

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

ALQUILOS, ACILOS Y COMPUESTOS HEPTACOORDINADOS CONTENIENDO
LIGANDOS ISONITRILLO Y XANTATO DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO EN
ESTADO DE OXIDACION II.

TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR

Leopoldo Contreras Buceta



33

66

Sevilla, Septiembre de 1990

Alcira La Fuente

ACILOS, ALQUILOS Y COMPUESTOS HEPTACOORDINADOS CONTENIENDO LIGANDOS
ISONITRILO Y XANTATO DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO EN ESTADO DE OXIDACION II.

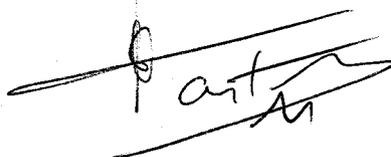
por

Leopoldo Contreras Buceta

$\frac{+}{480}$

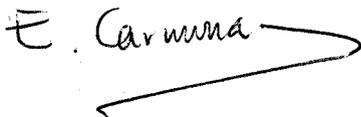
Memoria presentada para aspirar
al Grado de Doctor en Química.

Sevilla, Septiembre de 1990.



Fdo.: Leopoldo Contreras Buceta.

Los Directores:



Fdo.: Ernesto Carmona Guzmán
Catedrático de Q. Inorgánica



Fdo.: Luis J. Sánchez Fernández
Colaborador Científico del C.S.I.C.



DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

C/. PROF. GARCIA GONZALEZ, S/N.

APDO. 553, 41071 - SEVILLA

TLFNS. 95 / 462 90 61 - 462 91 60

JOSE MARIA TRILLO DE LEYVA, CATEDRATICO DE QUIMICA INORGANICA, Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA.

CERTIFICA:

Que la Tesis Doctoral titulada "Acilos, alquilos, y compuestos heptacoordinados conteniendo ligandos isonitrilo y xantato de molibdeno y wolframio en estado de oxidación II", presentada por D.Leopoldo Contreras Buceta para la obtención del grado de Doctor en Ciencias Químicas, se ha realizado en los Laboratorios de este Departamento, bajo la dirección del Profesor Dr. Ernesto Carmona Guzmán y del Dr. Luis Sánchez Fernández, reuniendo los requisitos exigidos para su presentación.

Sevilla, 9 de Julio de 1990

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. M. Trillo de Leyva', written over a horizontal line.

Fdo.: José María Trillo de Leyva.

INDICE

I. CONSIDERACIONES GENERALES	1
II. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	6
II.1. Acil y Alquil Derivados de Mo y W.	9
II.1.1. Acil y Alquil Derivados de Wolframio (II)	9
II.1.1.1. Preparación de $W(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(S_2CX)(CO)(PMe_3)_2$ (X = NMe ₂ (A1b); NPr ₂ ⁱ (A4b); OMe (A5b); OPr ⁱ (A6b)); $W(\eta^2-C(O)CH_2CMe_3)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$ (A2) y $W(\eta^2-C(O)CH_2CMe_2Ph)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$ (A3)	9
II.1.1.2. Preparación de los compuestos $W(CH_3)(L-L)(CO)_2(PMe_3)_2$ (L-L = S ₂ CNPr ₂ ⁱ (A7); S ₂ CNC ₅ H ₁₀ (A8); S ₂ COMe (A9); S ₂ COEt (A10); S ₂ COPr ⁱ (A11); acac (A12))	11
II.1.2. Acilos de Molibdeno	12
II.1.2.1. Preparación de los complejos $Mo(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)$ (S ₂ CX) (CO)(PMe ₃) ₂ (X = NPr ₂ ⁱ (A13); NC ₄ H ₄ (derivado del pirrol) (A14); OPr ⁱ (A15); OBut ^t (A16))	12
II.1.2.2. Síntesis de los complejos $Mo(\overline{C(O)CH_3})(S_2CX)(CO)$ (PMe ₃) ₂ (X= NPr ₂ ⁱ (A17); NR ₂ = NC ₅ H ₁₀ (A18); OMe (A20); OPr ⁱ (A21))	13
II.1.2.3. Preparación de $Mo(\eta^2-C(O)CH_3)(S_2CNMe_2)(CO)(dmpe)$ (A19)	15
II.1.2.4. Preparación de los metalomonotiocarboxilato complejos $Mo(\eta^2-C(S)OR)(S_2COR)(CO)(PMe_3)_2$ (R = Pr ⁱ (A22); Bu ^t (A23))	15
II.2. Complejos Heptacoordinados de Mo y W con Ligandos Isonitrilos	16

