuartete; q: quintete; t_{ap}: triplete aparente.

Si se tiene en cuenta que la constante de acoplamiento $^1J_{\text{CH}}$ está directamente relacionada con el tipo de hibridación sp^n de los átomos de C, podría pensarse que su valor permitiría determinar las contribuciones relativas de las estructuras límite^{35a} I y II a la

estructura electrónica de la agrupación $M-C_2H_4$. Así, para el complejo $trans-Mo(C_2H_4)_2(depe)(PMe_3)_2$ el valor encontrado para la constante $^1J_{C-H}$ de los ligandos etileno es de aproximadamente 148 Hz, muy próximo

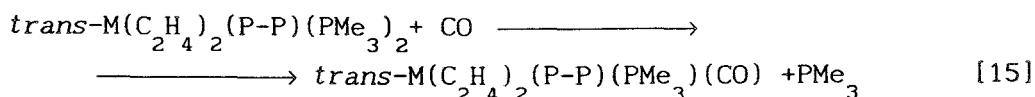


al de 156 Hz que corresponde al C_2H_4 libre, por lo que puede suponerse que la formulación II constituye una buena representación de la estructura electrónica de los fragmentos $M-C_2H_4$. Conviene sin embargo señalar que el valor de $^1J_{CH}$ no puede utilizarse como criterio exclusivo diferenciador de las estructuras anteriores. Así, en el ciclopropano, es decir, en una molécula orgánica con estructura del tipo I, $^1J_{CH} = 160$ Hz, tan sólo 4 Hz mayor que en el C_2H_4 . Esta pequeña diferencia no parece compaginarse con el cambio en la hibridación (sp^3 vs. sp^2) ni en las distancias C-C y se ha explicado^{35b} suponiendo que en los anillos de tres miembros el carácter s del C se concentra en los enlaces C-H mientras que el p lo hace en los C-C, de tal manera que el carácter s de los enlaces C-H del ciclopropano sería aproximadamente igual que el del C_2H_4 . Atendiendo a estas consideraciones cabe esperar que los valores de $^1J_{CH}$ en los complejos $M-C_2H_4$ y en los que tienen estructura de metalaciclopropano sean muy similares, y en la práctica las diferencias son muy pequeñas, del orden de 10-20 Hz. Los valores de los desplazamientos químicos δ_H y δ_{13C} para el C_2H_4 coordinado, el de la constante $^1J_{13C-13C}$ y sobre todo el de la distancia C-C determinada mediante técnicas de difracción, son mucho más concluyentes a este respecto.⁵

Finalmente puede señalarse que la asignación completa de las señales del espectro de RMN de 1H resulta difícil con excepción de las debidas a los grupos CH_3 o CH_2 unidos a los núcleos de ^{31}P (Tabla 3, pág 38). Las señales de los protones etilénicos están oscurecidas por las de los ligandos difosfina y en consecuencia pueden identificarse de modo inequívoco.

III.1.2 Reactividad frente al CO. Síntesis y caracterización de los complejos $M(C_2H_4)_2(P-P)(PMe_3)(CO)$; $M=Mo$, $P-P=dmpe$ 7, $depe$ 8; $M=W$, $P-P=depe$ 9.

En comparación con la reactividad mostrada por los complejos de tipo $trans-M(C_2H_4)_2(P)_4$ $M = Mo, W$, $P = PMe_3$; $M = Mo$, $P = PMe_2Ph$, las reacciones de los complejos $M(C_2H_4)_2(P-P)(PMe_3)_2$ con CO son mucho más lentas y requieren para su completa finalización tiempos de reacción mayores (15-30 min) y presiones de CO de 1-2 atm. Ello se debe fundamentalmente a la dificultad de disociación de un ligando fosfina por los complejos mixtos. En las condiciones anteriores se obtiene una serie de nuevos productos de formulación $M(C_2H_4)_2(P-P)(CO)(PMe_3)$, (ecuación 15), en los que una molécula de CO sustituye a otra de PMe_3 . En la Tabla 1 (página 35) se recogen los datos analíticos obtenidos para estas nuevas especies.



A diferencia de lo que ocurre en los complejos con fosfinas monodentadas para los que con una presión de CO algo superior (2-3 atm) se producía una segunda sustitución del ligando PMe_3 en posición *trans* respecto al CO (efecto *trans*¹⁷) por otro ligando carbonilo, en el caso de los compuestos mixtos conteniendo fosfinas polidentadas el efecto quelato impide el que a alta presión se produzca la incorporación de otra molécula de CO.

Los nuevos complejos son sólidos cristalinos, de color amarillo pálido, solubles en éter de petróleo, y algo más estables al aire que los productos de partida. Sus espectros de IR en disolución muestran absorciones agudas, características del grupo CO, a frecuencias alrededor de 1880 cm^{-1} (7) y 1860 cm^{-1} (8, 9). Estos bajos valores de ν_{CO} indican la existencia de una elevada densidad de carga negativa en el metal y en consecuencia una fuerte interacción entre

éste y el CO coordinado (fuerte componente de enlace $d_{\pi}(M) \rightarrow \pi^*(CO)$).

Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Tabla 6) exhiben sistemas de spin AMX. Mediante un razonamiento análogo al realizado anteriormente para los compuestos $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P}-\text{P})(\text{PMe}_3)_2$, la señal a campo más alto se puede asignar al ligando PMe_3 . Se observan constantes de acoplamiento J_{AX} comprendidas entre 95-105 Hz, rango típico de $^2J_{\text{PP}}$ trans; J_{MX} del orden de 17-23 Hz, propias de $^2J_{\text{PP}}$ cis; y J_{AM} pequeños, con valores de 6Hz en los complejos de Mo, y no observables en el compuesto de W. Como A y M son los núcleos de fósforo de la fosfina quelatante, el bajo valor

		SISTEMAS AMX					
		A	M	X	$^2J_{\text{AM}}$	$^2J_{\text{AX}}$	$^2J_{\text{MX}}$
7	$\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$	56.7	37.0	0.7	6	99.5	23.5
8	$\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$	48.5	30.6	7.1	6	104	23
9	$\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$	29.6	14.3	7.1	n.o.	94	17.5

$^1J_{\text{AW}}=230$; $^1J_{\text{MW}}=173$; $^1J_{\text{XW}}=246$

Tabla 6. Datos espectroscópicos de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 7-9. (81 MHz, C_6D_6)

encontrado para J_{AM} puede deberse a una compensación negativa de la componente a través de la cadena. Los datos anteriores están de acuerdo con la estructura que se muestra en la Figura 17, y esta proposición está además en consonancia con otros datos espectroscópicos que se discutirán a continuación.

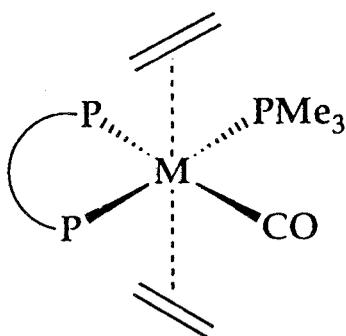


Figura 17

Los espectros de ^1H son muy complejos y contienen un gran número de señales anchas de difícil asignación por lo que proporcionan muy poca información de tipo estructural. Afortunadamente los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ son muy informativos. La señal debida al grupo CO (7 δ = 227.7; 8 δ = 228.6; 9 δ = 219.3) aparece en todos los casos como un doblete de tripletes (Figura 18, pág 50), de acuerdo con la disposición ecuatorial de la molécula de CO, en trans frente a un átomo de fósforo, y en cis respecto a los otros dos. Los valores de $^2J_{\text{CP}}$ varían entre 36-39 Hz para $^2J_{\text{CP trans}}$ y 6-10 Hz para $^2J_{\text{CP cis}}$, siendo por tanto similares a los obtenidos para el derivado $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$.⁸

Conviene hacer mención a la forma que presentan las señales correspondientes a los átomos de C etilénicos en estos compuestos. Para el $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$ se observan cuatro señales anchas, asignables a dichos átomos de carbono, centradas a 27.0, 27.8, 30.4 y 34.6 ppm, mientras que para los compuestos $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$, aparecen tan sólo tres señales (M = Mo, δ = 28.1, 30.5, 36.5; M = W δ = 18.8, 21.2, 26.2), debido probablemente a una degeneración accidental de dos de las señales. La existencia de este conjunto de resonancias indica que la molécula es prácticamente rígida a la temperatura ambiente. En un estudio realizado a distintas temperaturas con el compuesto $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$, se ha observado (figura 19, pág 51) que a 350K las señales correspondientes a las moléculas de etileno se funden en una única señal centrada a 30.8 ppm. El calentamiento prolongado a esta temperatura produce la descomposición de la misma y este hecho ha impedido alcanzar el límite de intercambio rápido para el proceso de rotación de la moléculas de etileno en torno a los enlaces $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4$. Paralelamente a los cambios anteriores se producen otros para los grupos CH_2CH_3 del ligando depe, asociados con el mismo fenómeno.

$^{13}\text{C} | ^1\text{H} |$ $\vee (\text{C-O}) \text{cm}^{-1}$

7 $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$	6.1 (d, $^1J_{\text{CP}}=7$)	PCH_3 -dmpe-	
	7.0 (d, $^1J_{\text{CP}}=7$)	PCH_3 -dmpe-	
	16.6 (d, $^1J_{\text{CP}}=19$)	PCH_3 -dmpe-	
	16.9 (d, $^1J_{\text{CP}}=29$)	PCH_3 -dmpe-	
	17.6 (d, $J_{\text{CP}}=19$)	2 PMe_3	
	27.0 (m)	C_2H_4	
	27.8 (m)	C_2H_4	
	28.6 (dd, $^1J_{\text{CP}}=17$, $^3J_{\text{CP}}=4$)	CH_2	
	29.3 (ddd, $^1J_{\text{CP}}=21$, $^2J_{\text{CP}}=18$, $^3J_{\text{CP}}=4$)	CH_2	
	30.4 (m)	C_2H_4	
	34.6 (sa)	C_2H_4	
	227.7(dt, $^2J_{\text{CP trans}}=39$; $^2J_{\text{CP cis}}=9$)	CO	$\vee (\text{C-O})=1879$

8 $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$	7.5 (a)	PCH_2CH_3	
	8.3 (a)	PCH_2CH_3	
	8.8 (a)	PCH_2CH_3	
	9.5 (a)	PCH_2CH_3	
	18.1 (d, $J_{\text{CP}}=18$)	2 PMe_3	
	18.8 (a)	PCH_2CH_3	
	21.8 (dd, $^1J_{\text{CP}}=17$, $^3J_{\text{CP}}=4$)	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	
	23.5 (ddd, $^1J_{\text{CP}}=19$, $^2J_{\text{CP}}=17$, $^3J_{\text{CP}}=4$)	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	
	28.1 (a)	C_2H_4	
	30.5 (a)	C_2H_4	
	36.5 (a)	C_2H_4	
228.6(dt, $^2J_{\text{CP trans}}=37$, $^2J_{\text{CP cis}}=10$)	CO	$\vee (\text{C-O})=1861$	

9 $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$	6.4 (d, $^2J_{\text{CP}}=11$)	PCH_2CH_3	
	7.0 (d, $^2J_{\text{CP}}=6$)	PCH_2CH_3	
	7.1 (d, $^2J_{\text{CP}}=6$)	PCH_2CH_3	
	7.5 (d, $^2J_{\text{CP}}=7$)	PCH_2CH_3	
	8.3 (d, $^1J_{\text{CP}}=22$)	PCH_2CH_3	
	17.4 (d, $J_{\text{CPap}}=22$)	2 PMe_3	
	18.4 (d, $^1J_{\text{CP}}=21$)	PCH_2CH_3	
	18.8 (m)	C_2H_4	
	21.2 (ma)	C_2H_4	
	22.6 (dd, $^1J_{\text{CP}}=20$, $^2J_{\text{CP}}=13$)	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	
	24.7 (ddd, $^1J_{\text{CP}}=22$, $^2J_{\text{CP}}=14$, $^3J_{\text{CP}}=4$)	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	
	26.2 (sa)	C_2H_4	
	219.3 (dt, $^2J_{\text{CP trans}}=36$, $^2J_{\text{CP cis}}=6$)	CO	$\vee (\text{C-O})=1861$

Tabla 7. Datos de $^{13}\text{C} | ^1\text{H} |$ y $\vee (\text{C-O})$ de los complejos 7-9

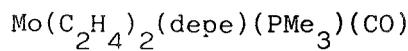
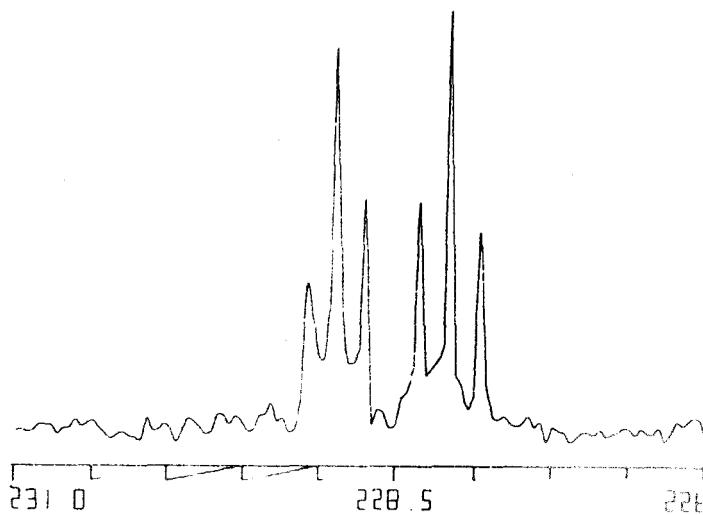
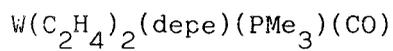
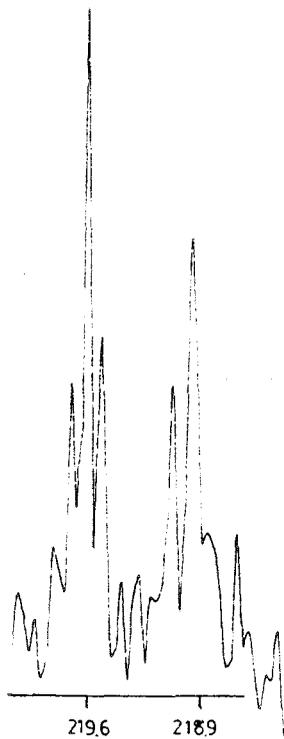
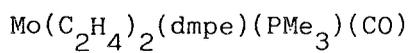
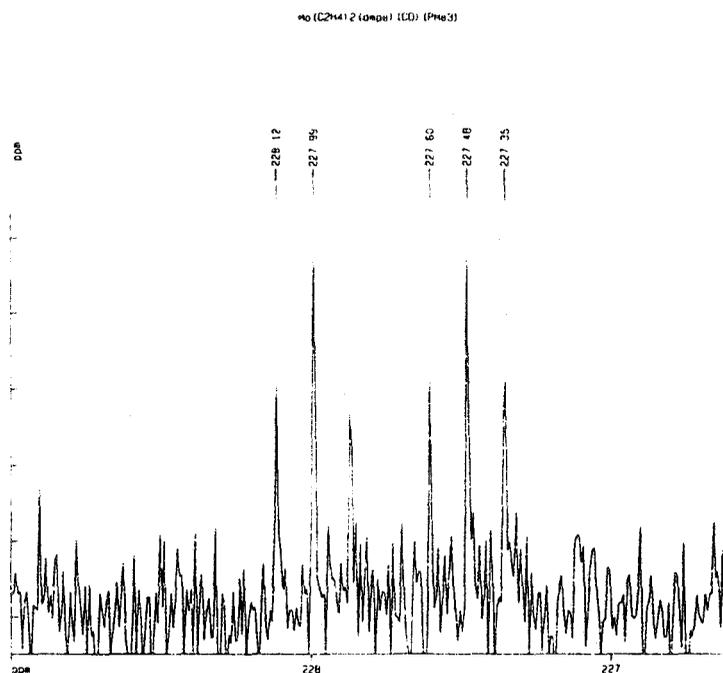


Figura 18. Espectro de RMN de ¹³C | ¹H |. Zona de CO.

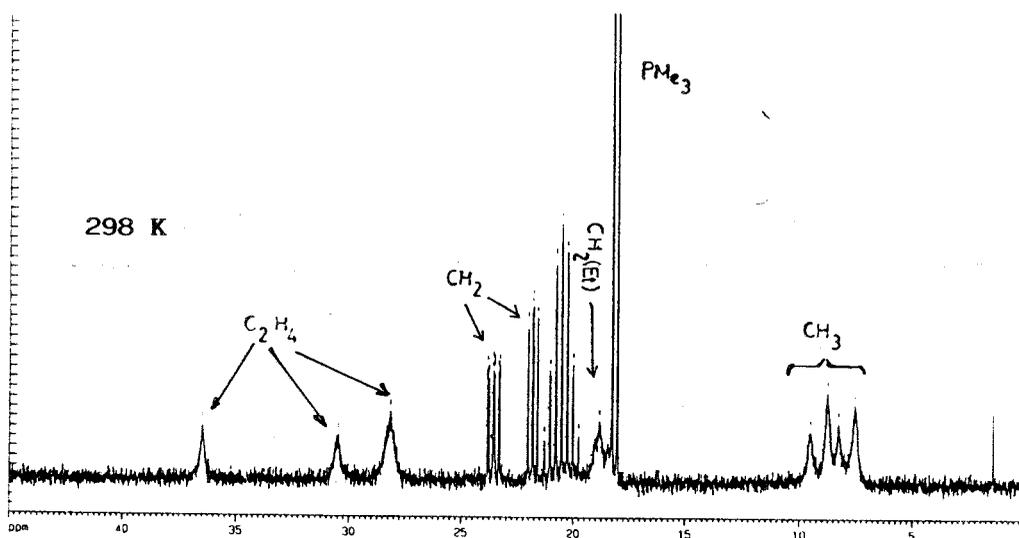
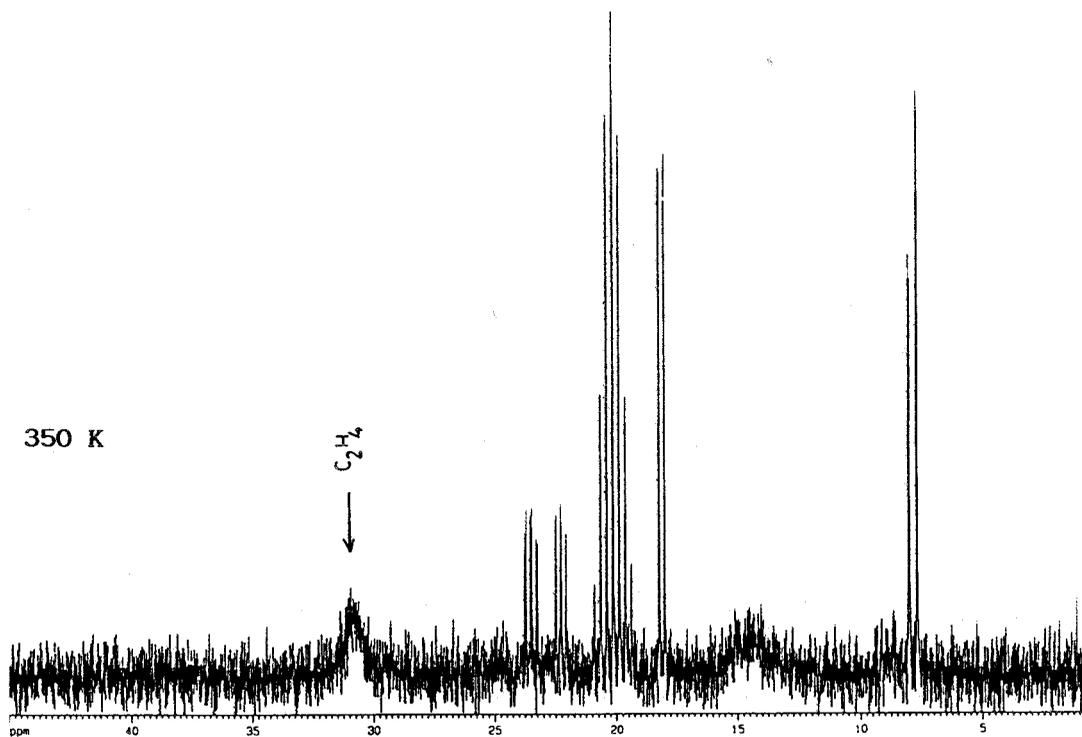
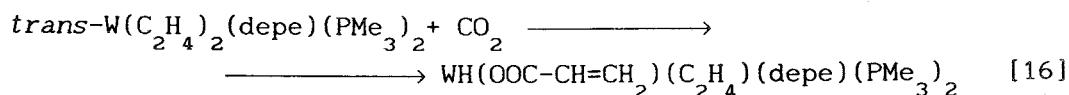


Figura 19. Espectros de $^{13}C\{^1H\}$ del complejo $Mo(C_2H_4)_2(depe)(PMe_3)(CO)$

III.1.3 Reactividad de las especies $M(C_2H_4)_2(P-P)(PMe_3)_2$ frente al CO_2 : Síntesis y caracterización del complejo $WH(OOC-CH=CH_2)(C_2H_4)(depe)(PMe_3)_2$, 10.

En nuestro grupo de investigación, se había llevado a cabo con anterioridad a esta Tesis un estudio detallado de las reacciones entre los compuestos $trans-M(C_2H_4)_2(P)_4$ ($M = Mo, W$; $P = PMe_3$, $M = Mo$; $P = PMe_2Ph$) y el dióxido de carbono. Dicho estudio permitió la síntesis de complejos binucleares de composición $[M(H)(OOC-CH=CH_2)(C_2H_4)(P)_2]_2$, algunos de los cuales se caracterizaron mediante difracción de rayos-X y de neutrones¹⁸, en los que existe un ligando acrilato producido en una reacción de acoplamiento del CO_2 con una de las moléculas de etileno coordinadas. Con el fin de obtener información adicional sobre esta interesante transformación se han realizado diversos intentos de carboxilación del etileno mediante las reacciones de los compuestos $trans-M(C_2H_4)_2(P-P)L_2$ (1-9) con el CO_2 . Sólo en el caso en el que la fosfina quelatante $P-P = depe$ y $L = PMe_3$ (3 y 4) se observó reacción, y únicamente se ha podido aislar un hidruro acrilato monómero de formulación $WH(OOC-CH=CH_2)(C_2H_4)(depe)(PMe_3)_2$, 10. La reacción análoga del compuesto de Mo no ha permitido el aislamiento de un producto puro similar al 10.

La interacción entre el $W(C_2H_4)_2(depe)(PMe_3)_2$ y el CO_2 (2-3 atm) en Et_2O , durante 24h, permite la obtención de un producto blanco cristalino, cuyos datos analíticos indican una composición " $W(C_2H_4)_2(CO_2)(depe)(PMe_3)_2$ ". El producto es algo soluble en Et_2O , y muy soluble en tolueno o THF (ecuación 16).



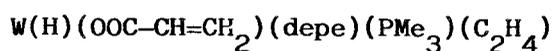
Su espectro de IR muestra bandas características de tensión $=C-H$ a 3020 cm^{-1} , de $M-H$ a 1851 cm^{-1} , y una absorción muy intensa, a 1629 cm^{-1} , atribuible a la vibración de tensión ν_{CO_2} de un grupo carboxilato coordinado. Al comparar estos valores con los obtenidos

para el dímero $[W(H)(OOC-CH=CH_2)(C_2H_4)(PMe_3)_2]^{18}$, (3020, 1830 y 1510 cm^{-1} respectivamente), se observa una gran variación ($\Delta\nu = 120 cm^{-1}$) en la vibración de tensión ν_{CO_2} del grupo carboxilato que es claramente indicativa de un modo de coordinación diferente de este ligando. En el complejo binuclear, el fragmento $R-CO_2^-$ actúa como ligando puente, coordinándose a uno de los átomos de W través de uno de los O, y al otro a través del segundo átomo de O. En cambio en el compuesto **10** el valor de 1629 cm^{-1} encontrado para la ν_{CO_2} sugiere que el ligando carboxilato utiliza sólo uno de los dos átomos de O en su coordinación al centro metálico.

En la Tabla 8 se recogen los datos de RMN (1H , ^{13}C y ^{31}P) obtenidos para este compuesto. Las asignaciones efectuadas están basadas en diversas experiencias bidimensionales (COSY 1H , HETCOR $^{13}C-^1H$ y J resolved). El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ presenta un sistema de spin AMX ($\delta_A = -2.7$, $\delta_M = 12.9$, $\delta_X = 51$ ppm; $J_{AM} = 51$, $J_{AX} = 123$, $J_{MX} = 14$ Hz), como corresponde a la existencia de tres átomos de fósforo coordinados al centro metálico en disposición meridional. Por otra parte la presencia de un ligando hidruro se infiere de manera inequívoca de la observación de una señal a campo alto ($\delta = -3.3$ ppm) en el espectro de RMN de 1H , en forma de triplete de dobletes ($^2J_{PH}^{trans} = 94$ y $^2J_{PH}^{cis} = 25$ Hz).

Las señales debidas a los fragmentos $CH_2=CH-$ y $CH_2=CH_2$ se han asignado de manera inequívoca mediante las técnicas bidimensionales antes mencionadas. La magnitud de la constante $^1J_{CH}$, obtenida del análisis del espectro de correlación $^{13}C\{^1H\}-^1J_{CH}$, permite diferenciar las señales correspondientes a los átomos de carbono de naturaleza olefínica, que se encuentran centradas a 21.3, 28.5, 33.6 y 46.8 ppm. Las tres primeras se deben a grupos $CH_2=$, y aparecen como tripletes, mientras que la última está originada por el grupo $-CH=$ del ligando acrilato y aparece como doblete (Figura 21).

Por otra parte, el uso de la correlación heteronuclear $^{13}C-^1H$ (Figura 22) permite identificar en el espectro de protón las señales características de los átomos de carbono olefínicos del grupo acrilato, las cuales aparecen a $\delta = 1.2$ ($CH_2=$) y 3.2 ($-CH=$). Esta asignación se ha



$^1H:$	$^{31}P ^{1}H $		
-3.3(td, $^2J_{HP}=90, ^2J_{HP}=20$) 1 H	A: 51.1 (dd)	$J_{AM}=14.3; J_{AX}=123.3$	$^1J_{AW}=157$
0.6 (m) CH ₃ (depe)	M: 12.8 (dd)	$J_{MX}=50.8;$	$^1J_{MW}=159$
0.7 (m) CH ₃ (depe)	X: -2.7		$^1J_{XW}=156$
0.9 (m) CH ₃ (depe)			
1.0 (d, $J_{HPap}=8.2$) PMe ₃	$^{13}C ^{1}H $	J_{CP}	$^1J_{CH}$
1.1 (m) CH ₃ (depe)	4.0 (d, 12.9)	CH ₂	130
1.2 (a) CH ₂ = (acrilato)	5.7 (d, 5.1)	CH ₃	127
1.4 (a) CH ₂ (depe)	7.3 (d, 4.0)	CH ₃	127
1.6 (a) CH ₂ (depe)	7.6 (d, 6.0)	CH ₃	127
2.7 (m) CH ₂ (depe)	7.9 (d, 4.)	CH ₃	127
3.2 (a) -CH- (acrilato)	12.1(d, 30)	PMe ₃	127
	12.3(d, 23)	CH ₂	130
	16.9(d, 28)	CH ₂	130
	20.8(d, 19)	CH ₂	130
	21.0(d, 14)	CH ₂	130
	21.3(d, 9)	CH ₂ =	150
Entre 1.2-1.4 se encuentran las absorciones del ligando etileno	23.0(dd,16,11)	CH ₂	130
	28.5(m)	CH ₂ =	150
	33.6(d, 9)	CH ₂ = (acrilato)	150
	46.8(s)	-CH= (acrilato)	165
	179.9 (a)	COO	

Tabla 8. Datos espectroscópicos del compuesto $W(H)(OOCCHCH_2)(depe)(PMe_3)(C_2H_4)$

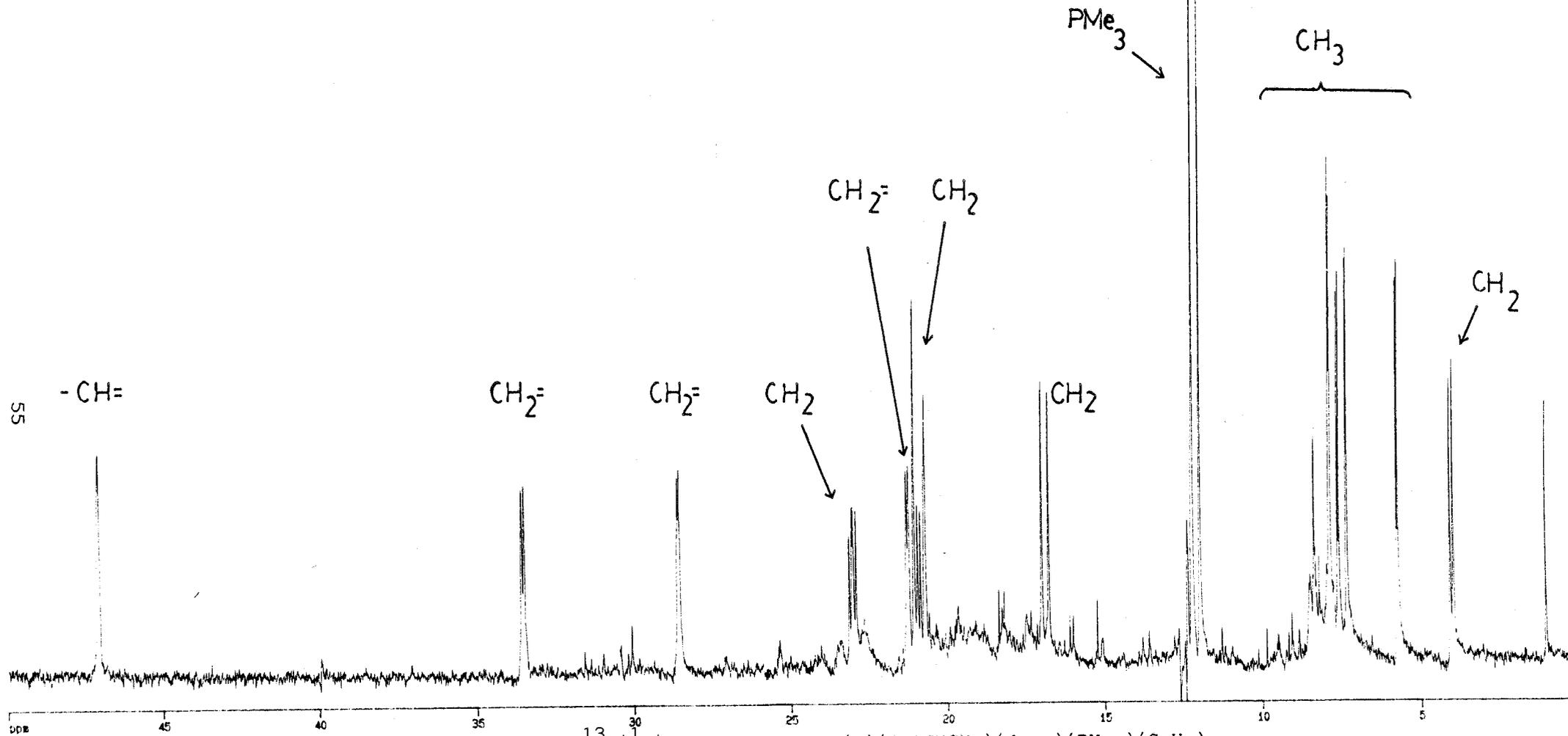


Figura 20. Espectro de $^{13}\text{C}|^1\text{H}|$ del complejo $\text{W}(\text{H})(\text{OOCCHCH}_2)(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$

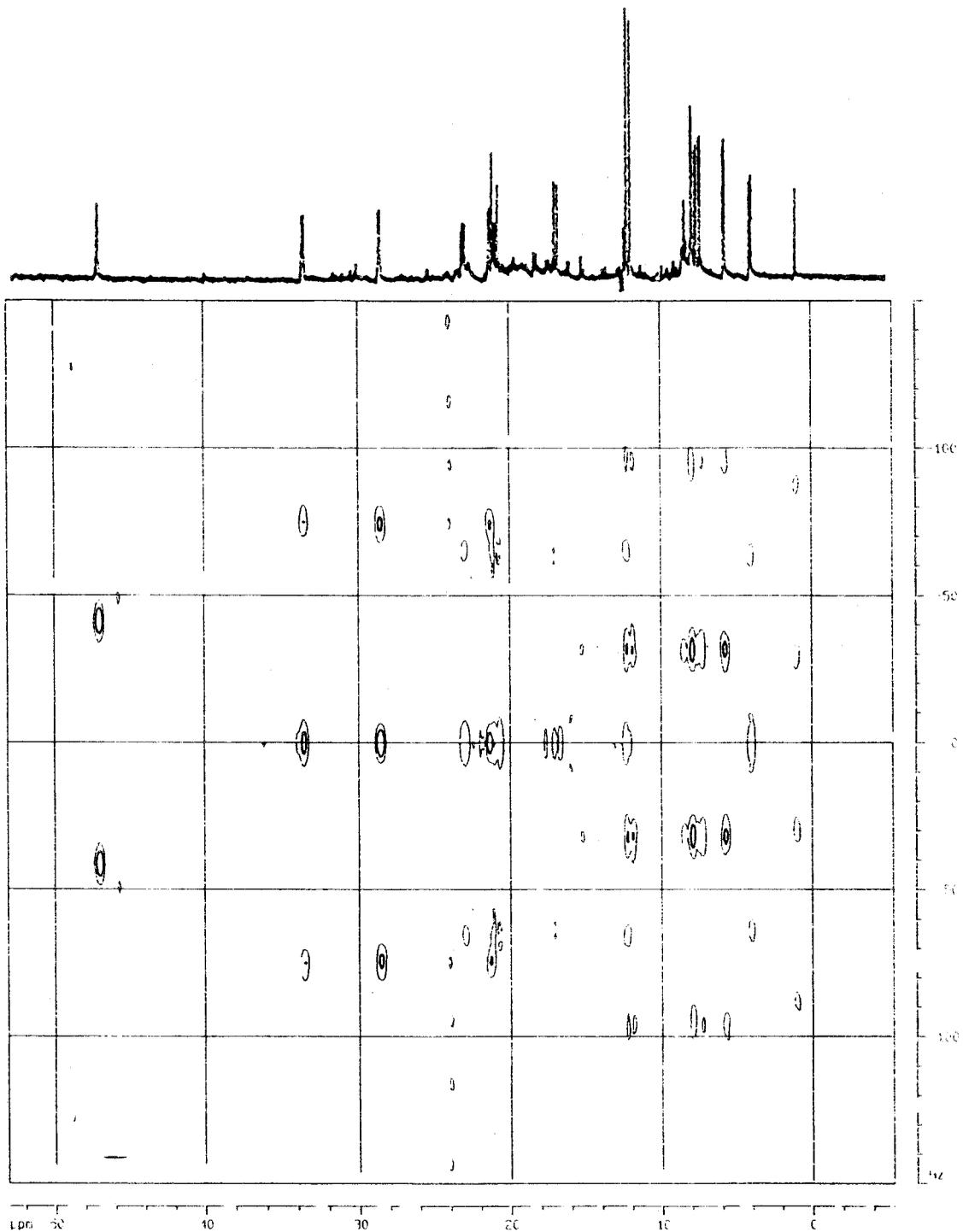


Figura 21. Espectro de dos dimensiones J -resolved del complejo
 $\text{WH}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$

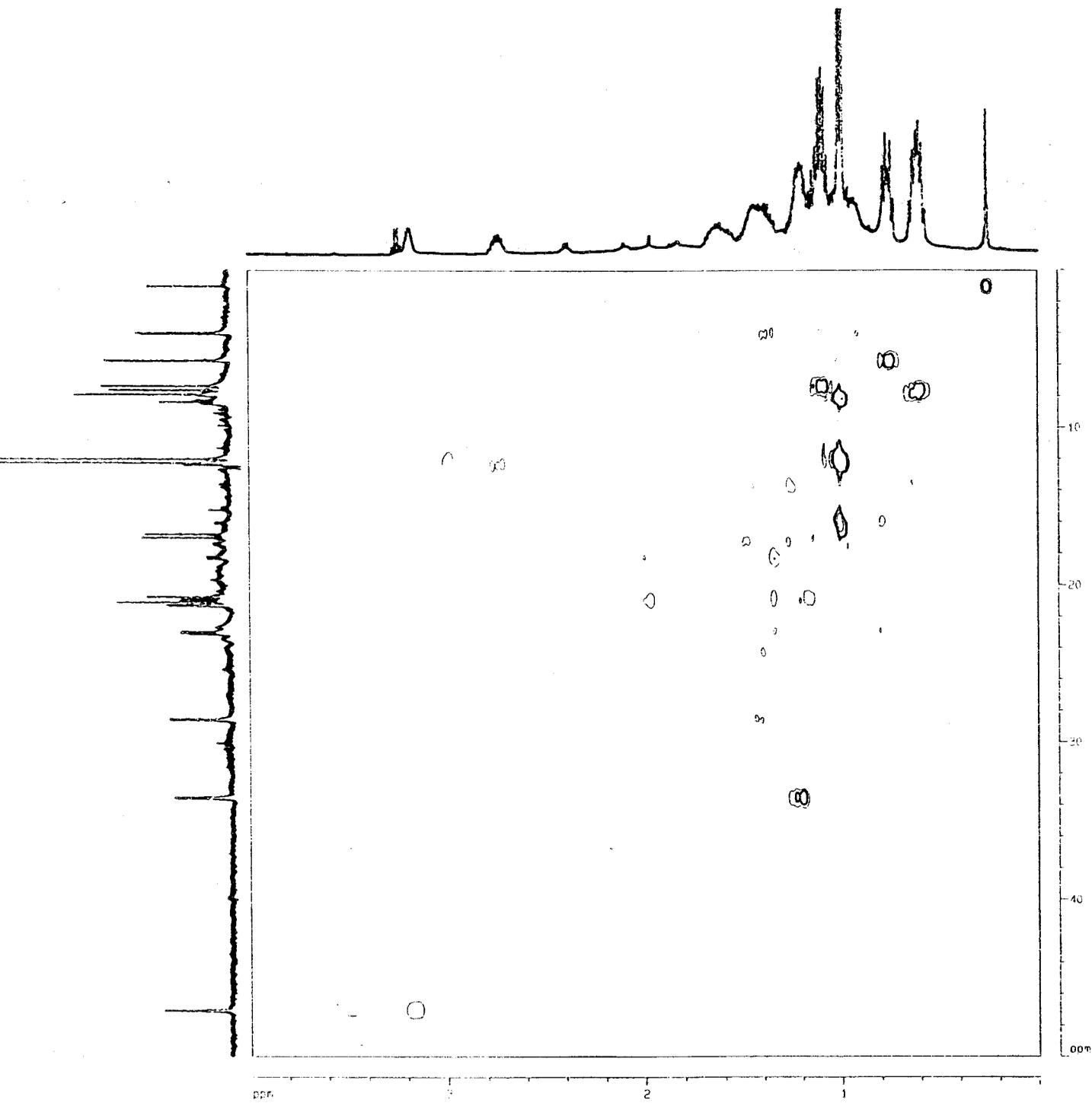


Figura 22. Espectro de RMN de dos dimensiones HETCOR $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ del complejo $\text{W}(\text{H})(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$

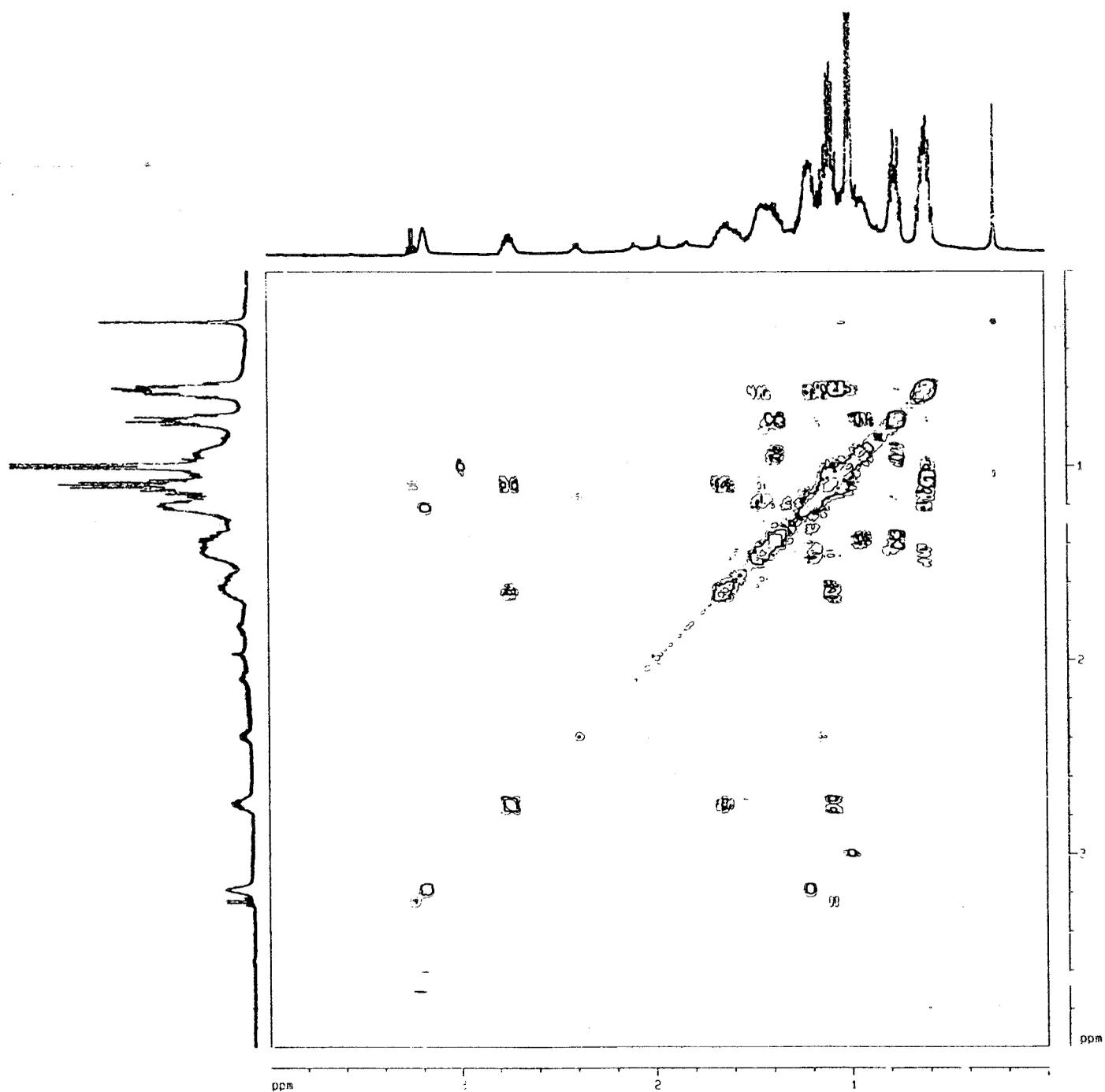


Figura 23. Espectro de RMN de dos dimensiones COSY ^1H del complejo
 $\text{W}(\text{H})(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$

confirmado mediante la observación de los acoplamientos esperados entre ambas señales en el espectro bidimensional COSY ^1H que se muestra en la Figura 23. Por otra parte, las señales correspondientes al ligando etileno aparecen en la zona comprendida entre 1.2 y 1.4 ppm. La presencia en la misma zona de otras absorciones debidas a la fosfina *depe* imposibilita una asignación más exacta. Finalmente, la señal ancha que se observa a 179.9 ppm se puede asignar al átomo de carbono central del grupo carboxilato. Este desplazamiento químico es comparable a los obtenidos para el dímero de Mo, 179.4 ppm, y el de W, 175.5 ppm.¹⁸

Los resultados espectroscópicos anteriores permiten proponer para el complejo $\text{W}(\text{H})(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{depe})(\text{PMe}_3)$ la estructura que se muestra en la figura 24. Dicho compuesto constituye otro interesante ejemplo de activación simultánea de etileno y CO_2 en la esfera de coordinación del metal.

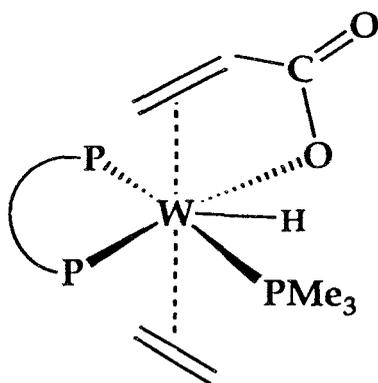


Figura 24

La activación de CO_2 mediante los complejos de los metales de transición es un área de investigación de gran interés en la actualidad³⁶ que suscita numerosas esperanzas sobre la utilización de esta sustancia, extraordinariamente abundante y poco contaminante, como material de partida para la síntesis de una gran variedad de compuestos orgánicos. Nuestro grupo de investigación trabaja en esta línea desde hace varios años y ha estudiado, entre otros temas, la activación simultánea del CO_2 y el C_2H_4 en la esfera de coordinación de los complejos de Mo y W $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$.

Con el fin de obtener información adicional sobre la importancia de los efectos electrónicos y estéricos en esta transformación se ha estudiado la reactividad del CO_2 frente a otros compuestos análogos de composición $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{L})_n(\text{PMe}_3)_{4-n}$ ($n=1,2$; $\text{L}=\text{CO}, \text{CNBu}^t$), $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{P-P}=\text{dmpe}, \text{depe}$) y $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$. Aunque algunas de estas reacciones no se han efectuado en el marco de esta Tesis Doctoral, la importancia del tema y la conveniencia de disponer de una perspectiva general del mismo aconsejan una discusión conjunta en este apartado.