II.2.1. Preparación de los complejos $MCl_2(CNR)(CO)PMe_3)_3$ (M = Mo, R = Bu ^t (I1); C ₆ H ₁₁ (I2); CH ₂ Ph (I3); 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ (I4); M = W, R = Bu ^t (I5))	16
II.2.2. Preparación de $MoCl_2(CNBu^t)_2(CO)(PMe_3)_2$ (I6)	17
II.2.3. Preparación de $WCl_2(CNBu^t)(CO)_2(PMe_3)_2$ (I8)	18
II.2.4. Reacción de $WCl_2(CNBu^t)(CO)_2(PMe_3)_2$ con CNBu ^t . Preparación de $WCl_2(CNBu^t)_2(CO)((PMe_3)_2$ (I7)	19
II.2.5. Reacción de $WCl_2(CNBu^t)(CO)_2(PMe_3)_2$ con PMe ₃	19
II.2.6. Reacción de $MCl_2(CNBu^t)_2(CO)(PMe_3)_2$ (M = Mo, W) con PMe ₃	20
II.2.7. Reacción de $MCl_2(CNBu^t)_2(CO)(PMe_3)_2$ (M = Mo, W) con CNBu ^t	20
II.2.8. Preparación de $[MoCl(CNBu^t)_4(PMe_3)_2]Cl$ (M = Mo (I9); W (I10))	20
II.2.9. Preparación de $[MoCl(CNBu^t)_2(Bu^t(H)NC≡CN(H)Bu^t)$ $(PMe_3)_2]Cl$ (I11)	21
II.3. Compuestos Heptacoordinados de Mo(II) y W(II) Conteniendo Ligandos Xantato	22
II.3.1. Preparación de los complejos $Mo(S_2COR)_2(CO)(PMe_3)_2$ (R = Me (X1); Pr ⁱ (X2); Bu ^t (X3); Et (X4))	22
II.3.2. Preparación de $Mo(S_2COPr^i)_2(CO)_2(PMe_3)$ (X5)	23
II.3.3. Preparación de los complejos $W(S_2COR-S)(S_2COR-SS')$ $(CO)_2(PMe_3)_2$ (R = Pr ⁱ (X6); Et (X7))	23
II.3.4. Preparación de los complejos $W(S_2COR)_2(CO)_2(PMe_3)$ (R = Pr ⁱ (X8); Et (X9)) y $W(S_2COPr^i)_2(CO)(PMe_3)_2$ (X10)	24
II.3.5. Formación de los ditiocarbonatos $M(S_2CO)(CO)_2(PMe_3)_3$ (M = Mo (X11); W (X12))	25

III. ACIL Y ALQUIL DERIVADOS DE Mo Y W	31
III.1. Introducción	32
III.1.1. Naturaleza de la unión M-acilo	33
III.1.2. Efectos electrónicos y estéricos del grupo alquilo implicado en el proceso migratorio	37
III.1.3. Influencia de los ligandos auxiliares (coligandos) ...	39
III.1.4. Dihaptoacilos de los metales de transición ⁶	43
III.1.5. Acilos con Interacción de tipo agóstica	44
III.1.6. Estructura en disolución y comportamiento fluxional de los acilos de los metales de transición	45
III.2. Resultados y Discusión	50
III.2.1. Acil y Alquil Complejos de W	54
III.2.1.1. Dihaptoacilos de composición $W(\eta^2-C(O)R)(S_2CNMe_2)$ $(CO)(PMe_3)_2$	54
III.2.1.2. Estudio del equilibrio alquil-carbonilo == η^2 -acilo (A == B) en disoluciones del compuesto A1. Comportamiento fluxional de los dihaptoacilos A1b-A3	61
III.2.1.3. Otros equilibrios similares alquil-carbonilo == η^2 -acilo	68
III.2.1.4. Alquilos de wolframio de composición $W(CH_3)(L-L)$ $(CO)_2(PMe_3)_2$	70
III.2.1.5. Algunas consideraciones finales sobre los equilibrios alquil-carbonilos - dihaptoacilos. Influencia de los efectos electrónicos y estéricos	78
III.2.2. ACIL COMPLEJOS DE Mo	81

III.2.2.1. Preparación de los acilos de partida $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)R})\text{Cl}$ $(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	83	
III.2.2.2. Reacciones del acilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})$ $(\text{PMe}_3)_3$ con las sales AS_2CX ($\text{A}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$; $\text{X} =$ NR'_2, OR')	85	3
III.2.2.3. Síntesis y caracterización de los complejos $\overline{\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)}(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Pr}^1$; $\text{NR}_2 =$ NC_5H_{10} (derivado de la piperidina))	92	5
III.2.2.4. Comportamiento fluxional de los acetilos agósticos de composición $\overline{\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)}(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	100	1 3
III.2.2.5. Síntesis y caracterización del complejo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{dmpe})$	103	
III.2.2.6. Acilos agósticos de composición $\overline{\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)}(\text{S}_2\text{COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}^1$). Evidencias sobre la existencia de equilibrios η^2 -acilo == acetilo agóstico	104	1 2 7 3
III.2.2.7. Síntesis y caracterización estructural de metalomonotiocarboxilato de composición $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(S)OR})(\text{S}_2\text{COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Pr}^1, \text{Bu}^t$)	107	1
III.3. Bibliografía	111	
IV. COMPLEJOS HEPTACOORDINADOS DE Mo Y W CON LIGANDOS ISONITRILOS	115	
IV.1. Introducción	116	
IV.1.1. Características estructurales y de enlace	117	
IV.1.2. Preparación de compuestos con ligandos isonitrilo coordinados	121	
IV.1.3. Reacciones de los isonitrilos complejos	124	
IV.2. Resultados y Discusión	131	

IV.2.1. Reacciones de los complejos $MCl_2(CO)_2(PMe_3)_3$ con CNR. Síntesis y caracterización de compuestos de composición $MCl_2(CNR)(CO)(PMe_3)_3$ y $MCl_2(CNR)_n$ $(CO)_{3-n}(PMe_3)_2$ (M = Mo, W; n = 1, 2)	133
IV.2.2. Preparación de los complejos $[MCl(CNBu^t)_4(PMe_3)_2]Cl$ (M = Mo, W)	146
IV.2.3. Acoplamiento reductor de dos ligandos $CNBu^t$ del compuesto I9: Síntesis del alquino complejo $[MoCl(CNBu^t)_2\{Bu^t(H)NC\equiv CN(H)Bu^t\}(PMe_3)_2]Cl$	154
IV.3. Bibliografía	158
V. COMPUESTOS HEPTACOORDINADOS DE Mo Y W CONTENIENDO LIGANDOS	
XANTATO	161
V.1. Introducción	162
V.2. Resultados y Discusión	167
V.3. Bibliografía	188
VI. CONCLUSIONES	191

I. CONSIDERACIONES GENERALES

La Química Organometálica de los elementos de las series de transición ha experimentado un notable desarrollo en las últimas décadas, y posee, en la actualidad, una notable importancia debido al interés teórico que presentan muchos de estos compuestos y a sus numerosas aplicaciones en síntesis orgánica y en diversos procesos de interés técnico.

La presente Tesis Doctoral pretende efectuar una contribución al estudio de los compuestos de coordinación no clásicos y a los compuestos organometálicos de los elementos molibdeno y wolframio en estado de oxidación +2, y se concibió inicialmente como una extensión y ampliación de parte del trabajo inicial de Sánchez Fernández.¹ Los resultados obtenidos en relación con la síntesis y la caracterización química y estructural de estos compuestos han permitido completar y finalizar la mayoría de los estudios programados. No obstante, algunos de ellos se encuentran todavía en curso y su terminación requerirá investigaciones posteriores.

Los compuestos investigados en la presente Tesis Doctoral se pueden agrupar para su estudio en tres grupos o series de compuestos análogos o directamente relacionados entre sí. Como la relación entre los compuestos

de los distintos tipos resulta menos evidente se ha considerado conveniente, atendiendo exclusivamente a razones científicas, efectuar su descripción en capítulos independientes. Dichos capítulos constan de una Introducción que incluye los antecedentes bibliográficos de mayor relevancia, una descripción de los Resultados obtenidos y la Discusión de los mismos. Al final de cada capítulo se enumera la bibliografía utilizada. La parte experimental (Materiales y Métodos Experimentales) es común por razones obvias, aunque los distintos capítulos se consideran por separado.

Los capítulos en los que se divide la presente Memoria son los siguientes:

Acil y alquil derivados de Mo y W.

En este grupo se lleva a cabo el estudio de diversos dihaptoacilos de Mo y W que contienen además ligandos ditiocácidos (ditiocarbamato y xantato) $M(\eta^2-C(O)R)(S_2CX)(CO)(PMe_3)_2$, el de algunos metil-derivados de wolframio de composición $W(CH_3)(S_2CX)(CO)(PMe_3)_2$ y finalmente de los acetilos agósticos de molibdeno, $Mo(\overline{C(O)CH_3})(S_2CX)(CO)(PMe_3)_2$, en los que existe una fuerte interacción entre el átomo de Mo y un enlace alifático C-H del grupo acetilo. Asimismo se describen los equilibrios existentes entre las diversos dihaptoacilos y alquilcarbonilos de W y entre los compuestos de dihaptoacilos y acilos agósticos de molibdeno.

Complejos heptacoordinados de Mo y W con ligandos isonitrilos.

Se describen en este grupo diversos halocarbonil isonitrilos de Mo y W, de composición $MCl_2(CO)_x(CNR)_y(PMe_3)_{3-(x+y)}$, así como los derivados

catiónicos $[\text{MCl}(\text{CNBu}^t)_4(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$ que experimentan la reacción de acoplamiento reductor originando acetilenos funcionalizados.

Compuestos heptacoordinados de Mo y W conteniendo ligandos xantato.

Este grupo de compuestos está constituido por diversos xantato complejos de Mo y W, de composición $\text{Mo}(\text{S}_2\text{COR})_2(\text{CO})_n(\text{PMe}_3)_{3-n}$ y $\text{W}(\text{S}_2\text{COR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ incluyendo asimismo a los ditiocarbonatos $\text{M}(\text{S}_2\text{CO})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$.

Conviene señalar que algunos de los resultados de esta Memoria se han publicado en revistas especializadas y dado lugar a los siguientes trabajos de investigación:

"Synthesis and characterization of bis(xanthate) complexes of Mo(II) and W(II). Crystal structure of $\text{W}(\text{S}_2\text{COPr}^i\text{-S})(\text{S}_2\text{COPr}^i\text{-SS}')(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ ". E. Carmona, L. Contreras, L. J. Sánchez, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1989, 2003.

"Synthesis and properties of seven-coordinate isocyanide complexes of molibdenum (II) and tungsten (II) containing carbonyl and trimethylphosphine ligands. X-ray structure of $\text{MoCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ ". E. Carmona, L. Contreras, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, L. Sánchez. *Inor. Chem.* 1990, 29, 700.

"Synthesis and properties of alkyl and η^2 -acyl complexes of tungsten. Crystal and molecular structure of $\text{W}(\text{CH}_3)(\text{acac})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ ". E. Carmona, L. Contreras, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, L. J. Sánchez.

Organometallics. Aceptado para su publicación el día 14 de Mayo de 1990.

REFERENCIAS.

- 1 Sánchez Fernandez, L. J. *Tesis Doctoral*. Universidad de Sevilla, 1983.

II. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Los análisis elementales de los nuevos compuestos sintetizados en este trabajo se han realizado en el centro Pascher Microanalytical Laboratory, Remagen, R.F.A., y en el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sevilla. Los espectros de IR se han registrado en espectroscopios Perkin-Elmer, modelos 684 y 883, y los espectros de RMN en un Varian, modelo XL-200. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^{31}P se han determinado con respecto a H_3PO_4 (85 %) como referencia externa, mientras que los de ^1H y ^{13}C están referenciados con respecto al tetrametilsilano (TMS), usando respectivamente las señales de resonancia del ^1H y ^{13}C del disolvente como referencia interna. Las medidas de conductividad se han llevado a cabo en disoluciones de CH_3CN (aprox. $5 \cdot 10^{-3}$ M) a 20°C .

Como en la mayoría de los compuestos preparados y de los reactivos utilizados reaccionan rápidamente con el oxígeno y el vapor de agua atmosféricos, todas las preparaciones y operaciones se han llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk para este tipo de trabajos.¹

Los disolventes empleados se han utilizado absolutamente anhidros,

procediéndose asimismo a la eliminación del oxígeno disuelto antes de su uso. El éter de petróleo empleado corresponde a la fracción con un intervalo de ebullición de 40-60 °C.

Los ligandos trimetilfosfina² y terc-butilisonitrilo³ se han preparado mediante los procedimientos descritos en la bibliografía. La fosfina quelatante $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$, dmpe, se han obtenido a partir del derivado comercial 1,2-bis(dicloro-fosfina)etano, $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCL}_2$, por reacción con $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$.

Los complejos $\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ y $\text{MCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), y los dihapto-acilos $\text{MCl}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) y $\text{MCl}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) se han sintetizado mediante procedimientos descritos con anterioridad en este Departamento.^{4,5,6}

II.1. ACIL Y ALQUIL DERIVADOS DE Mo Y W.

II.1.1. ACIL Y ALQUIL DERIVADOS DE WOLFRAMIO (II).

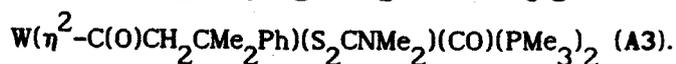
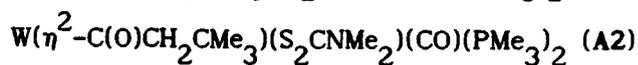
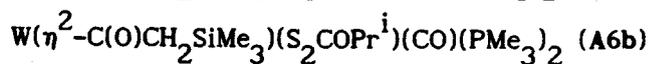
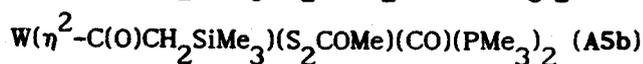
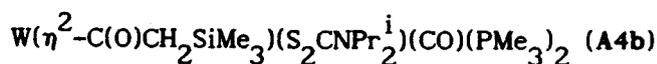
II.1.1.1. Preparación de $W(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(S_2CX)(CO)(PMe_3)_2$ (X = NMe_2 (A1b); NPr_2^i (A4b); OMe (A5b); OPr^i (A6b)); $W(\eta^2-C(O)CH_2CMe_3)(S_2CNMe_2)(CO)-(PMe_3)_2$ (A2) y $W(\eta^2-C(O)CH_2CMe_2Ph)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$ (A3).

Las reacciones de preparación de estos compuestos son muy similares. A modo de ejemplo representativo se describe a continuación la preparación del compuesto A1b por reacción del acilo $W(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)Cl(CO)(PMe_3)_3$ con NaS_2CNMe_2 .

$W(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$ (A1b). El complejo $W(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)Cl(CO)(PMe_3)_3$ (0.59 g, 1 mmol) disuelto en Et_2O (40 ml) reacciona con un ligero exceso de NaS_2CNMe_2 anhidro (0.17 g, 1.2 mmol) durante 8 h a la temperatura ambiente. El curso de la reacción se puede

seguir mediante estudios de espectroscopía de IR de la disolución que sobrenada, observándose la aparición de tres nuevas bandas en la región característica de los grupos carbonilo, que corresponde a una mezcla de especies en equilibrio $A1a \rightleftharpoons A1b$ que surgen a expensas de la única $\nu(CO)$ del material de partida. Después de separar por centrifugación el sólido blanco formado, se evapora el disolvente bajo vacío y el residuo se disuelve en éter de petróleo (aproximadamente 15 ml) y se cristaliza por enfriamiento a 0 °C, obteniéndose el compuesto deseado $A1b$ en forma de cristales de color rojo con un rendimiento del 75 %.

Utilizando el cloroacilo y la sal del ditiocarbamato o xantato apropiada se pueden preparar los siguientes compuestos, con rendimiento similar, mediante procedimientos análogos:



Todos ellos se aislan como sólidos microcristalinos de color rojo oscuro desde disoluciones de éter de petróleo con la excepción del derivado de S_2COPr^i y CH_2SiMe_3 , que se obtienen como un aceite, mezcla de los isómeros alquilo y η^2 -acilo.

En algunas ocasiones se pueden también obtener cristales de color amarillo-anaranjado de los isómeros alquilcarbonilo $A1a$, $A4a$ y $A5a$. Sus espectros de IR (emulsión de Nujol), registrados inmediatamente después de su obtención, revelan la presencia de dos bandas de carbonilo, y muestran además las absorciones características del grupo CH_2SiMe_3 a 1245-1250 cm^{-1} .

En disolución, a la temperatura ambiente, se alcanza con rapidez un equilibrio entre los dos isómeros η^2 -acilo y alquil-carbonilo.