La sustitución de una molécula de PMe_3 de los compuestos *trans*- $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ por CO o CNBu^t hace disminuir la reactividad del centro metálico frente al CO_2 , hasta el punto que no se ha observado reactividad alguna con estos compuestos. Este hecho se podría atribuir a la disminución de la basicidad de Lewis del complejo metálico, consecuencia de la sustitución de la PMe_3 por el CO , pero no debe sin embargo olvidarse que dicha sustitución conlleva paralelamente una disminución de los efectos estéricos en la esfera de coordinación del metal (los ángulos cónicos de los ligandos PMe_3 , CO y CNBu^t valen respectivamente 118, 95 y 102°).³⁷ De hecho los complejos sustituidos no muestran tendencia a la disociación de algunos de los ligandos del plano ecuatorial y este hecho, probablemente, es la causa de su falta de reactividad frente al CO_2 .

La sustitución de dos moléculas de PMe_3 de los compuestos *trans*- $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ por un ligando difosfina *dmpe* (compuesto 1) no debe modificar de manera apreciable la densidad de carga negativa sobre el átomo metálico pero en cambio, como el ángulo cónico de la *dmpe* es tan solo de 107° (para cada una de las mitades) la presión estérica debe disminuir sensiblemente. De nuevo, no existen evidencias sobre la disociación de un ligando PMe_3 por el complejo 1 y en buen acuerdo con las observaciones anteriores esta sustancia no reacciona con CO_2 bajo las condiciones experimentales utilizadas. Estos razonamientos sugieren que la tendencia de los complejos *trans*- $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ a la disociación de una molécula de PMe_3 es de naturaleza estérica en lugar de electrónica y en excelente concordancia con esta observación los compuestos análogos *trans*- $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Mo}, 3; \text{W}, 4$), que

contienen al ligando depe más voluminoso que el dmpe (115⁰) sí reaccionan con CO₂ como se acaba de discutir. Finalmente, el derivado *trans*-M(C₂H₄)₂(PMe₂Ph)₄, que contiene un ligando menos básico que la PMe₃ (ν= 2065.3 cm⁻¹ vs. 2064.1 cm⁻¹) pero más voluminoso que ésta (θ= 122⁰) disocia fácilmente PMe₂Ph y reacciona con rapidez con el CO₂ con formación del acrilato dímero [MoH(OOC-CH=CH₂)(C₂H₄)(PMe₂Ph)₂]₂.¹⁸ Todos estos datos sugieren que aunque resulte necesaria una elevada densidad de carga negativa sobre el átomo metálico para que esta transformación tenga lugar, la reacción requiere de modo indispensable la existencia de una posición de coordinación fácilmente accesible a la que pueda incorporarse la molécula de CO₂.

III.1.4 El parámetro de Lever: Correlaciones δ¹³C/ ΣEL

El elevado número de complejos de Mo(0) y W(0) con ligandos etileno mutuamente *trans* sintetizados por nuestro grupo de investigación, permite estudiar el efecto que la densidad electrónica del metal ejerce sobre el desplazamiento químico de los átomos de carbono etilénicos. Para ello, el primer paso consistiría en seleccionar un parámetro, fácil de calcular o que estuviera ya tabulado, que sea característico de cada ligando, que posea propiedades aditivas y, lo que es más importante, que sea al mismo tiempo una medida de la densidad electrónica del metal. Para tal propósito se ha elegido un parámetro electroquímico: el potencial de oxidación E_{1/2}(Mo(I)/Mo(0)) calculado a partir de la ecuación de Lever y los parámetros EL del mismo nombre³⁸, que cumple todos los requisitos anteriores. Recientemente, Morris y colaboradores³⁹ han logrado predecir la reactividad química de algunos complejos de dihidrógeno de composición M(H₂)L₅, basándose en la aditividad de los parámetros de Lever, EL. En nuestro caso la aproximación de Lever se aplicará a la serie de complejos de composición *trans*-M(C₂H₄)₂L₄, (M = Mo, W). Como

el valor teórico viene dado por la expresión³⁹ $E_{1/2}(\text{Mo(I)}/\text{Mo(0)}) = 0.74\Sigma\text{EL} - 2.25$, bastaría calcular $\Sigma^4\text{EL}$, o sea, la suma de los parámetros de Lever de los coligandos. Por ejemplo, en el caso del $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$, $\Sigma^4\text{EL} = 2\text{EL}_{\text{PMe}_3} + \text{EL}_{\text{depe}}$. Este parámetro global, ΣEL , está relacionado con la energía del HOMO de la molécula, y es, por tanto, una buena medida de la densidad electrónica del compuesto considerado.

En la tabla 9 se recogen los valores de desplazamiento químico de los ligandos etileno en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (cuando hay más de una señal se escoge el valor medio) y la suma de los parámetros de Lever, $\Sigma^4\text{EL}$.

Tabla 9. Desplazamiento químico de ^{13}C de etileno para algunos complejos $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ en función de $\Sigma^4\text{EL}$.

Complejo	δ_{C} , ppm	$\Sigma^4\text{EL}$, V	ref
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})_2$,	22.9	1.08	
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})_2$,	25.4	1.12	
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$,	25.6, 26.8	1.20	
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$,	24.4, 25.3	1.22	
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$,	26.4, 27.5	1.22	
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNCy})_2(\text{PMe}_3)_2$	30.2	1.30	17
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$	27.6	1.3	17
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNCy})(\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)_2$	30.2	1.3	
$\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)_3$	27.5, 30.1	1.35	17
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNPr}^i)(\text{PMe}_3)_3$	27.8, 30.9	1.35	17
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$,	31.7, 35.8	1.36	
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNBu}^t)_2(\text{PMe}_3)_2$	30.3	1.38	17
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNPr}^i)_2(\text{PMe}_3)_2$	30.4	1.38	17
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNBu}^t)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$,	31.5	1.40	
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{CO})(\text{PMe}_3)$,	28.1, 30.5, 36.5	1.86	
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{CO})(\text{PMe}_3)$,	27.0, 27.8, 30.4, 34.6	1.88	
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNCy})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	31.5	1.97	17
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$,	30.0	2.01	
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	31.5	2.01	17
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNPr}^i)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	32.0	2.01	17
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	31.8	2.21	17
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	33.1	2.64	8
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$,	34.8	2.66	
<i>trans</i> - $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})_4^b$	41.9	3.96	

Registrados en C_6D_6

La figura 25 muestra la representación gráfica de $\delta^{13}\text{C}$ frente a $\Sigma^4\text{EL}$, y en ella se observan dos correlaciones lineales aceptables.

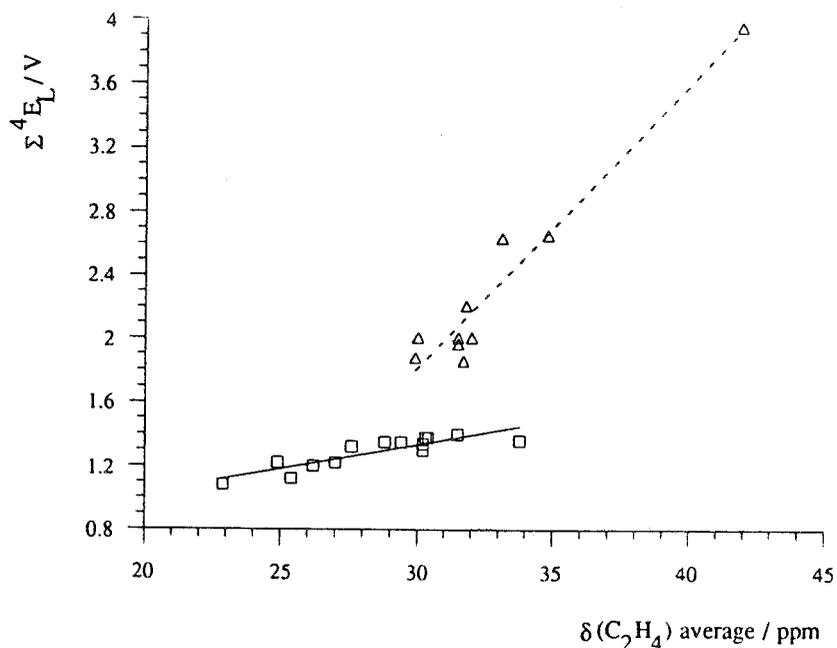


Figura 25

Como muestran las gráficas, cuanto menor sea el valor de $\Sigma^4\text{EL}$, y, por consiguiente, mayor la densidad electrónica sobre el metal, más acentuado es el desplazamiento químico $\delta^{13}\text{C}$ hacia campo alto, variación por otra parte lógica puesto que en este sentido debe aumentar la componente π del enlace $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4$ y en consecuencia el carácter de metalaciclopropano de esta agrupación. El que existan dos correlaciones, según se encuentre el CO coordinado o no, se debe al carácter fuertemente aceptor π de dicho ligando, que modifica apreciablemente la distribución electrónica del metal, influyendo en el desplazamiento químico del etileno. Para los compuestos de W se observa una tendencia similar, si bien no existen tantos ejemplos como en el caso del Mo (Tabla 10 y Figura 26).

Tabla 10. Desplazamiento químico de ^{13}C para algunos complejos $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ en función de $\Sigma^4\text{E}_L$.

Complejo ^a	δ_{C} , ppm	$\Sigma^4\text{E}_L$, V	ref
<i>trans</i> - $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$,	16.8, 18.1	1.20	
<i>trans</i> - $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2$,	16.8, 17.5	1.22	
<i>trans</i> - $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNCy})_2(\text{PMe}_3)_2$	20.8, 21.8	1.30	17
<i>trans</i> - $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$	19.3	1.32	
<i>trans</i> - $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNPr}^i)_2(\text{PMe}_3)_2$	20.7, 22.0	1.38	17
<i>trans</i> - $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{CO})(\text{PMe}_3)$,	18.8, 21.2,	1.86	
	26.2		
<i>trans</i> - $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNCy})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	19.7, 27.2	1.97	17
<i>trans</i> - $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ -	18.5, 22.0,	1.98	8
	27.1		
<i>trans</i> - $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNPr}^i)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	22.0	2.01	17
<i>trans</i> - $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})_4$ ^b	31.3	3.96	

^aRegistrados en C_6D_6 a 293 K. ^b En tolueno- d_8

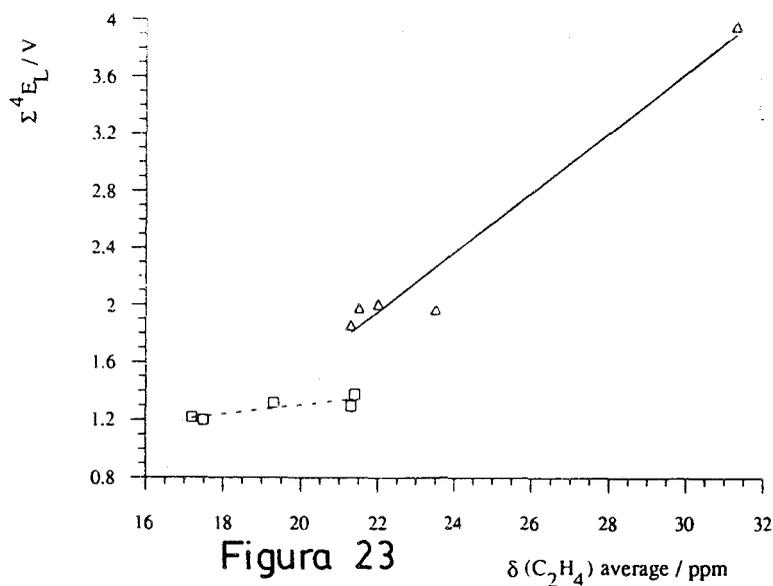
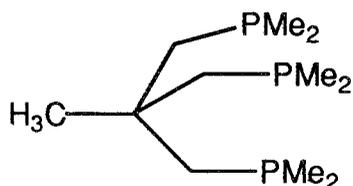


Figura 23

Los resultados anteriormente expuestos sugieren la posibilidad de emplear el parámetro de Lever como medida aproximada de la densidad electrónica del centro metálico incluso para predecir, siempre de forma aproximada, los desplazamientos químicos de los ligandos etileno coordinados en complejos conocidos de tipo $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}_4$.

III.2 COMPUESTOS DE BIS(ETILENO) DE Mo y W (0) CON LA FOSFINA TRIDENTADA CP₃.

En este apartado se describen la síntesis y la caracterización espectroscópica de nuevos complejos de Mo y W conteniendo dos moléculas de etileno en posición trans, y la fosfina tripode 1,1,1-Tris[(dimetilfosfino)metil] etano, que en adelante representaremos mediante CP₃.

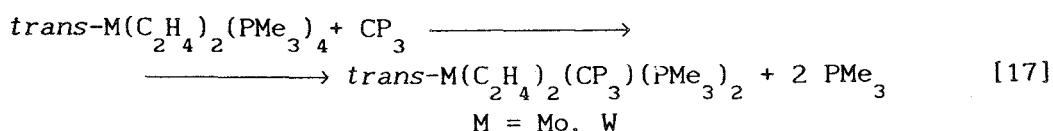


Existen precedentes bibliográficos que demuestran que dicha fosfina puede actuar tanto en forma bidentada como tridentada. Como ejemplo de lo anterior pueden mencionarse los complejos $\text{CrCl}_2(\text{CP}_3)_2$ y $\text{Cr}(\text{CP}_3)_2$: en el primero de ellos actúa como bidentada, mientras que en el segundo lo hace como tridentada⁴⁰. En todos los casos que se discutirán a continuación, la fosfina CP₃ actúa como ligando bidentado. Se analizará en primer lugar la formación de los complejos $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$ (M=Mo,W) y posteriormente se estudiarán sus reacciones frente al CO. Los datos analíticos y espectroscópicos correspondientes a estos complejos se recogen en las tablas 11-13.

III.2.1 *Síntesis y caracterización de los compuestos $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$. M=Mo, 11; W, 12.*

Las reacciones de los compuestos trans- $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ (M = Mo, W) con un equivalente de la fosfina tripode CP₃, conducen a la formación de los nuevos complejos trans- $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$, (M = Mo,

11;W 12) (ecuación 17). Estos productos son sólidos cristalinos, de color amarillo, muy solubles en los disolventes orgánicos poco polares como el éter de petróleo, el éter dietílico, el benceno o el tolueno, y se descomponen con relativa rapidez en contacto con el aire.



La coordinación bidentada del ligando CP_3 , que resulta evidente a la vista de la composición química de esta sustancia, se deduce también de sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, en los que se observa un singlete para el átomo de fósforo no coordinado (-62.5, M= Mo, 11; -64.1, M= W, 12) y cuatro dobletes de tripletes, algunos apreciablemente distorsionados para los ligandos PMe_3 y los grupos PMe_2 del fragmento CP_3 (Figura 27, pág 69; Tabla 12, pág 68).

Para la asignación completa de las señales de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ que muestran ambos compuestos se llevaron a cabo diversos experimentos de RMN en dos dimensiones, tales como correlaciones heteronucleares C-H, P-H y homonucleares H-H. A continuación se describirán con detalle algunos aspectos de especial relevancia del compuesto de W, 12.

La Figura 28 (pág 71) muestra la correlación heteronuclear $^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}$ cuyo análisis permite diferenciar en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ las señales que corresponden a los ligandos PMe_3 respecto a aquellas debidas a la trifosfina CP_3 . Igualmente se pueden diferenciar en el espectro de ^1H cada uno de los cuatro tipos de grupos metilo existentes en la molécula, a saber, los de los ligandos PMe_3 , los de la trifosfina CP_3 unidos a los átomos de fósforo coordinados, los unidos al átomo de fósforo no coordinado también de la CP_3 y, finalmente, el de este ligando unido al átomo de C cuaternario.

		C	H
11	<i>trans</i> -Mo(C ₂ H ₄) ₂ (CP ₃)(PMe ₃) ₂	45.5 (45.3)	9.6 (9.5)
12	<i>trans</i> -W(C ₂ H ₄) ₂ (CP ₃)(PMe ₃) ₂	39.2 (39.1)	8.3 (8.2)
13	<i>trans</i> -Mo(C ₂ H ₄) ₂ (CP ₃)(PMe ₃)(CO)	44.6 (44.9)	9.0 (9.0)
14	<i>trans</i> -W(C ₂ H ₄) ₂ (CP ₃)(PMe ₃)(CO)	38.2 (38.2)	7.6 (7.4)

TABLA 11. Datos analíticos de los complejos 11-14. Valores calculados entre paréntesis.

Tabla 12. Datos espectroscópicos de los complejos $M(C_2H_4)_2(CP_3)(PMe_3)_2$

11, Mo	12, W	11 Mo	12, W
$^{31}P ^1H , 81MHz,$	$^{31}P ^1H , 81MHz$	$^{13}C ^1H , 75MHz, C_6D_6$	$^{13}C ^1H , 125MHz, C_6D_6$
9.6 (dt, 102.8, 21.8) CP_3	-29.6 (dt, 100.5, 11.3) CP_3	J_{CP}	J_{CP}
6.1 (dt, 102.8, 21.7) CP_3	-32.5 (dt, 101.8, 12.1) CP_3	12.9 (d, 3.7) CH_3-P	10.7 (d, 8.5) CH_3 (9)
3.1 (de, 103.3, 22.0) PMe_3	-35.7 (dt, 99.8, 12.5) PMe_3	14.3 (d, 6.1) CH_3-P	12.6 (d, 11.3) CH_3 (10)
0.5 (dt, 103.1, 21.4) PMe_3	-37.7 (dt, 100.9, 13.0) PMe_3	16.0 (d, 2.7) $P(\underline{CH}_3)(\underline{CH}_3)$ libre	16.0 (d, 6.1) $P(\underline{CH}_3)(\underline{CH}_3)$ libre
-62.5 (s) PMe_2 libre	-64.1 (s) PMe_2 libre	16.2 (d, 2.8) $P(\underline{CH}_3)(\underline{CH}_3)$ libre	16.1 (d, 6.3) $P(\underline{CH}_3)(\underline{CH}_3)$ libre
$^1H, 200 MHz, C_6D_6$	$^1H, 500MHz, C_6D_6$	19.5 (d, 13.2) PMe_3	16.7 (m) C_2H_4
1.22 (d, $J_{HP}=4.8$) CH_3-P	1.66 (dd, $J_{HH}=14, J_{HP}=5$) H (2)	19.6 (d, 13.7) PMe_3	16.9 (m) C_2H_4
1.10 (d, $J_{HP}=4.7$) CH_3-P	1.62 (dd, $J_{HH}=13, J_{HP}=5$) H (3)	21.9 (d, 21.9) CH_3-P	17.7 (m) C_2H_4
0.95 (d, $J_{HP}=3.9$) PMe_3	1.41 (dd, $J_{HH}=13, J_{HP}=10$) H (4)	23.1 (d, 21.7) CH_3-P	18.0 (m) C_2H_4
0.85 (d, $J_{HP}=3.1$) PMe_2 libre	1.35 (d, $J_{HP}=5.5$) CH_3 (7)	25.6 (m) C_2H_4	19.3 (d, 12.6) PMe_3
0.76 (d, $J_{HP}=2.8$) CH_3-P	1.24 (d, $J_{HP}=5.5$) CH_3 (8)	26.3 (m) C_2H_4	19.4 (d, 13.3) PMe_3
0.74 (d, $J_{HP}=3.6$) CH_3-P	1.22 (m) H (5)	26.8 (m) C_2H_4	22.1 (d, 23.9) CH_3 (7)
Las señales de los etilenos y CH_2 se encuentran oscurecidas.	1.11 (m) CH_2 (6)	28.3 (dt, 9.5, 3.8) \underline{CH}_3-C	23.7 (d, 26.5) CH_3 (8)
	1.06 (d, $J_{HP}=5.3$) PMe_3	38.4 (dt, 11.8, 3.5) \underline{CH}_3-C	28.4 (dt, 9.5, 3.8) \underline{CH}_3-C
	1.05 (d, $J_{HP}=5.3$) PMe_3	45.2 (dd, 12.6, 8.0) CH_2-P coord.	39.1 (dt, 11.8, 3.0) \underline{CH}_3-C
	1.02 (m) C_2H_4	46.7 (dd, 14.7, 7.8) CH_2-P coord.	44.0 (dd, 18.0, 8.5) CH_2 (k)
	0.93 (s) CH_3 (1)	54.3 (dt, 15.9, 6.9) CH_2-P no coord.	45.9 (dd, 19.9, 8.0) CH_2 (l)
	0.89 (d, $J_{HP}=5.5$) CH_3 (9)		54.9 (dt, 15.8, 8.4) CH_2-P no coord.
	0.87 (d, $J_{HP}=3.3$) PMe_2 libre		
	0.86 (d, $J_{HP}=3.2$) PMe_2 libre		
	0.80 (m) CH_3 (10)		

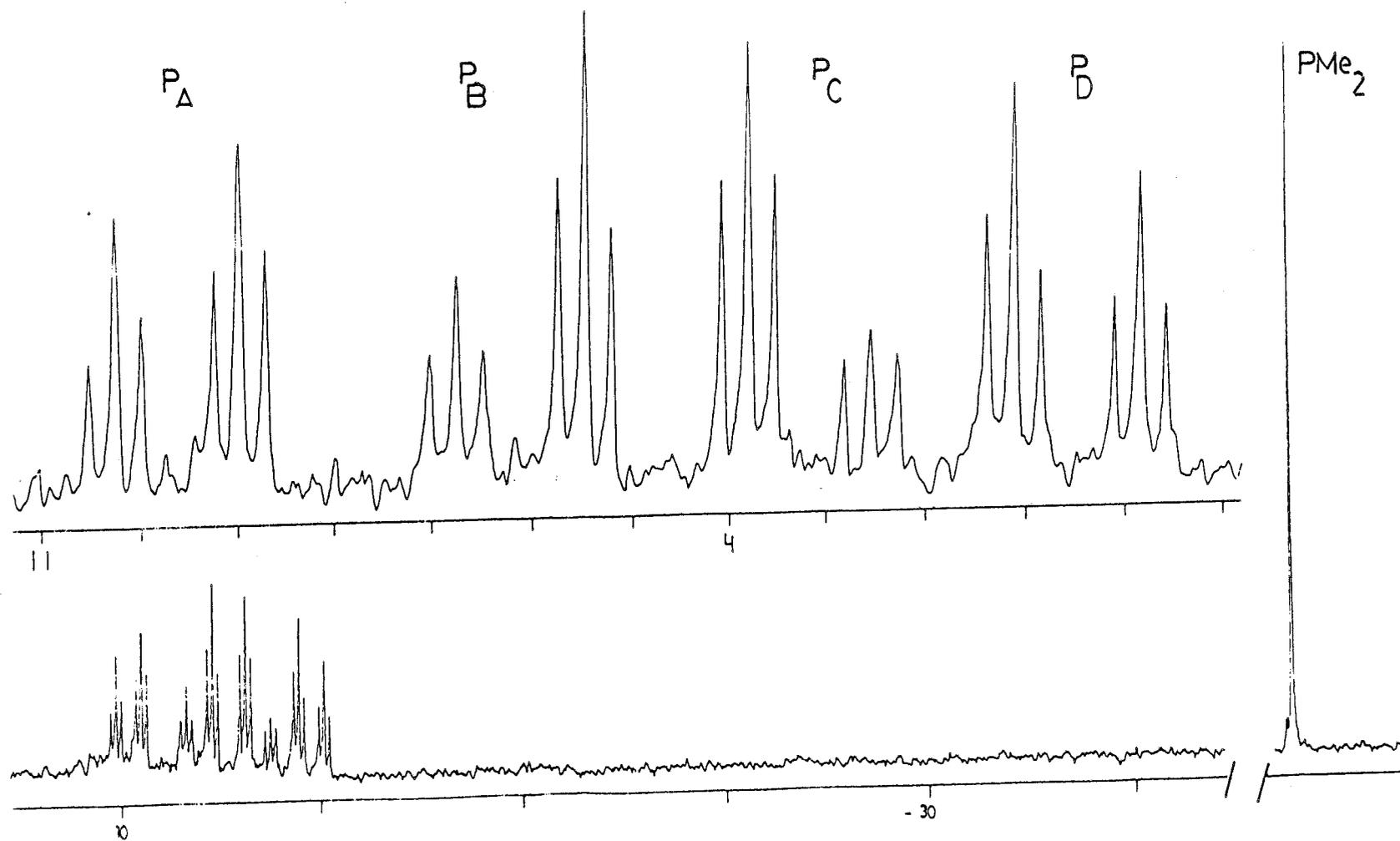


Figura 27. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$

A partir de los datos anteriormente comentados y haciendo además uso del espectro de RMN de ^{13}C -GATED y de la correlación heteronuclear ^{13}C - ^1H se pueden asignar todas las señales de resonancias de los espectros de ^{13}C y ^1H . En la Figura 29 (pág 72) se muestran, a título de ejemplo representativo, las absorciones debidas a los grupos metileno de la fosfina trípode CP_3 . Los átomos de hidrógeno de los grupos $-\text{CH}_2-$ de los brazos coordinados de esta fosfina son diastereotópicos y, por tanto, originan cuatro señales en el espectro de protón.

Finalmente cabe también señalar que el uso del experimento homonuclear COSY- ^1H permite una asignación completa de todas las señales de ^1H sobre la base de que, en general, las constantes de acoplamiento J_{HH} axial son mayores que las J_{HH} ecuatorial. Por ejemplo, en la Figura 30 (pág 73) se han señalado los acoplamientos de los grupos metilo con los átomos de hidrógeno de los grupos metileno que ocupan las posiciones axiales.

Para concluir, y a modo de resumen, en las Figuras 31 (pág 74) y 32 (pág 75) se recogen los espectros de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ con las asignaciones completas de acuerdo con el esquema representado en la Figura 33 (pág 74) para el complejo 12.

Para el complejo $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$ (11) se ha realizado con ayuda del programa "Macmomo" un gráfico con la distribución espacial más probable de sus átomos, sin considerar las moléculas de etileno, basado en los radios de Van der Waals y minimizando los efectos estéricos. El resultado se muestra en la figura 34, en la página 75.

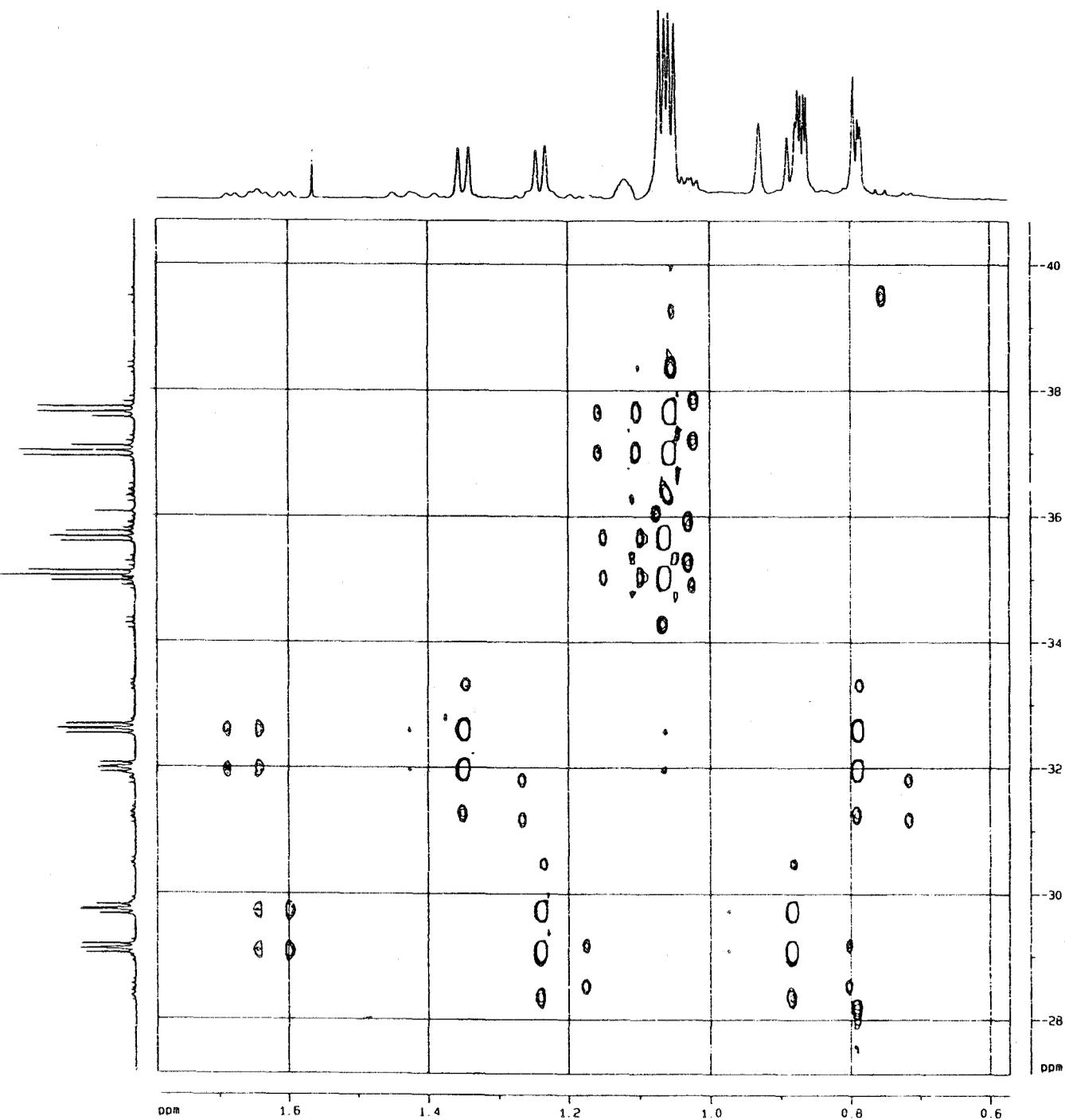


Figura 28. Espectro de RMN de dos dimensiones HETCOR ^{31}P - ^1H del complejo $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{C}_3\text{P}_3)(\text{PMe}_3)_2$

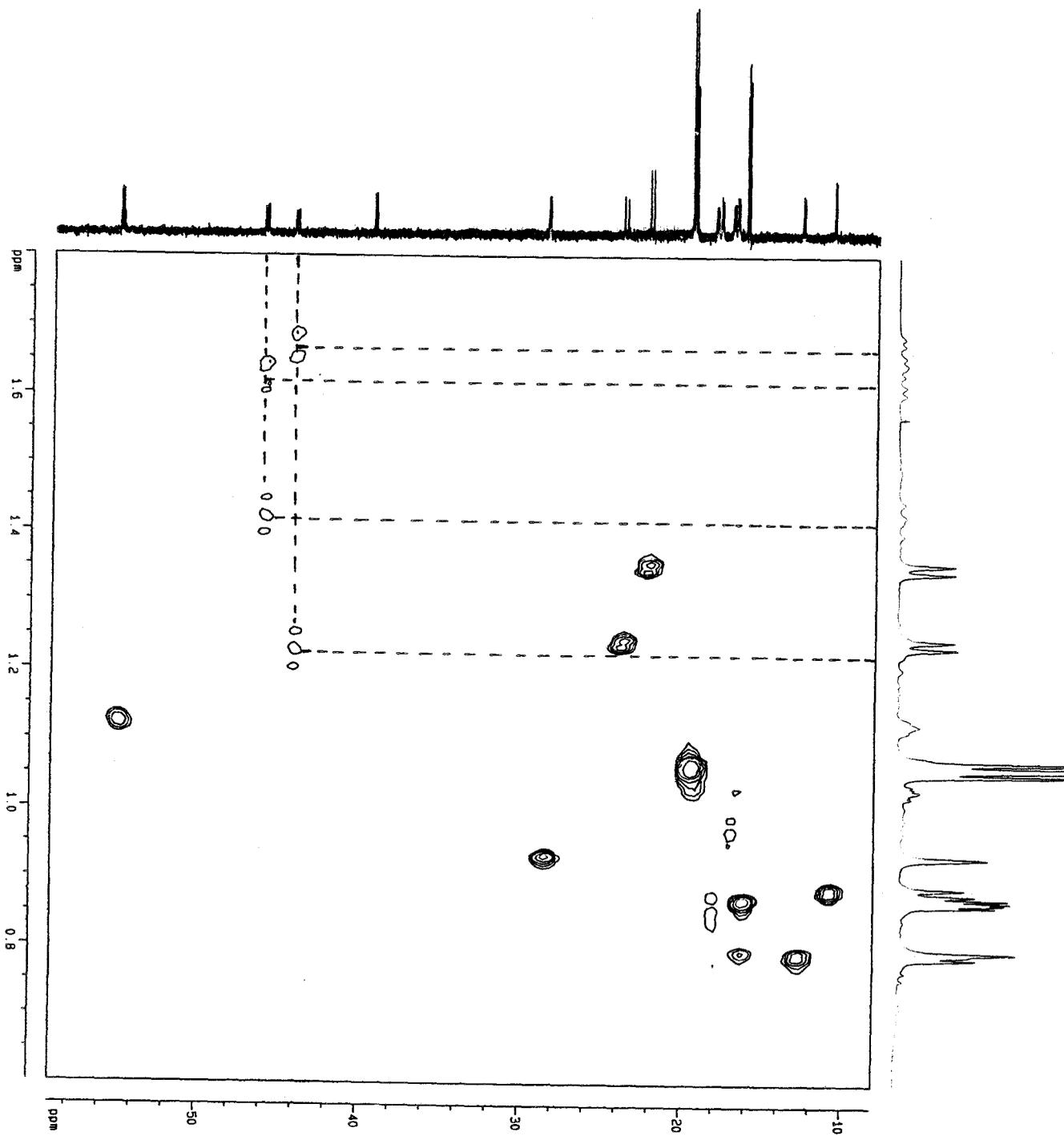


Figura 29. Espectro de RMN HETCOR $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ del complejo $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$

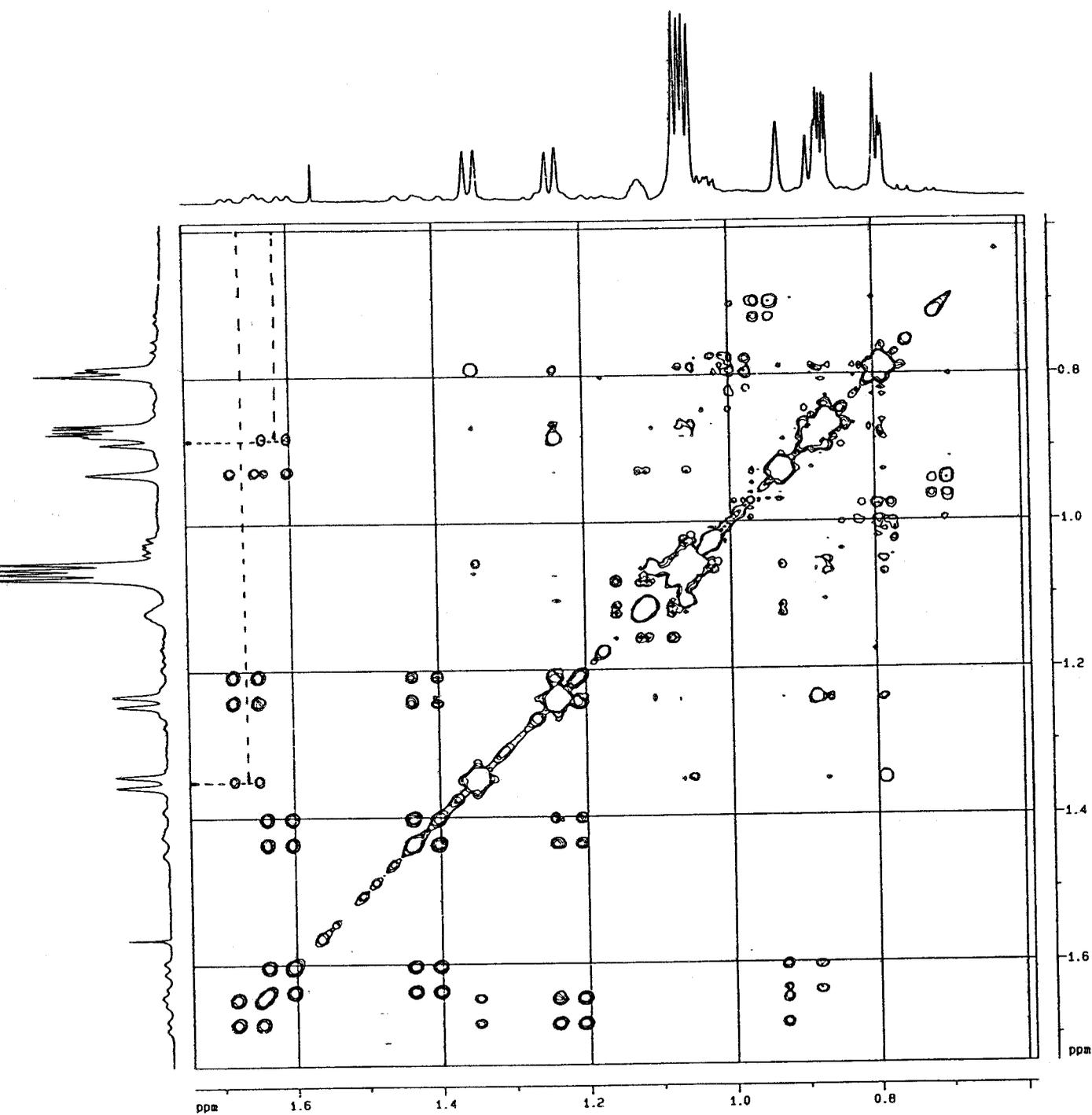
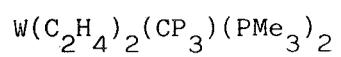


Figura 30. Espectro de RMN de dos dimensiones COSY ^1H del complejo



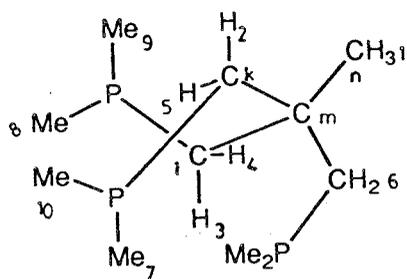
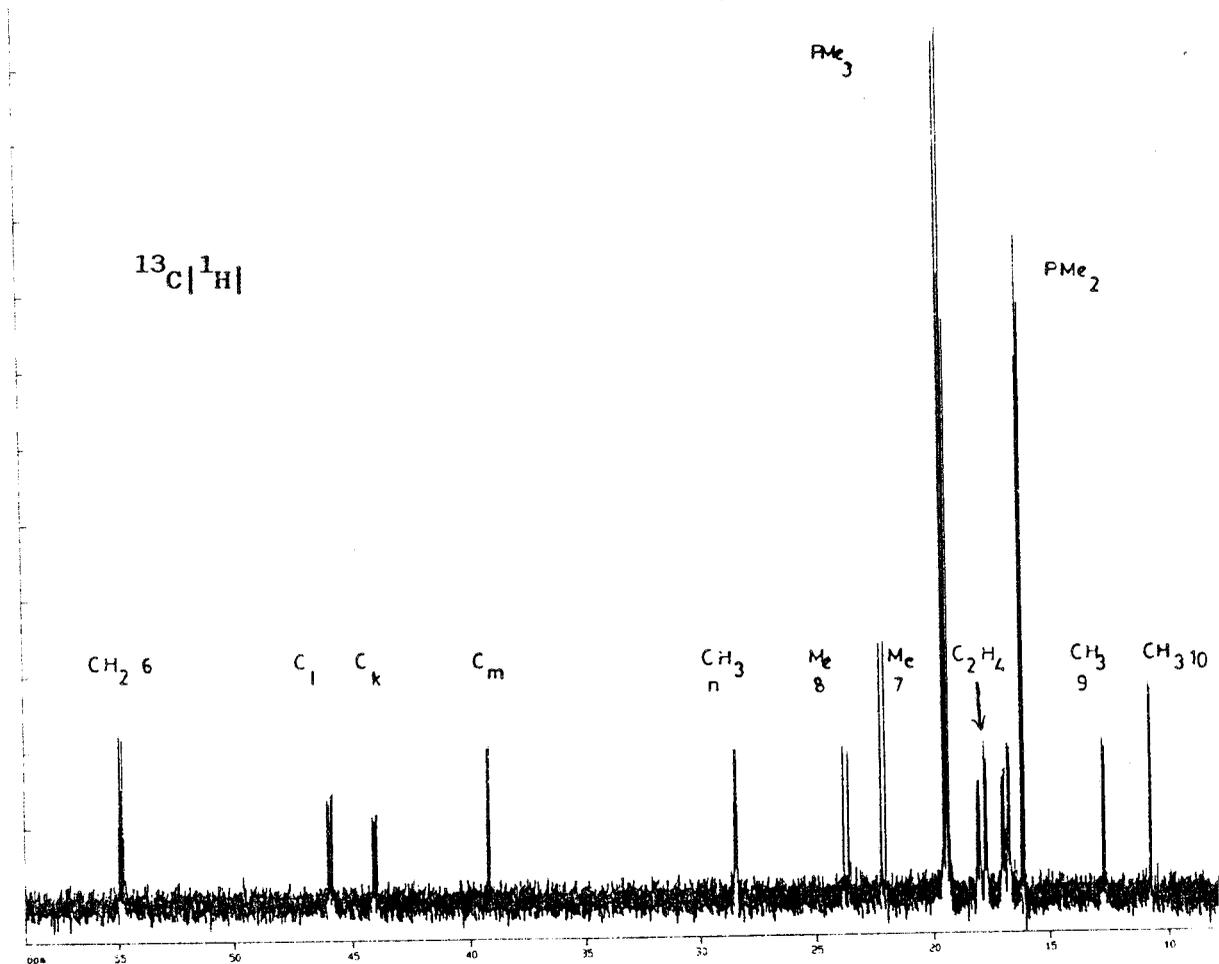


Figura 33.