A pesar de los esfuerzos realizados para eliminar las trazas de agua del sistema, las reacciones análogas de $W(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)Cl(CO)(PMe_3)_3$ con $NaS_2CNC_5H_{10}$ (derivado de la piperidina), NaS_2COEt y Tlacac, originan directamente los metilcomplejos $W(CH_3)(L-L)(CO)_2(PMe_3)_2$ ($L-L = S_2CNC_5H_{10}$ (A8); S_2COEt (A10); acac (A12)).

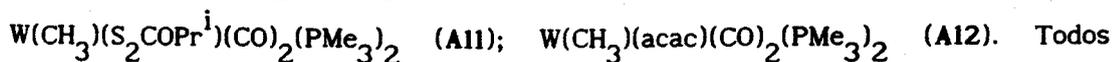
II.1.1.2. Preparación de los compuestos $W(CH_3)(L-L)(CO)_2(PMe_3)_2$. ($L-L = S_2CNPr_2^i$ (A7); $S_2CNC_5H_{10}$ (A8); S_2COMe (A9); S_2COEt (A10); S_2COPr^i (A11); acac (A12)).

Método I. Sobre una disolución amarilla de $W(CH_3)Cl(CO)_2(PMe_3)_3$ (0.54 g, 1 mmol) en Et_2O (40 ml) se añaden 0.2 g (1 mmol) de $NaS_2CNPr_2^i$. La mezcla de reacción se agita a $10^\circ C$ durante 8 h, obteniéndose una disolución de color rojo pálido. El volumen del disolvente se reduce hasta $\approx 10-15$ ml bajo vacío, se centrifuga, y por enfriamiento a $-10^\circ C$ se obtienen cristales anaranjados de $W(CH_3)(S_2CNPr_2^i)(CO)_2(PMe_3)_2$ (A7) con un rendimiento del 80 %.

Método II. A una disolución roja del equilibrio entre el acilo $W(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(S_2CNPr_2^i)(CO)(PMe_3)_2$ y su alquildicarbonilo isómero $W(CH_2SiMe_3)(S_2CNPr_2^i)(CO)_2(PMe_3)_2$ (0.65 g, 1 mmol) en acetona (35 ml), se le añade una gota de agua destilada, cuidadosamente desoxigenada, y la mezcla de reacción se deja reaccionar durante 1 h. Una vez eliminadas las sustancias volátiles bajo presión reducida, el residuo se extrae con Et_2O .

Por enfriamiento a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante varias horas se obtiene el complejo A7 con rendimientos prácticamente cuantitativos.

La reacción entre el metil-dicarbonilo $\text{W}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ y la sal apropiada (NaS_2CNR_2 , KS_2COR o Tlacac), o la generación *in situ* de los complejos $\text{W}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{L-L})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ y subsiguiente adición de 1-2 gotas de agua, originan los siguientes compuestos con similares rendimientos:



Todos ellos se aislan como sólidos cristalinos de color amarillo-anaranjado desde disoluciones de Et_2O por enfriamiento a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

II.1.2. ACILOS DE MOLIBDENO.

II.1.2.1. Preparación de los complejos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CX})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (X = NPr_2^i (A13); NC_4H_4 (derivado del pirrol) (A14); OPr^i (A15); O^tBu (A16)).

$\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$. Se añaden 40 ml de Et_2O sobre una mezcla de $\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (0.50 g, 1 mmol) y un ligero exceso $\text{NaS}_2\text{CNPr}_2^i$ anhidro (0.3 g, 1.2 mmol). La suspensión que resulta se agita a la temperatura ambiente durante varias horas, se evapora el disolvente bajo vacío y se extrae el residuo con mezclas éter de petróleo- Et_2O (1:1). Al enfriar a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtienen cristales de color

rojo del dihapto-acilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (A13) con un rendimiento del 50 %. De manera análoga pero con tiempos de reacción más prolongados se obtiene el derivado $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_4)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (A14) con un rendimiento del 40 %.

Si la reacción que conduce al compuesto A13 se lleva a cabo en las mismas condiciones, pero con un tiempo de reacción de 16 h, se obtienen además pequeñas cantidades de un producto minoritario de composición $\overline{\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)}(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, en el que existe una interacción de tipo agóstico $\overline{\text{Mo} - \text{C-H}}$ entre el átomo de Mo y el enlace C-H del grupo acetilo.

$\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{COPr}^i)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$. Sobre una disolución de $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (0.50 g, 1 mmol) en Et_2O (40 ml) se añaden 0.2 g (1.2 mmol) de KS_2COPr^i anhidro. La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 16 h, se evapora el disolvente mediante vacío y se extrae el residuo con éter de petróleo. El enfriamiento a -30°C origina cristales de color rojo oscuro del compuesto $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{COPr}^i)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (A15) con un rendimiento del 30 %, junto con una sustancia aceitosa del mismo color. De manera similar se obtiene el compuesto $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{COBu}^t)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (A16). El rendimiento también es bajo y la cristalización difícil.

II.1.2.2. Síntesis de los complejos $\overline{\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)}(\text{S}_2\text{CX})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{NPr}_2^i$ (A17); $\text{NR}_2 = \text{NC}_5\text{H}_{10}$ (A18); OMe (A20); OPr^i (A21)).

$\overline{\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)}(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$. Sobre una mezcla de $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (0.43 g, 1 mmol) y $\text{NaS}_2\text{C}_5\text{H}_5$ (0.2 g, 1.2 mmol)

se añaden 40 ml de Et₂O y se deja agitar la suspensión resultante, a la temperatura ambiente, durante 16 h. A continuación se evapora el disolvente bajo presión reducida y se extrae el residuo con una mezcla (1:3) de éter de petróleo-Et₂O. Por enfriamiento a -20 °C se obtienen cristales de color anaranjado del compuesto $\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2}$ (A18) con un rendimiento del 70 %. De manera análoga se obtiene el complejo $\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNCPr}^i_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2}$ (A17) de color rojo y que cristaliza desde mezclas éter de petróleo-Et₂O a -30 °C (Rdto. 75 %).