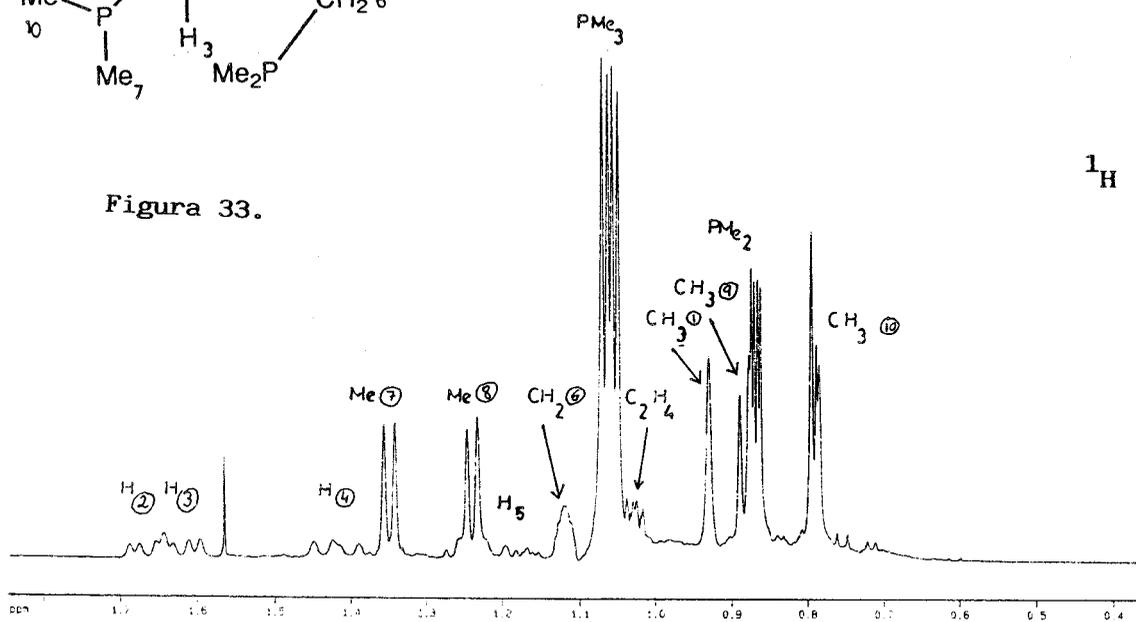


Figura 31. Espectros de ^{13}C y ^1H del complejo $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$

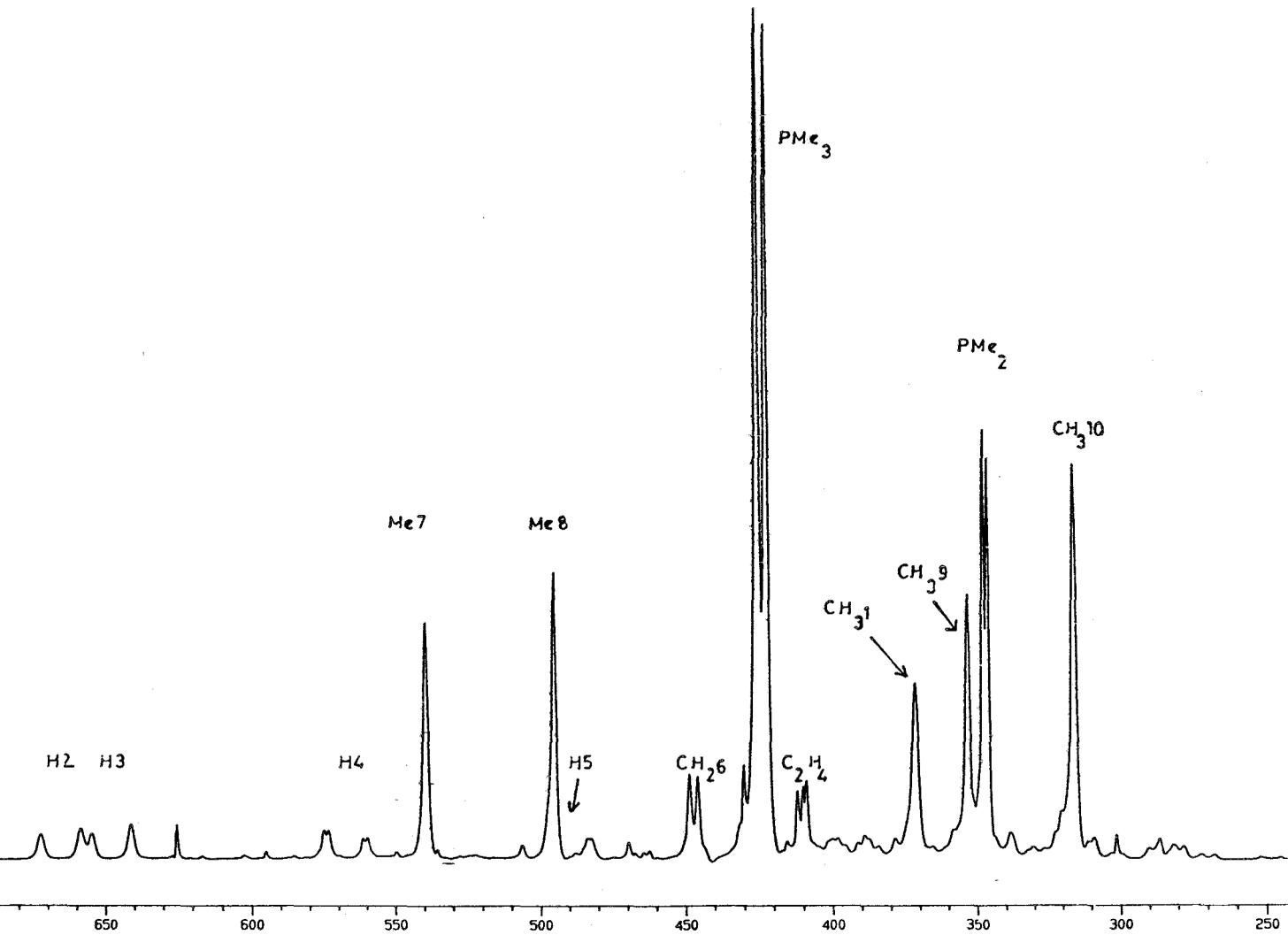


Figura 32. Espectro de $^1\text{H}|^{31}\text{P}|$ del complejo $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$

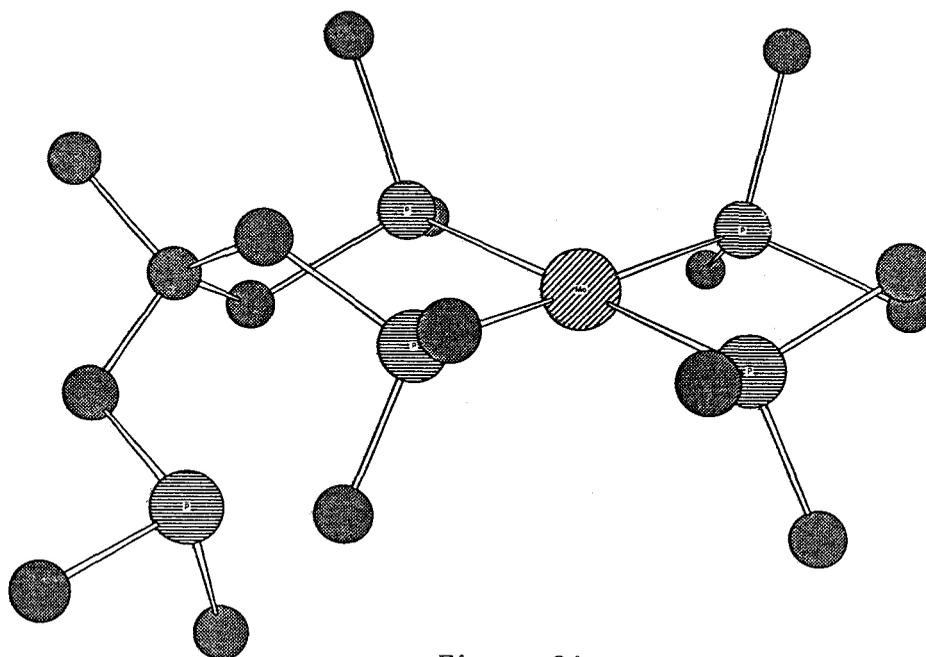
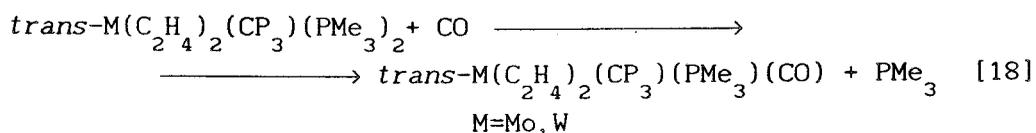


Figura 34

III.2.2 Preparación de los complejos $M(C_2H_4)_2(CP_3)(PMe_3)(L)$,
 $M= Mo, W$ $L=CO$ (13,14); $M=Mo$ $L= {}^tBuNC$ (15)

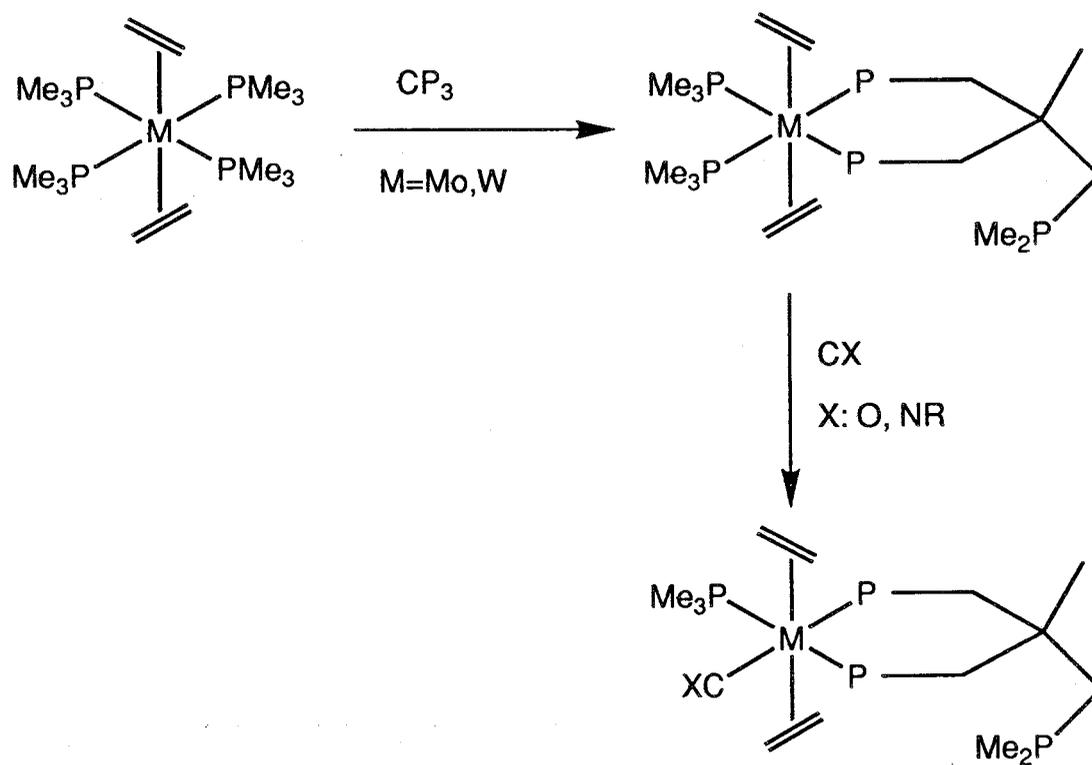
De manera análoga a lo que ocurre con los complejos bis-etilénicos de Mo y W que contienen fosfinas bidentadas, cuando se hacen reaccionar los productos $M(C_2H_4)_2(CP_3)(PMe_3)_2$ 11, 12 con CO, bajo una presión de este gas de entre 1 y 2 atm, se obtienen los nuevos compuestos $trans-M(C_2H_4)_2(CP_3)(PMe_3)(CO)$ 13, 14 (ecuación 18).

Dichos compuestos son sólidos cristalinos, de color blanco-amarillento, más estables al aire que los productos de partida, que presentan una solubilidad muy parecida a la de estos.

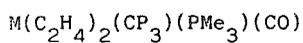


Sus espectros de IR en disolución exhiben una banda aguda, característica de la tensión del enlace C-O, a 1864 cm^{-1} para $M= W$, y a 1862 cm^{-1} en el caso del compuesto de Mo, que indican una fuerte interacción entre el metal y la molécula de CO coordinada.

En la Tabla 13 se muestran los datos de ${}^{31}P\{^1H\}$ y ${}^{13}C\{^1H\}$ para los complejos 11 y 12. Los espectros de 1H son muy complejos, con un gran número de señales anchas y solapadas, y no proporcionan información de utilidad sobre la posible estructura de la molécula. En cambio, los espectros de ${}^{31}P\{^1H\}$ son de gran valor. Por ejemplo, para el caso del derivado (11), a 323K ($CD_3C_6D_5$) se aprecia un típico sistema de spin AMNX ($\delta_A=8.0$, $\delta_M=0.0$, $\delta_N=-7.9$, $\delta_X=-62.9$ ppm; $J_{AM}=94$, $J_{AN} \approx J_{NX} \approx 25$ Hz). Por otra parte, a 253K ($CD_3C_6D_5$), aparecen perfectamente resueltos dos sistemas de spin AMNX (Figura 35, pág 79). Este hecho puede explicarse aduciendo la existencia de dos diastereoisómeros que, a alta T, se interconvierten entre sí por giro de

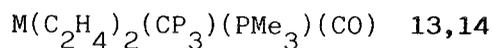


Esquema 2. Síntesis de los complejos 11-15



M= Mo	M= W	$\nu(C-O)$
$^{31}P ^{1}H , CD_3C_6D_5, 60^\circ C$ 7.9 (dd, 94, 24.5) P _A 0.0 (dd, 94, 26.5) P _B -7.9 (t, 25.2) P _C -62.9 (s) P _D		M=Mo 1862 cm ⁻¹ M=W 1864 cm ⁻¹
$-70^\circ C$ 13.8 (dd, 92, 25) P _A o A' 12.5 (dd, 91, 26) P _{A'} o A 7.2 (dd, 90, 27) P _B o B' 7.1 (dd, 92, 27) P _{B'} o B -1.8 (t, 27) P _C o C' -4.7 (t, 26) P _{C'} o C -58.3 (s) P _D o D' -58.4 (s) P _{D'} o D	$^{31}P ^{1}H , CD_3COCD_3, -70^\circ C$ $^2J_{PP}$ $^1J_{PW}$ -19.3 (dd, 87, 17) (228) -21.4 (dd, 85, 18) (228) -25.5 (dd, 87, 21) (240) -25.7 (dd, 86, 20) (234) -30.1 (t, 18.6) (176) -32.6 (dd, 21, 18) (172) -58.5 (s) -58.7 (s)	
$^{13}C ^{1}H , C_6D_6, 20^\circ C$ 53.8 (m) \underline{CH}_2PMe_2 43.5 (m) $2\underline{CH}_2PMe_2$ 38.9 (m) $CH_3-\underline{C}$ 30.2 (a) \underline{CH}_3-C 28.8 (a) C ₂ H ₄ 17.3 (d, 17.6) PMe ₂ libre 16.2 (dd, 13.4, 5.4) PMe ₃	$^{13}C ^{1}H $ 217.7 (m) CO	

Tabla 13. Datos espectroscópicos de los complejos



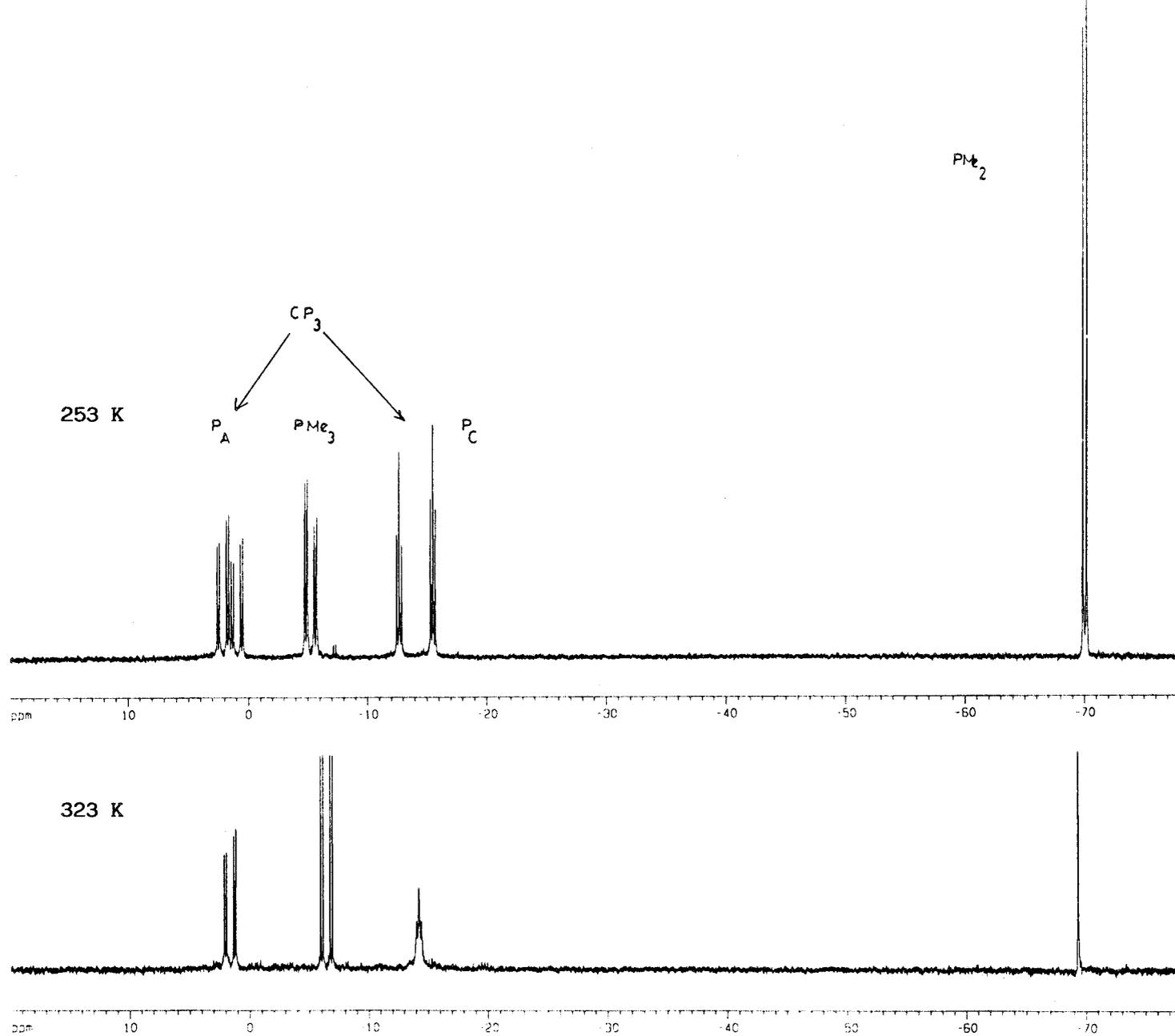


Figura 35. Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)(\text{CO})$

las moléculas de etileno coordinadas (Figura 36). La naturaleza quiral del átomo de C cuaternario del ligando CP_3 explica la naturaleza diastereoisomérica de las especies (A) y (B) [(A')-(B') son sus enantiómeros respectivos], que difieren en la orientación espacial de los ligandos etileno.

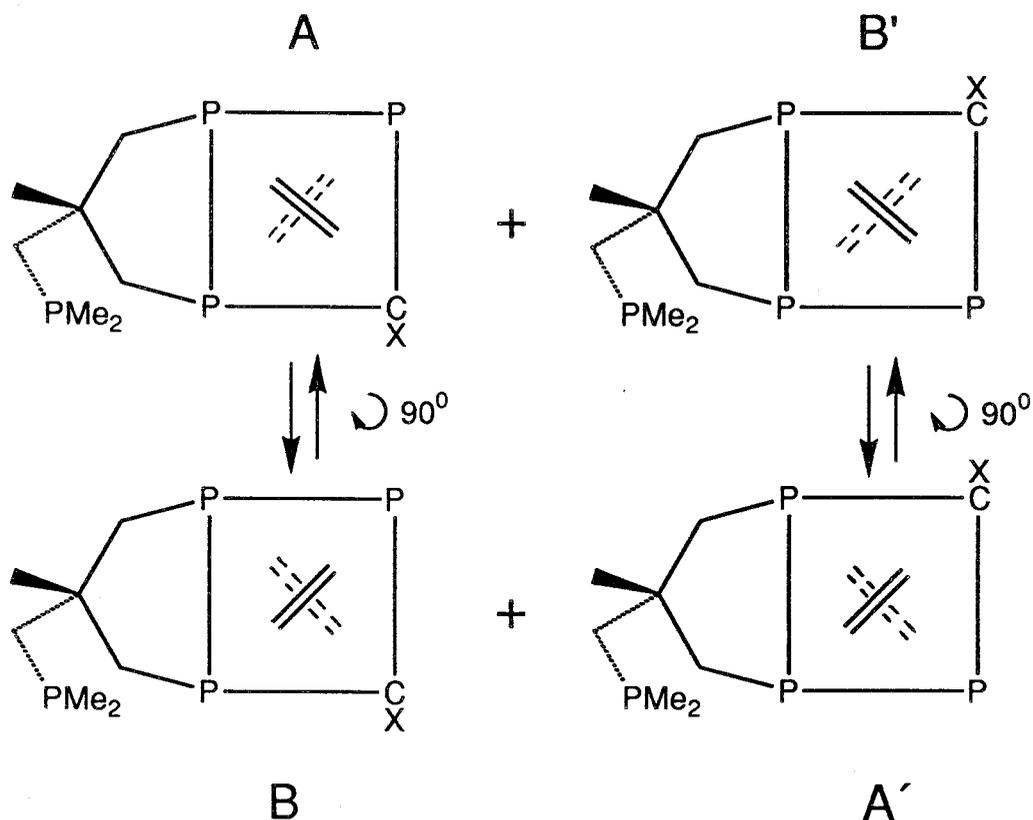
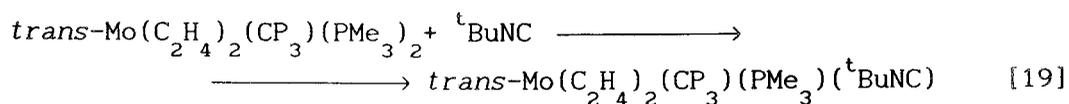


Figura 36. Isómeros producidos por la rotación de los etilenos

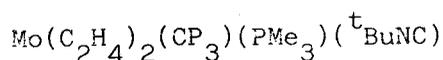
El compuesto $trans-Mo(C_2H_4)_2(CP_3)(PMe_3)(^tBuNC)$, 15, obtenido por reacción entre el $Mo(C_2H_4)_2(CP_3)(PMe_3)_2$ y un equivalente de tBuNC (ecuación 19), presenta un comportamiento similar.



La existencia en el espectro de IR de una banda ancha a 1970 cm^{-1} , asignable a la vibración de tensión ν_{CN} coordinado, confirma la presencia del ligando isonitrilo. Los datos espectroscópicos obtenidos para este compuesto son muy similares a los que corresponden a los derivados análogos de CO (13, 14) (Tabla 14) y en consecuencia no se discutirán. Su comportamiento fluxional es también análogo (Figura 37) y se debe, como en aquellos, a la existencia de dos diastereoisómeros que se interconvierten por giro conrotatorio de las moléculas de C_2H_4 en torno al enlace $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4$.

$^{31}\text{P} ^1\text{H} , 81 \text{ MHz}, \text{CD}_3\text{COCD}_3$ 223 K 14.6 (dd, 116, 22) P_A 13.4 (dd, 115, 22) $\text{P}_{A'}$ 7.6 (dd, 110, 24) PMe_3 5.8 (dd, 24, 24) $\text{P}_{X'}$ 4.0 (dd, 24, 24) P_X -58.1 (s) PMe_2 -58.8 (s) PMe_2	$^{31}\text{P} ^1\text{H} , 81 \text{ MHz}, \text{C}_6\text{D}_6$ 293 K 9.0 (a) P_A y $\text{P}_{A'}$ 2.0 (dd, 101, 25) PMe_3 0.5 (sa) $\text{P}_{X'}$ -1.5 (sa) P_X -63.1 (s) PMe_2												
$^1\text{H}, 200 \text{ MHz}, \text{C}_6\text{D}_6, 293 \text{ K}$ 1.14 (sa) PMe_3 1.04 (d, 15) $\text{CH}_3(\text{CP}_3)$ 0.92 (sa) $\text{CH}_2(\text{CP}_3)$ 0.84 (d, 4) $\text{CH}_3(\text{CP}_3)$ 0.23 (s) ^tBu	IR $\nu_{\text{CN}}: 1970 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{=C=N}}: 3029 \text{ cm}^{-1}$ Datos Analíticos <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>C</th> <th>H</th> <th>N</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Calculado:</td> <td>49.0</td> <td>9.4</td> <td>2.5</td> </tr> <tr> <td>Experimental:</td> <td>47.5</td> <td>9.2</td> <td>2.3</td> </tr> </tbody> </table>		C	H	N	Calculado:	49.0	9.4	2.5	Experimental:	47.5	9.2	2.3
	C	H	N										
Calculado:	49.0	9.4	2.5										
Experimental:	47.5	9.2	2.3										

Tabla 14. Datos espectroscópicos y analíticos del complejo



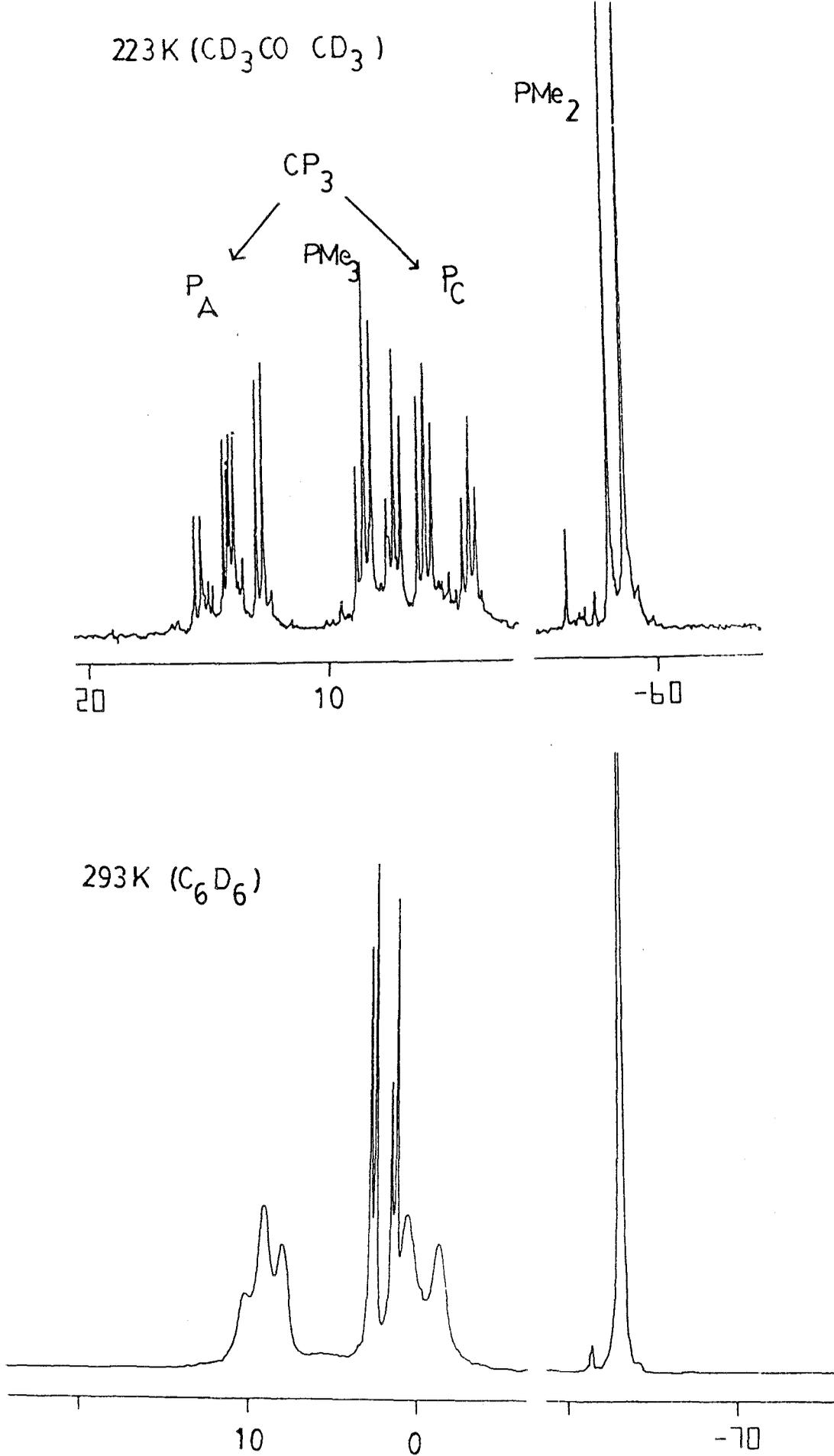


Figura 37. espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(^t\text{BuNC})(\text{PMe}_3)$

III.2.3 Medida de la barrera de energía correspondiente a la rotación de los ligandos etileno en el complejo $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{C}_3\text{P})_2(\text{PMe}_3)(\text{CO})$

Al igual que ocurre en los compuestos similares que contienen fosfinas bidentadas, la presencia de un ligando fuertemente aceptor π (CO o RNC) en la esfera de coordinación del metal, produce una disminución de la componente π del enlace metal-olefina, que se traduce en un cambio análogo de la barrera de rotación de la molécula de etileno. Lo anterior, junto con la inducción asimétrica debida al átomo de carbono quiral, permite observar el fenómeno de la rotación del etileno en la escala de tiempos de la técnica de RMN, sobre todo a través del espectro de $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$. Ello permite efectuar una medida aproximada de ciertos parámetros termodinámicos y cinéticos del proceso de giro del etileno coordinado.

La resonancia magnética nuclear permite investigar una amplia gama de procesos de intercambio. Alguno de ellos afectan a la forma de las líneas del espectro, siendo frecuente encontrar señales que se ensanchan por intercambio químico, que pueden llegar incluso a desaparecer. Si se conoce el fenómeno que induce tal intercambio se podría, simulando dicho proceso por medio de programas adecuados, calcular la energía necesaria para que se produzca.^{41a} Hay que tener precaución a la hora de extraer parámetros como ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger usando tales métodos. Existen fuentes de error muy importantes que pueden provocar interpretaciones erróneas, entre las que cabe citar:

- a) el desplazamiento químico puede variar con la T
- b) ignorar ciertos acoplamientos químicos debidos a una mala resolución del equipo de medida.
- c) la existencia de relajación cuadrupolar, fenómeno que suele ser muy eficiente a bajas temperaturas, y que produce un ensanchamiento de las señales.
- d) el control de la temperatura.

Una vez subsanadas, o al menos minimizadas las fuentes de error, (en el caso que se discute, $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{C}_3\text{P})_2(\text{PMe}_3)(\text{CO})$, el sistema

de spin está perfectamente resuelto a bajas temperaturas -límite de intercambio lento- y no se observan fenómenos de los tipos expresados en los apartados a y c; el único aspecto que requiere un cuidado especial es el control de la temperatura), se pueden calcular los parámetros cinéticos del mecanismo observado, en este caso, el proceso de rotación del etileno, que es el causante de los cambios observados en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, tal como se discutió en el apartado anterior.

Si se hace uso del programa de análisis de la forma de la banda DNMR 3^{41b} , y se introducen las constantes de velocidad adecuadas y se comparan los espectros obtenidos por ordenador con los experimentales (Figura 38), se llega a un conjunto de constantes de velocidad (k) a diferentes temperaturas (T) como el que se muestra en la Tabla 15.

k:	5	10	20	35	100	250	400	1200	3500	
T:	253	263	268	273	278	283	288	298	303	(K)

k:	5000	8000	9500	15000						
T:	308	313	318	323	(K)					

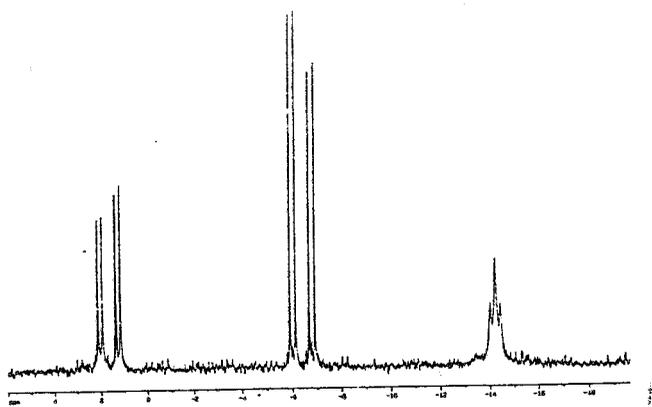
Tabla 15

Si se hace uso de la ecuación de Eyring [20]:

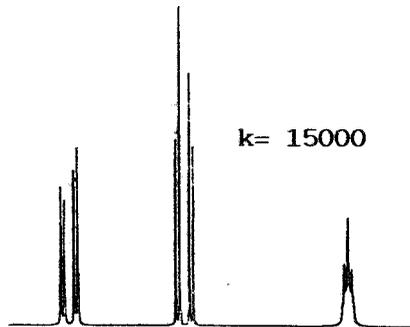
$$k = K \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger + T\Delta S^\ddagger}{R \cdot T}\right) \quad [20]$$

(siendo k: constante de velocidad; K : coeficiente de transmisión que se considera que vale la unidad; k : constante de Boltzman; h : constante de Planck; T : temperatura absoluta; R : constante de los gases perfectos; ΔH^\ddagger : variación de entalpía de activación; ΔS^\ddagger : variación de

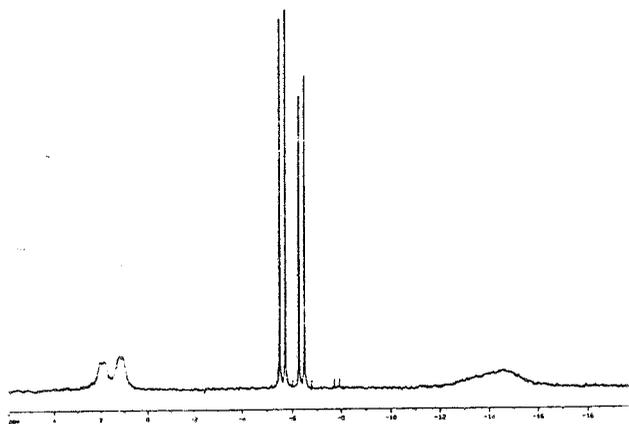
323 K



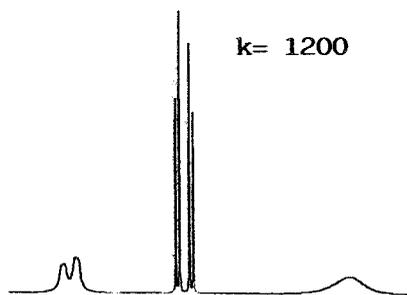
k= 15000



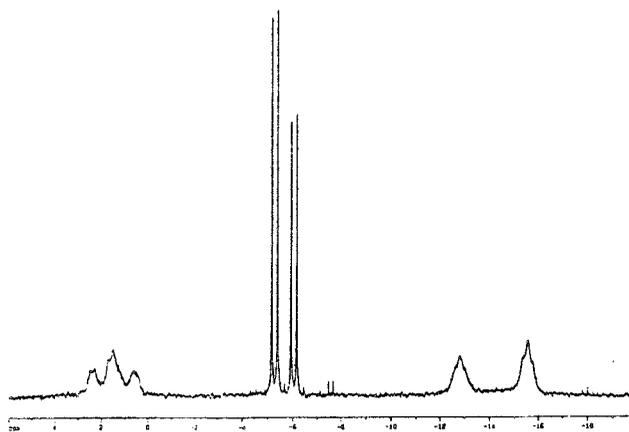
298 K



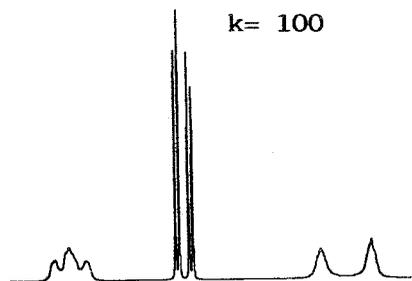
k= 1200



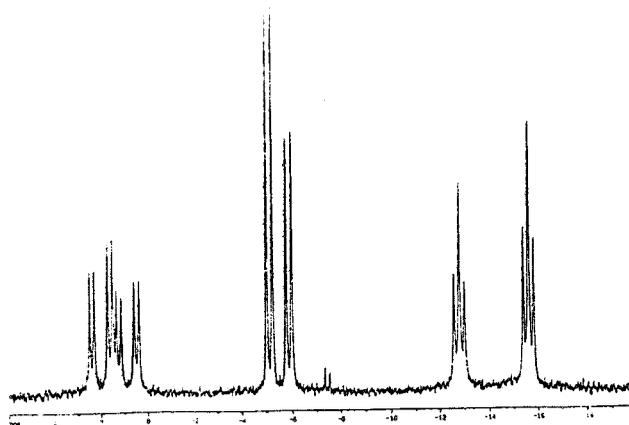
278 K



k= 100



268 K



k= 35

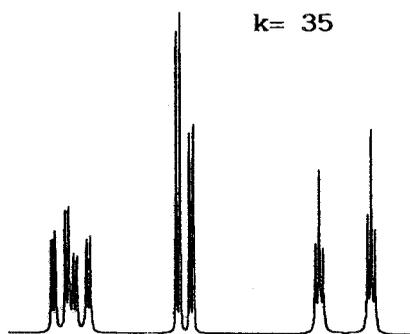
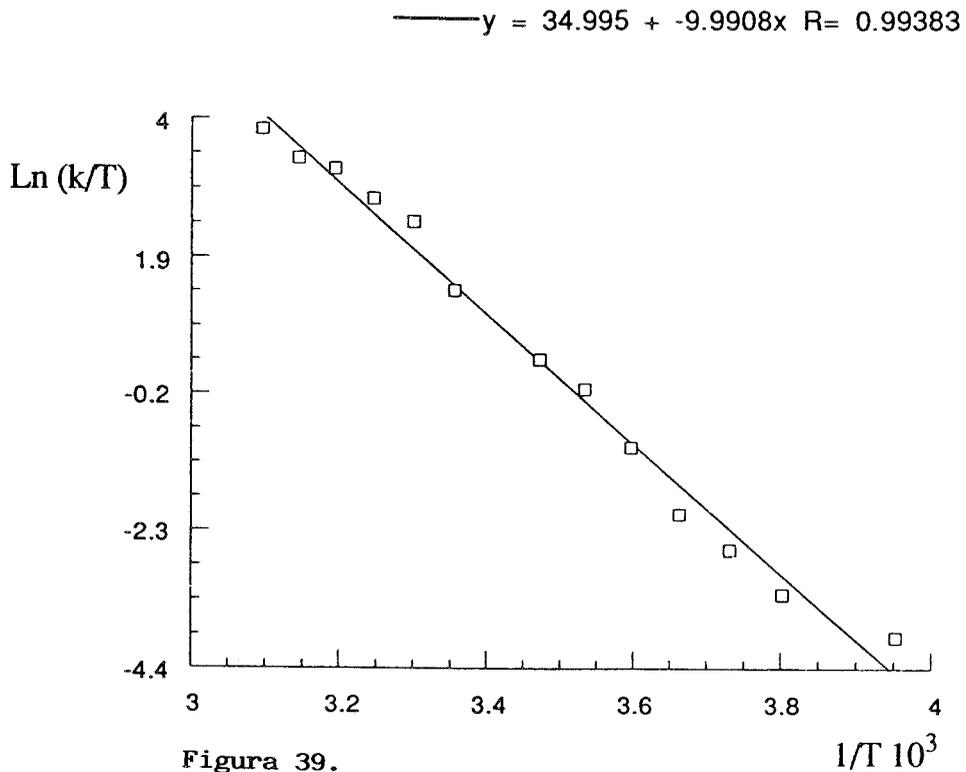


Figura 38. Ejemplos de espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ experimentales (izquierda) y calculados (derecha) para el $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)(\text{CO})$

entropía de activación) y se toman logaritmos neperianos se llega a la expresión [21]:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) + \ln\left(\frac{k}{h}\right) - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right) \cdot T^{-1} \quad [21]$$

Al representar gráficamente el $\ln\left(\frac{k}{T}\right)$ frente a T^{-1} se obtiene una recta de cuya pendiente se calcula el valor de ΔH^\ddagger , y de su ordenada en el origen, el de ΔS^\ddagger . Conviene recordar que, en la ecuación [20], tanto la entalpía como la entropía de activación son independientes de la temperatura. (figura 39).



$$\Delta H^\ddagger = 83.1 \text{ KJ mol}^{-1}; \quad \Delta S^\ddagger = 93 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Una vez conocidos los valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger , se puede calcular ΔG^\ddagger , a diferentes temperaturas, usando la ecuación [22]:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad [22]$$

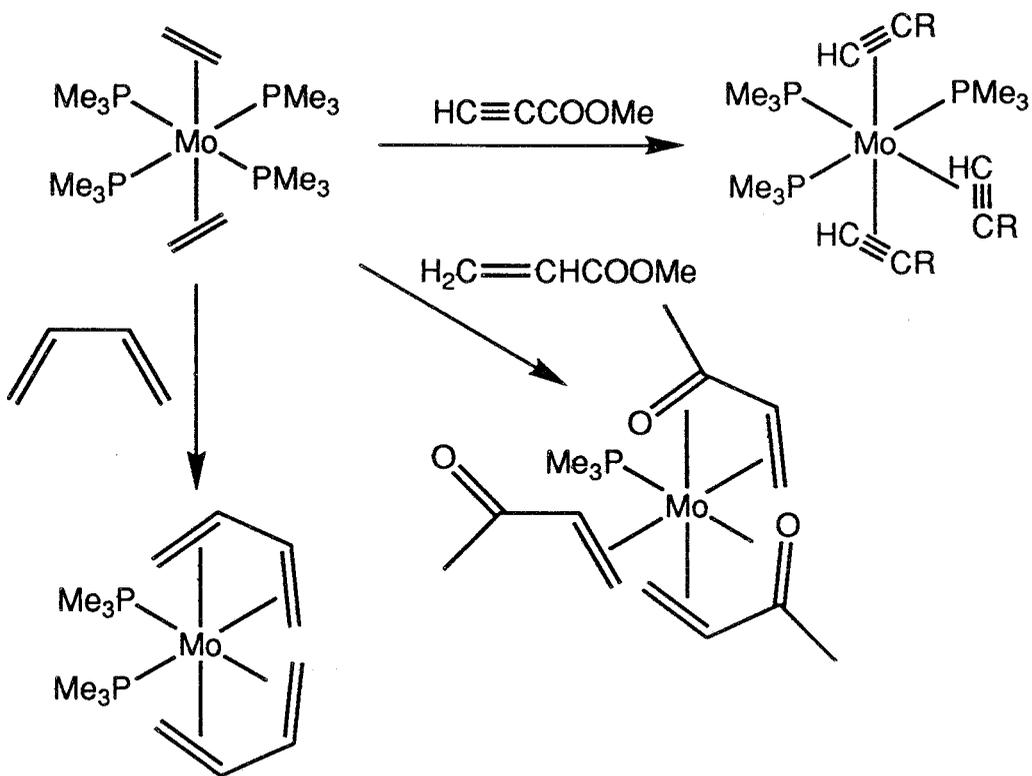
En este ejemplo, el valor de la energía libre de activación a 298K es de 55.2 KJ mol^{-1} , comparable a otros compuestos relacionados⁴².

Conviene reseñar que, si bien los valores de ΔG^\ddagger obtenidos usando los programas de "análisis de las formas de las bandas" son razonablemente correctos, no ocurre lo mismo con los de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger . Las desviaciones con frecuencia importantes que se observan en estas últimas magnitudes se deben a errores en la temperatura o en la comparación de los espectros calculados con los experimentales, y pueden originar grandes fluctuaciones tanto en la entalpía como en la entropía de activación. De hecho, para calcular con mejor aproximación ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger se recomienda el uso conjunto del análisis de las formas de las bandas con las técnicas de transferencia de magnetización.

III.3 REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $\text{Trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ FRENTE A COMPUESTOS ORGANICOS α - β INSATURADOS

En los trabajos anteriormente descritos y en otros realizados en nuestro grupo de investigación, se ha comprobado que las reacciones de los compuestos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con ligandos de tipo fosfina, CO y CNR, conducen por lo general a complejos en los que permanece intacto el fragmento $\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ produciéndose únicamente sustituciones de los coligandos. Lo mismo ocurre en las reacciones con el CO_2 , si bien en estas últimas se produce la activación de uno de los ligandos etileno. En otros casos, sin embargo, se ha observado el desplazamiento de ambos ligandos etileno. Ello ocurre, por ejemplo, en las reacciones del $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con algunos heterocumulenos (CS_2 , SCO , SCNR) y también con el H_2 , las cuales permiten la síntesis de complejos del tipo $\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_3$ ⁴³, o hidruros como WH_4P_4 o WH_6P_3 ⁴⁴.

En este apartado se describirán las reacciones del compuesto $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ con diversos compuestos orgánicos α - β insaturados. Dichas reacciones transcurren con desplazamiento de los ligandos etileno y la sustitución de una, dos o tres fosfinas, según los requerimientos estéricos y las propiedades de coordinación de las nuevas moléculas coordinadas al metal. Entre las mismas se discutirán las reacciones con el propinoato de metilo, el acrilato de metilo y el butadieno (esta última realizada también a partir del $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$). Para finalizar se proporcionará una nueva vía de síntesis del complejo $\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\text{PEt}_3)_2$ y se estudiarán las reacciones de protonación de los complejos de bis(butadieno) $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PEt_3). Algunas de las transformaciones investigadas en este capítulo se resumen en el Esquema 3.



Esquema 3. Síntesis de los complejos 16, 17, 18.

		C	H
16	$\text{Mo}(\text{HC}\equiv\text{COOMe})_3(\text{PMe}_3)_3$	43.9 (43.7)	6.9 (6.8)
17	$\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CHCOOMe})_3(\text{PMe}_3)_3$	41.8 (41.8)	6.3 (6.3)
20	$\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$	59.9 (60.0)	7.3 (7.1)
21	$[\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{PEt}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$	45.0 (45.4)	8.5 (8.2)
22	$[\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+\text{BF}_4^-$	27.1 (27.5)	5.4 (5.2)

TABLA 16. Datos analíticos de los complejos 17-22. Valores calculados entre paréntesis.

III.3.1 Reacción con propionato de metilo

La reacción entre el $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ y un exceso de $\text{HC}\equiv\text{C-COOMe}$ conduce a la formación de un nuevo complejo cuyos datos analíticos y espectroscópicos (Tabla 16, pág 90; Tabla 17, pág 92) están de acuerdo con una formulación $\text{Mo}(\text{HC}\equiv\text{C-COOMe})_3(\text{PMe}_3)_3$, **16**, en donde tres moléculas del éster han sustituido a dos ligandos etileno y a un ligando PMe_3 (ecuación 22). El disolvente en el que se efectúa la reacción juega un papel muy importante, puesto que si se utiliza éter de petróleo en lugar de Et_2O o tolueno no se obtiene el complejo anterior, sino un precipitado marrón muy voluminoso que no se ha podido caracterizar.