La reacción con el ditiocarbamato de pirrol $\text{KS}_2\text{CNC}_4\text{H}_4$ no produce un acilo con interacción $\beta\text{-C-H}$, sino el dihaptoacilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_4)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ con rendimientos variables.

El compuesto A18 se puede obtener también por reacción del acilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ con la sal $\text{NaS}_2\text{CNC}_5\text{H}_5$, en Et₂O; a la temperatura ambiente, durante 16 h (Rdto. 50 %). El compuesto $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, análogo a A13 y A14 y precursor del A18 no ha podido, sin embargo, aislarse.

$\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2}$. Una mezcla de 0.43 g (1 mmol) de $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ y 0.2 g (1.2 mmol) de KS_2COPr^i anhidro, en 40 ml de THF, se agita a la temperatura ambiente durante 1h. Al término de este periodo se evapora el disolvente hasta sequedad y el residuo se extrae con una mezcla de éter de petróleo y Et₂O (1:2, 40 ml). Se filtra y la disolución que resulta se enfría a -25 °C, produciendo cristales de color rojo del compuesto $\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{COPr}^i)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2}$ (A21) (Rdto. 70 %). Utilizando la sal de potasio del xantato de metilo se puede obtener mediante el procedimiento anterior el compuesto

$\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2}$ (A20) en forma de sólido cristalino de color rojo desde disoluciones de éter de petróleo-Et₂O (1:2) a -25 °C con rendimientos similares.

II.1.2.3. Preparación de $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{dmpe})$ (A19).

A una disolución del compuesto $\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2}$ (0.45 g, 1 mmol) en Et₂O (40 ml) se le añaden, con agitación 0.2 ml (aprox. 1 mmol) de dmpe a la temperatura ambiente. La reacción es inmediata y origina un precipitado de color rojo. Después de agitar durante 1 h se evapora el disolvente mediante vacío, y el residuo que resulta se cristaliza desde mezclas Cl₂CH₂-éter de petróleo por evaporación lenta del disolvente. Se obtienen así cristales de color rojo del acilo dihapto $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{dmpe})$ (A19) (Rdto. 60 %).

II.1.2.4. Preparación de los metalomonotiocarboxilato complejos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{S})\text{OR})(\text{S}_2\text{COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (R = Prⁱ (A22); Bu^t (A23)).

Sobre una disolución del dihaptoacilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (0.43 g, 1 mmol) en 45 ml de Et₂O, se añade un exceso de KS₂COPrⁱ anhidro (0.5 g, 3 mmol) y la mezcla se deja reaccionar durante 20 h a la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se evapora el disolvente hasta sequedad, se extrae el residuo con éter de petróleo y se enfría la disolución filtrada a -30 °C. Se obtienen así cristales de color rojo oscuro del compuesto $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{S})\text{OPr}^i)(\text{S}_2\text{COPr}^i)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (A22) con un rendimiento del 30 %. Por el mismo procedimiento se aísla el complejo

$\text{Mo}(\eta^2\text{-C(S)OBu}^t)(\text{S}_2\text{COBu}^t)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (A23), que al igual que el derivado de Pr^i presenta dificultades para su cristalización ya que origina sustancias aceitosas además de los cristales deseados (Rdto. 30%).

II.2. COMPLEJOS HEPTACOORDINADOS DE Mo Y W CON LIGANDOS ISONITRILOS.

II.2.1. Preparación de los complejos $\text{MCl}_2(\text{CNR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $\text{R} = \text{Bu}^t$ (II); C_6H_{11} (I2); CH_2Ph (I3); $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (I4); $\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{Bu}^t$ (I5)).

Todos estos compuestos se sintetizan mediante procedimientos similares. Como ejemplo representativo se describe la síntesis del derivado de terc-butil isonitrilo, CNBu^t .

$\text{MoCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (II). Una disolución del cloro-carbonilo $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ (0.45 g, 1 mmol) en THF (35 ml) se hace reaccionar con un ligero exceso de CNBu^t (1.5 ml de una disolución 1 M en Et_2O , 1.5 mmol), en presencia de 0.1 ml (1mmol) de PMe_3 , a la temperatura ambiente. El curso de la reacción se sigue por espectroscopía de IR, dándose por finalizada

cuando las bandas de absorción características del material de partida a 1935 y 1835 cm^{-1} , son reemplazadas por dos absorciones a 2100 cm^{-1} ($\nu(\text{CN})$) y 1790 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$) correspondientes al compuesto deseado (aprox. 2 h). El disolvente se evapora bajo presión reducida y el residuo sólido obtenido se cristaliza por extracción con 30 ml de THF, centrifugación, evaporación parcial del disolvente y enfriamiento a 0 °C. Se obtienen 0.4 g de cristales amarillos, que se lavan con Et_2O y se secan a vacío (Rdto. 80%). Utilizando el clorocarbonil adecuado, $\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ (M = Mo, W), y el ligando CNR correspondiente, se obtienen los siguientes compuestos por el mismo procedimiento : $\text{MoCl}_2(\text{CNC}_6\text{H}_{11})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (I2) (Rdto. 75%); $\text{MoCl}_2(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (I3) (Rdto. 80%); $\text{MoCl}_2(\text{CN-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (I4) (Rdto. 75%); $\text{WCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (I5) (Rdto. 65%). Se aíslan como sólidos cristalinos de color amarillo desde disoluciones concentradas de THF, con la excepción del derivado de Mo y $\text{CN-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, menos soluble, que requiere mezclas 1:1 $\text{Et}_2\text{O-Cl}_2\text{CH}_2$, y del complejo de W y CNBu^t , más soluble que los anteriores, que cristaliza desde disoluciones de Et_2O .