Se conocen relativamente pocos complejos de metales del grupo 6d en estado de oxidación cero y ligandos alquino, a pesar de que los primeros compuestos de esta clase se conocen desde hace muchos años.⁴⁵ Con frecuencia, las moléculas de alquino suelen ser lábiles, como ocurre, por ejemplo, en los derivados $\text{Cr}(\text{CO})_5(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{C-CO}_2\text{Me})$ ⁴⁶ y $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{RC}\equiv\text{CR})$.⁴⁷ En fechas recientes se ha llevado a cabo un estudio pormenorizado de las propiedades electrónicas y espectroscópicas de complejos de composición $fac\text{-W}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\text{RC}\equiv\text{CR})$,⁴⁸ mientras que otros autores han analizado el proceso de rotación de las dos moléculas de alquino de complejos $trans\text{-M}(\text{RC}\equiv\text{CR})_2\text{L}_4$ alrededor del eje del enlace M-alquino (M= Mo, W).⁴⁹

Por lo que respecta al complejo **16**, en su espectro de IR se observa una absorción intensa a 3037 cm^{-1} , debida a la vibración de tensión de los enlaces $\text{H-C}\equiv$, y tres señales a 1691, 1676 y 1657 cm^{-1} , atribuibles a $\nu(\text{CO}_2)$ de los grupos carboxilato. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ exhibe un sistema de spin AX_2 ($\delta_{\text{A}} = 6.2$, $\delta_{\text{X}} = 2.8\text{ ppm}$; $J_{\text{AX}} = 16\text{ Hz}$) que refleja con claridad una disposición meridional de los tres átomos de fósforo. En buen acuerdo con lo anterior, los ligandos PMe_3 originan un doblete ($\delta\ 0.86$) y un triplete de acoplamiento virtual a $\delta\ 1.37$ en el

$\text{Mo}(\text{HC}\equiv\text{CCOOMe})_3(\text{PMe}_3)_3$				
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}, 81\text{MHz}$				
AX_2 : A: 6.2; X: 2.8; $^2J_{\text{AX}} = 16.0$				
$^1\text{H}, 200\text{ MHz}, \text{C}_6\text{D}_6$		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}, 300\text{MHz}, \text{C}_6\text{D}_6$		
0.88 (d, 8.3)	2 P_XMe_3	19.9 (t, 11.3)	P_XMe_3	
1.38 (t, 3.3)	P_AMe_3	21.9 (d, 21.2)	P_AMe_3	
3.38 (s, 3H)	CH_3	49.3 (s)	CH_3	
3.54 (s, 6H)	2 CH_3	50.2 (s)	CH_3	
9.44 (dt, 15.0, 5.0, 1H)	1 $\text{CH}=\text{}$	50.9 (s)	CH_3	
10.39 (td, 7.9, 2.0, 2H)	2 $\text{CH}=\text{}$			
$\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$				
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 22.4 (s)				
$^1\text{H}, \text{C}_6\text{D}_6$		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}, \text{C}_6\text{D}_6$		
-1.26 (cd, 6.7, 2.9)	2 $=\text{CH}_2$ anti			
-0.92 (ta, 6.5)	2 $=\text{CH}_2$ anti	19.4 (m)	PMe_2Ph	c, 130
0.71 (d, 7.3)	2 $=\text{CH}_2$ syn	38.0 (s)	$=\text{CH}_2$	t, 150
1.3 (a)	2 $=\text{CH}_2$ syn	44.9 (t, 9.0)	$=\text{CH}_2$	t, 148
1.37 (t_{ap} , 6.2)	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$	71.2 (s)	2 $=\text{CH}-$	d, 170
3.44 (q, 6.3)	2 $=\text{CH}-$	82.0 (s)	2 $=\text{CH}-$	d, 165
3.96 (m)	2 $=\text{CH}-$	127.4 (m)	$\text{CH}(\text{Ph})$	
7-7.3 (m)	Ph	129.6 (m)	$\text{CH}(\text{Ph})$	
		145.0 (d*, 25)	Cipso	

Tabla 17 Datos espectroscópicos de los complejos

$\text{Mo}(\text{HC}\equiv\text{CCOOMe})_3(\text{PMe}_3)_3$ 16, y $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ 20

espectro de ^1H . La ocupación de las tres posiciones de coordinación restantes por parte de tres moléculas de propinoato de metilo, se deduce a partir del espectro de ^1H . Además de los tres singletes debidos a los metilo de los ligandos propinoato (3.38, 3.53 y 3.55 ppm), aparecen tres señales a campo bajo: un doblete de tripletes para 1H (9.44 ppm; $J_{\text{HP}} = 15$ y 5 Hz) y dos tripletes casi superpuestos para los otros dos átomos de H acetilénicos (10.3 ppm; $J_{\text{HP}} = 8$ Hz)

Los ligandos de tipo alquino se pueden clasificar de manera aproximada en tres categorías atendiendo a los valores de desplazamiento químico de los núcleos de ^1H y ^{13}C . En el primer caso, se consideran donadores de 4 electrones cuando $\delta^1\text{H}$ es 12-13 ppm, donadores de 3 electrones si $\delta^1\text{H} = 10-11$ ppm y donadores de 2 electrones para $\delta^1\text{H} = 7-8$ ppm.⁵⁰ La gran diferencia observada respecto al rango normal de los alquinos libres (2-3 ppm), se debe a la deformación de las componentes de enlace π_{\perp} y π_{\parallel} de la molécula de alquino, ocasionada por su enlace al metal. Cuanto mayor es la interacción, mayor resulta el desplazamiento hacia campo bajo. Aunque en el complejo 16 los desplazamientos químicos observados se encuentran en la zona intermedia entre los donadores de dos electrones y los de tres, debe hacerse notar que para que se cumpla la regla del número atómico efectivo cada grupo propinoato debe donar un par de electrones. Se ha comprobado que cuando existen en el alquino sustituyentes que retiran electrones, se favorece la donación de sólo dos electrones, ya que la deslocalización de los electrones π_{\perp} los hacen inalcanzables para los orbitales $d\pi$ del metal.

Sobre la base de los datos anteriormente comentados puede proponerse para el compuesto $\text{Mo}(\text{HC}\equiv\text{C-COOME})_3(\text{PMe}_3)_3$, 16, la estructura octaédrica con disposición meridional de cada tipo de ligandos que se muestra en la Figura 40. No resulta sin embargo posible distinguir entre los distintos rotámeros que se podrían formular para una sustancia de esta clase. En la actualidad se procede a un estudio detallado de RMN dinámico del que se espera conseguir información de interés a este respecto.

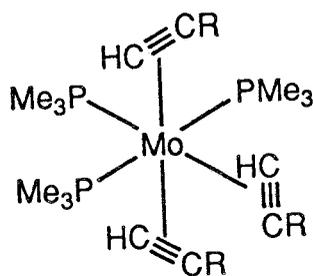
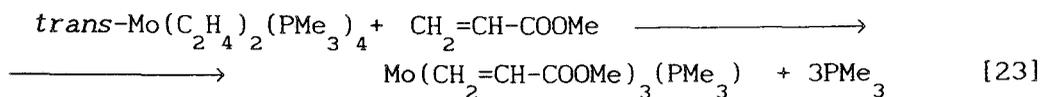


Figura 40

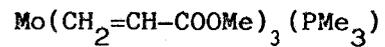
III.3.2 Reacción con acrilato de metilo.

La interacción entre el $trans\text{-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ y un exceso de acrilato de metilo (superior a 5 equivalentes), en éter de petróleo y a la temperatura ambiente, ha permitido el aislamiento del producto $\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOMe})_3(\text{PMe}_3)$, 17, con un rendimiento superior al 80% (ecuación 23). Se trata de un sólido anaranjado cristalino, apenas



soluble en éter de petróleo, muy soluble en Et_2O y bastante estable al aire. Sus datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las tablas 16 (página 90) y 18 (página 95).

El espectro de IR de esta sustancia presenta bandas ligeramente por encima de 3000 cm^{-1} , propias de $\nu_{=\text{CH}}$, así como diversas absorciones a 1680, 1540 y 1520 cm^{-1} asignables a ν_{CO} y $\nu_{\text{C}=\text{C}}$. La existencia de un singlete en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 33.2 ppm confirma la presencia de PMe_3 coordinada. Dicho ligando ocasiona además un doblete en el espectro de ^1H (0.83 ppm, $^2J_{\text{HP}} = 8.1\text{ Hz}$) y otro doblete en el de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (0.85 ppm, $^1J_{\text{CP}} = 18.4\text{ Hz}$).



$^{13}\text{C} ^1\text{H} , 50\text{MHz}, \text{C}_6\text{D}_6$	$^1\text{H}, 300\text{MHz}, \text{C}_6\text{D}_6$	$^1\text{H} ^{31}\text{P} $	IR
13.6 (d*)	0.85 (d, 18.4)	PMe_3	3040, 3060, 3080, 3090
44.7 (s) CH A	0.86 (m)	1H (=CH ₂)	1681, 1540, 1520 cm ⁻¹
48.0 (d, 18) CH ₂ A	1.52 (ddd, 23.4, 7.5, 3.6)	1H (=CH ₂)	
50.0 (s) CH ₃	2.08 (m)	1H (=CH ₂)	
52.0 (s) CH ₃	2.13 (td, 8.6, 3.1)	1H (=CH ₂)	
52.7 (s) CH ₃	2.21 (t, 8.5)	=CH-	
55.9 (d, 11) CH ₂ B	2.51 (m)	1H (=CH ₂)	$^{31}\text{P} ^1\text{H} , 81\text{MHz}$
56.3 (s) CH C	2.70 (m)	1H (=CH ₂)	33.2 (s)
60.5 (d, 14) CH ₂ C	2.71 (m)	=CH-	
63.5 (s) CH B	3.42 (s)	CH ₃	
172.3 CO	3.43 (m)	=CH-	
173.0 CO	3.49 (s)	CH ₃	
177.4 CO	3.80 (s)	CH ₃	

Tabla 18. Datos espectroscópicos del complejo $\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOMe})_3(\text{PMe}_3)$, 17

A, B, C representan los mismos fragmentos de acrilato de metilo coordinado.

La Figura 41 presenta los espectros de RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Las asignaciones especificadas, que abarcan a todos los fragmentos olefínicos de los ligandos acrilato, se han efectuado mediante técnicas bidimensionales que incluyen la correlación heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ (Figura 42). Como datos adicionales conviene indicar que los átomos de C de los grupos carboxilato aparecen como singletes a 172.3, 173.0 y 177.4 ppm y que lo mismo sucede con los grupos CH_3 que resuenan a 3.42, 3.49 y 3.80 ppm en el espectro de ^1H y a 49.9, 52.0 y 52.7 ppm en el de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

Si se comparan los valores de δ y J obtenidos para el compuesto 17 con los del acrilato de metilo libre, se aprecia un desplazamiento generalizado hacia campo alto tanto de las señales de resonancia de los protones olefínicos como de las correspondientes a los núcleos de ^{13}C coordinados, siendo este efecto especialmente acusado en este último caso: $\Delta\delta = 60\text{-}80$ ppm, lo que permite suponer la existencia de una fuerte interacción entre los dobles enlaces olefínicos y el átomo metálico. Como es de esperar, los grupos CH_3 , más alejados del metal, no sufren apenas variaciones, mientras que las señales de los grupos $\text{-CO}_2\text{R}$ se desplazan ligeramente hacia campo bajo ($\Delta\delta \approx 6\text{-}11$ ppm). Por lo que respecta a las constantes de acoplamiento, las constantes de acoplamiento geminales no sufren gran variación ($\Delta J \approx 1\text{Hz}$), pero por el contrario las constantes cis y trans se igualan, adquiriendo un valor próximo a 7 Hz, y ello hace que las señales debidas a los grupos CH aparezcan en forma de tripletes en el espectro de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$.

Los datos espectroscópicos que se acaban de discutir confirman la formulación $\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH-COOMe})_3(\text{PMe}_3)$ propuesta para el complejo 17. Si se supone que los ligandos acrilato se unen al átomo metálico sólo a través del doble enlace $\text{C}=\text{C}$, habría únicamente 14 electrones en la capa de valencia del metal. La estabilidad de este compuesto hace pensar que se trata de una especie de 18 electrones y que, en consecuencia, cumple la regla del número atómico efectivo, para lo que se requiere que dos de las tres moléculas de acrilato de metilo

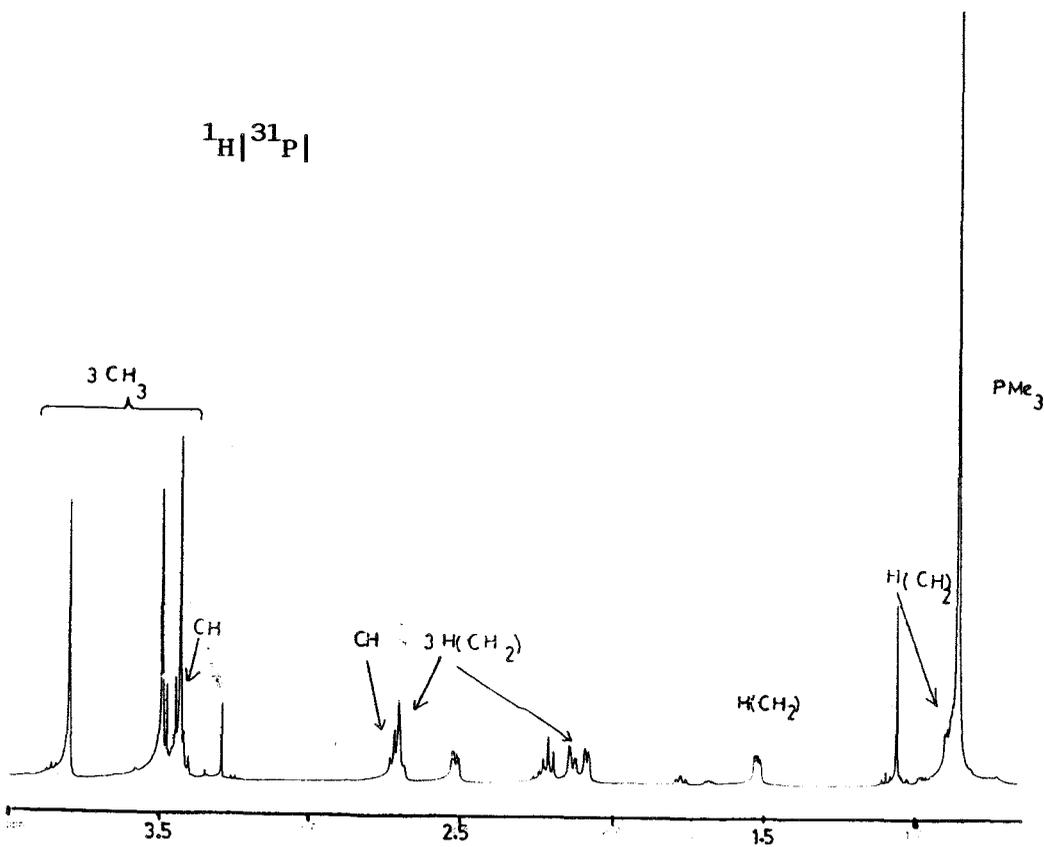
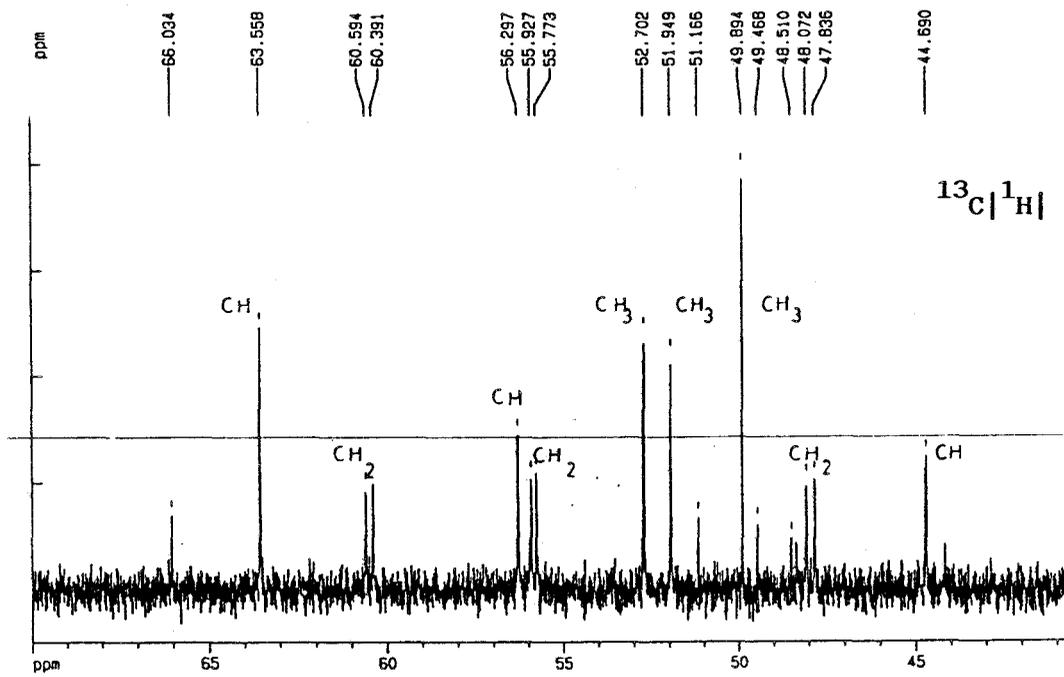


Figura 41. Espectros de $^1\text{H} | ^{31}\text{P}$ y $^{13}\text{C} | ^1\text{H}$ del complejo $\text{Mo}(\text{CH}_2\text{CHCOOMe})_3(\text{PMe}_3)_3$ 17

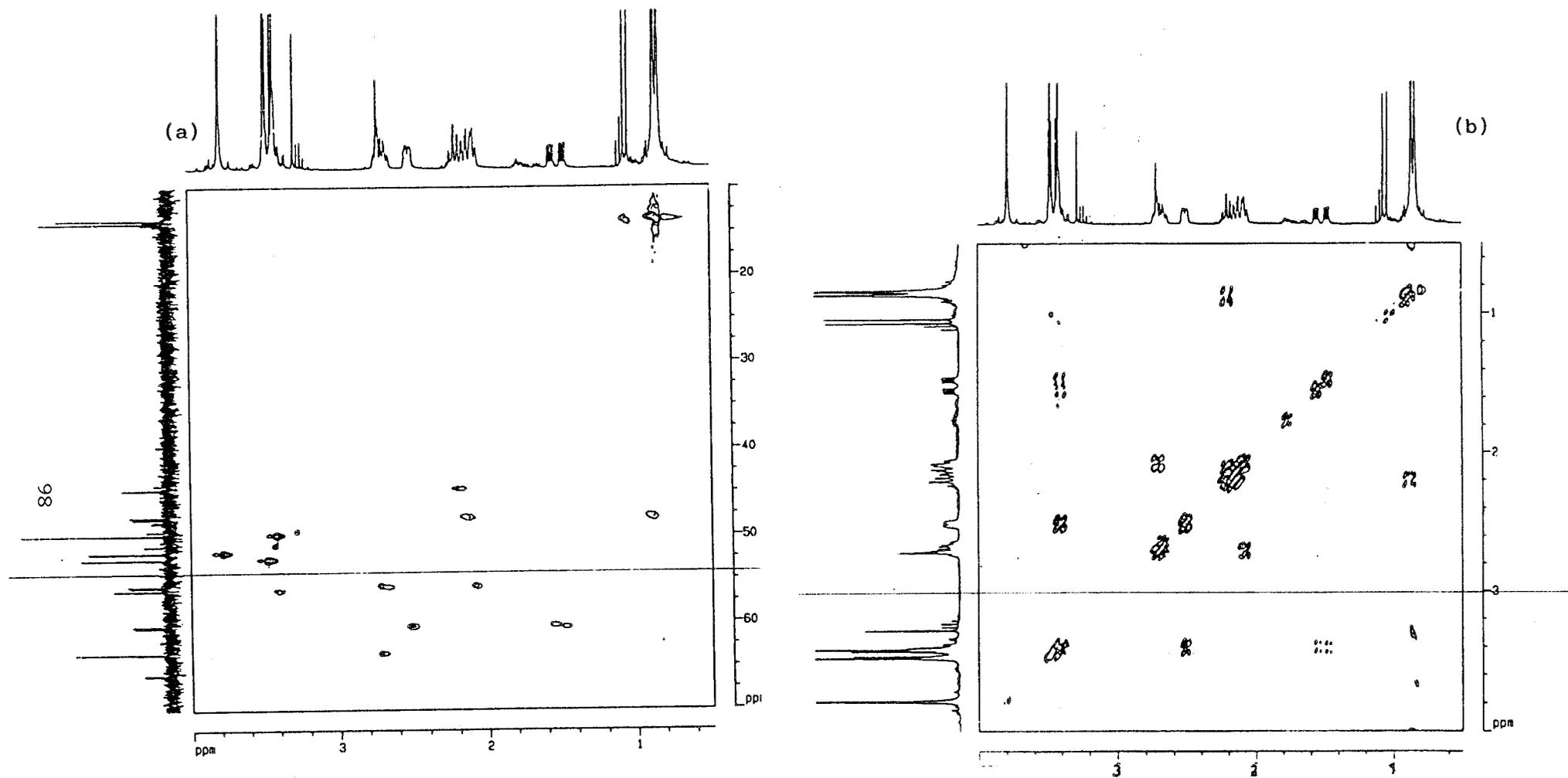


Figura 42. Espectros de RMN de dos dimensiones HETCOR ^{13}C - ^1H (a) y COSY ^1H (b) del complejo 17.

actúen como donadoras de 4 electrones. Para confirmar esta suposición se ha considerado oportuno realizar un estudio de difracción de Rayos-X cuyos resultados en forma de perspectiva Ortep se exponen en la figura 43.

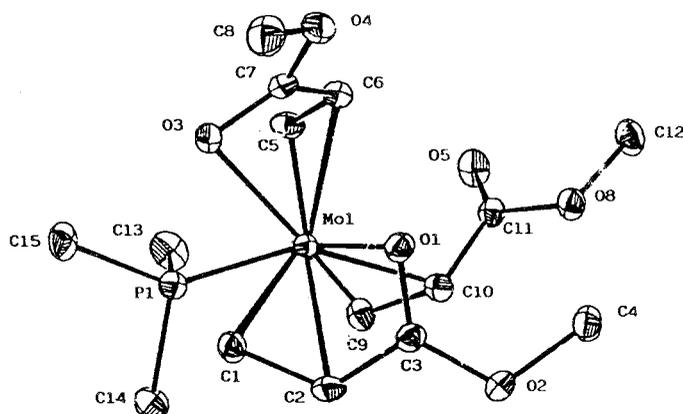


Figura 43

Mo-C5:	2.240(6)	Mo-C6:	2.230(5)	Mo-C9:	2.244(6)
Mo-O3:	2.278(4)	Mo-O1:	2.297(4)	O1-Mo-O3:	82.3(1)
Mo-C2:	2.281(5)	Mo-C1:	2.201(7)	C5-Mo-C2:	174.2(2)
Mo-C10:	2.262(5)	Mo-P1:	2.436(1)	C6-Mo-C9:	109.0(2)
Mo-C7:	2.462(5)	Mo-C3:	2.493(5)	P1-Mo-O1:	152.0(1)

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) representativos del complejo $\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CHCOOMe})_3(\text{PMe}_3)$

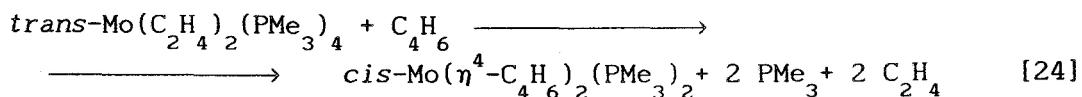
Como se puede apreciar hay dos ligandos acrilato en conformación pseudo-cis que ocupan cuatro posiciones de coordinación (C1-C2-C3-O1 y C5-C6-C7-O3 respectivamente) y que se enlazan al átomo de Mo a través de los enlaces C=C y C=O, donando por tanto cuatro electrones por molécula. Hay además una molécula de PMe_3 que ocupa otra posición de coordinación, con una distancia Mo-P de 2.436(1) Å, dentro del rango normal para este tipo de enlace, y la restante está ocupado por la tercera molécula de acrilato, la cual se une al metal a través del doble enlace C=C.

Para terminar este apartado conviene mencionar la presencia en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de otro singlete a 25.6 ppm, con una intensidad aproximada del 20% del producto mayoritario. El hecho de que exhiba en el espectro de ^1H señales que siguen una secuencia similar a las del producto mayoritario ($\delta = 1.05$, d, $^2J_{\text{HP}} = 8.4$ Hz, PMe_3 ; $\delta = 3.29$, 3.44, 3.47, s, tres CH_3 ; y otras resonancias muy débiles debidas a H olefínicos), permiten suponer que se trate de un isómero del compuesto 17.

III.3.3 Reactividad frente al butadieno. Preparación de los complejos $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{L}_2$ $\text{L} = \text{PMe}_3$, 18; PEt_3 , 19; PMe_2Ph , 20.

Aunque los compuestos de composición $\text{M}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W) se conocen desde hace algunos años,^{10,50} con objeto de confirmar las esperadas analogías con la reactividad de la especie $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6$, que por reacción con C_4H_6 conduce a $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PMe}_3)_2$ ¹⁰ y $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$, se procedió a estudiar la interacción de este último con butadieno.

En efecto, la reacción entre el $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ y el butadieno (1 atm), a la temperatura ambiente, produce el complejo *cis*- $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PMe}_3)_2$, 18, con alto rendimiento (80%, ecuación 24). Sus espectros de IR y ¹H coinciden plenamente con el producto obtenido a partir del $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6$.¹⁰



El resultado anterior permite extender esta vía de síntesis a otros compuestos análogos. Así, por ejemplo, el complejo análogo, *cis*- $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PEt}_3)_2$, 19, que se había obtenido en nuestro grupo de investigación de manera inesperada por tratamiento del $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PEt}_3)_3]_2(\mu\text{-N}_2)$ con etileno, se puede obtener también mediante este procedimiento. De hecho, durante la realización de la presente Tesis Doctoral se ha preparado el complejo 19 a través de dos rutas diferentes: por reducción directa del $\text{MoCl}_4(\text{THF})_2$ bajo atmósfera de etileno (rendimiento global del 20%), o por interacción del ya mencionado complejo $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PEt}_3)_3]_2(\mu\text{-N}_2)$ con butadieno, con un rendimiento del 85% (ecuación 25).

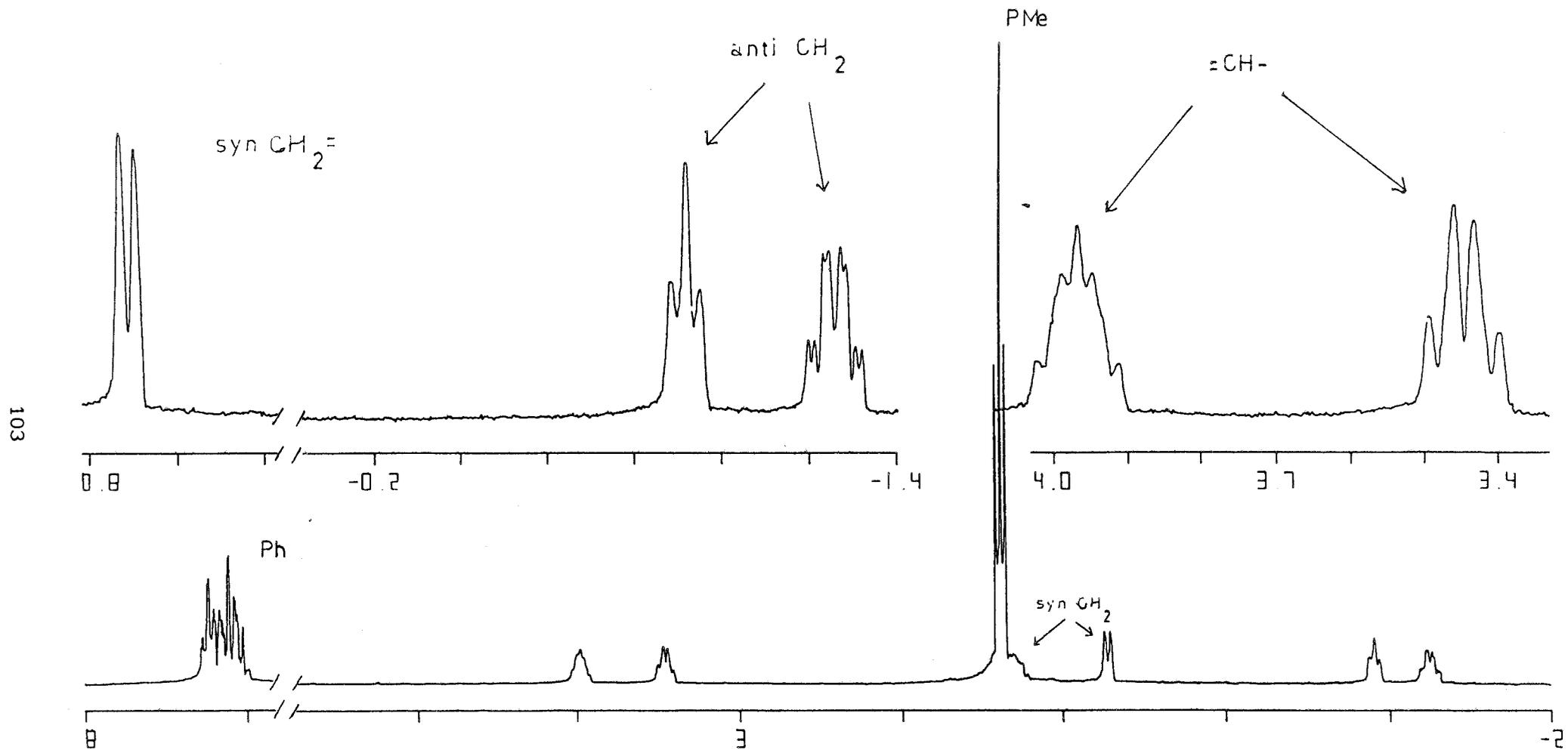


Figura 44. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$

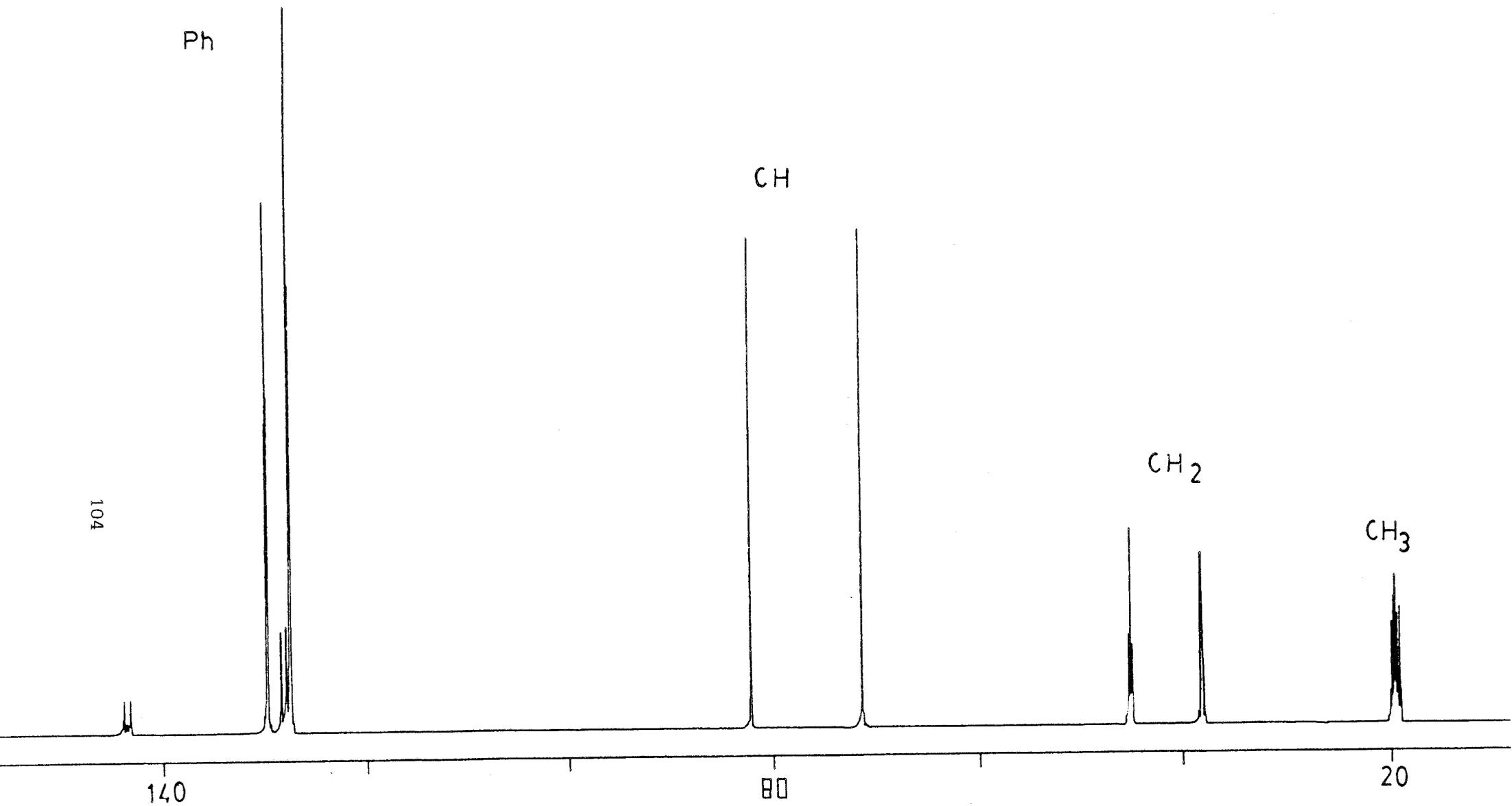


Figura 45 . Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ 20

Por analogía con la estructura encontrada para el derivado de PMe_3 ¹⁰ se puede proponer para el complejo 20, una estructura en la que dos moléculas de butadieno, en conformación pseudo-cis, ocupan cuatro posiciones de coordinación, mientras que los dos ligandos PMe_2Ph ocupan los restantes huecos de la esfera de coordinación del átomo de molibdeno. La existencia de un eje de simetría C_2 en el plano que contiene al átomo de Mo y a los dos de P explica la equivalencia química de los ligandos deducida del análisis de los espectros de RMN (Figura 46).

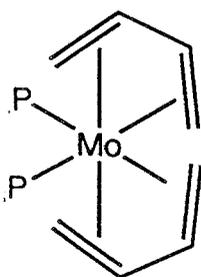


Figura 46.

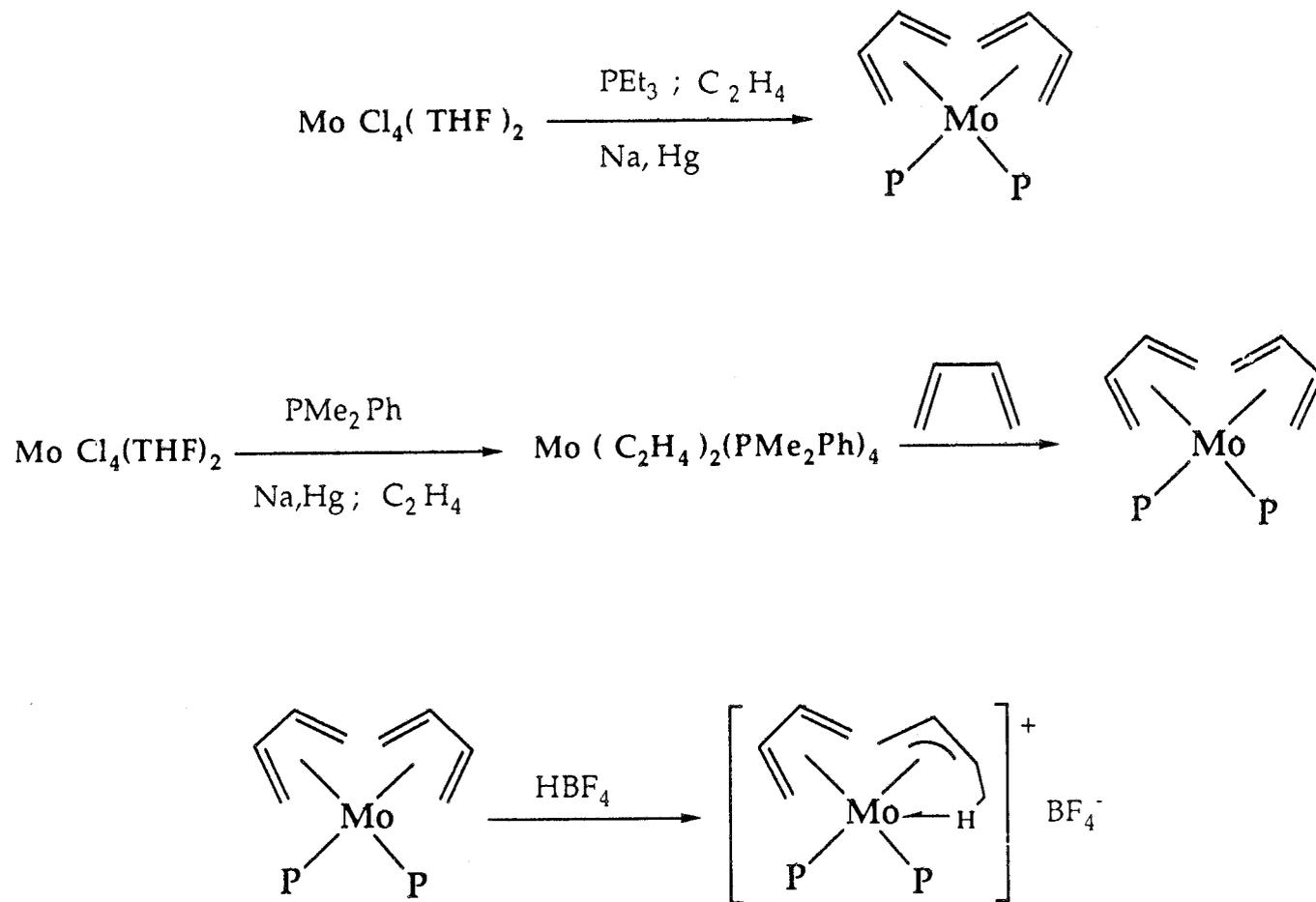
III.4 REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{L})_2$ $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph},$
PET₃ FRENTE A ACIDOS NO COORDINANTES. AISLAMIENTO DE LOS
COMPLEJOS AGOSTICOS $[\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{L})_2]^+\text{BF}_4^-$ (L=
 PET₃, 21; PMe₂Ph, 22).

El estudio de la protonación de los ligandos butadieno unidos a átomos metálicos coordinativamente saturados ha permitido la observación y caracterización de diversas interacciones agósticas. Se conocen reacciones de fragmentos $\text{M}(\eta^4\text{-butadieno})$, $\text{M} = \text{Fe}^{52}, \text{Mn}^{53}, \text{Ru}^{54}$ con ácidos poco coordinantes como el HPF_6 , que han permitido el aislamiento de complejos con agrupaciones $\overline{\text{M}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3}$, en la que se ha puesto de manifiesto la existencia de interacciones agósticas $\text{M}-\text{H}-\text{C}$ bien mediante técnicas de difracción o con ayuda de minuciosos estudios de RMN dinámica.

La síntesis de los complejos $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PET}_3)_2$ 19, y $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ 20, ha permitido llevar a cabo el estudio de sus reacciones de protonación con HBF_4 , y como consecuencia el aislamiento de los nuevos complejos agósticos $[\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{PET}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$, 21, y $[\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+\text{BF}_4^-$, 22 de los que el primero se ha caracterizado estructuralmente mediante un estudio de difracción de rayos-X. De especial interés por su estrecha relación con los resultados aquí obtenidos es el complejo $[\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{PMe}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$ caracterizado espectroscópicamente por Green y colaboradores.¹⁰

Síntesis y caracterización de los complejos
 $[\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{L})_2]^+\text{BF}_4^-$ (L= PET₃ 21; PMe₂Ph 22).

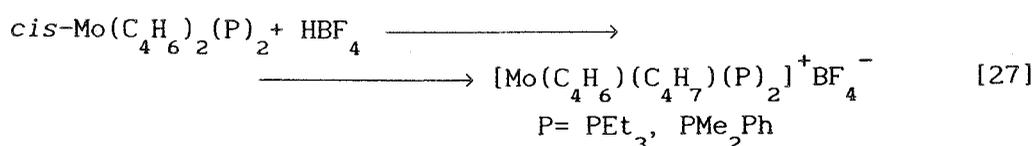
La inercia química de las especies $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{L})_2$ en lo que se refiere a las reacciones de sustitución (no es posible, por ejemplo, sustituir las dos fosfinas monodentadas por una quelatante), es característica de este tipo de complejos, los cuales sufren, en cambio,



Esquema 4. Reacciones de formación de los complejos 19-22

reacciones de protonación, originando complejos en los que el fragmento orgánico resultante de la protonación se coordina en forma alílica si el ácido es coordinante (CF_3COOH), o de una manera agóstica si el ácido es no coordinante (HPF_6 , HBF_4).

La interacción entre los compuestos $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{P})_2$ (19 y 20) y un ácido no coordinante ($\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$), conduce a la síntesis de los complejos $[\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{P})_2]^+\text{BF}_4^-$ ($\text{P} = \text{PEt}_3$ 21, PMe_2Ph 22) (ecuación 27). Estos productos, debido a su carácter de electrolitos, son insolubles en los disolventes orgánicos como el éter de petróleo, el Et_2O o el tolueno, pero muy solubles en acetona y CH_2Cl_2 , disolventes en los que incluso muestran una estabilidad moderada al aire.



Los datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las Tablas 16 (página 90) y 19 (página 109).

Para un compuesto de esta clase se pueden en principio considerar las estructuras A-C de la Figura 47:

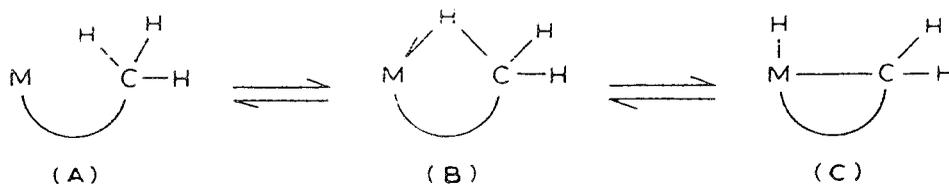
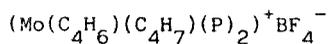


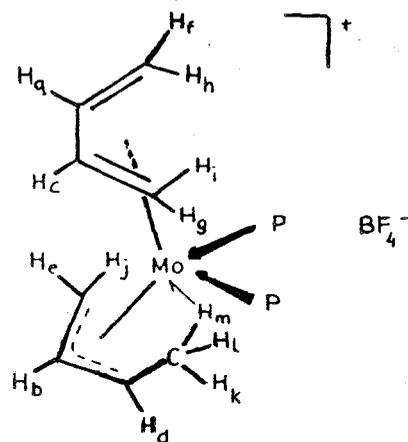
Figura 47.

Como se indicará a continuación, el estudio minucioso de la propiedades espectroscópicas de 21 y 22, permite descartar alguna de ellas.

Tabla 19 Datos espectroscópicos de los complejos 21 y 22



<p>21 P=PEt₃ ³¹P ¹H A: 34.5 X:21.8 J_{AX}=23.4</p>	<p>22 P=PMe₂Ph ³¹P ¹H A: 28.7 X: 12.1 J_{AX}:23.4</p>
<p>¹H, CD₃COCD₃, 200MHz</p> <p>-3.31 (t,6) -CH₃*</p> <p>-0.47 (m) Hj</p> <p>-0.12 (td,8,2) Hi</p> <p>0.22 (m) Hh</p> <p>1.12 (dt,13,7.5) PCH₂CH₃</p> <p>1.18 (dt,13,7.4) PCH₂CH₃</p> <p>2 (complejo) PCH₂CH₃</p> <p>3.88 (m) Hd</p> <p>4.65 (c,6.8) Hc</p> <p>5.33 (m) Hb</p> <p>5.56 (c,6.5) Ha</p>	<p>¹H, CD₃COCD₃, 300MHz</p> <p>-3.51 (t,5.9) -CH₃</p> <p>-0.49 (ta,8,2H) Hj/Hi,h</p> <p>-0.13 (ta,5.5) Hh, i</p> <p>1.41 (d,6.5) Hg</p> <p>1.80 (d,8.0,3H) PMe</p> <p>1.84 (d,8.1,3H) PMe</p> <p>1.9 (oscurecida) Hf</p> <p>1.92 (d,8.2,3H) PMe</p> <p>2.02 (d,8.2,3H) PMe</p> <p>2.67 (m) He</p> <p>3.80 (m) Hd</p> <p>4.53 (c falso,6.7) Hc</p> <p>5.28 (m) Hb</p> <p>5.58 (c falso,6.5) Ha</p> <p>7.5-7.9 Ph</p>
<p>¹³C ¹H </p> <p>-3.0 (da,6) -CH₃ GATED c,122</p> <p>8.6 (d,4.5) PCH₂CH₃ c,128</p> <p>9.1 (d,4.7) PCH₂CH₃ c,129</p> <p>19.8 (d,21.7) PCH₂CH₃ t,126</p> <p>20.5 (d,23.2) PCH₂CH₃ t,126</p> <p>45.9 (dd,9.7,3.2) =CH₂ t,158</p> <p>49.1 (dd,9.0,4.6) =CH₂ t,154</p> <p>53.8 (t,7.1) =CH₂ t,155</p> <p>76.3 (s) =CH- d,169</p> <p>79.7 (s) =CH- d,171</p> <p>80.9 (s) =CH- d,170</p> <p>84.0 (s) =CH- d,165</p>	<p>¹³C ¹H </p> <p>-2.1 (d,7.6) -CH₃ GATED c,120</p> <p>18.0 (m) PMe₂Ph c,129</p> <p>49.8 (d,9.5) =CH₂ t,160</p> <p>52.2 (dd,9.2,4.4) =CH₂ t,161</p> <p>58.7 (t,6.6) =CH₂ t,159</p> <p>78.8 (s) =CH- d,175</p> <p>80.4 (s) =CH- d,172</p> <p>83.9 (s) =CH- d,173</p> <p>85.0 (s) =CH- d,177</p> <p>129.4 (m) Ph d,160</p> <p>146.5 (dd,7.0,4.0) Cipso s</p>



A diferencia de lo que ocurría en los productos de partida, los nuevos compuestos 21 y 22 presentan en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sistemas de spin AX. (21: $\delta_A = 34.5$, $\delta_X = 21.8$, $^2J_{AX} = 23.4$ Hz; 22: $\delta_A = 28.7$, $\delta_X = 12.1$, $^2J_{AX} = 23.4$ Hz). Tales valores confirman que, en cada molécula, ambas fosfinas se encuentran en entornos muy distintos ($\Delta\delta = 17$ ppm para PMe_2Ph , y $\Delta\delta = 13$ ppm para PEt_3), aunque mantienen una disposición mutuamente cis como se deduce del valor de 23.4 Hz encontrado para la constante de acoplamiento $^2J_{\text{P-P}}$.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ aumentan en complejidad (Figura 48) y contienen, además de las absorciones debidas a los átomos de carbono de los ligandos fosfina, tres señales debidas a otros tantos grupos $=\text{CH}_2$ (45.9, 49.1, 53.8 para 21; 49.3, 52.2, 58.7 en el caso del complejo 22), y cuatro de $=\text{CH}-$ (complejo 21: 76.3, 79.7, 80.1, 84.0; complejo 22: 78.8, 80.4, 83.9, 85.0). El aspecto más significativo es la aparición a campo alto ($\delta = -3.0$ 21; $\delta = -2.1$ 22) de una señal debida a un grupo $-\text{CH}_3$. Estos valores sugieren la existencia de una importante interacción con el átomo de Mo, y confirman que el protón ácido ha atacado a un grupo CH_2 de uno de los ligandos butadieno, transformándolo en un fragmento de cuatro átomos de C con coordinación alílica, que participa además de una interacción agóstica $\text{Mo}-\text{CH}_3$ que compensa la deficiencia coordinativa y electrónica de la nueva especie. Aunque la existencia de esta interacción agóstica no resulta inequívoca a partir de estos datos de ^{13}C (el valor encontrado a la temperatura ambiente para $^1J_{\text{CH}} \approx 120$ Hz, aunque alto, apunta en la misma dirección e indica además la interconversión de los tres átomos de H del grupo CH_3 por rotación del enlace C-C), permite descartar la estructura C.

Las conclusiones que se derivan de los estudios de RMN de ^1H son más significativas. A la temperatura ambiente los tres átomos de H del grupo CH_3 originan un singlete a campo alto ($\delta = -3.36$ 21; $\delta = -3.51$ 22). Al bajar la temperatura, la señal se desplaza hacia campo aún más alto, llega a confundirse con la línea de base ("coalescencia") para, al bajar aún más la temperatura, dar lugar a nuevas señales que en el caso de 22 aparecen, a -70°C (figura 49, pág 112), centradas a -9.6, -1.4 y 0.7 ppm. La absorción a campo más alto está dentro de la región propia de los hidruros agósticos enlazados a metales de transición d^n

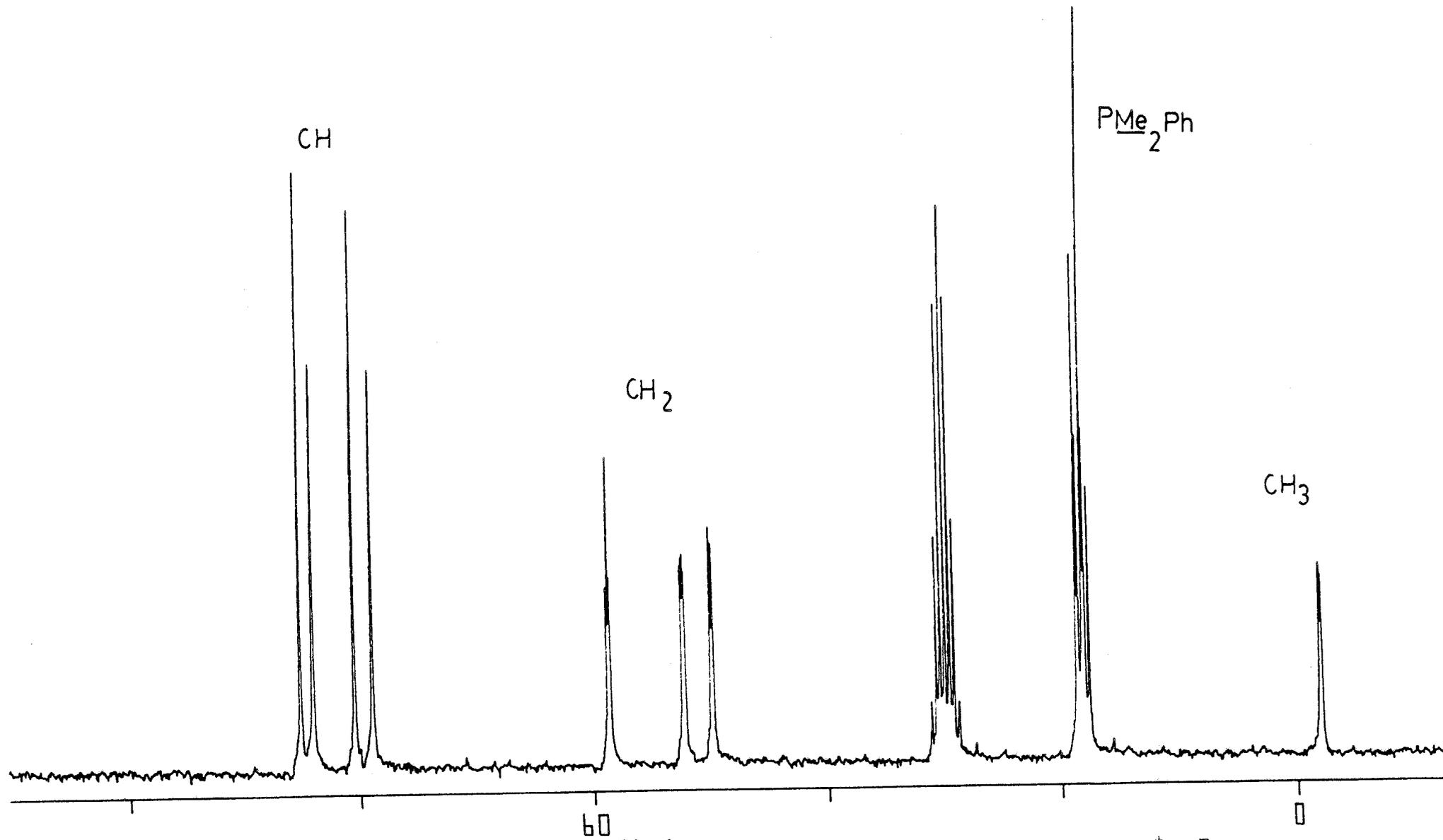


Figura 48. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $(\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2)^+\text{BF}_4^-$

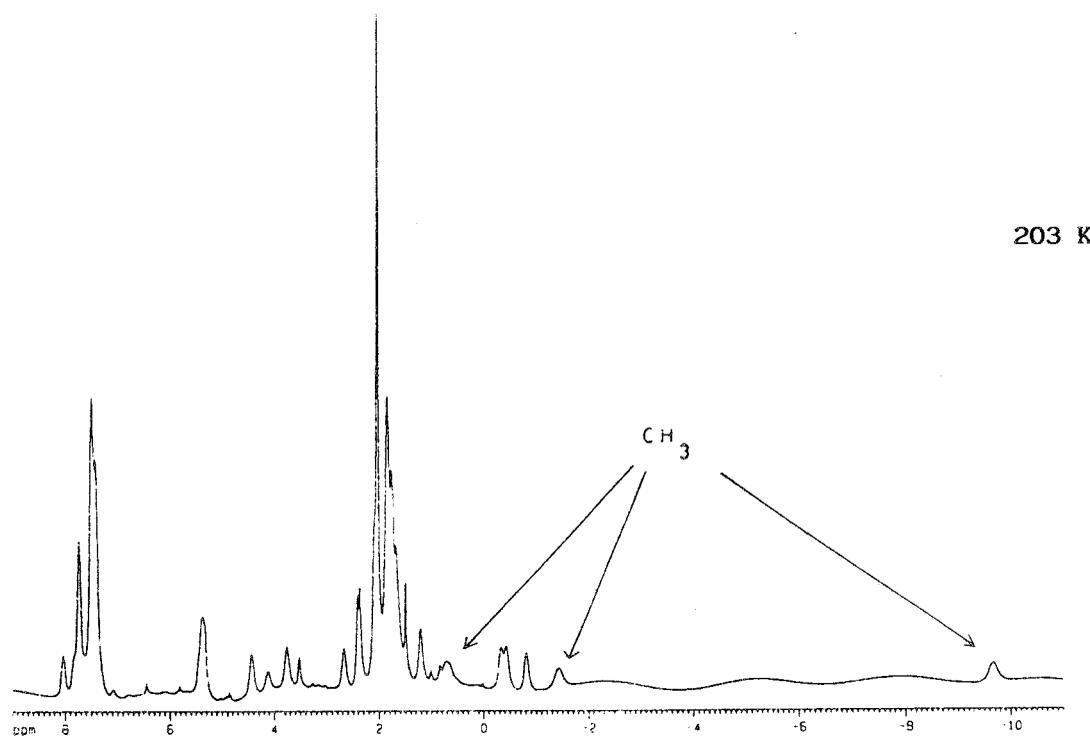
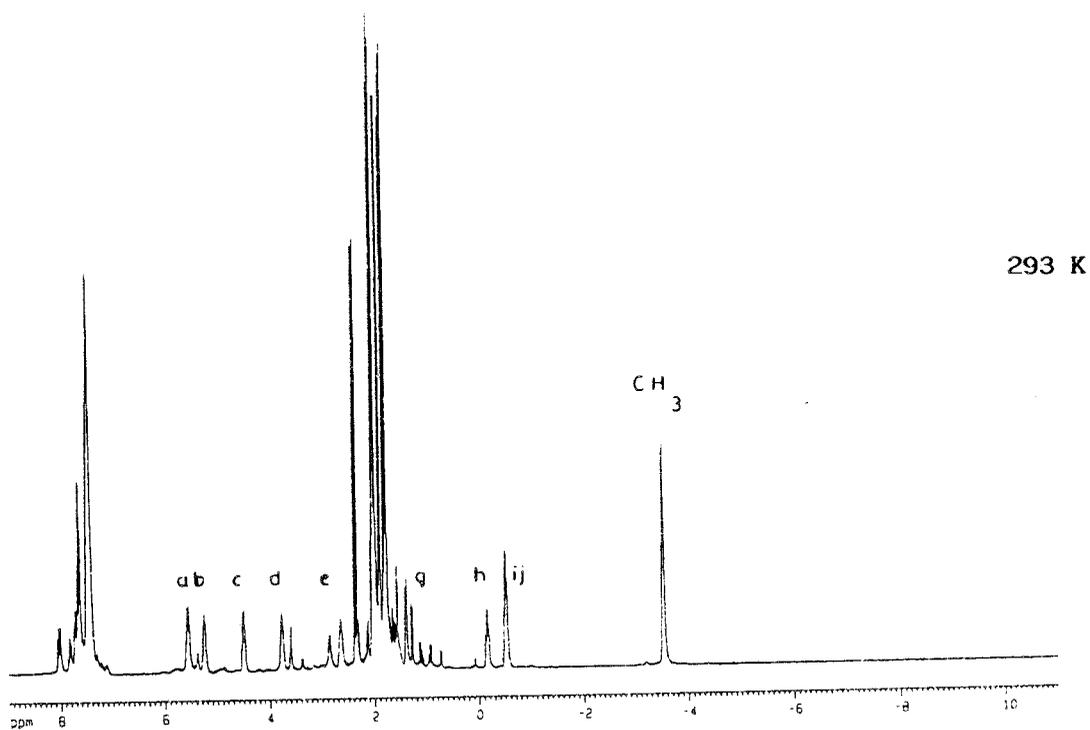
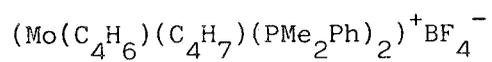


Figura 49. Espectros de ^1H a 293 K y 203 K del complejo



($n > 0$).^{22,31} En el caso del complejo **21**, no se ha podido alcanzar el límite de intercambio lento.

Las variaciones observadas en el espectro de ^1H con la temperatura se debe a un proceso fluxional que intercambia el átomo de H que participa en la interacción agóstica con los otros dos H, dentro del grupo Mo-H-CH_2 . Al elevar la temperatura por encima de -70°C , la velocidad del proceso de intercambio aumenta, las tres señales llegan a confundirse en la línea de base hasta que a una temperatura lo suficientemente alta producen una sola resonancia con un desplazamiento químico promedio de los que se observan a -70°C .

Por dificultades experimentales no se ha podido determinar la constante $^1J_{\text{CH}}$ de la agrupación agóstica a baja temperatura, pero la existencia de tal interacción se ha confirmado mediante un análisis de difracción de rayos-X llevado a cabo independientemente a los trabajos realizados en la presente memoria. La representación de tipo ORTEP del complejo **21** se muestra en la Figura 50.

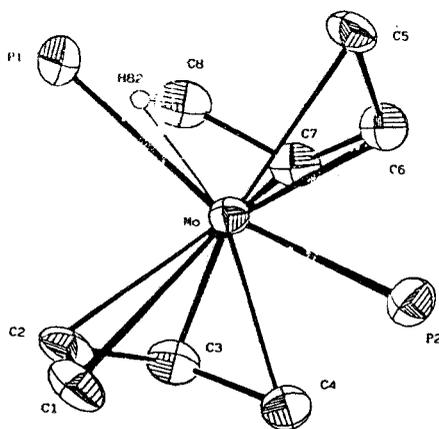


Figura 50

Mo-H82:	1.90(2)	Mo-C1:	2.33(2)	P1-Mo-P2:	95.3(3)
Mo-C8:	2.47(2)	Mo-C2:	2.24(2)	C5-Mo-C3:	139.3(1)
Mo-C7:	2.22(2)	Mo-C3:	2.23(2)	C2-Mo-C6:	138.1(1)
Mo-C6:	2.25(2)	Mo-P1:	2.56(1)	C7-Mo-C1:	138.4(1)
Mo-C5:	2.28(2)	Mo-P2:	2.53(1)	P1-Mo-C4:	148.8(2)

Distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$) representativos del complejo $[\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{PET}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$

Como puede observarse, el átomo de Mo está coordinado a dos moléculas de PEt_3 , una de butadieno, y al fragmento $\text{CH}_2\text{-CH-CH-CH}_3$. Los valores de las distancias Mo-C8 (2.48 Å) y Mo-H82 (1.9(2) Å) son inferiores a los encontrados en los acilos agósticos de composición $\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)}(\text{X-X})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ ⁵⁵ (Mo-C \approx 2.60-2.76 Å; Mo-H \approx 2.06-2.56 Å) y revelan la existencia de una importante interacción de enlace entre el átomo metálico y el grupo metilo del fragmento derivado de la protonación del ligando butadieno. Esta conclusión está además avalada por los argumentos deducidos del examen de los parámetros posicionales de la agrupación agóstica que se discutirán a continuación.

Aunque se conoce una gran variedad de interacciones agósticas, de una manera general pueden reunirse en dos grandes grupos:³¹ a) Fragmentos de tipo $\overline{\text{M-C-H}}$, en los que el átomo de H que participa en la interacción está unido a uno de C directamente enlazado al metal; b) interacciones a más larga distancia $\text{M}\dots\text{CH-}$, en las que el átomo de C de la agrupación agóstica no forma un enlace covalente normal con el metal. Como los valores de las $d(\text{M-C})$ y $d(\text{M-H})$ dependen de la orientación del vector C-H en el espacio, Crabtree y col⁵⁶ han propuesto el uso de un parámetro, d_{bp} , para definir la fuerza de la interacción agóstica. Si se tiene en cuenta que el enlace $\text{M}\dots\text{C-H}$ se forma a expensas del par de electrones de enlace de la unión C-H, parece razonable definir d_{bp} como la distancia desde M a dicho par de electrones⁵⁶ (Figura 51).

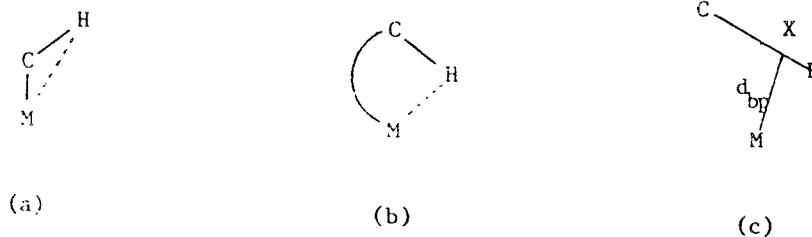


Figura 51.

Para el cálculo de dbp se aplican los fórmulas representadas en las ecuaciones 28 y 29, deducidas a partir de consideraciones geométricas elementales:

$$dbp = [d_{MH}^2 + r^2 d_{CH}^2 - r(d_{MH}^2 + d_{CH}^2 - d_{MC}^2)]^{1/2} \quad [28]$$

$$\gamma = \cos^{-1} \left\{ \frac{d_{CH}^2 + d_{MH}^2 - d_{MC}^2}{2 \cdot d_{CH} \cdot d_{MH}} \right\} \quad [29]$$

En estas expresiones d_{MH} , d_{MC} , d_{CH} representan las distancias metal-hidrógeno, metal-carbono y carbono-hidrógeno respectivamente; r es una constante (= 0.28) definida por el cociente entre el radio covalente del H y la distancia estándar de un enlace C-H (1.09 Å) y γ es el ángulo de la agrupación M-H-C.

Como las longitudes de enlace obtenidas mediante difracción de rayos-X suelen ser más cortas que las reales obtenidas a partir de estudios de difracción de neutrones (≈ 0.1 Å), deben corregirse de la forma que se indica en las ecuaciones 30 y 31 (l_{MH} y l_{MC} son las distancias obtenidas por difracción de rayos-X):

$$d_{MH} = l_{MH} + 0.1 \left\{ \frac{l_{CH}^2 + l_{MH}^2 - d_{MC}^2}{2 \cdot l_{CH} \cdot l_{MH}} \right\} \quad [30]$$

$$d_{CH} = l_{CH} + 0.1 \quad [31]$$

Para terminar y con la finalidad de poder comparar átomos de metales con diferentes radios covalentes se usa la ecuación 32, pudiendo concluirse que si $r_{bp} > 1.9 \text{Å}$ la interacción de enlace M-C-H no es apreciable, es decir, no existe. En esta última expresión r_M es el radio covalente del metal.

$$r_{bp} = dbp - r_M \quad [32]$$

Si se aplican las ecuaciones 28-31 para el complejo 21 se obtiene un valor de $d_{bp} = 2.06 \text{ \AA}$, por lo que, mediante la expresión 32 y teniendo en cuenta que $r_{Mo} = 1.3 \text{ \AA}$, se deduce que $r_{bp} \approx 0.76 \text{ \AA}$, valor que pone de manifiesto la existencia de una fuerte interacción agóstica en este compuesto.

IV-BIBLIOGRAFIA

- 1- Zeise, W.C. *Pogg. Ann.* **1831**, 21, 497
- 2- a) Dewar, M. J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C79
 b) Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939
- 3- Albright, T. A.; Hoffmann, R.; Thibeault, J. C.; Thorn, D. L.;
J. Am. Chem. Soc. **1979**, 101, 3801
- 4- Steigerwald, M. L.; Goddard, W. A. III *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5027
- 5- Bender, B. R.; Norton, J. R.; Miller, M. M.; Anderson, O. P.; Rappé, A. K.
Organometallics **1992**, 11, 3427
- 6- Carmona, E.; Marín, J. M.; Poveda, M. L.; Atwood, J. L.; Rogers, R. D.
J. Am. Chem. Soc. **1983**, 105, 3014
- 7- "Organometallics", Elschenbroich, Ch.; Salzer, A. Ed. VCH, **1989**
- 8- Carmona, E.; Galindo, A.; Poveda, M. L.; Rogers, R. D. *Inorg. Chem.*
1985, 24, 4033
- 9- Pedro J. Pérez. Tesis Doctoral. Univ. de Sevilla, 1991
- 10- Brookhart, M.; Cox, K.; Cloke, G.; Green, J. C.; Green, M. L. H;
 Hare, P. M.; Bashkin, J.; Derome, A. E.; Grebenik, P. D.
J. Chem. Soc. Dalton Trans **1985**, 423
- 11- Salt, J. E.; Girolami, G. S.; Wilkinson, G.; Montevalli, M.;
 Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M. B.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*
1985, 685
- 12- Grevels, F. W.; Reuvers, G. A.; Takats, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2670
- 13- Hoffmann, R.; Howell, J. M.; Rossi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2484
- 14- Doherty, N. M.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2670
- 15- Gibson, V. C.; Parkin, G.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1991**, 10, 220
- 16- Lennon, P.; Rosan, A. M.; Rosenblum, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8426
- 17- Carmona, E.; Galindo, A.; Marín, J. M.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Ruiz, C
Polyhedron **1988**, 7, 1831
- 18- Alvarez, R.; Carmona, E.; Galindo, A.; Gutiérrez, E.; Marín, J. M.;
 Monge, A.; Poveda, M. L.; Ruiz, C.; Savariault, J. M. *Organometallics*
1989, 8, 2430
- 19- a) Hoberg, H.; Jenni, K.; Angermund, K.; Krüger, C.;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1987**, 26, 153
 b) Hoberg, H.; Peres, Y.; Krüger, C.; Tsay, Y. H.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1987**, 26, 771
- 20- Brookhart, M.; Whitesides, T. H.; Crockett, J. M. *Inorg. Chem.*
1976, 15, 1550

- 21- Buchanan, J. M.; Stryker, J. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1537
- 22- Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395
- 23- a) Bailey, N. A.; Jenkins, J. M.; Mason, R.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 237
 b) LaPlaca, S. J.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778
- 24- Ittel, S. D.; Van-Catledge, F. A.; Tolman, C. A.; Jesson, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7407
- 25- a) Beno, M. A.; Williams, J. M.; Tachikaura, M.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4541
 b) Beno, M. A.; Williams, J. M.; Tachikaura, M.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4542
 c) Beno, M. A.; Williams, J. M.; Tachikaura, M.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1485
- 26- Dawoodi, Z.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1410
- 27- Thompson, M. E.; Baxter, S. M.; Bulls, A.; Burger, J.; Nolan, M. C.; Santarsiero, B. D.; Shafer, W. P.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203
- 28- Schultz, A. J.; Brown, R. K.; Williams, J. M.; Schock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 169
- 29- Lamanna, W.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 989
- 30- Carmona, E.; Sánchez, L.; Marín, J. M.; Poveda, M. L.; Atwood, J. L.; Priester, R. D.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3214
- 31- Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Wong, L-L. *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1
- 32- Newton, M. D.; Schulman, J. M.; Manus, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 17
- 33- Byrne, J. W.; Blaser, H. U.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3871
- 34- Bechmann, C.; Demynek, J.; Veillard, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2366
- 35- a) Nakamura, A. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *109*, 207
 b) Tolman, C. A.; English, A. D.; Manzer, L. E. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2353
- 36- a) Behr, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 661
 b) Braunstein, P.; Matt, D.; Nobel, D. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747
 c) Walther, D. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 135
 d) Walther, D.; Bräunlich, G.; Ritter, U.; Fischer, R.; Schönecker, B. *Organic Synthesis via Organometallics* Braunschweig, 1991
- 37- Tollman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313
- 38- a) Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271

- b)Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1980
- 39- Morris, R. H. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1471
- 40- Arif, A. M.; Hefner, J. G.; Jones, R. A.; Whittlesey, B. R. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1080
- 41- a)"Dynamic NMR Spectroscopy". J. Sandström. Ed. Academic Press, 1982
 b)DNMR Quantum Chemical Program Exchange, Indiana University QCPE Program n° 466
- 42- Wilkinson, G.; Stone, F. G.; Abel, E. W. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, 105
- 43- Carmona, E.; Galindo, A.; Monge, A.; Muñoz, M. A.; Poveda, M. L.; Ruiz, C. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2074
- 44- Lyon, D.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 587
- 45- a)Tate, D. P.; Augl, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2174
 b)Laine, R. M.; Moriarty, R. E.; Bau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1402
- 46- Berke, H.; Harter, P.; Huttner, G.; Zsolnai, L. Z. *Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1981**, *36B*, 929
- 47- Strohmeier, W.; Hellmann, H. *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 1598
- 48- Birdwhistell, K. R.; Tonker, T. L.; Templeton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1401
- 49- Hsiao, T-Y; Kuo, P-L; Lai, C-H; Cheng, C-H; Cheng, C-Y; Wang, S-L *Organometallics* **1993**, *12*, 1094
- 50- Templeton, J. L.; Ward, B. C.; Chen, G. J-J; McDonald, J. W.; Newton, W. E *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1248
- 51- Benn, R.; Schroth, G. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 71
- 52- Ittel, S. D.; Van-Catledge, F. A.; Jesson, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6905
- 53- Timmers, F.; Brookhart, M. *Organometallics* **1985**, *4*, 1365
- 54- Bennet, M. A.; McMahon, I. J.; Pelling, S.; Brookhart, M.; Lincoln, D. M. *Organometallics* **1992**, *11*, 127
- 55- Contreras, L.; Monge, A.; Pizzano, A.; Ruiz, C.; Sánchez, L.; Carmona, E *Organometallics* **1992**, *11*, 3971
- 56- Crabtree, R. H.; Holt, E. M.; Lavin, M.; Morehouse, S. M. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1986

CAPITULO II

REACTIVIDAD DE COMPUESTOS DE Mo y W CONTENIENDO EL LIGANDO S_2CPME_3
FRENTE A ELECTROFILOS

I - INTRODUCCION

Aunque en un principio una gran parte de la química del CS₂ coordinado se desarrolló con la finalidad de utilizarla como modelo para una mejor comprensión y diseño de las reacciones en las que participa la molécula análoga de dióxido de carbono, en los últimos años se ha puesto de manifiesto que ambas sustancias tienen un comportamiento químico diferente. Como ejemplo representativo de ello, puede mencionarse la síntesis directa de los complejos que contienen al ligando fosfonoditiocarboxilato coordinado, S₂CPR₃, ligando que no presenta correspondencia en el caso del CO₂.

En este capítulo se describirán brevemente las características estructurales y de enlace, así como la preparación y la reactividad de complejos que contienen a este ligando, S₂CPR₃.

I.1. ESTRUCTURA Y MODOS DE COORDINACION.

Desde el siglo pasado se conoce que la reacción directa entre el CS₂ y algunas fosfinas origina una serie de compuestos de formulación S₂CPR₃, es decir, fosfonoditiocarboxilato. Dichas moléculas tienen carácter neutro, pero con separación formal de cargas -zwitterión- : el fósforo soporta densidad de carga positiva, mientras que la carga negativa se deslocaliza en el fragmento S₂C (Figura 1). De

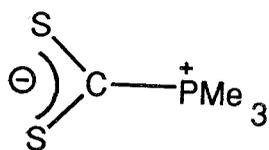


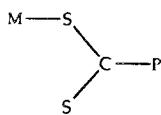
Figura 1

la estructura anterior puede deducirse que el átomo de azufre tiene carácter nucleofílico y que el de carbono, si bien no es evidente de forma directa, es un centro electrófilo, tal como queda demostrado por su reactividad frente a nucleófilos.¹

Se conocen una gran variedad de modos de coordinación del ligando S₂CPMe₃. En la figura 2 se recogen los distintos modos de coordinación de este ligando que se han caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos-X.

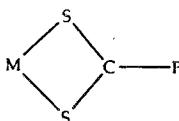
Figura 2 Modos de coordinación del ligando S₂CPMe₃ caracterizados estructuralmente

Mononuclear:



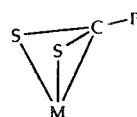
$\eta^1 S^2$
donador de 2e

A



$\eta^2 S_2 S^{-2c, 2e, 3}$
donador de 4e

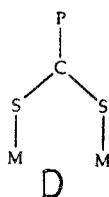
B



$\eta^3 S_2 S, C^4$
donador de 4e

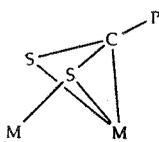
C

Binuclear:



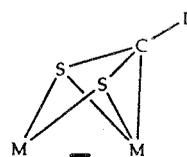
$\mu-\eta^1 S : \eta^1 S'$
donador de 4e^{3d, 3e, 5}

D



$\mu-\eta^1 S : \eta^3 S, S', C$
donador de 6e^{2a}

E



$\mu-\eta^2 S, S' : \eta^1 S, S', C$
donador de 8e^{5b, 6}

F

Nuestro grupo de trabajo ha preparado recientemente los complejos de fosfonoditiocarboxilato MoCl(NO)(S₂CPMe₃)(PMe₃)₂⁴ y W(S₂CPMe₃)(CO)₂(PMe₃)₂,⁷ los cuales presentan estructura de tipo C, es

decir, en ellos el ligando S_2CPMe_3 es tridentado, donador formal de cuatro electrones, coordinándose al metal a través de los dos átomos de azufre y del de carbono del grupo CS_2 , en un modo de coordinación de tipo pseudoalílico. Este modo de coordinación sólo se había observado con anterioridad en algunos complejos binucleares (tipos E,F) y era en consecuencia inédito en los mononucleares. Uno de los objetivos de esta parte de la Memoria es el estudio de la reactividad de estos derivados frente a diversos electrófilos.

I.2. SINTESIS.

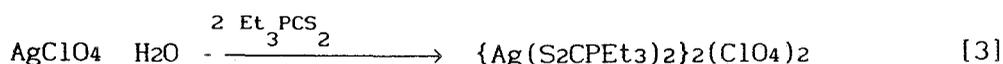
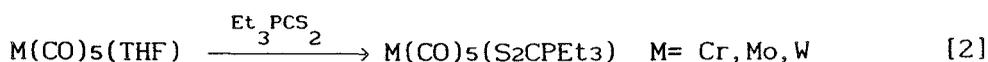
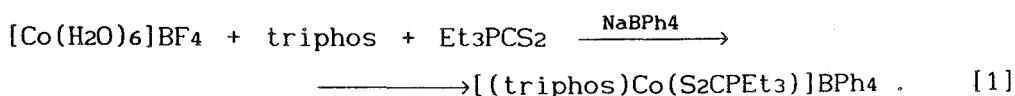
Pueden considerarse tres procedimientos de síntesis de complejos con ligandos fosfonioditiocarboxilato:

- (a) Partiendo del ligando libre, aislado previamente y de un complejo coordinativamente insaturado.
- (b) Mediante reacciones de inserción del CS_2 en enlaces $M-PR_3$.
- (c) Por ataque nucleofílico de una molécula de PR_3 sobre el átomo de carbono del CS_2 coordinado al metal.

A continuación se expondrán algunos ejemplos de cada una de las reacciones anteriores:

(a) Reacciones de adición de S_2CPR_3 .

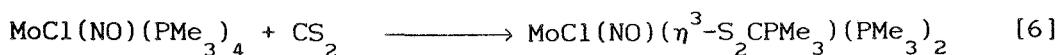
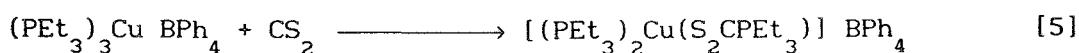
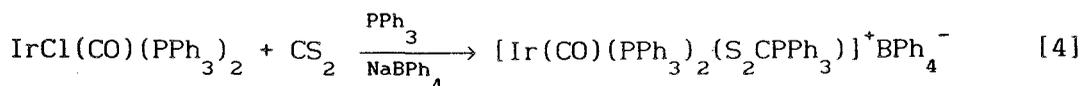
Existen muchos ejemplos de este tipo de reacciones. Como se indicó más arriba, se requiere la existencia de una posición de coordinación fácilmente accesible, (ecuaciones 1-3)^{1b,2a,7}



En los tres ejemplos considerados hay ligandos débilmente unidos al metal (H_2O o THF), que se sustituyen con facilidad por el ligando S_2CPet_3 .

(b) Inserción formal del CS_2 en un enlace M- PR_3 :

En este caso se pueden proponer dos mecanismos posibles. Uno de ellos implicaría la previa coordinación del CS_2 al metal con posterior transferencia de fosfina al átomo de carbono, y correspondería en consecuencia a un proceso del tipo que se discute en el apartado siguiente. En el segundo, la disociación de la PR_3 estaría seguida por la formación del "zwitterión" S_2CPR_3 . (ecuaciones 4⁸, 5^{3b} y 6⁴)



El que la reacción transcurra por uno u otro mecanismo depende, entre otros factores, del tipo de fosfina. Así, en el caso de las arilfosfinas cuyos aductos S_2CPR_3 son inestables, sólo puede darse el primer mecanismo, mientras que para las alquifosfinas, ambos mecanismos son en principio posibles.

(c) Ataque de PR_3 sobre el átomo de carbono del CS_2 coordinado al metal.

Esta reacción se produce debido al marcado carácter electrofílico del átomo de carbono de la molécula de CS_2 , que lo hace muy susceptible al ataque de nucleófilos como las fosfinas. A modo de ejemplo, se muestra la reacción de un complejo de Pd que posee la molécula de CS_2 coordinada, más un exceso de PMe_3 (ecuación 7)⁹.



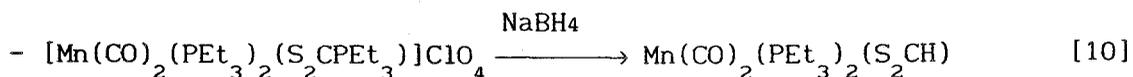
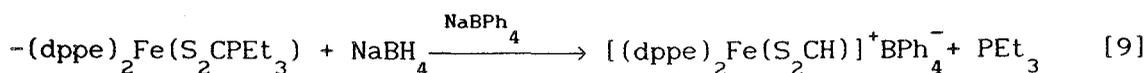
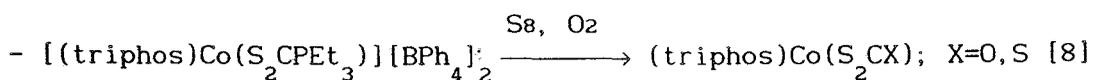
I.3. REACTIVIDAD.

1- Frente a nucleófilos:

Estas reacciones revelan el carácter electrofílico del átomo de carbono de la especie S_2CPR_3 . Las podemos dividir en dos grupos:

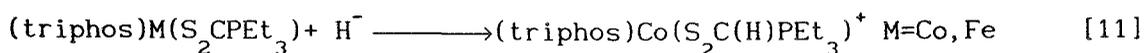
a) Reacciones de desplazamiento de fosfina por otros nucleófilos:

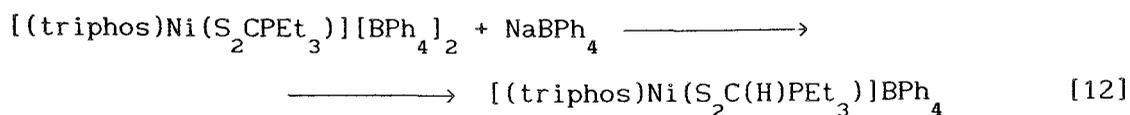
En ciertas ocasiones se ha observado que los nucleófilos como el S_8 , O_2 , o el ión hidruro son capaces de desplazar el fragmento de alquifosfina del grupo fosfonioditiocarboxilato. A continuación se indican tres ejemplos de este tipo. (Ecuaciones 8^{1c}, 9¹⁰ y 10^{3d}).



b) Ataque directo sobre el átomo de carbono.

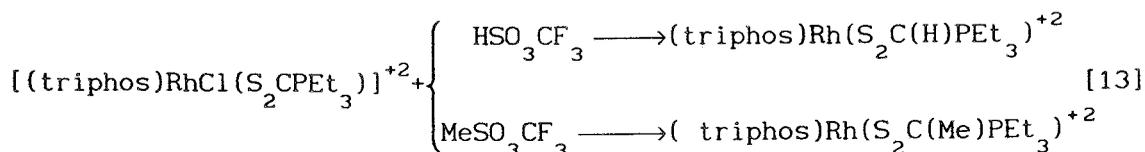
En este caso no se produce el desplazamiento de la fosfina, quedando el nucleófilo unido directamente al átomo de carbono, pasando éste de la geometría plana inicial a la tetraédrica. Como ejemplos de este tipo de reacciones pueden mencionarse las siguientes ecuaciones 11¹⁰ y 12¹¹.





2- Frente a electrófilos:

En la actualidad existen pocos datos acerca de las reacciones de los complejos con ligandos fosfonioditiocarboxilato frente a los electrófilos. Este tema se abordará con detalle en la sección de Resultados y Discusión del presente capítulo de esta Tesis Doctoral. A continuación se indican algunos de los escasos ejemplos de estas reacciones que se conocen (ecuación 13)¹²:



Debido al carácter electrofílico del átomo de carbono del ligando fosfonioditiocarboxilato, no parece probable que las reacciones anteriores transcurran mediante un ataque directo sobre dicho átomo y por ello se ha propuesto un mecanismo que en el primer paso implica el ataque del electrófilo al metal, con posterior emigración al átomo de carbono. Los nuevos ligandos obtenidos son de tipo fosfonio-betaína, dihapto (enlazados al metal por los dos átomos de azufre del fragmento CS_2).¹²

II-METODOS EXPERIMENTALES

II.1- *Reacción de protonación del complejo $\text{Mo}(\eta^3\text{-S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$, 1: formación de $[\text{Mo}(\eta^2\text{-S}_2\text{C(H)PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$ 2*

Sobre una disolución de 0.25 g. (0.56 mmol) del complejo $\text{Mo}(\eta^3\text{-S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ en 60 ml de éter etílico, se añade 0.59 mmol de HBF_4 (disolución 1M de HBF_4 acuoso en THF), observándose la aparición de un precipitado rojo. Tras 1 hora de agitación se da por concluida la reacción y el líquido que sobrenada se separa, lavándose el precipitado con éter etílico (3x20 ml). El residuo se extrae con acetona, se concentra y se enfría a -30°C , obteniéndose cristales de color rojo del compuesto $[\text{Mo}(\eta^2\text{-S}_2\text{C(H)PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$, 2. Rdto: 85%

II.2- *Reacciones de alquilación de los complejos $\text{M}(\eta^3\text{-S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$: Formación de los nuevos compuestos $[\text{M}(\eta^3\text{-S(Me)SC(PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{I}^-$, $\text{M} = \text{Mo}$, 3; W , 4; y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-S(Et)SC(PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{I}^-$, 5.*

II.2.1- *Síntesis de los compuestos 3 y 4.*

Sobre 0.25 g (0.46 mmol) de $\text{W}(\eta^3\text{-S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ disueltos en 140 ml de Et_2O , se añaden dos equivalentes de yoduro de metilo (disolución 1M en tolueno). Lentamente la disolución se enturbia y al cabo de 15 h de agitación se da por concluida la reacción. Se elimina el líquido sobrenadante y el precipitado naranja obtenido, se lava con Et_2O (2x 20 ml.), se extrae con acetona, se concentra y se enfría a -20°C , formándose cristales del complejo 4. Rdto: 82%. El mismo procedimiento se emplea para la síntesis del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-S(Me)SC(PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{I}^-$, 3. Rdto: 85%

II.2.2- Síntesis del compuesto 5.

A 0.15g (0.33 mmol) de $\text{Mo}(\eta^3\text{-S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ disueltos en 40 ml de éter etílico, se le añade un gran exceso de yoduro de etilo (1:10). Se calienta la mezcla de reacción a 40°C durante 5 h y la disolución resultante se trasvasa a un matraz donde, sin concentrar, se enfría a -20°C . Tras varios días cristaliza el compuesto 5, $[\text{Mo}(\eta^3\text{-S}(\text{Et})\text{SC}(\text{PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2)]^+\text{I}^-$ con un rendimiento del 55%.

DATOS ANALITICOS DE LOS COMPLEJOS 2-5

Valores calculados entre paréntesis.

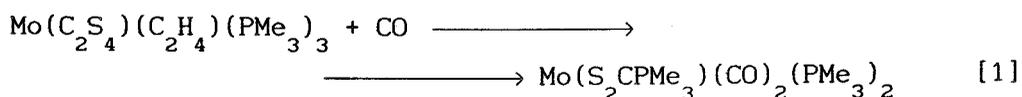
	C	H
2- $[\text{Mo}(\eta^2\text{-S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$	26.7 (26.5)	5.0 (5.1)
3- $[\text{Mo}(\eta^3\text{-S}(\text{Me})\text{SCPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{I}^-$	26.4 (26.1)	4.9 (5.0)
4- $[\text{W}(\eta^3\text{-S}(\text{Me})\text{SCPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{I}^-$	22.8 (22.8)	4.5 (4.4)
5- $[\text{Mo}(\eta^3\text{-S}(\text{Et})\text{SCPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{I}^-$	27.1 (27.5)	5.4 (5.4)

III- RESULTADOS Y DISCUSION

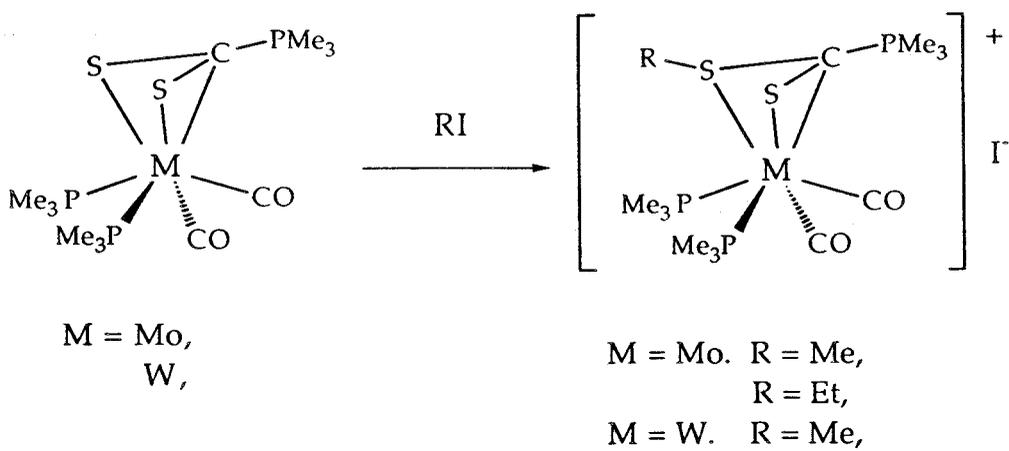
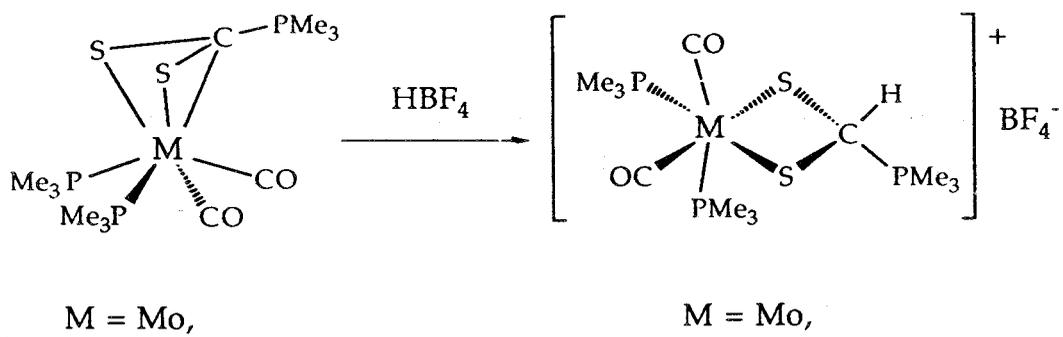
La síntesis en nuestro grupo de investigación de los complejos $M(\eta^3\text{-S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ $M = \text{Mo}^{13}$, W^7 (este último caracterizado mediante difracción de rayos-X), ha permitido llevar a cabo un estudio de su reactividad frente a electrófilos tales como HBF_4 y RI ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$). Si bien algunas de estas reacciones han sido realizadas con anterioridad¹⁴ a la presente Memoria, la imposibilidad de predecir las estructuras sobre la base de los datos obtenidos en su día han motivado su repetición, con el objetivo de confirmar sin ambigüedades la naturaleza de los productos sintetizados.

III.1- ESTRUCTURA DEL COMPUESTO $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$, 1.

El complejo $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$, cuya síntesis ha sido publicada por nuestro grupo de trabajo,¹³ se obtiene a partir del dímero de cabeza a cola $\text{Mo}(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ por reacción con CO (2 atm) y calentando a 50°C durante 3-4 h (ecuación 1). El rendimiento no es muy alto ($\approx 40\%$), entre otras causas porque también se forma el compuesto *fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3$, proveniente de la descomposición térmica del dímero de CS_2 .



En la presente memoria se ha preparado este derivado utilizando $^{13}\text{CS}_2$, isotópicamente marcado al 33%, con objeto de realizar algunos estudios espectroscópicos cuyos resultados se recogen en la tabla 1. Las señales originadas por los núcleos de ^{13}C de las moléculas de CS_2 y CO del complejo 1, no observadas originalmente, aparecen, respectivamente, a 80.1 ppm (CS_2 , dd, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 87.9$ Hz, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 3.9$ Hz); 241.5 ppm (dd, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, CO) y 251.9 ppm (m, CO).



Esquema I. Síntesis de los complejos 2-5

1 $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	
$^{31}\text{P} ^1\text{H} , -80^\circ\text{C}$	$^{13}\text{C} ^1\text{H} , \text{C}_6\text{D}_6$
A: 39.5 M: 13.9 X: -14.9	10.9 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}}=68$) S_2CPMe_3
$^2\text{J}_{\text{AX}}=5; ^2\text{J}_{\text{AM}}=\text{n.o.}$	19.0 (sa) 2 PMe_3
$^2\text{J}_{\text{MX}}=35$	80.1 (dd, $^1\text{J}_{\text{CP}}=87, ^2\text{J}_{\text{CP}}=3.9$) CS_2
$^1\text{H}, \text{C}_6\text{D}_6, 200\text{MHz}$	241.5 (dd, $^2\text{J}_{\text{CP}}=11.5$ y 6.1) CO
1.19 (sa, 9H) 1 PMe_3	251.9 (m)
1.20 (d, 9H, $^2\text{J}_{\text{HP}}=12$) S_2CPMe_3	IR: $\sqrt{\text{C-O}}=1850, 1725 \text{ cm}^{-1}$
1.22 (sa, 9H) 1 PMe_3	
<hr/>	
2 $\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2^+\text{BF}_4^-$	
$^{31}\text{P} ^1\text{H} , \text{CD}_2\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C} ^1\text{H} $
A: 28.9 (s) 2 PMe_3	4.7 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}}=57$) S_2CPMe_3
X: 33.1 (s) S_2CPMe_3	18.6 (m) 2 PMe_3
^1H	64.9 (dt, $^1\text{J}_{\text{CP}}=46, ^3\text{J}_{\text{CP}}=4$) CS_2
1.72 (d, 18, $^2\text{J}_{\text{HP}}=8$) 2 PMe_3	242.3 (t, $^2\text{J}_{\text{CP}}=29.5$) 2 CO
1.79 (d, 9H, $^2\text{J}_{\text{HP}}=11$) S_2CPMe_3	IR: $\sqrt{\text{C-O}}=1950, 1840 \text{ cm}^{-1}$
6.34 (d, 1H, $^2\text{J}_{\text{HP}}=4.5$) CH	

Tabla 1. Datos espectroscópicos de los compuestos 1,2

En un principio se pensó en una coordinación de tipo dihapto del fragmento S_2CPR_3 , que implica únicamente a los dos átomos de azufre. De hecho, en los sistemas mononucleares, las formas de enlace más comunes son la monohapto A, en la que el fragmento S_2CPR_3 dona formalmente dos electrones al metal por coordinación a través de un átomo de azufre, y la quelatante B, que implica a los dos átomos de S, los cuales se unen al metal y ceden formalmente 4 electrones (Figura 2, pág 124). Recientemente se ha confirmado mediante difracción de rayos X en complejos de esta naturaleza⁴ un tercer tipo de coordinación C, especialmente con otros ligandos ditiolato como los xantatos y los tioxantatos¹⁵, e incluso los ditiocarboxilatos¹⁶. Las estructuras del tipo C se han encontrado también en diversos sistemas polinucleares^{2a, 5b, 6b, 6c}. En esta estructura alternativa, el grupo S_2CPR_3 actúa como donador de cuatro electrones, y la adopción de este modo de coordinación refleja al parecer el carácter electrofílico del átomo de carbono del CS_2 .