II.2.2. Preparación de $\text{MoCl}_2(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (I6).

A una disolución del compuesto $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ (0.45 g, 1 mmol) en THF (35 ml) se le añade un ligero exceso de CNBu^t (1.5 ml de una disolución 1 M en Et_2O , 1.5 mmol). La disolución que resulta se agita a la temperatura ambiente al tiempo que se somete a la acción de vacío dinámico intermitente para eliminar la fosfina liberada durante el curso de la reacción. El progreso de la misma se puede determinar mediante espectroscopía de IR en disolución, analizando la posición de las bandas de tensión de los grupos

carbonilo. Después de 5 min se observan bandas de tensión $\nu(\text{CO})$ a 1940, 1935, 1855, 1835 y 1790 cm^{-1} , correspondiendo las absorciones a 1935 y 1835 al material de partida y las restantes a los nuevos productos formados. Durante los siguientes 10 min, las bandas del material de partida y la de 1940 cm^{-1} desaparecen de manera gradual aumentando por el contrario las intensidades de las absorciones a 1790 y 1835 cm^{-1} . Finalmente, después de 1 h de agitación a la temperatura ambiente sólo persisten en la región de $\nu(\text{CO})$ estas últimas absorciones debidas a los compuestos **II** e **I6** respectivamente. La disolución se lleva a sequedad, y los compuestos **II** e **I6** se separan por cristalización fraccionada desde disoluciones diluidas de THF a 0°C . Las posteriores recristalizaciones producen cristales analíticamente puros de **I6**. (Rdto. 20-40%).

La reacción análoga con $\text{WCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ produce mezclas de los complejos **I5**, **I7** e **I8**.

II.2.3. Preparación de $\text{WCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (**I8**).

El complejo $\text{WCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ (0.54 g, 1 mmol) se disuelve en THF (40 ml) y se hace reaccionar con un ligero defecto, respecto a la cantidad estequiométrica, de CNBu^t (0.9 ml de una disolución 1 M en Et_2O , 0.9 mmol). La reacción se lleva a cabo a -15°C , con agitación y ligero vacío dinámico durante 10 min. El disolvente se evapora mediante presión reducida, el residuo se extrae con 40 ml de Et_2O , se centrifuga y el enfriamiento a -30°C durante una noche produce cristales de color amarillo de $\text{WCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (**I8**) (Rdto. 90%).

El compuesto análogo de Mo, $\text{MoCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$, no se ha podido obtener mediante un procedimiento similar. Por comparación con el sistema de W, es razonable suponer que la reacción entre $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ y CNBu^t origina inicialmente el complejo $\text{MoCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$, el cual puede reaccionar muy rápidamente con la PMe_3 liberada en el transcurso de la reacción o con más CNBu^t dando lugar a la formación de II e I6 respectivamente, quedando siempre algo de material de partida sin reaccionar.

II.2.4. Reacción de $\text{WCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ con CNBu^t . Preparación de $\text{WCl}_2(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (I7).

Sobre una disolución del complejo I8 (0.54 g, 1 mmol) en THF (35 ml) se añade 1.0 ml de una disolución de CNBu^t 1 M en Et_2O (1 mmol) y la mezcla se agita durante 5 h a 50°C . Al cabo de este tiempo se evapora el disolvente hasta sequedad y se cristaliza el residuo desde Et_2O , originando $\text{WCl}_2(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (I7) en forma de cristales de color amarillo (Rdto. 85%).

II.2.5. Reacción de $\text{WCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ con PMe_3 .

Sobre una disolución del compuesto I8 (0.27 g, 0.5 mmol) en THF (30 ml) se añade, con agitación PMe_3 (0.07 ml, 0.7 mmol) y la mezcla se deja reaccionar, a la temperatura ambiente, durante 4 h, sin que se produzca variación en el color. La disolución final se lleva a sequedad, se extrae con Et_2O (15 ml), se concentra y se enfría a -30°C , obteniéndose cristales

amarillos analíticamente puros de $WCl_2(CNBu^t)(CO)(PMe_3)_3$ (I5) (Rdto. 90%).

II.2.6. Reacción de $MCl_2(CNBu^t)_2(CO)(PMe_3)_2$ (M = Mo, W) con PMe_3 .

La reacción de $MoCl_2(CNBu^t)_2(CO)(PMe_3)_2$ con 1 equivalente de PMe_3 en THF a la temperatura ambiente, durante 2 h, produce el complejo II con un rendimiento del 95%. La transformación análoga de $WCl_2(CNBu^t)_2(CO)(PMe_3)_2$ en el complejo I5 requiere sin embargo temperaturas más altas (60 °C), el empleo de un exceso de PMe_3 , y tiempos de reacción más prolongados.

II.2.7. Reacción de $MCl_2(CNBu^t)_2(CO)(PMe_3)_2$ (M = Mo, W) con $CNBu^t$.