Los datos de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ existentes en la actualidad en la bibliografía para este tipo de compuestos son muy escasos, y no permiten en consecuencia diferenciar de manera inequívoca entre los modos de coordinación anteriores A-C. A pesar de ello, los estudios recientes realizados por nuestro grupo de trabajo⁴ y por otros investigadores^{6b} han permitido la síntesis y la caracterización estructural, en algunos casos mediante difracción de rayos-X, de diversos compuestos de esta clase que contienen ligandos S_2CPR_3 coordinados en la forma trihapto (S,S',C). En todos los sistemas estudiados la señal de resonancia del átomo de C central del ligando fosfonio-ditiocarboxilato aparece en el rango 80-85 ppm, mientras que en los compuestos análogos en los que el ligando S_2CPR_3 actúa como bidentado (S,S') dicha señal aparece a campo muy bajo, en las proximidades de 230-220 ppm.^{6b} El espectro de $^{13}C\{^1H\}$ de una muestra del compuesto $Mo(S_2CPR_3)(CO)_2(PMe_3)_2$ enriquecida en $^{13}CS_2$ (33%) se muestra en la Figura 3. Como puede observarse, la señal deseada aparece a 80.1 ppm en forma de doblete de dobletes (Tabla 1, pág 135) lo que evidentemente indica (aunque no demuestra) coordinación η^3 del ligando S_2CPR_3 .

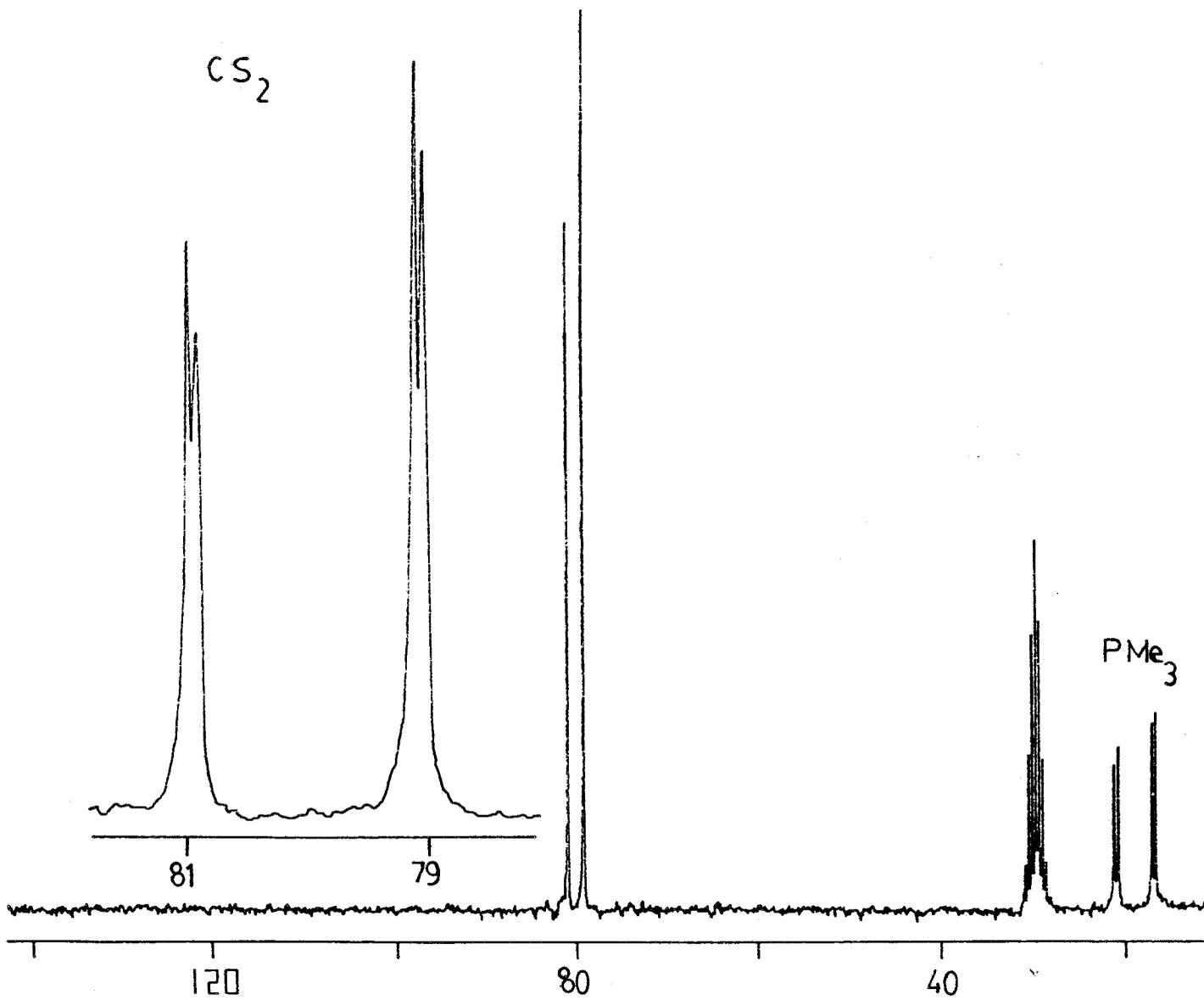


Figura 3. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ en $33\% \text{ }^{13}\text{C}$. Región comprendida entre 10 y 140 ppm.

Durante el periodo de realización de esta Tesis Doctoral, aunque de manera independiente a la misma, se ha preparado y caracterizado mediante difracción de rayos-X el complejo análogo de W $W(S_2CPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$ que contiene el grupo S_2CPMe_3 coordinado en la forma trihapto. La señal de ^{13}C característica del ligando S_2CPMe_3 aparece a 68 ppm, es decir, muy próxima al rango 80-85 ppm antes mencionado. A la vista de estos resultados puede concluirse que el compuesto 1 presenta la estructura que se muestra en la Figura 4.

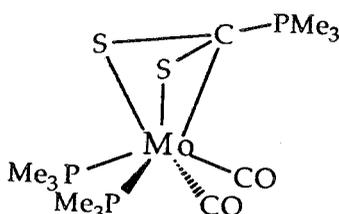


Figura 4

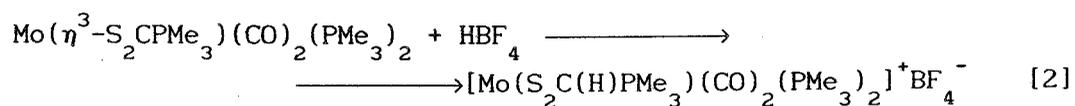
II.2. REACTIVIDAD DEL COMPUESTO $M(\eta^3-S_2CPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$ FRENTE A LOS ELECTROFILOS

Desde hace tiempo se conoce que el átomo de carbono central del ligando S_2CPMe_3 es muy propenso a sufrir el ataque de los reactivos nucleofílicos, habiéndose observado reacciones tales como el desplazamiento del fragmento PR_3 por los nucleófilos, reacciones de adición, etc., algunos ejemplos de los cuales se han presentado en la Introducción del presente capítulo. En cambio, las reacciones frente a electrófilos no han sido muy investigadas.

La síntesis de los complejos $M(S_2CPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$ $M=Mo, W$ ha permitido estudiar su comportamiento frente a electrófilos tales como H^+ , Me^+ y Et^+ . Como se discutirá a continuación, los resultados de las reacciones de protonación y de alquilación son muy diferentes.

Reactividad frente al HBF_4 : Formación del complejo
 $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{BF}_4^- \cdot 2$

El tratamiento del complejo $\text{Mo}(\eta^3\text{-S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ con el ácido HBF_4 conduce a la formación de la especie catiónica $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{BF}_4^- \cdot 2$, que contiene un ligando fosfonioditioformiato enlazado al ión metálico (ecuación 2). Tanto la solubilidad mostrada (soluble en acetona, CH_2Cl_2 y muy poco soluble en disolventes orgánicos poco polares) como las medidas de conductividad realizadas $\Lambda = 150 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, confirman que se trata de un electrolito 1:1.



Los datos espectroscópicos recogidos en la Tabla 1 (pág 135) permiten identificar al ligando $\text{Me}_3\text{P}(\text{H})\text{CS}_2$ de forma directa. Así, la observación en el espectro de ^1H de un doblete a 6.34 ppm con una constante de acoplamiento con el fósforo de 4.5 Hz, está en consonancia con la existencia de un átomo de H unido al de carbono del fragmento S_2CPMe_3 . Por otra parte, la señal del átomo de carbono del CS_2 aparece a 64.9 ppm ($^1J_{\text{CH}} = 156$, $^1J_{\text{CP}} = 46$, $^3J_{\text{CP}} = 4$ Hz). Los dos ligandos CO son equivalentes y originan un triplete a 242.3 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 29$ Hz) (Figura 7b, pág 144) al igual que los grupos Me de las dos moléculas de PMe_3 (quintete de acoplamiento virtual, sistema de spin AXX' , $\delta_{\text{A}} = 18.5$, $^2J_{\text{XX}'} = 24$, $^1J_{\text{AX}} = 35$ Hz). Todo lo anteriormente comentado está de acuerdo con una formulación de tipo fosfonio-betaína (figura 5).

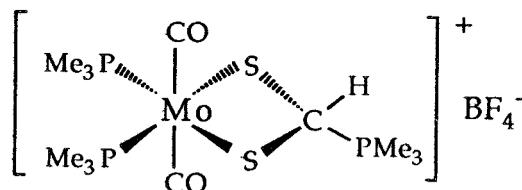


Figura 5

Para confirmar las características estructurales del complejo 2, se ha llevado a cabo un estudio de difracción de rayos-X, realizado de manera independiente a esta Tesis Doctoral. La figura 6 muestra una perspectiva ORTEP de este compuesto:

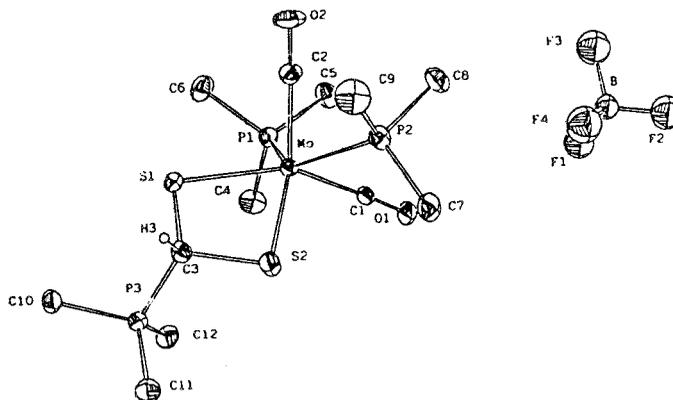


Figura 6

Mo-S1:	2.409(2)	S1-Mo-S2:	73.5(1)
Mo-S2:	2.418(2)	P1-Mo-P2:	131.3(1)
Mo-P1:	2.462(2)	C1-Mo-C2:	107.0(3)
Mo-P2:	2.457(2)		
Mo-C2:	1.935(9)		
Mo-C1:	1.962(7)		

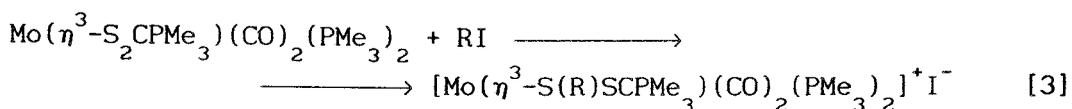
Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) representativos del complejo $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$

La estructura presenta simetría octaédrica distorsionada en la que el átomo de Mo está coordinado a los dos átomos de azufre del grupo S_2CPR_3 ($\text{Mo-S1} = 2.409(2)$, $\text{Mo-S2} = 2.418(2)$ Å), a dos ligandos CO ($\text{Mo-C1} = 1.962(7)$, $\text{Mo-C2} = 1.935(9)$ Å) y a dos moléculas de PMe_3 ($\text{Mo-P1} = 2.462(2)$, $\text{Mo-P2} = 2.457(2)$ Å). El pequeño ángulo $\text{S1-Mo-S2} = 73.5(1)^\circ$ impuesto por los requerimientos estéricos del ligando fosfonioditioformiato es el principal causante de la distorsión de la geometría octaédrica. Los ángulos S1-C3-S2 , S2-C3-P3 , que valen respectivamente $105.6(4)$ y $110.6(4)^\circ$, así como las distancias de enlace $\text{S1-C3} = 1.816(8)$, $\text{S2-C3} = 1.809(8)$ Å, propias de enlaces simples C-S demuestran que la geometría alrededor del C del CS_2 es tetraédrica, y por tanto que el átomo de H está unido directamente al de carbono. Los dos ligandos CO (y los dos PMe_3) son equivalentes por simetría, lo que está en plena concordancia con los datos espectroscópicos obtenidos.

El ataque directo del H^+ al carbono del CS_2 del S_2CPMe_3 no parece probable si se tiene en cuenta el carácter electrofílico de este átomo. En cambio, es razonable proponer que la protonación ocurra inicialmente sobre el centro metálico rico en electrones (conviene mencionar aquí que las bajas frecuencias $\nu(CO)$ encontradas para el compuesto $Mo(S_2CPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$ en el espectro de IR a 1850 y 1725 cm^{-1} indican claramente una densidad electrónica muy alta en el centro metálico), con formación de un hidruro intermedio, el cual se transforma en el producto finalmente encontrado por emigración del ligando H^- al átomo de carbono electrofílico. En excelente acuerdo con lo que se ha indicado, nuestro grupo de trabajo ha demostrado recientemente que la reacción de los hidruros metálicos $MH(Cl)(CO)_2(PMe_3)_3$ con el CS_2 conduce a las mismas especies catiónicas.⁷

Reactividad frente a los haluros de alquilo: Formación de los complejos $[M(\eta^3-S(R)SCPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2]^+I^-$ R= Me, M=Mo 3, W 4; R=Et M=Mo 5.

La reacción entre el $Mo(\eta^3-S_2CPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$ y los yoduros de alquilo MeI o EtI, permite la obtención de nuevos productos de formulación $[Mo(\eta^3-S(R)SCPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2]^+I^-$ (R = Me 3, Et 5) (ecuación 3). Las especies 3 y 5 son sólidos de color rojo-anaranjado, solubles en los disolventes orgánicos polares como la acetona o el CH_2Cl_2 .



Si bien las propiedades espectroscópicas (Tabla 2) y la solubilidad de los compuestos 3 y 5 son semejantes a las del producto de la protonación, 2, lo que sugeriría que el grupo R se encuentra unido directamente al átomo de carbono del grupo CS_2 del fragmento S_2CPMe_3 , un examen más crítico de los datos espectroscópicos pone en

Tabla 2. Datos espectroscópicos de los complejos 3-5.

$(M(S(Me)SCPM_e_3)(CO)_2(PMe_3)_2)^+I^-$	$(M(S(Et)SCPM_e_3)(CO)_2(PMe_3)_2)^+I^-$
<p>3 M= Mo</p> <p>$^{31}P ^1H , 81MHz, CD_2Cl_2$</p> <p>A: 44.1 M: 3.3 X: -10.1</p> <p>$^3J_{AM}=6$ $^3J_{AX}=2$</p> <p>$^2J_{MX}=50$</p>	<p>4 M= W</p> <p>A: 43.5 M: -18.0 X: -27.6</p> <p>$^3J_{AX}=4.5$ $^2J_{MX}=36$</p> <p>$^1J_{MW}=267$ $^1J_{XW}=196$</p>
<p>$^1H, 200MHz$</p> <p>1.59 (d, 9H, $^2J_{HP}=7$) PMe_3</p> <p>1.63 (d, 9H, $^2J_{HP}=8$) PMe_3</p> <p>2.06 (da, 3H, $^4J_{HP}=1.3$) SCH_3</p> <p>2.11 (d, 9H, $^2J_{HP}=13$) S_2CPMe_3</p>	<p>1.70 (d, 9H, $^2J_{HP}=8$) PMe_3</p> <p>1.76 (d, 9H, $^2J_{HP}=9$) PMe_3</p> <p>2.10 (d, 9H, $^2J_{HP}=13$) S_2CPMe_3</p> <p>2.18 (da, 3H, $^4J_{HP}=1.3$) SCH_3</p>
<p>$^{13}C ^1H$</p> <p>11.5 (d, $^1J_{CP}=57$) S_2CPMe_3</p> <p>11.9 (s) SCH_3</p> <p>19.1 (d, $^1J_{CP}=23$) PMe_3</p> <p>21.0 (dd, $J_{CP}=27, 4$) PMe_3</p> <p>66.6 (d, $^1J_{CP}=87$) CS_2</p> <p>232.8 (dd, $J_{CP}=15, J_{CP}=5$) CO</p> <p>246.7 (dt, $J_{CP}=28, J_{CP}=10$) CO</p>	<p>9.7 (s) CH_3</p> <p>11.4 (d, $^1J_{CP}=58$) S_2CPMe_3</p> <p>19.6 (d, $^1J_{CP}=28$) PMe_3</p> <p>21.8 (dd, $^1J_{CP}=30, ^3J_{CP}=4$) PMe_3</p> <p>58.2 (d, $^1J_{CP}=83$) CS_2</p> <p>226.6 (m) CO</p> <p>240.8 (m) CO</p>
<p>IR: $\checkmark C-O=1925, 1850\text{ cm}^{-1}$</p>	<p>$\checkmark C-O=1913, 1836\text{ cm}^{-1}$</p>
	<p>$^{31}P ^1H , CD_2Cl_2$</p> <p>A: 38.3 (s) M: 14.5 X: 9.6</p> <p>$^2J_{MX}=16$</p> <hr/> <p>$^1H, CD_2Cl_2$</p> <p>1.25 (t, 3H, $^3J_{HH}=7$) CH_3</p> <p>1.51 (d, 9H, $^2J_{HP}=5$) PMe_3</p> <p>1.57 (d, 9H, $^2J_{HP}=8$) PMe_3</p> <p>1.75 (d, 9H, $^2J_{HP}=13$) S_2CPMe_3</p> <p>2.3 (m, 1H) CH_2</p> <p>2.5 (m, 1H) CH_2</p> <hr/> <p>$^{13}C ^1H , CD_2Cl_2$</p> <p>10.6 (d, $^1J_{CP}=58$) S_2CPMe_3</p> <p>17.5 (s) CH_3</p> <p>20.5 (t_{ap}, $J_{CP}=26$) 2 PMe_3</p> <p>28.2 (s) CH_2</p> <p>62.6 (da, $J_{CP}=20$) CS_2</p> <hr/> <p>$\checkmark C-O=1950, 1840\text{ cm}^{-1}$</p>

evidencia importantes discrepancias con una formulación de esta clase. Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ exhiben sistemas de spin AMX en ambos casos. Por ejemplo, para el compuesto 3, (R = Me), $\delta_{\text{A}} = 44.1$ (dd, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 6$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 2$), $\delta_{\text{M}} = 3.3$ (dd, $^2\text{J}_{\text{PP}} = 50$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 6$), $\delta_{\text{X}} = -10.1$ ppm (dd, $^2\text{J}_{\text{PP}} = 50$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 2$ Hz) y para el 5, (R = Et), $\delta_{\text{A}} = 38.3$ (s), $\delta_{\text{M}} = 14.5$ (d, $^2\text{J}_{\text{PP}} = 16$), $\delta_{\text{X}} = 14.5$ (d, $^2\text{J}_{\text{PP}} = 16$ Hz). Como puede verse en la Tabla 1 (pág 135), en el compuesto resultante de la protonación el sistema de spin observado es AX_2 , y los dos grupos PMe_3 coordinados son equivalentes, cosa que no ocurre en los complejos 3 y 5. Por otra parte, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo 3 aparece una señal para cada CO (240.8 y 226.6 ppm, m), lo que pone de manifiesto su no equivalencia (en el caso del compuesto 5 no han podido observarse las absorciones debidas a los grupos CO). En resumen, los datos anteriores indican que los productos 3 y 5 contienen dos moléculas de PMe_3 y dos de CO no equivalentes enlazadas al metal, situación distinta a la observada para el complejo resultante de la protonación de 1, y parecida en cambio a la del propio producto de partida 1.

Aunque estas observaciones no descartan una formulación de tipo $\text{Me}_3\text{PC(R)S}_2$, los compuestos en discusión presentan algunas peculiaridades espectroscópicas que no están en absoluto de acuerdo con dicha proposición. Así, en el espectro de ^1H del compuesto 3 se observa, además de los dobletes característicos de los ligandos fosfina, un doblete ancho a 2.06 ppm para los tres átomos de H del grupo CH_3 , con una constante de acoplamiento H-P de tan solo 2 Hz. Este valor es muy pequeño y no correspondería a una formulación en la que el grupo metilo estuviera unido directamente al átomo de carbono (sólo existirían dos enlaces entre el C metílico y el P del fosfonio). Por otra parte, el espectro de ^1H del complejo 5 contiene dos multipletes a 2.3 y 2.5 ppm debidos a cada uno de los átomos de H del grupo CH_2 (Figura 8). La naturaleza diasterotópica de estos átomos de H refleja cierta asimetría en el fragmento $\text{S}_2(\text{Et})\text{CPMe}_3$, lo que estaría más de acuerdo con la unión del CH_2 a uno de los átomos de S que al átomo de C. Más significativo que lo anterior es el hecho de que el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 3 muestra un singlete a $\delta = 11.9$ ppm debido al grupo metilo, y que la señal del grupo CH_2 del compuesto 5 aparece a 28.2 ppm, no observándose en ninguno de los dos casos el acoplamiento

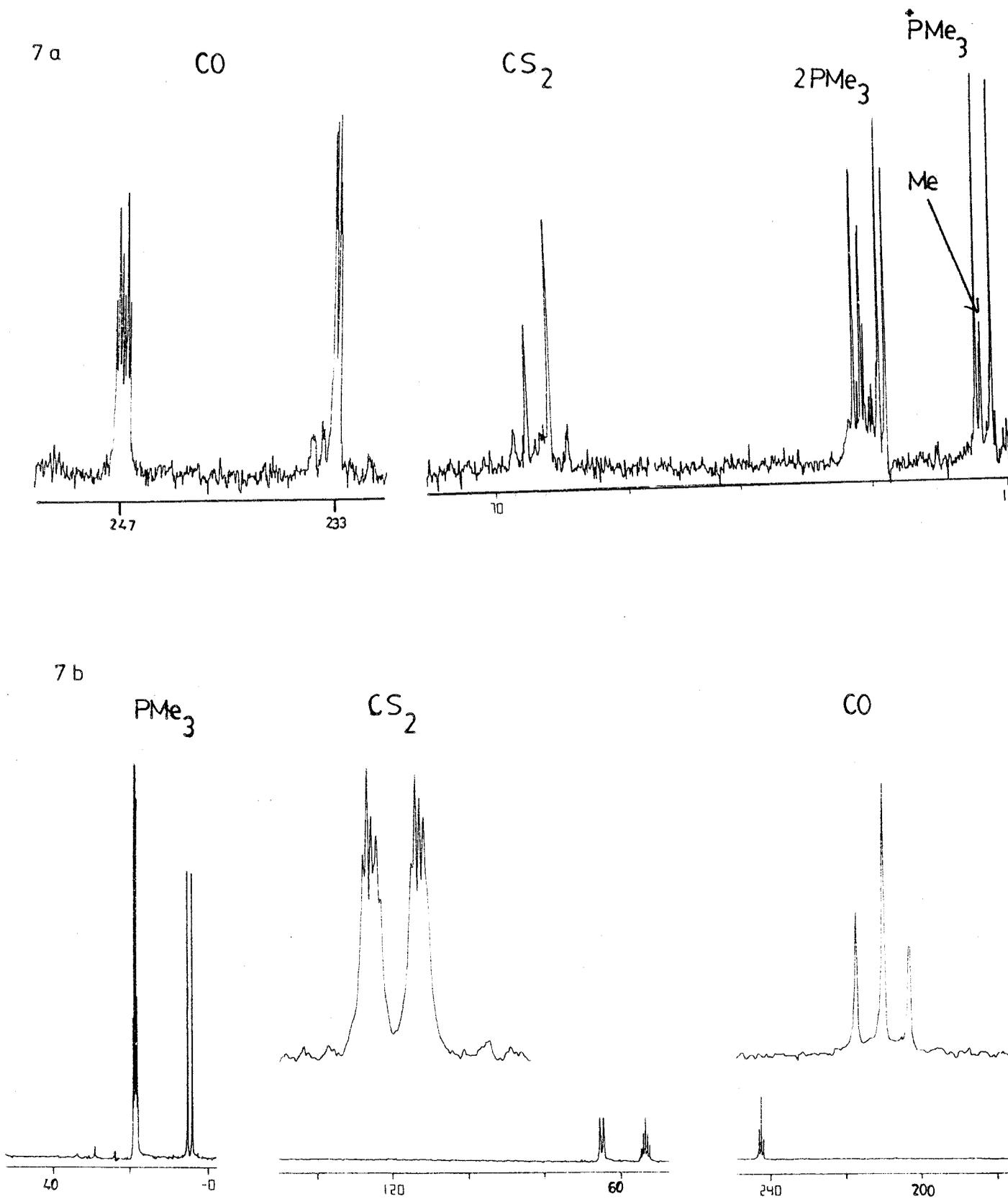


Figura 7. Espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $(\text{Mo}(\text{S}(\text{Me})\text{SCPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2)^+\text{I}^-$

7a y $(\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2)^+\text{BF}_4^-$ 7b

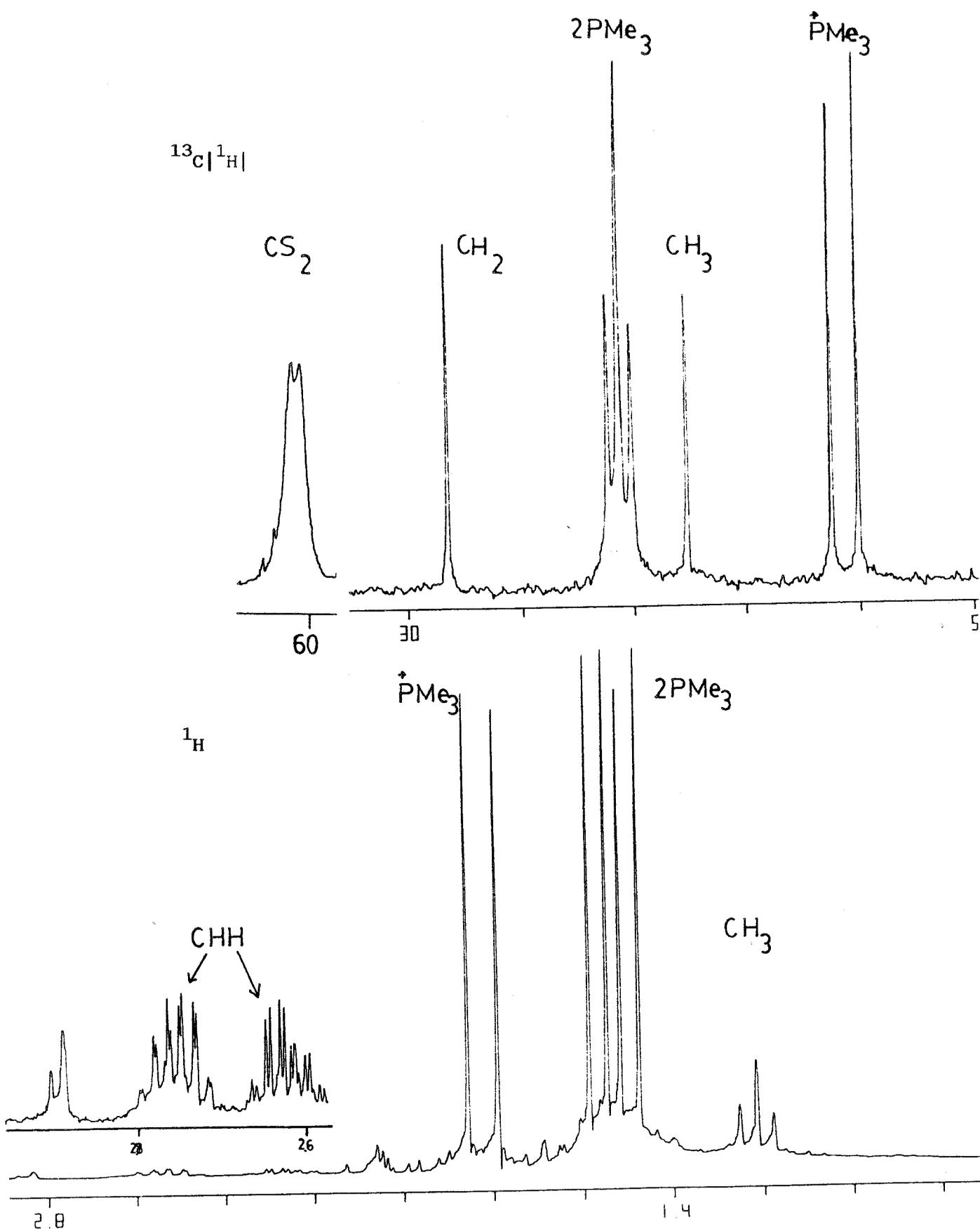


Figura 8. Espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $(\text{Mo}(\text{S}(\text{Et})\text{SCPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2)^+\text{I}^-$

con el núcleo de ^{31}P del ligando fosfonio. Ello contrasta con la observación de un doblete [$^2J_{\text{PC}} = 14.7 \text{ Hz}$] para la señal de resonancia análoga del compuesto $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{C}(\text{Me})\text{PMe}_3\}(\text{CO})_2]^{17}$. Además, la mencionada señal a 11.9 ppm correspondiente al grupo metilo permanece inalterada en el espectro de una muestra del complejo 3 enriquecida un 33% en $^{13}\text{CS}_2$ (Figura 7a, pág 144). La no existencia de acoplamiento entre el C del grupo metilo y el CS_2 es una prueba concluyente de que dicho grupo metilo no se enlaza directamente al átomo de carbono del CS_2 . Por tanto, se puede proponer que la alquilación tiene lugar en uno de los átomos de azufre, originando un ligando trimetilfosfonioditioéster $\text{S}(\text{SMe})\text{CPMe}_3$. El estudio de difracción de rayos-X realizado con el compuesto 3, (también con independencia a esta Tesis Doctoral), cuyo ORTEP se muestra en la figura 9, confirma la presencia del ligando anteriormente citado.

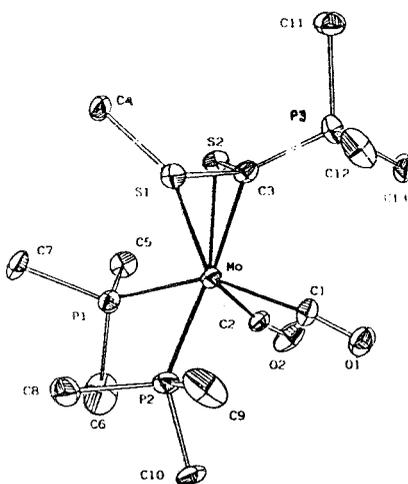


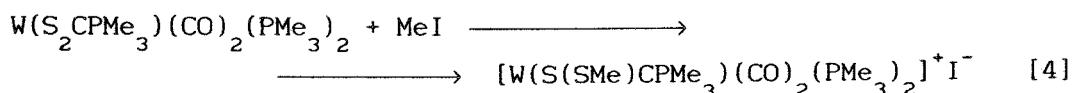
Figura 9

Mo-S1:	2.567(2)	C1-Mo-C3:	87.6(2)
Mo-S2:	2.506(2)	C2-Mo-C3:	115.8(3)
Mo-C3:	2.125(5)	C1-Mo-C2:	78.2(3)
Mo-P1:	2.565(2)	P2-Mo-C3:	129.4(1)
Mo-P2:	2.495(2)	P2-Mo-P1:	87.6(1)
Mo-C1:	1.942(5)	S2-Mo-C3:	42.8(2)
Mo-C2:	1.954(6)	S2-Mo-C2:	90.2(2)

Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) representativos del complejo $[\text{Mo}(\text{S}(\text{Me})\text{SCPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{I}^-$

Como puede observarse, el fragmento S(SMe)CPMe₃ se une al centro metálico a través del átomo de C y de los dos átomos de azufre, en un modo de coordinación que no encuentra precedentes en la bibliografía. Aunque se conoce la coordinación S,S',C del grupo CS₂ en otros ligandos semejantes,^{18,19} sólo parecen existir dos complejos similares a los aquí descritos: el compuesto de níquel Ni{S(SMe)CPh₂CH₂CH₂N(CH₂CH₂PPh₂)₂}⁺BPh₄⁻ que posee un grupo S,C-R₃PC(SMe)S²⁰, y las especies binucleares descritas recientemente Mn₂(CO)₆(μ-SC(SR')PR₃), que contienen un ligando ditioéster-(S,S),(S',C) puente²¹.

Esta reacción de alquilación se ha llevado también a cabo con el complejo W(S₂CPMe₃)(CO)₂(PMe₃)₂ y MeI, lo que ha permitido la síntesis del producto [W(S(SMe)CPMe₃)(CO)₂(PMe₃)₂]⁺I⁻ 4 (Ecuación 4). Se trata de un sólido cristalino de color rojo, soluble en los disolventes orgánicos polares, aunque no tanto como el análogo de Mo, 3.



La propuesta de una estructura similar a la del compuesto 3 se basa en la gran semejanza de los espectros obtenidos. Así en el espectro de ³¹P{¹H} se observa un sistema de spin AMX (δ_A = 43.5, δ_M = -18.0, δ_X = -27.6 ppm; J_{AX} = 4.5, J_{MX} = 36 Hz, J_{AM} ≈ 0). El grupo metilo aparece también como singlete en el espectro de ¹³C{¹H} (9.7 ppm) y como doblete ancho en el de ¹H a 2.18 ppm (J_{HP} ≈ 1 Hz) (Figura 10).

La formación de los complejos [M(S(SR)CPMe₃)(CO)₂(PMe₃)₂]⁺I⁻ (M = Mo, R = Me 3, Et 5; M = W, R = Me 4), puede ocurrir en principio a través de dos caminos de reacción: por alquilación directa de uno de los átomos de azufre, o formación de un intermedio metal-alquilo seguido de la emigración hacia el átomo de azufre, de forma similar a lo que se propone en la reacción de protonación. Aunque no se ha realizado un estudio mecanístico de esta reacción, el elevado carácter nucleofílico de los átomos de azufre hace parecer la primera hipótesis muy razonable.

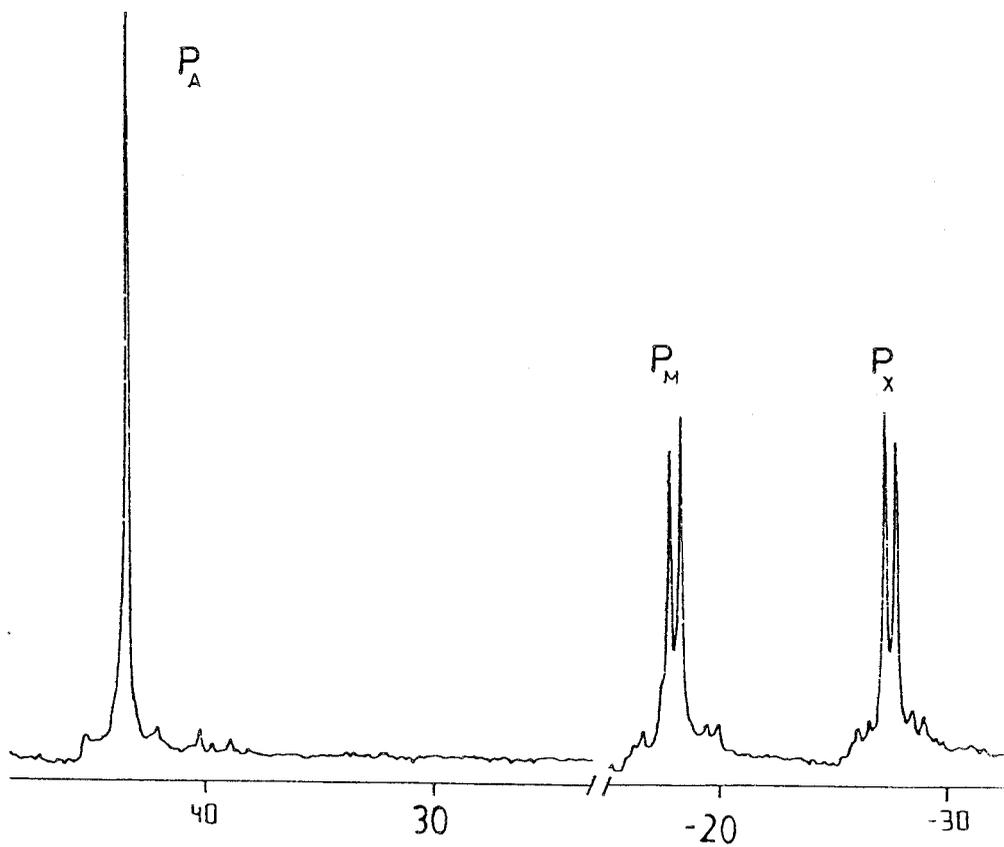
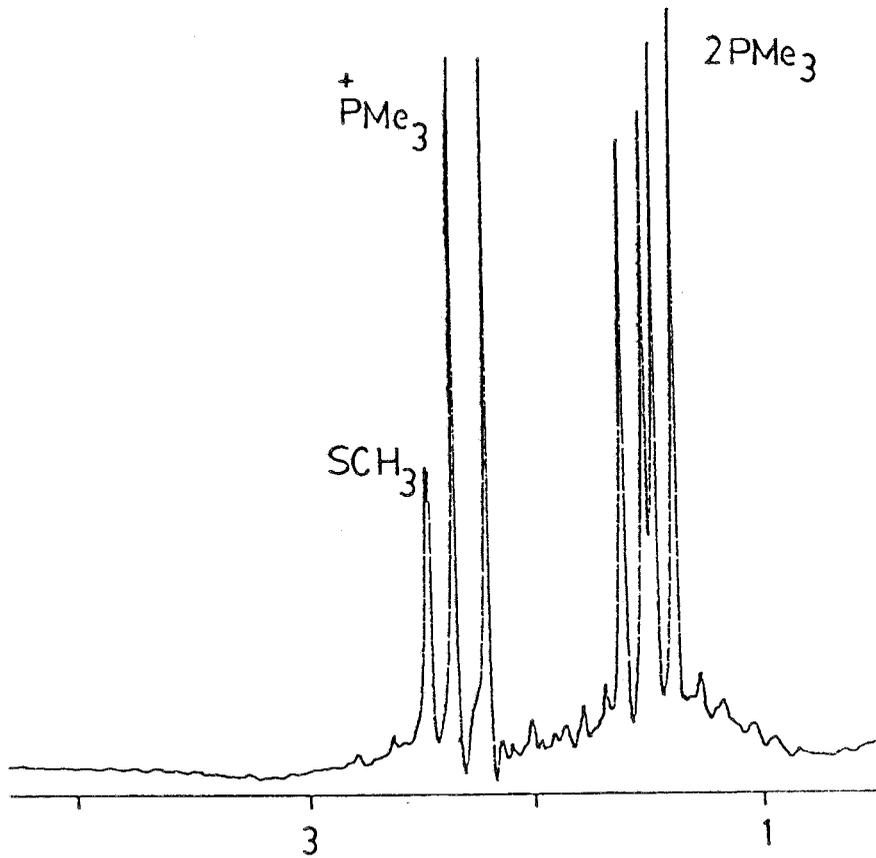


Figura 10. Espectros de RMN de ^1H y ^{31}P [^1H] del complejo $\text{W}(\text{S}(\text{Me})\text{SCPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2^+$

IV-BIBLIOGRAFIA



- 1- a) Bianchini, C; Mealli, C; Meli, A; Scapacci, G *Organometallics* 1983, 2, 141
b) Bianchini, C; Meli, A; Orlandini, A *Inorg. Chem* 1982, 21, 4166
c) Bianchini, C; Innocenti, P; Meli, A; Orlandini, A; Scapacci, G *J. Organomet. Chem* 1982, 233, 233
- 2- a) Bianchini, C; Ghilardi, C. A; Meli, A; Midollini, S; Orlandini, A *Organometallics* 1982, 1, 778
b) Usón, R; Forniés, J; Navarro, R; Usón, M. A; García M. P; Welch, A *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1984, 345
c) Usón, R; Forniés, J; Usón, M. A; Yagüe, J. F; Jones, P. G; Meyer-Bäse, K *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1986, 947
d) Usón, R; Laguna, A; Laguna, M; Castilla, M. L; Jones, P. G; Fittschen, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1987, 3017
e) Miguel, D; Riera, V; Miguel, J. A; Bois, C; Philoche-Levisalles, M; Jeannin, Y *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1987, 2875
- 3- a) Boniface, S. M; Clark, G. R *J. Organomet. Chem.* 1980, 188, 263
b) Bianchini, C; Ghilardi, C. A; Meli, A; Orlandini, A *Inorg. Chem.* 1983, 22, 2188
c) Bianchini, C; Ghilardi, C. A; Meli, A; Orlandini, A; Scapacci, G *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1983, 1969
d) Miguel, D; Riera, V; Miguel, J. A; Diego, F; Bois, C; Jeannin, Y *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1990, 2719
e) Alvarez, B; Miguel, D; Pérez-Martínez, J. A; Riera, V; García-Granda, S *J. Organomet. Chem.* 1992, 427, C33
- 4- Carmona, E; Gutiérrez-Puebla, E; Monge, A; Pérez, P. J; Sánchez, L. J. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2120
- 5- a) Baird, D. M; Fanwick, P. E; Barwick, T *Inorg. Chem.* 1985, 24, 3753
b) Alvarez, B; Miguel, D; Riera, V; Miguel, J. A; García-Granda, S *Organometallics* 1991, 10, 384
c) Alvarez, B; Miguel, D; Riera, V; García-Granda, S *J. Organomet. Chem.* 1992, 430, C19
- 6- a) Miguel, D; Riera, V; Miguel, J. A; Solans, X; Font-Altaba, M *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 472
b) Miguel, D; Riera, V; Miguel, J. A; Gómez, M; Solans, X *Organometallics* 1991, 10, 1683
c) Miguel, D; Pérez-Martínez, J. A; Riera, V; García-Granda, S *J. Organomet. Chem.* 1991, 420, C12
- 7- Carmona, E; Galindo, A; Gutiérrez-Puebla, E; Monge, A; Pastor, A; Pizzano, A; Ruiz, C; Sánchez, L. *Inorg. Chem.* Aceptado para su

publicación, Julio 1993

- 8- Clark, G. R.; Collins, T. J.; James, S. M.; Roper, W. R.; Town, K. G.
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1976**, 475
- 9- Werner, H. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 43, 165
- 10- Bianchini, C.; Meli, A.; Nuzzi, F.; Dapporto, P. *J. Organomet. Chem.*
1982, 236, 245
- 11- Bianchini, C.; Ghilardi, C. A.; Meli, A.; Midollini, S.; Orlandini, A.
Organometallics **1982**, 1, 1058
- 12- Bianchini, C.; Meli, A.; Dapporto, P.; Tofanari, A.; Zanello, P. *Inorg. Chem.*
1987, 26, 3677
- 13- Carmona, E.; Galindo, A.; Monge, A.; Muñoz, M. A.; Poveda, M. L.; Ruiz, C.
Inorg. Chem. **1990**, 29, 5074
- 14- M. A. Muñoz. Tesis Doctoral. Univ. de Sevilla, 1988
- 15- a) Carmona, E.; Galindo, A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Puerta, C.
Inorg. Chem. **1986**, 25, 3804
b) Carmona, E.; Galindo, A.; Guille-Photin, C.; Laï, R.; Monge, A.; Ruiz, C.;
Sánchez, L. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 488
c) Hyde, J.; Venkatasubramanian, K.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 414
- 16- a) Scott, F.; Krugger, G. J.; Cronje, S.; Lombard, A.; Raubenheimer, H. G.;
Benn, R.; Rufinska, A. *Organometallics* **1990**, 9, 1071
b) Raubenheimer, H. G.; Scott, F.; Cronje, S.; van Rooyen, P. H.
J. Chem. Soc. Dalton Trans **1992**, 1859
- 17- Kreissl, F. R.; Ullrich, N.; Wirsing, A.; Thewalt, U. *Organometallics*
1991, 10, 3275
- 18- a) Tatsumisaga, M.; Matsubayashi, G.; Tanaka, T.; Nishigaki, S.; Nakatsu, K.
J. Chem. Soc. Dalton Trans **1982**, 121
b) Bruce, M. I.; Hambley, T. W.; Snow, M. R.; Swincer, G. A. *J. Organomet. Chem.*
1984, 273, 361
c) Wright, L. L.; Haltinwanger, R. C.; Noordik, J.; DuBois-Rakowski, M.
J. Am. Chem. Soc. **1987**, 109, 282
d) Wright, L. L.; Haltinwanger, R. C.; Noordik, J.; DuBois-Rakowski, M.
J. Am. Chem. Soc. **1987**, 109, 283
- 19- a) Schenk, W. A.; Rüb, D.; Burschka, C. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, 287
b) Schenk, W. A.; Rüb, D.; Burschka, C. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, 305
- 20- Bianchini, C.; Ghilardi, C. A.; Meli, A.; Orlandini, A. *J. Organomet. Chem.*
1984, 270, 251
- 21- Alvarez, B.; García-Granda, S.; Jeannin, Y.; Miguel, D.; Miguel, J. A.;
Riera, V. *Organometallics* **1991**, 10, 3005

CAPITULO III

IMIDURO COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI)

I - INTRODUCCION

Un grupo de compuestos de gran interés en Química Organometálica es el constituido por los complejos en los que un elemento del segundo periodo (C, N, O) se encuentra unido, por medio de un enlace múltiple, a un metal de transición. Se conocen oxo ($M=O$), nitruros ($M=N$), alquilidenos ($M=CRR'$), alquilidinos ($M=CR$), hidrazuros ($M=N=NRR'$) e imiduros ($M=N-R$) de los metales de transición. Estas sustancias participan en numerosos procesos químicos, que incluyen diversas transformaciones enzimáticas y ciclos catalíticos en los que actúan como intermedios, y algunos de ellos son además reactivos muy útiles en el laboratorio desde un punto de vista sintético.

Aun cuando la química de los oxo y alquilidenos metálicos ha sido ampliamente investigada, el estudio de los compuestos de los metales de transición conteniendo ligandos imiduro no ha adquirido una importancia destacada hasta la pasada década, a pesar de que el primer ejemplo, ter-butilimidotrioxoosmio(VIII), (${}^t\text{Bu-N=OsO}_3$), preparado por reacción entre OsO_4 y ${}^t\text{BuNH}_2$, fue sintetizado en el año 1959.¹ El auge de la investigación sobre estas especies se debe a que han sido propuestos como intermedios en procesos industriales y metabólicos², han demostrado ser reactivos útiles para la oxaminación³ y diaminación⁴ estereoespecífica de olefinas, y han sido propuestos como catalizadores activos en reacciones de metátesis⁵ y aziridinación⁶ de olefinas. No obstante, los ligandos imiduro presentan, como pauta general, una gran inercia química, empleándose principalmente para estabilizar metales en alto estado de oxidación y proporcionar protección estérica alrededor del centro metálico⁷.

III.1.1 MODOS DE COORDINACION :

Las cuatro formas de coordinación representadas en la Figura 1, se han observado en complejos caracterizados mediante difracción de rayos-X:

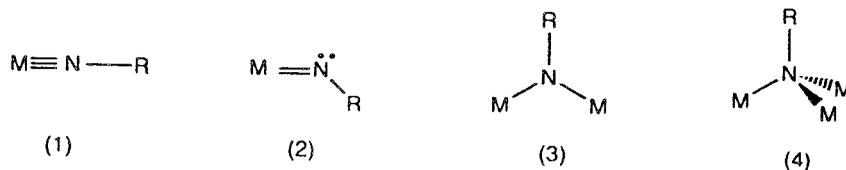
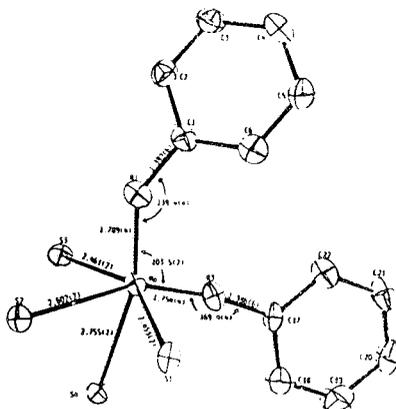


Figura 1

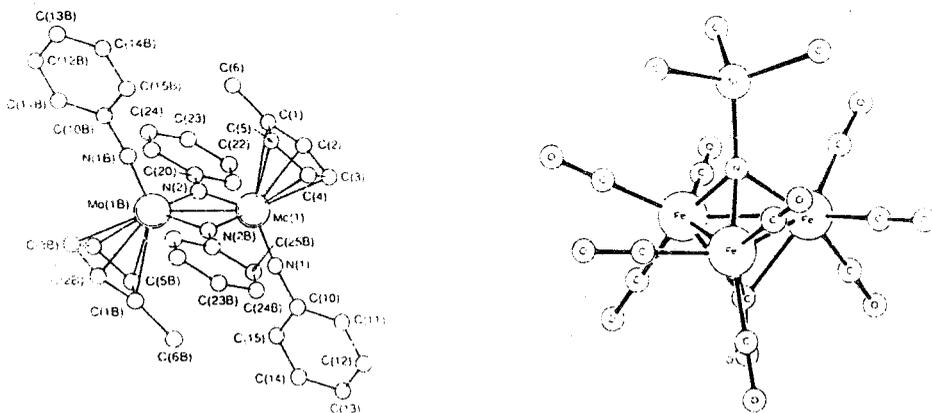
El modo de coordinación que se presenta con más asiduidad es, sin lugar a dudas, el terminal lineal (1), en el que el enlace M-N adopta preferentemente carácter triple. El ángulo M-N-C suele oscilar dentro del rango $160-180^\circ$, comportándose formalmente el ligando imiduro como donador de cuatro electrones.

El tipo de geometría (2), terminal angular, se ha encontrado, hasta la fecha, en tan sólo dos compuestos: el primer bis(imiduro) complejo de molibdeno sintetizado, $Mo(NPh)_2(S_2CNET_2)_2$ ⁸ (Figura 2), que posee en estado sólido ambos tipos de coordinación (1) y (2), y más recientemente en el $(MeO)Mo=N-C_6H_4-S(dtc)_2$ ⁹, en el que la unión adicional al metal a través del átomo de azufre fuerza al ligando arilimiduro a adoptar un ángulo de 136° .

Figura 2



Por lo que respecta a las geometrías de tipo (3) y (4), a continuación se incluyen algunos ejemplos de ambos tipos de coordinación: 10,11,12



III.1.2 ENLACE

El estudio del enlace en los imiduros metálicos¹³ se puede realizar considerando la existencia de dos formas canónicas, que representan estructuras de Lewis límite, para este tipo de unión (figura 3):

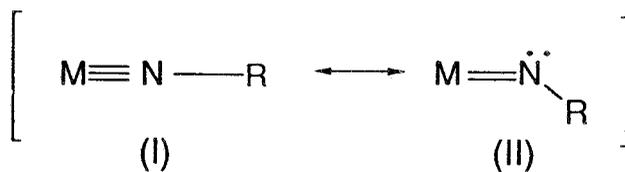


Figura 3

De la figura anterior se deduce inmediatamente que el orden de enlace M-N suele estar comprendido entre 2 y 3. La hibridación del nitrógeno en (I) sería más próxima a 'sp', pudiéndose formar un enlace σ y dos enlaces π con el metal; mientras que en (II) sería 'sp²', manteniendo el nitrógeno un par de electrones no compartido, y existiendo únicamente un enlace π . De la mayor o menor participación de

las estructuras resonantes (I) y (II) en el enlace, dependerá tanto la distancia de enlace M-N como el ángulo de enlace M-N-R observados.

III.1.3 SINTESIS:

A continuación se exponen algunos de los procedimientos más importantes utilizados para la preparación de estos compuestos.

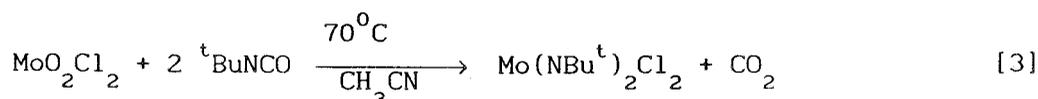
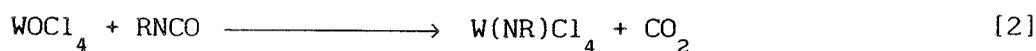
(1)- Reacciones de intercambio de grupos Oxo por Imiduros:

Como reactivos se emplean isocianatos, amins o fosfonimas preferentemente. En general, la reacción se puede describir como un desplazamiento del grupo oxo por el imiduro. (Ecuación 1)

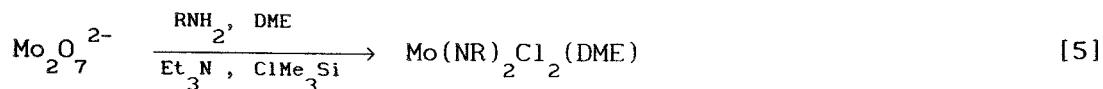


La formación de XO (H_2O , CO_2 , $O=PR_3$ en el caso de amins, isocianatos o fosfonimas respectivamente) proporciona la fuerza impulsora necesaria para que se produzca la reacción. Es uno de los métodos de síntesis más empleados en la práctica. A continuación se exponen algunos ejemplos de tales reacciones:

- Empleo de isocianatos. (Ecuaciones 2¹⁴, 3¹⁵)



- Empleo de aminas, (ecuaciones 4¹⁶, 5¹⁷)

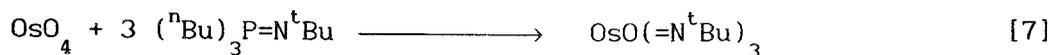
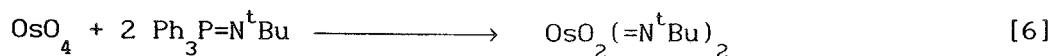


A veces estas reacciones se llevan a cabo en presencia de una base no coordinante que facilita el proceso al retirar el ácido que pueda liberarse.

La utilización de derivados sililados de aminas primarias o Me_3SiCl , favorece el intercambio, ya que la fuerza del enlace Si-O los hace idóneos para reaccionar con los ligandos oxo. El grupo siloxi formado puede dejar la esfera de coordinación o permanecer como ligando auxiliar.

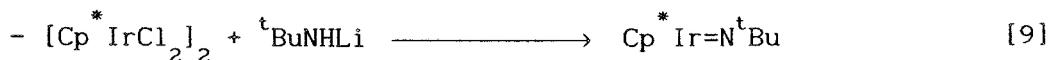
- Empleo de fosfiniminas:

Al ser las fosfiniminas nucleófilos más poderosos que las aminas, y muy similares a los reactivos de Wittig, se suelen utilizar en aquellas reacciones donde se desea sustituir varios ligandos oxo por imiduros. Por ejemplo, mientras la reacción entre el OsO_4 y el $^t\text{BuNH}_2$ sólo produce el derivado con un grupo imiduro, cuando se emplean fosfiniminas, los resultados son distintos. (Reacciones 6 y 7)⁴.



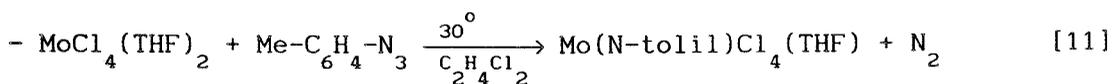
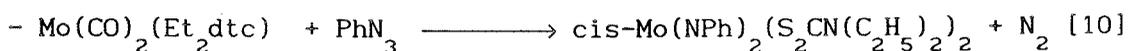
(2) Intercambio de haluros por imiduros:

Es un procedimiento muy similar al anterior, que hace uso de aminas primarias o amiduros de litio sobre todo. (Ecuaciones 8¹⁸, 9¹⁹)



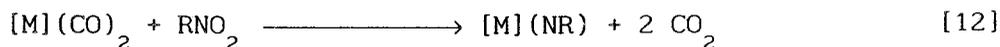
(3) Adición de azidas orgánicas:

Se trata también de una reacción muy general, en la que la formación de la molécula de dinitrógeno proporciona la fuerza termodinámica necesaria para que la reacción se lleve a cabo. Suele además producir cambios en el estado de oxidación del metal (oxidación de éste). Algunos ejemplos pueden ser los reseñados en las ecuaciones 10⁸ y 11²⁰.



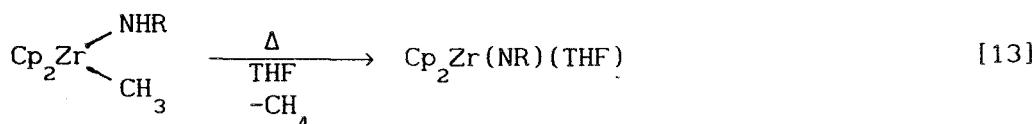
(4) Oxidación de carbonilos metálicos usando nitroderivados:

Este procedimiento se suele emplear para la preparación de compuestos de tipo cluster de hierro y rutenio, conteniendo el ligando alquilimiduro puente:¹²

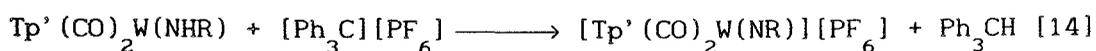


(5) Deshidrogenación de ligandos amido :

Dicha reacción se puede producir intramolecularmente por eliminación de un átomo de hidrógeno por otro ligando ya existente en la molécula. Un ejemplo de este tipo sería la síntesis del primer imidurozirconoceno monomérico, " $\text{Cp}_2^* \text{Zr}=\text{NR}$ "¹⁰.



También puede realizarse intramolecularmente haciendo uso de un agente con capacidad para eliminar un ión hidruro²¹:



III. 1. 4 REACTIVIDAD:

Como se señaló al comienzo de la introducción, a pesar del gran número de complejos con ligandos imiduro aislados en los últimos años, dichos ligandos suelen presentar una gran inercia química, de ahí que su empleo principal sea para estabilizar a los iones metálicos en alto estado de oxidación, proporcionando al mismo tiempo protección estérica a las moléculas correspondientes. Por tanto, actúan principalmente como grupos protectores, y las reacciones químicas suelen ocurrir en otros puntos del complejo.

No obstante, en determinados compuestos el grupo imiduro muestra analogías con el oxo o el alquilideno, pudiendo presentar el nitrógeno imídico carácter electrofílico o nucleofílico, dependiendo sobre todo de la naturaleza del metal.

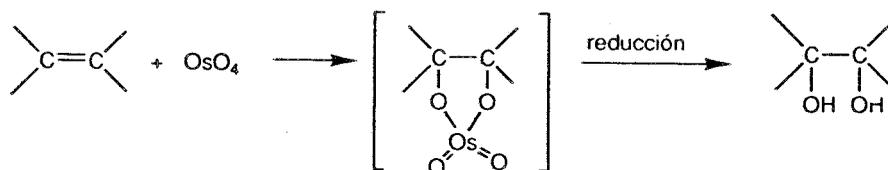
En esta sección se tratará de resumir aquellas reacciones en las que se vea involucrado directamente el nitrógeno del grupo imiduro.

química de los complejos $\text{OsO}_2(=\text{NR})_2$, $[\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{NR}]$ y $\text{Cp}^*\text{Ir}=\text{N}^t\text{Bu}$, los cuales han puesto de manifiesto una interesante y variada reactividad.

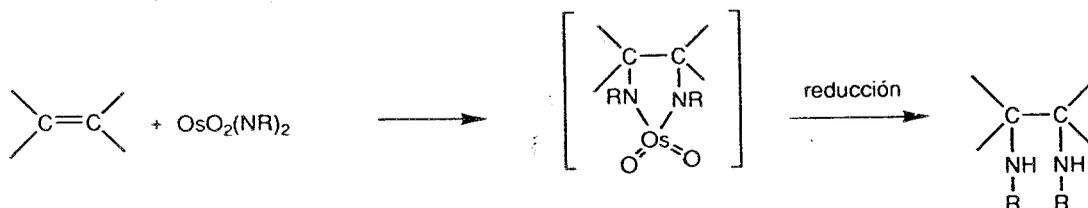
1) Diaminación de olefinas:

La analogía entre los ligandos imiduro y los oxo se basa en el hecho de que muchos de los complejos organoimidicos conocidos y los respectivos oxo-análogos, son isoestructurales. Un ejemplo de lo anterior se manifiesta en las especies OsO_4 y $\text{OsO}_3(=\text{NR})$, que presentan una química similar.

Al igual que el OsO_4 se emplea en química orgánica para producir la hidroxilación de olefinas a glicoles⁴ (de manera similar al KMnO_4), los complejos $\text{OsO}_3(=\text{NR})$, $\text{OsO}_2(=\text{NR})_2$, $\text{OsO}(=\text{NR})_3$, pueden producir



la aminación de olefinas por medio de un mecanismo semejante⁵. Por ejemplo:

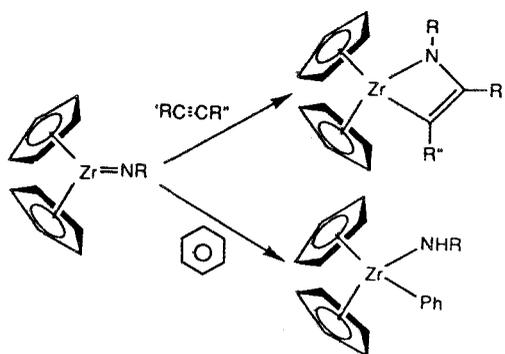


La reacción anterior consiste en una diaminación vecinal directa de olefinas, bastante rara en química orgánica, que refleja el carácter electrofílico del nitrógeno imídico del $\text{OsO}_2(=\text{NR})_2$. Es una reacción estereoespecífica, en la que los grupos NR atacan por la misma cara del alqueno, produciendo una adición *syn*.

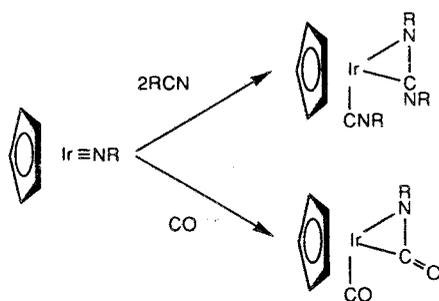
Convendría indicar que el triimiduro complejo no reacciona con las cis-olefinas, mientras que el diimiduro lo hace lentamente, y ambos reaccionan mejor con los alquenos que poseen sustituyentes aceptores de electrones, al contrario de lo que ocurre con el OsO_4 cuya reactividad es tanto mayor cuanto más rico sea el sustrato en electrones.

2) Reacciones basadas en el carácter nucleofílico del átomo de nitrógeno:

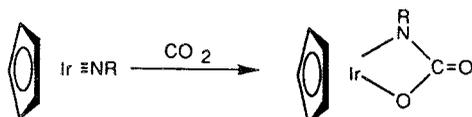
El ejemplo anterior ponía de manifiesto el carácter electrofílico del átomo de nitrógeno del grupo alquilimiduro. A continuación se tratarán algunas reacciones que parecen demostrar una naturaleza nucleofílica de dicho átomo. Por ejemplo, la capacidad que muestra el compuesto $[\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{NR}]$ de adicionar $\text{R}'\text{C}=\text{CR}''$, o activar benceno.¹⁰



Otro ejemplo que muestra el carácter nucleofílico del ligando imiduro lo proporciona la química del $\text{Cp}^*\text{Ir}=\text{N}^t\text{Bu}$.²² El complejo reacciona con dos equivalentes de terc-butilisocianuro con formación de $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{C}(\text{N}^t\text{Bu})_2)$, como resultado de la inserción de una molécula del isocianuro en el enlace múltiple Ir-N para formar una carbodiimida, seguida de la coordinación de otra molécula de CNBu^t al fragmento de 16 electrones. Como se observa en el esquema adjunto, el CO reacciona de manera similar.



El complejo anterior reacciona también con CO_2 , produciéndose una cicloadición [2+2] que origina un metalaciclo y recuerda la reactividad de los alquilidenos y los alquilidinos metálicos. Así, por ejemplo, el complejo $\text{Cp}^*\text{IrPMe}_3(\text{CH}_2)$ reacciona con el CO_2 para dar $\text{Cp}^*\text{IrPMe}_3(\text{CH}_2\text{OCO})$ ²³. Esta semejanza queda confirmada por la reacción entre el complejo de iridio y $(\text{dppe})\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$, que, al igual que los carbenos metálicos, es capaz de desplazar etileno del compuesto de platino, formando $\text{Cp}^*\text{IrN}^t\text{Bu}(\text{dppe})\text{Pt}$.



II-METODOS EXPERIMENTALES

1-Preparación del complejo $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{dme})$ 1. R=
(2,4,6-trimetil)fenil.

Sobre una suspensión de dimolibdato amónico $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, (4.9 g, 14.5 mmol) en 80 ml de dimetoxietano (dme), se añaden secuencialmente y en intervalos de cinco minutos 8 equivalentes de Et_3N disueltos en 10 ml de dme, 17 equivalentes de ClSiMe_3 en 20 ml de dme y 4 equivalentes de (2,4,6-trimetil)fenilamina. La mezcla resultante se calienta a 70°C durante 5 h, se enfría posteriormente hasta alcanzar la temperatura ambiente y se filtra para eliminar las sales de amonio, que se lavan con dme hasta que el líquido filtrante deja de tener color. El filtrado se lleva a sequedad y el sólido rojo que se obtiene, 1, se arrastra con 40 ml de éter de petróleo, se recoge en un Fritz, se lava con éter de petróleo (3x20 ml) y se seca bajo vacío. Rendimiento: 89%.

2-Síntesis del complejo $L_{\text{OEt}}\text{MoCl}(\text{NR})_2$ 2. $L_{\text{OEt}} =$
ciclopentadienil-tris(dietilfosfito-P) cobaltato (III)

Sobre una disolución del compuesto $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{dme})$ (0.6 g, 1.1 mmol) en 40 ml de THF se añade un equivalente de NaL_{OEt} previamente disuelto en 10 ml de THF. Se agita la reacción a la temperatura ambiente durante una noche, y a continuación se evapora el disolvente bajo vacío. El residuo se extrae con Et_2O (20 ml) y se filtra a través de Celita. El líquido rojo se trasvasa a un tubo de Schlenk, se concentra un poco y se añade unos 10 ml de éter de petróleo. Tras enfriar a -20°C se obtienen cristales de color rojo del compuesto 2. Rdto: 70%

3- Preparación del complejo $Tp^*MoCl(NR)_2$, 3. $Tp^* =$ tris[(3,5)-dimetilpirazolil]borato.

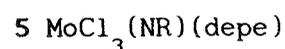
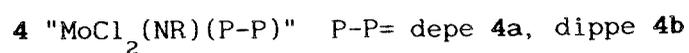
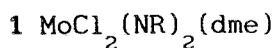
Sobre una disolución formada por 0.6 g de $MoCl_2(NR)_2(dme)$ (1.1 mmol) en 50 ml de THF se añade un equivalente de KTp^* y se agita la mezcla durante 2 días a la temperatura ambiente. Tras ese tiempo se evapora el disolvente hasta sequedad y el residuo se extrae con 40 ml de éter de petróleo, se centrifuga y se concentra. Después de enfriar a $-20^{\circ}C$ se obtiene el compuesto 3 en forma de sólido de color rojo. Rdto: 25%

4- Formación de los compuestos " $MoCl_2(NR)(P-P)$ ": $P-P =$ depe, 4a; dippe, 4b.

A una disolución de $MoCl_2(NR)_2(dme)$ (0.4 g, 0.7 mmol) en 30 ml de tolueno, se le añade un equivalente de depe (disolución 1M en THF). Tras 3 h de agitación a la temperatura ambiente se da por concluida la reacción, trasvasándose el líquido a otro matraz para separarlo de una pequeña cantidad de aceite que se forma. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo se extrae con una mezcla de dme/THF (4:1), se centrifuga y se concentra. Al dejarlo en reposo a la temperatura ambiente se obtiene el complejo 4a con un rendimiento del 60 %.

El mismo procedimiento se emplea para la síntesis del análogo con dippe 4b. Rdto: 45 %.

RELACION DE NUEVOS COMPUESTOS SINTETIZADOS



DATOS ANALITICOS DE LOS COMPLEJOS 1-4

	C	H	N
1 $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{dme})$	(50.48%)	(6.12%)	(5.35%)
	50.08%	6.55%	5.35%
2 $\text{L}_{\text{OEt}}\text{MoCl}(\text{NR})_2$	(45.04%)	(6.11%)	(3.00%)
	44.60%	6.15%	3.01%
3 $\text{Tp}^*\text{MoCl}(\text{NR})_2$	(57.00%)	(6.3%)	(16.1%)
	56.5%	6.6%	16.2%
4a " $\text{MoCl}_2(\text{NR})(\text{depe})$ " · 1/2 CH_2Cl_2 (42.7%)	(6.38%)	(2.55%)	
	43.4%	6.51%	2.59%
4b " $\text{MoCl}_2(\text{NR})(\text{dippe})$ " · CH_2Cl_2 (44.5%)	(6.8%)	(2.16%)	
	43.9%	6.9%	1.76%

TABLA 1 .Valores calculados entre paréntesis.

III- RESULTADOS Y DISCUSION

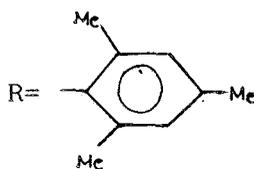
Como se ha indicado previamente en la introducción del presente capítulo, la síntesis de complejos conteniendo ligandos imiduro (=NR) ha experimentado un crecimiento notable desde que en 1978 Sharpless y colaboradores consiguieran con éxito la aminación de olefinas usando los compuestos $\text{OsO}_x(\text{NR})_{4-x}$ $x=1,2,3$. No obstante, y debido al carácter donador π de los ligandos imiduro, los complejos de esta clase se han utilizado fundamentalmente para estabilizar metales en alto estado de oxidación y como grupo protector del centro metálico. Dentro de este conjunto merece la pena mencionar los compuestos $\text{M}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{N}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{-i-Pr})(\text{OR})_2$ $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$, que son eficientes catalizadores para la metátesis de olefinas.²⁴

A continuación se expondrán los resultados obtenidos durante la realización de la actual Tesis Doctoral, en el ámbito de la síntesis y reactividad de los imiduro complejos de Mo(VI). Conviene destacar que se trata de estudios preliminares, desarrollados durante el último periodo de realización de esta Tesis Doctoral, cuya finalidad primordial es la apertura de una nueva línea de investigación en nuestro grupo de trabajo sobre la química de los imiduro complejos. Consideramos que la síntesis y la caracterización estructural de los compuestos que se describen en este capítulo se ajustan a los objetivos previstos aunque como resultará obvio de su lectura, la caracterización de la mayoría de los compuestos aquí descritos es todavía incompleta y requiere investigaciones adicionales que en este momento se están realizando por otros miembros de nuestro grupo de trabajo.

1- SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL COMPLEJO $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{DME})$ $\text{R}=2,4,6$ trimetilfenil. (1)

Para llevar a cabo la preparación del compuesto 1, se ha empleado la estrategia de síntesis utilizada por Schrock y colaboradores para los complejos análogos conteniendo aminas aromáticas 2,6-disustituidas¹⁷.

El producto 1 se obtiene al añadir sobre una suspensión de dimolibdato amónico $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ en dimetoxietano (DME), aproximada y consecutivamente 8 equivalentes de NEt_3 , 17 equivalentes de SiMe_3Cl y 4 equivalentes de la amina correspondiente, 2,4,6-(trimetil)fenilamina (ecuación 15). A continuación se calienta la mezcla de reacción a 70°C bajo atmósfera de nitrógeno, durante 5 horas. La posterior filtración para eliminar las sales amónicas formadas permiten la obtención del producto 1 con alto rendimiento.



El papel del Me_3SiCl consiste en reemplazar los ligandos oxo por cloruro, originando hexametildisiloxano²⁵, mientras que la adición de NEt_3 tiene por objeto eliminar el ácido clorhídrico formado.

Los datos recogidos en la Tabla 1 (pág 167) así como los espectroscópicos (Tabla 2, pág 171) ratifican la formulación $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{DME})$. La existencia de dos absorciones en el espectro de ^1H a 3.38 y 3.30 ppm, y sus correspondientes señales a 62.0 y 71.9 ppm en el de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ son características de una molécula de dimetoxietano coordinada. La anchura observada en las resonancias de ^1H parecen indicar que hay intercambio de dimetoxietano en la escala de tiempo de RMN. La labilidad de este ligando ha sido también apreciada en otros compuestos de similar composición¹⁷. Teniendo en cuenta que el dimetoxietano está forzado a ocupar dos posiciones de coordinación cis, las posibilidades de ubicación de los dos pares de ligandos restantes (Cl y NR), permiten proponer tres disposiciones geométricas diferentes para el complejo 1, (Figura 4).

1	$\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{DME})$ ^1H , 200MHz, C_6D_6 :	CH_3 para 2.02(s,6H)	CH_3 orto 2.66(s,12H)	dme 3.30(sa,2 CH_2) 3.38(sa,2 CH_3)	Ph 6.56(s,4H)
	^{13}C ^1H , 125MHz, CD_2Cl_2	21.1 (s)	18.5 (s)	62.0 (s) 71.9 (s)	129.4(s) C orto 134.3(s) C meta 137.0(s) C para 154.9(s) C ipso
2	$\text{L}_{\text{OEt}}\text{Mo}(\text{NR})_2\text{Cl}$ ^1H , 500MHz, C_6D_6 :	^{31}P ^1H : A: 122.6		SISTEMA AX_2 X: 109.8 J_{AX} : 153 Hz	
	L_{OEt}	NR			
		1.02(t,7Hz,2 CH_3); 1.27(t,7Hz,2 CH_3); 4.88 (s) Cp	1.12(t,7Hz,2 CH_3); 3.9-4.4(m,6 CH_2)	2.11 (s,6H) CH_3 para 2.69 (s,12H) CH_3 orto 6.67 (s,4H) CH (Ph)	
	^{13}C ^1H , 125MHz L_{OEt}	NR			
		16.1-16.6 6 CH_3 ; 61.0(d,9.5Hz,2 CH_2); 89.0 (s) Cp	60.7(t_{ap} ,4Hz,2 CH_2) 62.05(t_{ap} ,4Hz,2 CH_2)	18.7(s) CH_3 para 20.7(s) CH_3 orto	127.9(s) C orto 131.5(s) C meta 132.9(s) C para 155.7(s) C ipso
	IR: 3115 cm^{-1} , Cp;	1100 cm^{-1} , P=0			
3	$\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NR})_2\text{Cl}$ ^1H , 300MHz, C_6D_6 :	IR: 2548, 1538 cm^{-1} Tp^*			
		1.72(s) CH_3 ; 2.09(s) CH_3 ; 3CH (Tp^*): 5.33 (s);	1.97(s) CH_3 ; 2.31(s) CH_3 ; 5.53(s);	2.03(s) CH_3 ; 2.59(s) CH_3 ; 5.55(s);	2.06(s) CH_3 ; 3.38(s) CH_3 ; CH(Ph): 6.40(s,2H); 6.64(s,2H)
	^{13}C ^1H , 75MHz	9 CH_3 : 11.9; 12.0; 12.4; 14.3; 14.6; 15.1; 16.9; 18.5; 20.8 3CH(Tp^*): 106.5; 106.7; 107.0			
		12 C cuaternarios: 127.8; 129.0; 133.5; 138.1; 141.2; 142.6; 145.3; 152.9; 153.7; 153.3; 153.5			

Tabla 2. Datos espectroscópicos de los complejos 1-3.

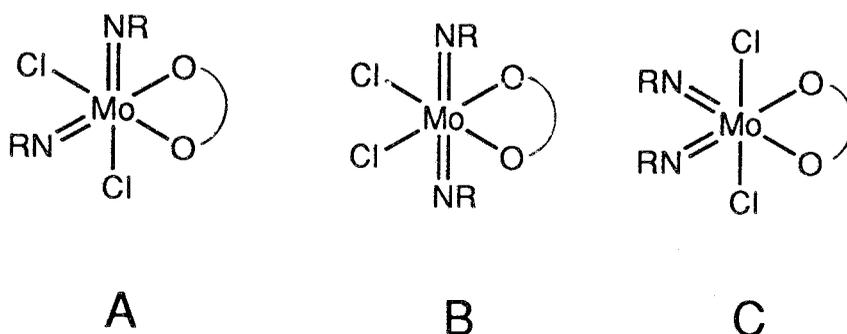


Figura 4

En (A) la molécula no presenta ninguna simetría y los ligandos imiduro no son equivalentes a diferencia de lo que ocurre en las estructuras (B) y (C), en las que la molécula posee simetría C_{2v} que origina que ambos imiduros sean isocronos. La presencia en el espectro de ^1H de una única resonancia para los 6 H de los grupos CH_3 en *orto* (2.02 ppm), otra para los 12 átomos de H de los CH_3 en *para* (2.66 ppm) y un único singlete también para los 4 H de los CH aromáticos (6.56 ppm) verifican la equivalencia de los imiduros coordinados. En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, como se espera, aparecen un singlete para los grupos CH_3 en *orto* (18.55), otro para los CH_3 en *para* (21.07), y tan sólo cuatro señales para los átomos de C aromáticos (129.4, 134.3, 137.0, 154.9 ppm) (Figura 5, pág 173). Por tanto, sobre la base de la equivalencia química de los ligandos imiduro, se puede desechar la estructura (A).

Debido a que la existencia de dos ligandos imiduro mutuamente trans promueve una gran competencia por los orbitales d del metal, la formulación (C) parece más razonable que la (B) ya que en ella se evita tal competencia y por otra parte se optimiza la componente π del enlace (no hay que olvidar que los ligandos imiduro son buenos donadores π). Atendiendo a estas consideraciones, la estructura que se propone para este compuesto es la que se muestra en la Figura 6 (pág 173).

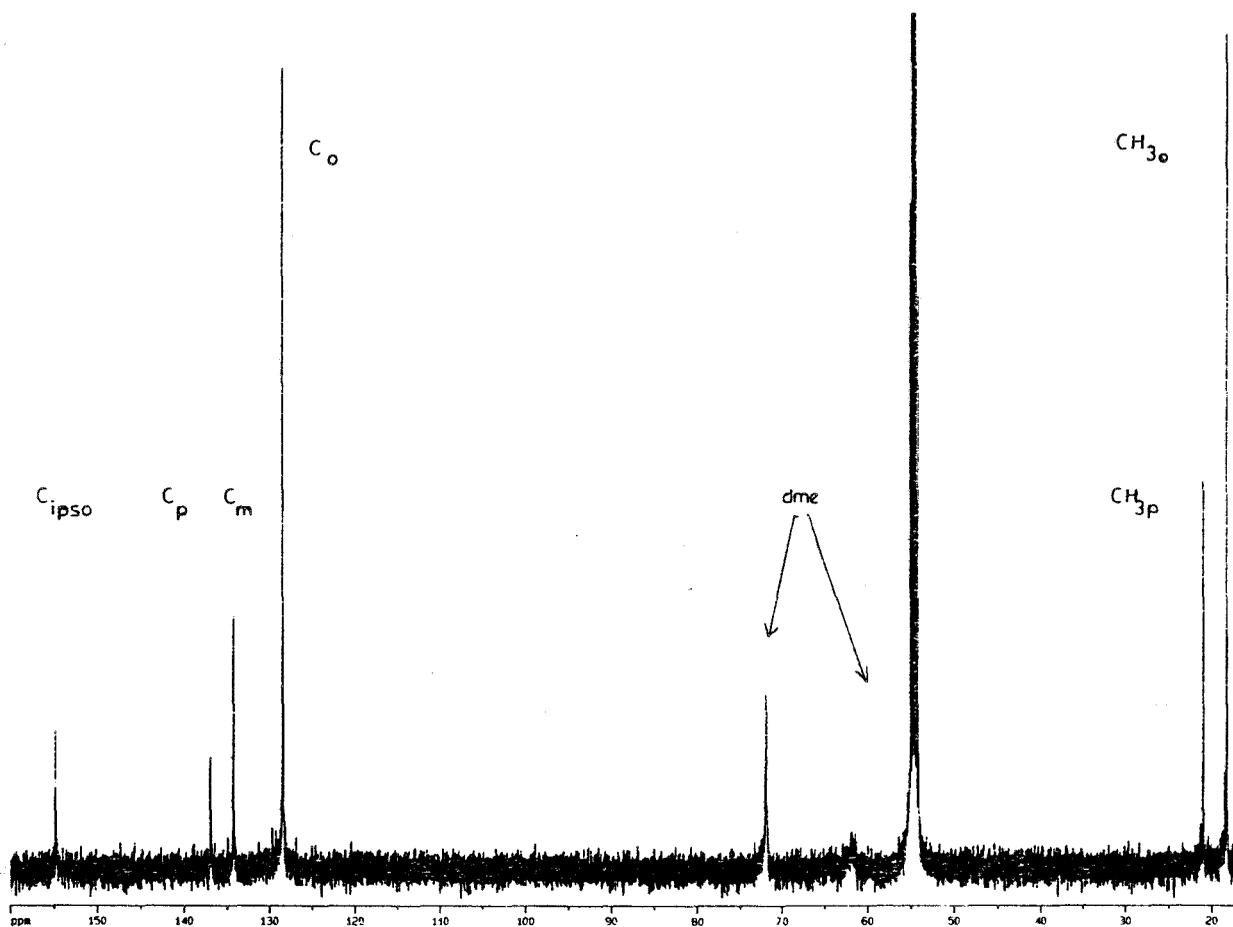


Figura 5. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{dme})$

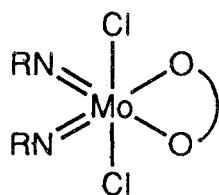


Figura 6

2- REACTIVIDAD DEL COMPLEJO 1 FRENTE A LIGANDOS ANIONICOS TRIDENTADOS

A continuación se discutirán las reacciones del complejo $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{DME})$ con dos ligandos aniónicos tridentados: el ligando de Kläui²⁶ (ciclopentadienil -tris(diethylfosfito-P) cobaltato (III) de sodio), que posee tres átomos de O donadores (Figura 7), y el tris-[(3,5)-dimetilpirazolil] borato de potasio, un ligando del grupo de los poli(pirazolil)boratos preparados e investigados por Trofimenko, KTP^* , que puede actuar como ligando trihapto, formalmente donador de 5 electrones, a través de sus tres átomos de N³⁷ (Figura 13, pág 183).

En principio, sobre la base de la estructura propuesta para el complejo 1 (Figura 6, pág 173), y teniendo en cuenta la labilidad del dimetoxietano, que permite su fácil desplazamiento, es de esperar que la reacción del compuesto 1 con los ligandos anteriores, L, origine compuestos de composición $\text{M}(\text{L})(\text{NR})_2\text{Cl}$.

2.1- Reactividad del $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{DME})$ 1, frente al ligando de Kläui

Antes de describir los resultados de esta reacción conviene hacer algunos comentarios sobre la síntesis y algunas propiedades del ligando de Kläui. Este se prepara por calentamiento del cobaltoceno, a 100°C, sin disolvente, en presencia del correspondiente diéster del

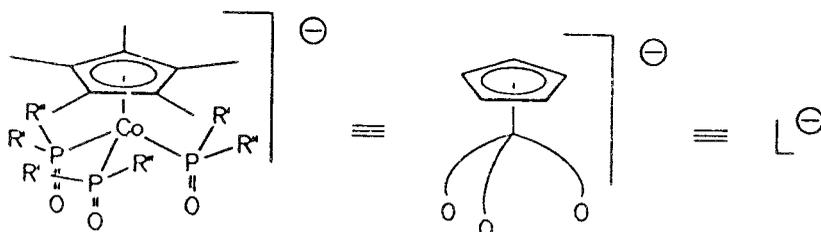
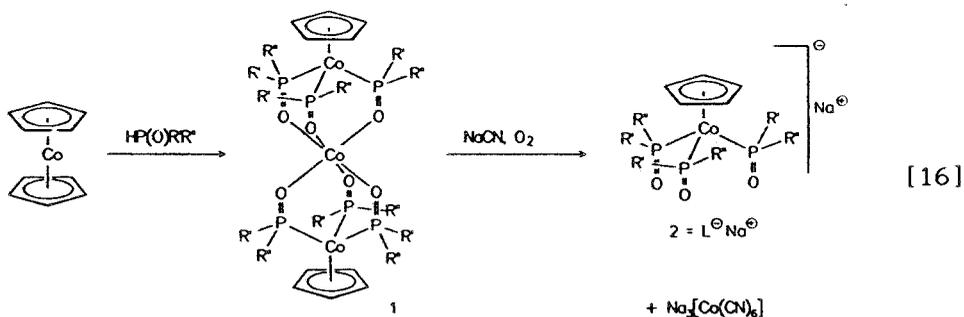


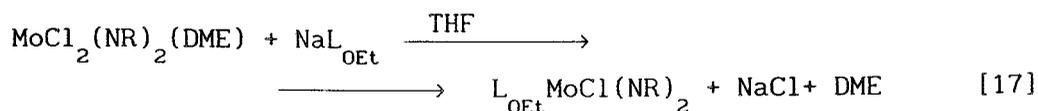
Figura 7

ácido fosforoso (en nuestro caso, el de dietilo), obteniéndose en primer lugar el complejo $\text{Co}(\text{L}_{\text{OEt}})_2$, el cual, tras posterior tratamiento con cianuro de sodio en presencia de oxígeno, origina el complejo deseado (ecuación 16).



Se trata de un ligando monoaniónico tridentado, cuyos átomos donadores son de oxígeno. Presenta simetría C_{3v} y muestra una fuerte tendencia a formar un enlace tridentado facial. Del estudio de los espectros electrónicos de sus complejos se ha deducido que se trata de un ligando de campo más débil que el agua y extremadamente duro. Por tanto, se podría pensar que, al igual que los 'oxo', es apto para estabilizar a los metales en altos estados de oxidación. En la práctica también estabiliza (y de hecho lo hace mejor que el Cp) a los fragmentos carbonílicos como los $\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). La estabilidad de los compuestos de esta clase se debe tanto a la oxofilia de los metales como al hecho de que el Ligando de Kläui es un buen donador π ²⁶.

La reacción entre el $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{DME})$ y el ligando de Kläui, L_{OEt} , permite el aislamiento del nuevo compuesto $\text{L}_{\text{OEt}}\text{MoCl}(\text{NR})_2$ 2 (ecuación 17). Se trata de un sólido cristalino de color rojo, estable al aire en estado sólido, muy soluble en los disolventes orgánicos comunes como el Et_2O o el tolueno, aunque poco soluble en éter de petróleo.



La coordinación del ligando de Kläui al centro metálico a través de los átomos de oxígeno se puede deducir de los datos de IR, entre los que aparece una banda ancha, muy característica, centrada a 1100 cm^{-1} que se debe a la vibración de tensión del enlace P=O. En la sal de sodio, NaL_{OEt} , dicha banda aparece aproximadamente²⁷ a 1170 cm^{-1} , por lo que el desplazamiento observado de alrededor de 70 cm^{-1} hacia números de onda más bajos se debe a una disminución del orden de enlace P=O como resultado de la coordinación del ligando trípode al centro metálico.

En la Tabla 3 se resumen los datos espectroscópicos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ obtenidos para algunos complejos del ligando de Kläui (sólo se indican las resonancias características de dicho ligando)²⁸⁻³²:

Complejo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}$		Cp	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
$(\text{L}_{\text{OEt}}\text{WO})_2(\mu\text{-O})$	1.25(t, 36H, Me) 3.9-4.6(m, CH_2)	- -	5.11	-
$\text{L}_{\text{OEt}}\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-alilo})$	1.2 (t, 18H, Me) 3.8-4.3(m, CH_2)	17.0(Me) 61.4(ta, CH_2)	4.94	89.8
$[\text{L}_{\text{OEt}}\text{Rh}]_2(\mu\text{-CO})_3$	1.26(t, Me)	-	5.00	-
$[\text{L}_{\text{OEt}}\text{W}(\text{CO})_2]_2$	1.2(t, 7) 3.7-4.4(m)	-	4.8	-
$[\text{L}_{\text{OEt}}\text{Ru}(\text{CO})_3]^+$	1.39(t, 18H, Me) 4.25(m)	16.7(Me) 62.5	5.34	90.8
$\text{L}_{\text{OEt}}\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})$ M=Cr, Mo, W	1.3(3 tripletes) 4.1(m)	-	5.0	-

Tabla 3

El espectro de RMN de ^1H del complejo 2 contiene tres tripletes debidos a los protones metílicos de los grupos etilo del ligando tridentado (Figura 9a, pág 178). Este hecho sugiere que el ligando se une de manera rígida al metal, a diferencia de lo que ocurre en los complejos incluidos en la Tabla 3, para los que se observa, en la mayoría de los casos, un único triplete para los 18 H de los 6 CH_3 . La única excepción a este respecto lo constituye el complejo $\text{L}_{\text{OEt}}\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})^{32}$ en el que, como en el compuesto 2, se observan tres tripletes, y para el que se sugiere que el ligando L_{OEt} no gira alrededor del centro metálico. El resto de las señales de RMN de ^1H características del compuesto 2 lo constituyen las debidas a los grupos CH_2 que aparecen como bandas anchas, en general bien resueltas, en la zona comprendida entre 3.9-4.4 ppm (el acoplamiento tanto a los protones metílicos como al núcleo de ^{31}P motiva la compleja multiplicidad de estas señales), y la resonancia del C_p que aparece a 4.9 ppm.

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{L}_{\text{OEt}}\text{Mo}(\text{NR})_2\text{Cl}$ exhibe un sistema de spin AX_2 (Figura 9b) con $\delta_{\text{A}}= 122.6$, $\delta_{\text{X}}= 109.8$ y $J_{\text{AX}} \approx 153$ Hz, lo que pone de manifiesto la equivalencia de dos de los tres átomos de fósforo. La señal que aparece a campo más bajo se puede asignar al átomo de fósforo en trans con respecto al ligando Cl^- . En la Tabla 4 se reflejan los datos de otros complejos relacionados con 2. En todos ellos se aprecia el mismo sistema de spin AX_2 .³¹

COMPLEJO	SISTEMA AX_2		
	δ_{A}	δ_{X}	J_{AX}
$[\text{L}_{\text{OEt}}\text{Ru}(\text{CO})(\text{THF})_2]^+$	114.2	128.0	140Hz
$[\text{L}_{\text{OEt}}\text{Ru}(\text{CO})(\text{dioxano})_2]^+$	114.1	129.6	139Hz
$\text{L}_{\text{OEt}}\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{OMe})$	122.9	113.8	157Hz

TABLA 4

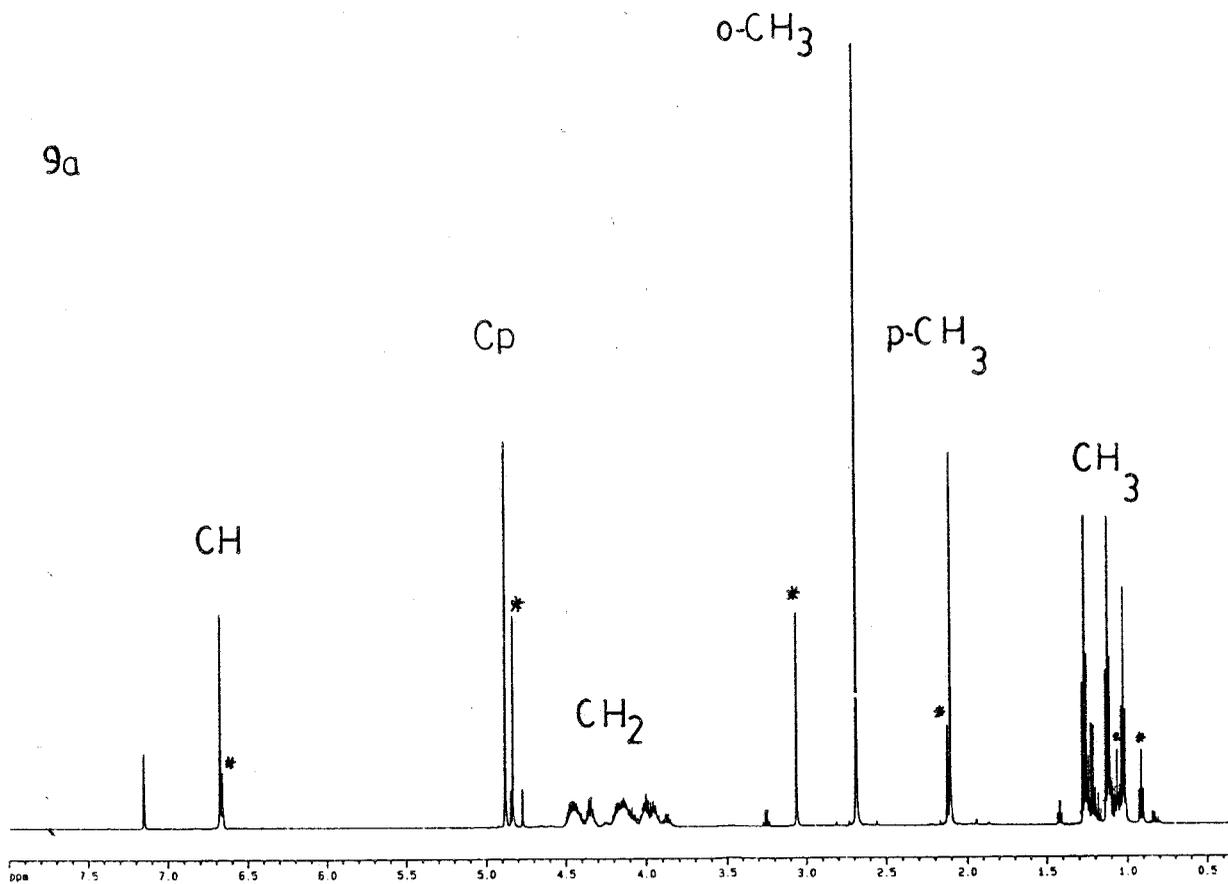
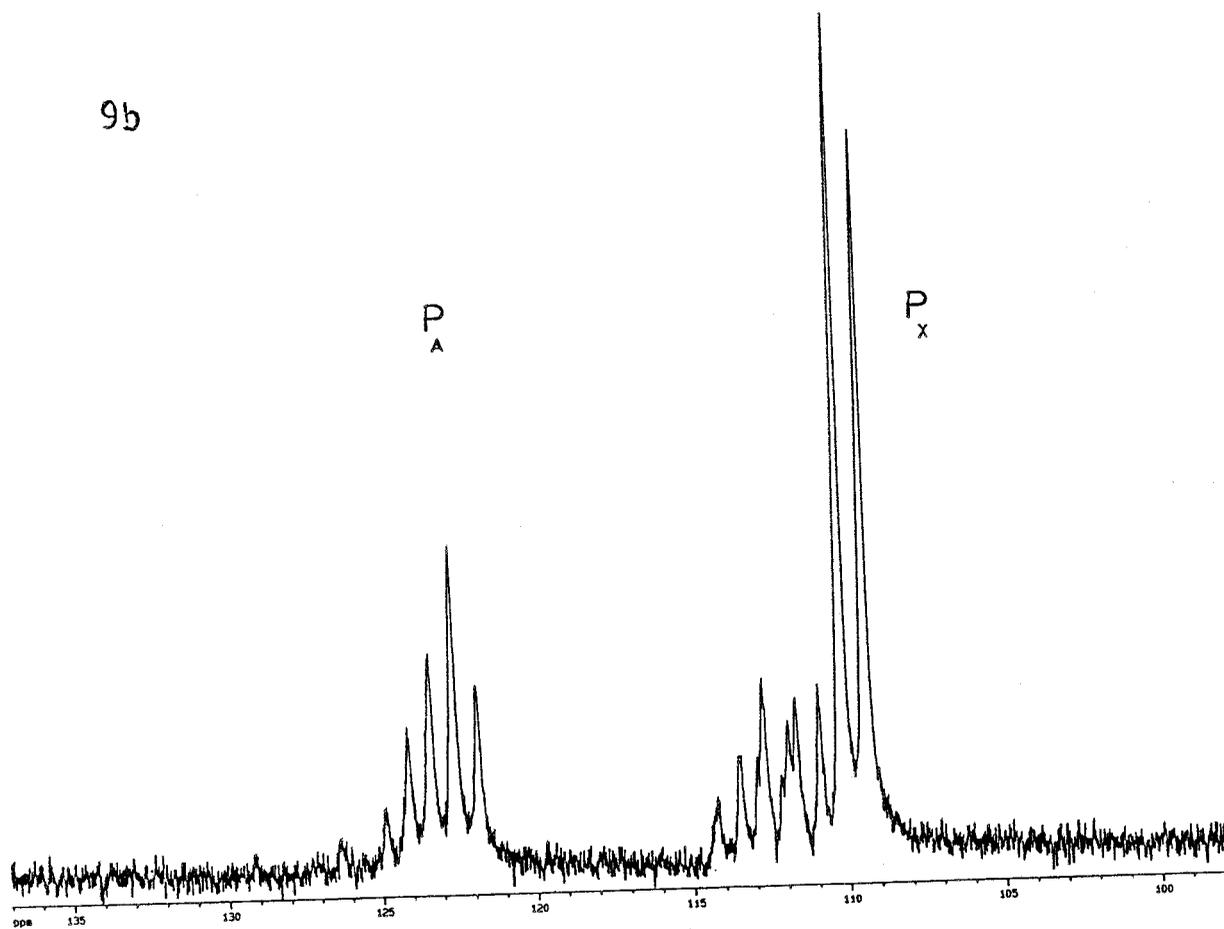


Figura 9. Espectros de RMN de ^1H (9a) y $^{31}\text{P}|^1\text{H}|$ (9b) del complejo $\text{L}_{\text{OEt}}\text{MoCl}(\text{NR})_2$

La rigidez del ligando trípode también se pone de manifiesto en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 10), en el que se observan entre 16.1 y 16.6 ppm las señales debidas a los grupos CH_3 del ligando tridentado. Los CH_2 aparecen como tres grupos de resonancias claramente diferenciadas: dos tripletes de acoplamiento virtual centrados a 60.7 y 62.0 ppm ($J_{\text{ap}} \approx 4$ Hz) para los CH_2 unidos a los fragmentos OP equivalentes, y un doblete a 61.1 ppm con $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz para el CH_2 unido al átomo de fósforo singular. El ligando Cp origina un singlete a 89.0 ppm.

Si se comparan los datos de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligando de Kläui coordinado del compuesto 2 (Tabla 2, pág 171) con los recogidos en la Tabla 3 (pág 176), se concluye que no existen diferencias apreciables en los valores de δ , lo que parece indicar que los núcleos de ^1H y ^{13}C están lo suficientemente alejados del centro metálico (Mo) como para que éste influya de forma apreciable en sus respectivos desplazamientos químicos.

La equivalencia de los grupos imiduro se pone de manifiesto de la observación en el espectro de ^1H de una absorción a 2.1 ppm (singlete) y otra a 2.7, también como singlete pero de intensidad doble que la anterior, debidas a los grupos CH_3 en *para* y *orto* respectivamente, junto con una única resonancia a 6.7 para los CH del grupo fenilo (Figura 9a, pág 178). En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 10) se observa una única señal para los grupos CH_3 en *orto* (20.7 ppm), otra para los CH_3 en *para* (18.8 ppm), y 4 señales para los átomos de C aromáticos, como cabe esperar para grupos equivalentes de esta clase que además giran libremente en torno al enlace $\text{N}-\text{C}_{\text{ipso}}$.

En virtud de los datos espectroscópicos obtenidos se puede proponer para este complejo una estructura en la que el ligando tridentado, enlazado a través de sus átomos de oxígeno, ocupa tres posiciones de coordinación faciales, mientras que los dos imiduros y el ligando cloruro llenan las tres restantes (Figura 11, pág 181).

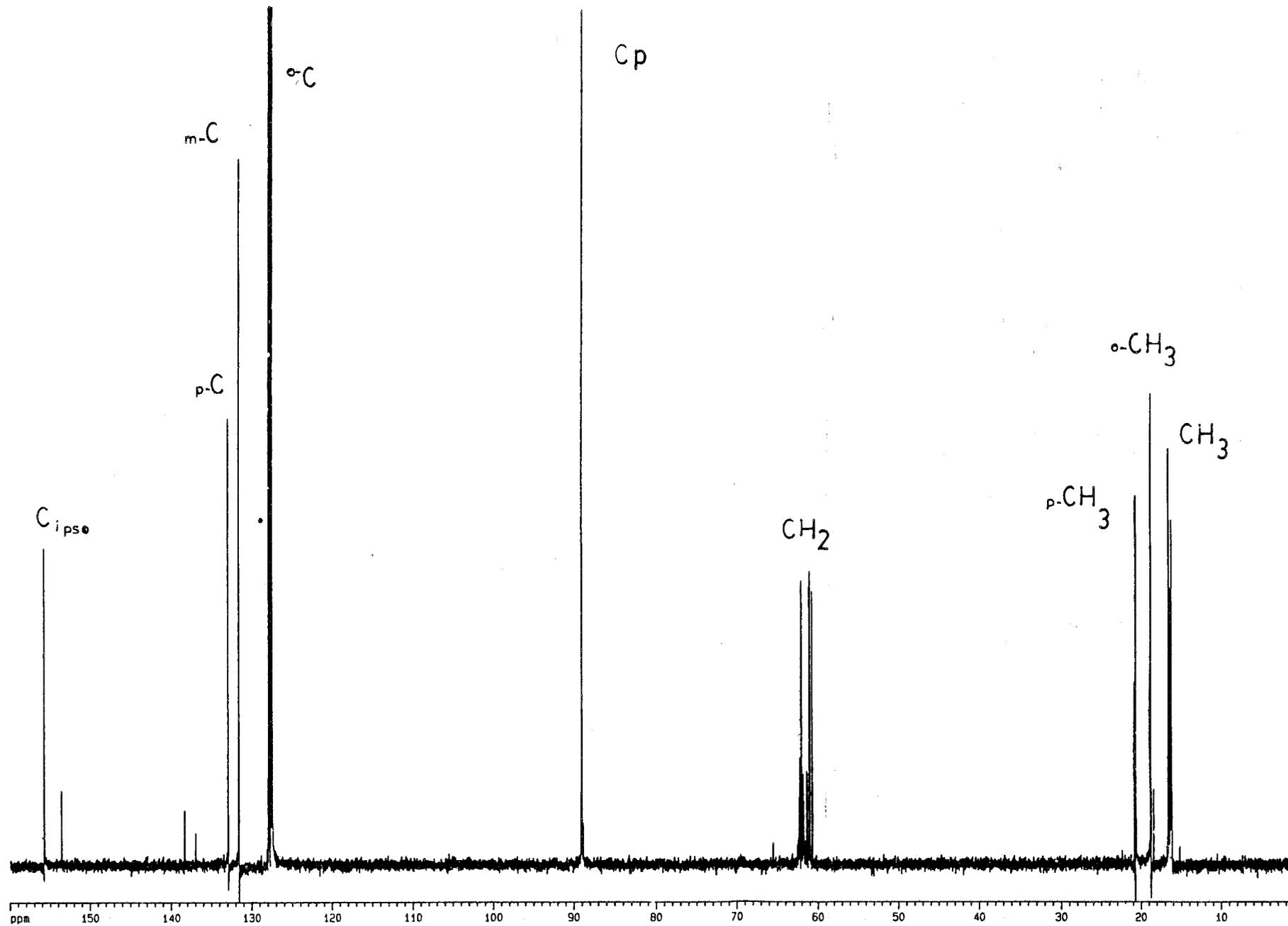


Figura 10. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{L}_{\text{OEt}}\text{Mo}(\text{NR})_2\text{Cl}$

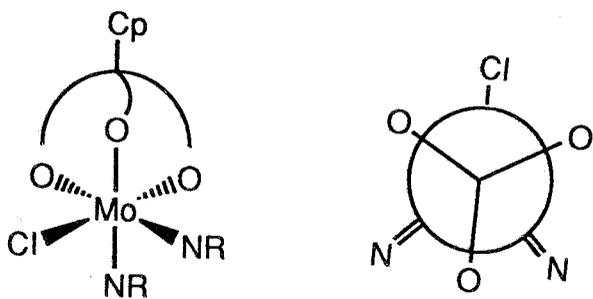


Figura 11

Una estructura de esta clase tendría propiedades de simetría que estarían claramente de acuerdo con los datos de RMN antes comentados, puesto que la naturaleza de los ligandos presentes en la molécula determinaría la existencia de un plano de simetría. Esta suposición se ha confirmado mediante un estudio de difracción de rayos-X, cuyos resultados se exponen en forma de perspectiva ORTEP en la Figura 12.

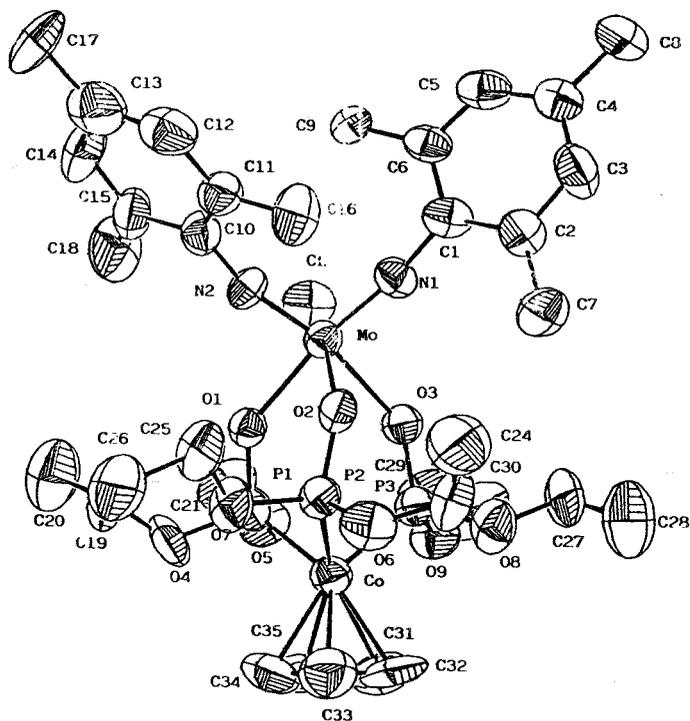


Figura 12

Mo - C1	2.385(3)	Mo - O1	2.187(8)
Mo - N1	1.728(9)	Mo - O2	2.076(8)
Mo - N2	1.744(9)	Mo - O3	2.236(8)
O2 - Mo - O3	78.7(3)	N1 - Mo - O1	169.9(4)
O1 - Mo - O3	79.9(3)	N1 - Mo - N2	101.2(4)
O1 - Mo - O2	82.1(3)	C1 - Mo - O3	86.1(2)
N2 - Mo - O3	167.1(4)	C1 - Mo - O2	160.5(2)
N2 - Mo - O2	93.6(4)	C1 - Mo - O1	83.3(2)
N2 - Mo - O1	88.8(4)	C1 - Mo - N2	98.9(3)
N1 - Mo - O3	90.2(4)	C1 - Mo - N1	94.1(4)
N1 - Mo - O2	98.0(4)		

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) representativos del
 complejo $L_{OEt} Mo(NC_9H_{11})_2Cl$

En la figura anterior puede observarse que los enlaces Mo-O en trans respecto a los ligandos imiduro son apreciablemente más largos que el enlace Mo-O2 en trans al cloro, tal vez debido a la elevada influencia trans que ejerce dicho ligando imiduro. Las diferencias observadas entre las distancias Mo-O1 y Mo-O3 se pueden deber a efectos electrónicos ya que si ambos ligandos imiduro donaran formalmente cuatro electrones al metal habría 20 electrones en la molécula.

Un estudio más detallado de los espectros de $^{13}C\{^1H\}$, $^{31}P\{^1H\}$ y sobre todo de 1H permite detectar la existencia de una segunda especie, minoritaria, que se formaría en el transcurso de la reacción. Las intensidades relativas de sus señales en el espectro de 1H (las señales de este nuevo complejo se han marcado con * en la Figura 9a, pág 178) parecen indicar que sólo existe un ligando imiduro por cada ligando de Kläui. Los datos disponibles no permiten sin embargo deducir la estructura de esta sustancia de manera inequívoca, aspecto sobre el que se trabaja en la actualidad en nuestro Departamento.

2.2- Reactividad del $\text{MoCl}_2(=\text{NR})_2(\text{DME})$ 1, frente al KTp^*

El ligando tris-[3,5-dimetilpirazolil]borato, Tp^* (Figura 13), es un ligando monoaniónico tridentado³⁴ que normalmente ocupa tres posiciones de coordinación faciales aunque se conocen diversos complejos en los que actúa como bidentado. Obviamente difiere del ligando de Klaui, L_{OEt}^- , en la naturaleza de los átomos donadores y también en su mayor requerimiento estérico.³⁵

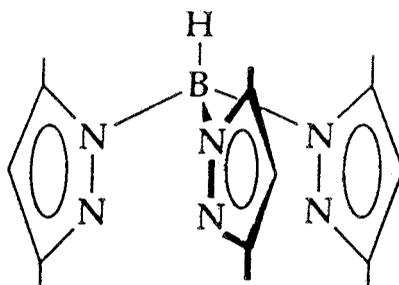


Figura 13

La reacción entre el compuesto 1 y el KTp^* , en THF, origina el complejo $\text{Tp}^* \text{Mo}(\text{NR})_2\text{Cl}$ 3 (ecuación 18), que es un sólido de color rojo, algo soluble en éter de petróleo y muy soluble en Et_2O y tolueno. El bajo rendimiento de la reacción (25%) se debe a la formación



adicional durante este proceso de un segundo producto, un sólido de color violeta, insoluble en los disolventes orgánicos apolares, soluble en CH_2Cl_2 , y que todavía no ha podido ser caracterizado, aunque sus espectros de RMN confirman la presencia de Tp^* y la ausencia de ligandos imiduro, de donde se deduce que podría tratarse de un producto de descomposición de 3. Existen precedentes bibliográficos de complejos isoelectrónicos inestables, como el $\text{CpCr}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Br}$, el cual se descompone lentamente en disolución originando un nuevo producto diamagnético que, sin embargo, no ha podido ser identificado³⁶.

La formulación que se propone para el compuesto 3 está de acuerdo con los datos analíticos obtenidos (Tabla 1, pág 167), y aunque los parámetros espectroscópicos están en general en buena concordancia con la misma (Tabla 2, pág 171) existen algunas discrepancias. Por ello se considera conveniente aplazar la discusión de estos resultados y efectuar una propuesta estructural hasta tanto se hayan clarificado estas aparentes contradicciones.

2.3- Reactividad del complejo $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{DME})$ frente a fosfinas bidentadas (depe, dippe).

La reacción entre el $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{DME})$ y un equivalente de la correspondiente fosfina bidentada (depe, dippe) en tolueno permite la obtención de un sólido rojo, que puede cristalizarse desde mezclas de DME y THF, siendo soluble en THF o CH_2Cl_2 y poco soluble en acetona.

Los datos espectroscópicos obtenidos para esta sustancia (Tabla 5, pág 185) parecen indicar que se trata de un único producto de naturaleza diamagnética. La medida de conductividad, llevada a cabo en dimetilformamida para el derivado de la depe, arroja un valor de $\Lambda = 16\mu\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, muy pequeño para que se trate de un electrolito, indicando en consecuencia la naturaleza neutra de estos compuestos.

Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ exhiben las señales características de los sistemas de spin AX (P-P = depe, $\delta_A = 49.9$, $\delta_X = 14.2$, $J_{AX} = 9.6\text{Hz}$; P-P = dippe, $\delta_A = 56.7$, $\delta_X = 13.5$, $J_{AX} = 9.6\text{Hz}$). Ello sugiere que los dos átomos de fósforo se encuentran en entornos químicos muy diferentes, lo que por otra parte descarta la idea de que se haya producido una simple sustitución del ligando dimetoxietano por la fosfina bidentada.

4 $\text{MoCl}_2(\text{NR})(\text{P-P})$

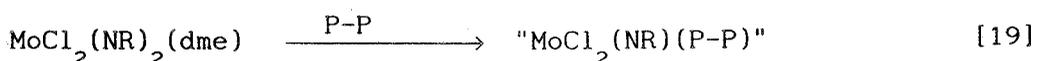
4a) P-P: depe		4b) P-P: dippe
^1H , 500MHz, CD_2Cl_2	$^{31}\text{P} ^1\text{H} $, 81MHz	^1H , 300MHz
0.57-0.61 (a)	A: 49.9	0.9-2.4 (señales anchas) dippe
0.88 (a)	X: 14.3	2.87 (s) CH_3 Orto
1.14 (m)	J_{AX} : 8.8 Hz	2.44 CH_3 para
1.41-1.44(a) depe		6.97 (s) CH imiduro
1.77 (a)		
1.91 (a)		
2.02 (s) CH_3 para		
2.19 (a) depe		
2.95 (s) CH_3 orto		
6.57 (s) CH (Ph)		
		$^{31}\text{P} ^1\text{H} $: A: 56.7; X: 13.5; J_{AX} : 9.6 Hz
$^{13}\text{C} ^1\text{H} $, 125MHz, CD_2Cl_2		$^{13}\text{C} ^1\text{H} $, 75MHz, CD_2Cl_2
9.8 (s) CH_3		18.9 (d, 3.2) CH_2
10.0 (s) CH_3		19.7 (a) CH_3
10.3 (s) CH_3		19.9 (s) CH_3 orto
10.9 (s) CH_3		20.3 (d, 2.0) CH_3
16.9 (d, 11.9Hz) CH_2		22.1 (s) CH_3 para
17.5 (d, 10.7Hz) CH_2		24.4 (d, 6.0) CH
18.8 (d, 28.0Hz) CH_2		25.7 (d, 21.7) CH
20.9 (d, 21.9Hz) CH_2		27.0 (d, 17.0) CH
21.3 (s) CH_3 orto		24.8 (d, 5.6) CH
23.0 (s) CH_2 depe (cadena)		129.1 (s) C (Ph)
23.9 (s) CH_2 para		142.6 (s) C (Ph)
25.7 (a) CH_2 depe (cadena)		154.4 (s) C ipso
130.6; 143.5; 145.4 (s) C (Ph)		
155.6 (d, 11.7 Hz) $\underline{\text{C}}-\text{N}$		

Tabla 5. Datos espectroscópicos de los complejos 4a y 4b

Los espectros de ^1H muestran resonancias muy anchas para los átomos de H de las fosfinas, y singletes para los del grupo imiduro (P-P = depe, 2.02 (Me_{para}), 2.95 (Me_{orto}), 6.57 (CH); P-P = dippe, 2.44 (Me_{para}), 2.87 (Me_{orto}), 6.97 (CH)). La equivalencia de los grupos Me en *orto* y de los CH del imiduro se debe al giro del grupo fenilo en torno al enlace N-C_{ipso}. Otro dato a tener en cuenta es que la relación de las integrales de los átomos de H de las fosfinas y la de los imiduros parecen revelar que existe una única agrupación imiduro, NR, por cada fosfina quelatante (Figura 14a, pág 187).

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del derivado de la depe (figura 14b), aparecen los grupos CH_3 como singletes anchos, los CH_2 de los grupos etilo como dobletes y los CH_2 de la cadena como multipletes anchos. El C_{ipso} del grupo fenilo aparece como doblete con una $J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, lo que sugiere que el grupo imiduro se encuentra en posición trans con respecto a uno de los átomos de fósforo de la fosfina bidentada (Tabla 5, pág 185).

Los datos analíticos obtenidos para estos compuestos indican una formulación " $\text{MoCl}_2(\text{NR})(\text{P-P}) \cdot x \text{Cl}_2\text{CH}_2$ " ($x = 1/2, 1$) lo que conllevaría la pérdida, durante el transcurso de la reacción, de uno de los grupos imiduro (ecuación 19).



Los datos espectroscópicos anteriormente comentados estarían de acuerdo con la formulación anterior, si bien no permiten realizar una asignación estructural inequívoca. Para dilucidar la geometría de estos complejos se decidió realizar un estudio de difracción de rayos-X con el compuesto de depe. Sorprendentemente los resultados indicaron que se trata en realidad del complejo $\text{MoCl}_3(\text{NR})(\text{depe})$ (figura 15). Este derivado, formalmente de Mo(V), debe ser de naturaleza paramagnética en franca contradicción con los datos espectroscópicos antes discutidos. Su formación se produce bien como subproducto de la reacción entre el $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{dme})$ y la depe (la reducción de especies de Mo(VI) por

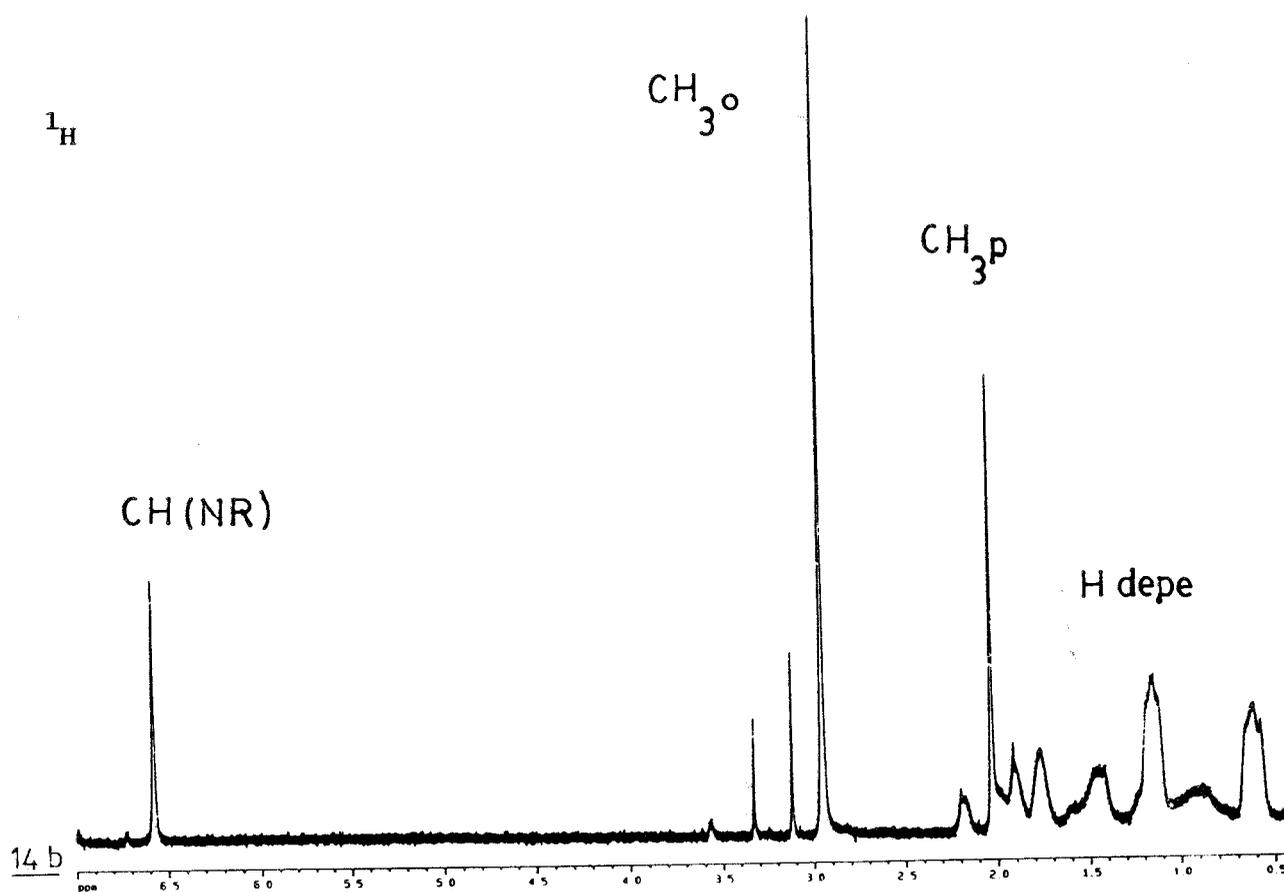
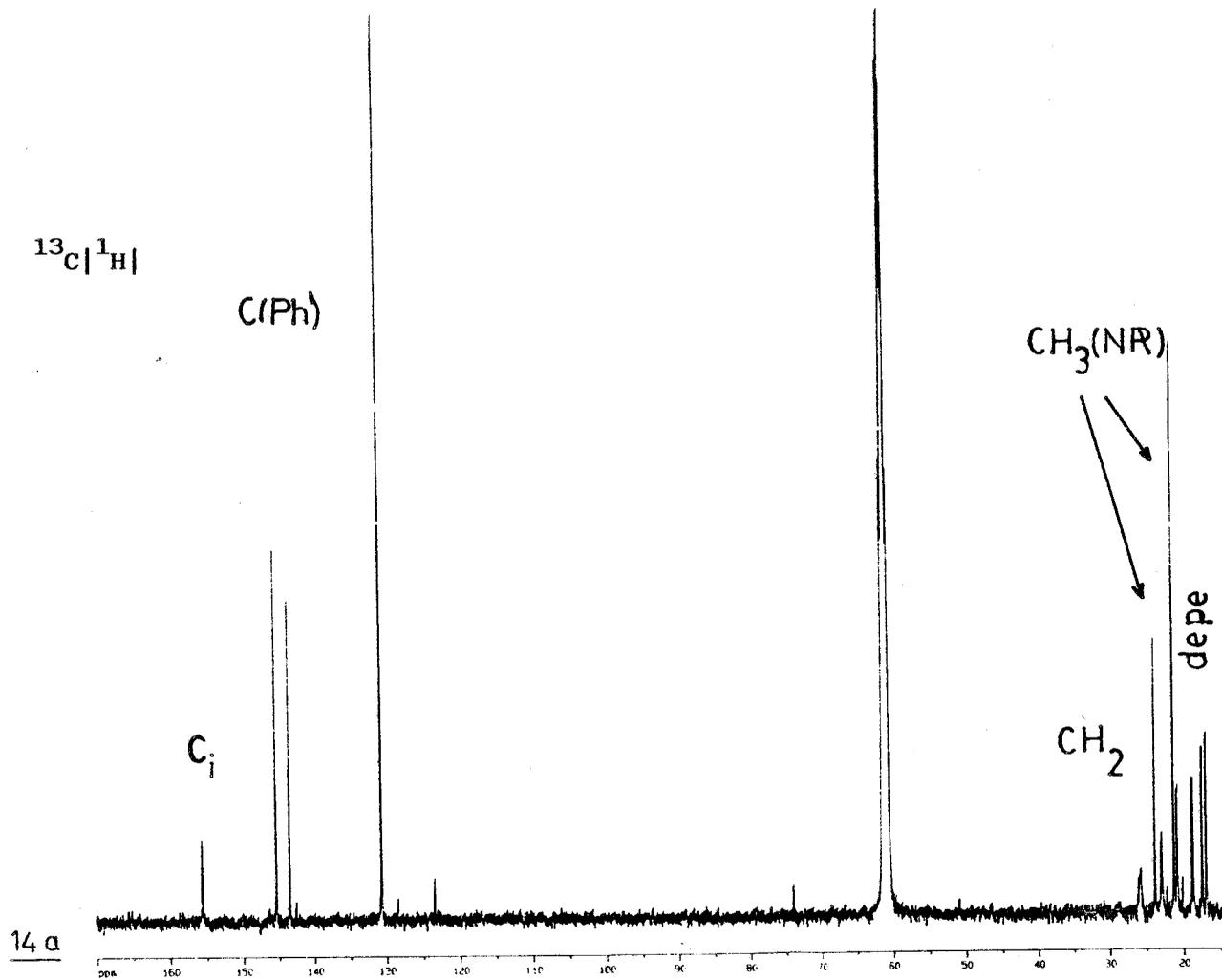


Figura 14 Espectros de ^1H y $^{13}\text{C}|^1\text{H}|$ del complejo " $\text{MoCl}_2(\text{NR})(\text{depe})$ "

trialquilfosfinas está bien documentada²⁰⁾ o bien durante la cristalización por cloración por el disolvente (CH_2Cl_2) del compuesto " $\text{MoCl}_2(\text{NR})(\text{depe})$ ". En cualquiera de estas posibilidades el derivado $\text{MoCl}_3(\text{NR})(\text{depe})$ se formaría en pequeñas cantidades, pudiendo casualmente haberse elegido un monocristal de esta sustancia para el estudio de difracción de rayos-X, en lugar del correspondiente al hipotético complejo " $\text{MoCl}_2(\text{NR})(\text{depe})$ ".

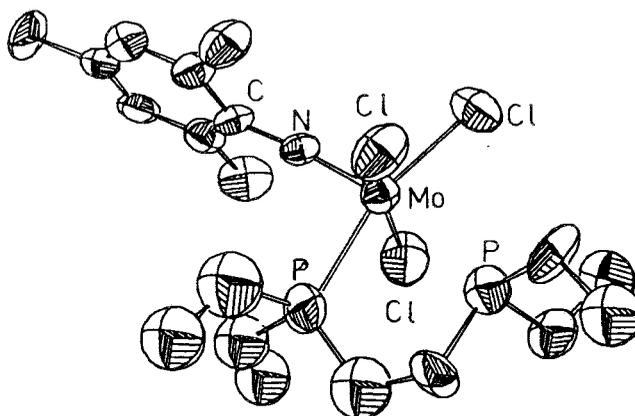


Figura 15

Puesto que la situación dista mucho de estar resuelta, en la actualidad continúan en nuestro grupo de trabajo las investigaciones relativas a estos compuestos con objeto de clarificar el comportamiento y la estructura de los supuestos complejos " $\text{MoCl}_2(\text{NR})(\text{depe})$ ", así como el origen y las características espectroscópicas del tricloro complejo $\text{MoCl}_3(\text{NR})(\text{depe})$.

IV-BIBLIOGRAFIA

- 1- a) Milas, A; Iliopoulos, I. M *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6089
b) Clifford, A. F; Kobayashi, C. S *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *6*, 204
- 2- a) Chan, D. M-T; Fultz, W. C; Nugent, W. A; Roe, D. C; Tulip, T. H
J. Am. Chem. Soc. **1985**, *107*, 251
b) Mansoy, D; Battioni, P; Mathy, J. P *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4487
- 3- Patrick, D. W; Truesdale, L. K; Biller, S. A; Sharpless, K. B *J. Org. Chem.*
1978, *43*, 2628
- 4- Chong, A. O; Oshima, K; Sharpless, K. B *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3420
- 5- Kress, J; Wesolek, M; Le Ny, J-P; Osborn, J. A
J. Chem. Soc. Chem. Comm **1981**, 1039 039
- 6- a) Groves, J. T; Takahashi, T *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2073
b) Mansuy, D; Mahy, J-P; Dureault, A; Bedi, G; Battioni, P
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1984**, 1161
- 7- "Metal-Ligand Multiple Bonds" Nugent, W. A; Mayer, J. M Ed. Wiley, New
York, 1989
- 8- Haymore, B. L; Maatta, E. A; Wentworth, R. A. D. *J. Am. Chem. Soc.*
1979, *8*, 2063
- 9- Minelli, M; Kuhlman, R. L; Shaffer, S. J; Chiang, M. Y *Inorg. Chem.*
1992, *31*, 3891
- 10- Green, M. L. H; Hogarth, G; Konidaris, P. C; Mountford, P
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1990**, 3781
- 11- Barnett, B. L; Kruger, C *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 910
- 12- Nugent, W. A; Haymore, B. L *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123
- 13- Cundari, T. R *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7879
- 14- Bradley, D. C; Hursthouse, M. B; Abdul Malik, K. M.; Nielson, A. J;
Short, R. L *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2651
- 15- Schoettel, G; Kress, J; Osborn, J. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*
1989, 1062
- 16- Nugent, W. A *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 965
- 17- Fox, H. H; Yap, K. B; Robbins, J; Cai, S; Schrock, R. R *Inorg. Chem.*
1992, *31*, 2287

- 18- Green, M. L. H; Konidaris, P. C; Mountford, P; Simpson, S. J.
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992, 256
- 19- Glueck, D. S; Hollander, F. J; Bergman, R. G *J. Am. Chem. Soc.*
1989, 111, 2719
- 20- Chou, C. Y; Huffman, J. C; Maatta, E. A. *Inorg. Chem.* 1986, 25, 822
- 21- Luan, L; White, P. S; Brookhart, M; Templeton, J. L *J. Am. Chem. Soc.*
1990, 112, 8190
- 22- Glueck, D. S; Wu, J; Hollander, F. J; Bergman, R. G *J. Am. Chem. Soc.*
1991, 113, 2041
- 23- Klein, D. P; Bergman, R. G *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 3079
- 24- Schrock, R. R; Murdzek, J. S; Bazan, G. C; Robbins, J; DiMare, M;
O'Regan, M *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 3875
- 25- Chatt, J; Choukroun, R; Dilworth, J. R; Hyde, J; Vella, P; Zubieta, J
Trans. Met. Chem. 1979, 4, 59
- 26- Kläui, W *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 627
- 27- Kläui, W; Eberspach, W; Gütlich, P *Inorg. Chem.* 1987, 26, 3977
- 28- Kläui, W; Müller, A; Eberspach, W; Boese, R; Goldberg, I
J. Am. Chem. S 198 1987, 109, 164 164
- 29- Kläui, W; Scotti, M; Valderrama, M; Rojas, S; Sheldrick, G. M;
Jones, P. G; Schroeder, T *Ang. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 683
- 30- Kläui, W; Müller, A; Herbst, R; Egert, E *Organometallics* 1987, 6, 1823
- 31- Tanke, R. S; Holt, E. M; Crabtree, R. H *Inorg. Chem.* 1991, 30, 1714
- 32- Kläui, W; Müller, A; Scotti, M *J. Organomet. Chem.* 1983, 253, 45
- 33- Trofimenko, S *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 6288
- 34- Trofimenko, S *Chem. Rev.* 1993, 93, 943
- 35- Han, K-N; Whang, D; Lee, H-J; Do, Y; Kim, K *Inorg. Chem.* 1993, 32, 2597
- 36- Meijboom, N; Schaverien, C. J; Orpen, A. G *Organometallics* 1990, 9, 774

CONCLUSIONES

1- Las reacciones entre los complejos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$, $\text{M} = \text{Mo, W}$ y uno o dos equivalentes de fosfina bidentada (P-P= depe, dmpe, dmpm) permiten la síntesis de los nuevos compuestos de formulación $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)_2$ y $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P-P})_2$. Estos últimos también pueden obtenerse por reducción directa del $\text{MoCl}_4(\text{THF})_2$ en presencia de la correspondiente fosfina y bajo atmósfera de etileno.

2- Los compuestos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)_2$, $\text{M} = \text{Mo}$ P-P= depe, dmpe; $\text{M} = \text{W}$ P-P= depe, reaccionan con monóxido de carbono originando los productos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P-P})(\text{PMe}_3)(\text{CO})$ donde un ligando PMe_3 ha sido sustituido por una molécula de CO, no produciéndose una segunda sustitución a presiones de CO de 3 atm.

3- La interacción del complejo $\text{trans-W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{depe})(\text{PMe}_3)_2$ con dióxido de carbono produce el hidruro-acrilato monómero $\text{W}(\text{H})(\text{OOC-CH=CH}_2)(\text{depe})(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$, formado en un proceso de carboxilación del etileno inducido por el centro metálico.

4- La reacción entre el $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$, $\text{M} = \text{Mo, W}$ y la fosfina tripode 1,1,1-Tris[(dimetilfosfino)metil]etano, CP_3 , origina la síntesis de los nuevos compuestos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)_2$, en los que la fosfina CP_3 actúa como bidentada. Estos productos reaccionan a su vez con CO originando los complejos $\text{trans-M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CP}_3)(\text{PMe}_3)(\text{CO})$. La asimetría de estas especies y el efecto que el CO causa sobre la densidad electrónica del metal posibilitando el estudio del giro del etileno en la escala de tiempo de RMN, ha permitido el cálculo de la energía libre de activación de rotación del etileno ($\Delta G_{298}^\ddagger = 55.2 \text{ KJ mol}^{-1}$).

5- Se ha demostrado la existencia de una buena correlación empírica entre el parámetro electroquímico de Lever y el desplazamiento químico de ^{13}C de los ligandos etileno de un gran número de complejos de Mo, lo que pone de manifiesto la dependencia existente entre la densidad electrónica del metal y $\delta^{13}\text{C}$ de los C etilénicos. El mismo efecto se observa en el caso de los compuestos de W.

6- La interacción entre el complejo $\text{trans-Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4$ y compuestos olefínicos α, β -insaturados lleva a la formación de los derivados $\text{Mo}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOMe})_3(\text{PMe}_3)$, $\text{Mo}(\text{HC}\equiv\text{CCOOMe})_3(\text{PMe}_3)_3$ y $\text{Mo}(\eta^4-\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{PMe}_3)_2$ en los que se ha producido la sustitución de los ligandos etileno por los correspondientes fragmentos α, β -insaturados.

7- Las protonaciones de los productos $\text{Mo}(\eta^4-\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{P})_2$ $\text{P} = \text{PEt}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}$ con HBF_4 conducen a la formación de los complejos $[\text{Mo}(\eta^4-\text{C}_4\text{H}_6)(\eta^3-\text{C}_4\text{H}_7)(\text{P})_2]^+\text{BF}_4^-$. La estructura cristalina del derivado de PEt_3 obtenida por difracción de rayos-X confirma la existencia de una interacción agóstica $\text{M}-\text{H}-\text{CH}_2$ en estos compuestos.

8- El complejo $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ reacciona con yoduros de alquilo originando los complejos $[\text{Mo}(\text{S}(\text{R})\text{SCPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{I}^-$ $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$, en los que el grupo R está enlazado a un átomo de azufre y donde el fragmento $(\text{S}(\text{R})\text{SCPMe}_3)$ actúa como tridentado, coordinándose al metal por los dos átomos de S y el de C según se pone de manifiesto en la estructura cristalina obtenida por difracción de rayos-X.

9- A diferencia de la reacción anterior la interacción del compuesto $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ con el ácido HBF_4 origina la especie $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$ en la que el átomo de H está unido directamente al C del grupo CS_2 y el fragmento $(\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3)$ se une al metal por los dos átomos de S . La estructura ha sido confirmada por estudios de difracción de rayos-X.

10- La especie $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{dme})$ $\text{R} = (2,4,6 \text{ trimetil})\text{fenilamina}$ reacciona con ligandos aniónicos tridentados ($\text{NaL}_{\text{OEt}}^*$, KTp^*) permitiendo la síntesis de los nuevos compuestos $\text{LMoCl}(\text{NR})_2$ ($\text{L} = \text{L}_{\text{OEt}}^-, \text{Tp}^{*-}$) en los que dichos ligandos ocupan tres posiciones de coordinación facial.

11-La reacción del compuesto $\text{MoCl}_2(\text{NR})_2(\text{dme})$ con las fosfinas bidentadas *depe* y *dippe* produce derivados de formulación " $\text{MoCl}_2(\text{NR})(\text{P}-\text{P})$ " para los que no hemos podido asignar una estructura inequívoca. Esta reacción, así como la formación del complejo $\text{MoCl}_3(\text{NR})(\text{P}-\text{P})$ caracterizado por difracción de rayos-X, se hallan actualmente en fase de estudio.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Resolución de la Junta de Estudios de Posgrado y de Estudios de Maestría
en el área de Estudios de Posgrado y de Estudios de Maestría del Consejo de

D. ANTONIO PASTOR NAVARRO

en el área de Síntesis y Caracterización de complejos de
Ni y W con ligandos olefinicos, fosforinicos
carbonilatos e imiduros

ADTO. CUM LAUDE

27 Septiembre

93

El Presidente

El Secretario

El Decano

M. Carmen Pastor



500410295