En ausencia de PMe_3 libre, el compuesto $WCl_2(CNBu^t)(CO)(PMe_3)_3$ (M = Mo, W) (I5) reacciona con un equivalente de $CNBu^t$, en THF, a la temperatura ambiente, para producir $WCl_2(CNBu^t)_2(CO)(PMe_3)_2$ (I6) con rendimiento cuantitativo. La reacción análoga del compuesto de Mo, $MoCl_2(CNBu^t)(CO)(PMe_3)_3$, produce el complejo catiónico $[MoCl(CNBu^t)_4(PMe_3)_2]Cl$ (I9) como producto mayoritario, junto con pequeñas cantidades de $MoCl_2(CNBu^t)_2(CO)(PMe_3)_2$ (I6) y de material de partida sin reaccionar.

II.2.8. Preparación de $[MoCl(CNBu^t)_4(PMe_3)_2]Cl$ (M = Mo (I9); W (I10)).

Método I. Sobre una disolución del complejo II (0.5 g, 1 mmol) en THF (40 ml) se añade un exceso de $CNBu^t$ (4 ml de una disolución 1M en Et_2O , 4 mmol), en presencia de 1 equivalente de PMe_3 (0.1 ml, 1 mmol), y la mezcla

se agita a la temperatura ambiente, observándose la precipitación de un sólido amarillo. La reacción se da por concluída después de 6-7 horas, y la suspensión que resulta se evapora hasta sequedad. El residuo se extrae con 30 ml de una mezcla 1:2 de éter de petróleo:diclorometano, se centrifuga y por enfriamiento a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtienen microcristales de color amarillo del producto esperado (Rdto. 75%). Este compuesto se puede recrystalizar desde Cl_2CH_2 por evaporación lenta del disolvente. Conductividad: $\Lambda_M = 89\ \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Método II. El compuesto I9 se puede obtener también por tratamiento del complejo $\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ con 5 equivalentes de CNBu^t , en THF, a la temperatura ambiente durante 4 h (Rdto. 80%). El derivado análogo de W, $[\text{WCl}(\text{CNBu}^t)_4(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$ (II0), se obtiene a partir de I5 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 h) con un rendimiento del 70%, o a partir de $\text{WCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h) con un rendimiento del 80%, mediante los métodos anteriormente descritos. El producto cristaliza desde mezclas 1:1 de THF: Cl_2CH_2 a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ como sólido cristalino de color amarillo.

II.2.9. Preparación de $[\text{MoCl}(\text{CNBu}^t)_2(\text{Bu}^t(\text{H})\text{NC}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{Bu}^t)(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$ (III).

El complejo I9 (0.65 g, 1 mmol) se suspende en THF (45 ml) y se hace reaccionar con un exceso de Zn en polvo (0.2 g, 3 mmol) y con 1 ml de H_2O destilada y desoxigenada. La mezcla se calienta a reflujo, con agitación, durante 24 h, observándose que la cantidad de sólido insoluble disminuye progresivamente, al tiempo que la disolución adquiere color rojo-anaranjado. La mezcla final se deja enfriar hasta la temperatura ambiente, se centrifuga y se lleva a sequedad mediante vacío. El residuo se

lava con Et₂O (2 x 15 ml) y se cristaliza desde disoluciones concentradas de acetona a -35 °C, obteniéndose el compuesto deseado, [MoCl(CNBu^t)₂-(Bu^t(H)NC≡CN(H)^tBu)(PMe₃)₂]Cl (III) en forma de cristales de color amarillo-anaranjado con un rendimiento del 45%.

II.3. COMPUESTOS HEPTACOORDINADOS DE Mo(II) Y W(II) CONTENIENDO LIGANDOS XANTATO.

II.3.1. Preparación de los complejos Mo(S₂COR)₂(CO)(PMe₃)₂ (R = Me (X1); Et (X2); Prⁱ (X3); Bu^t (X4)).

Estos compuestos se sintetizan y cristalizan de una manera similar. El procedimiento experimental, basado en el complejo X3 como ejemplo representativo, es como sigue: una mezcla de 0.45 g (1mmol) del clorocomplejo MoCl₂(CO)₂(PMe₃)₃ y de 0.35 g (2 mmol) de KS₂COPrⁱ anhidro en 40 ml de THF, se agita a la temperatura ambiente durante 2 h. El color de la suspensión cambia gradualmente desde el amarillo inicial al rojo y se origina un sólido blanco finamente dividido. El disolvente se evapora

mediante vacío y el residuo se extrae con una mezcla de éter de petróleo-Et₂O (1:1, 30 ml). La centrifugación y el posterior enfriamiento a -35 °C originan el producto deseado en forma de cristales de color rojo con un rendimiento del 70%.

Utilizando las sales de potasio de los xantatos apropiados se pueden obtener también mediante el procedimiento anterior los siguientes compuestos: Mo(S₂COMe)₂(CO)(PMe₃)₂ (X1) (Rdto. 40%); Mo(S₂COEt)₂(CO)-(PMe₃)₂ (X2) (Rdto. 60%); Mo(S₂COBu^t)₂(CO)(PMe₃)₂ (X4) (Rdto. 50%). Todos ellos son sólidos cristalinos de color rojo.

II.3.2. Preparación de Mo(S₂COPrⁱ)₂(CO)₂(PMe₃)₂ (X5).

Se burbujea una corriente de monóxido de carbono a través de una disolución de Mo(S₂COPrⁱ)₂(CO)(PMe₃)₂ (0.28 g, 0.5 mmol) en THF (60 ml) a 70 °C (temperatura del baño) durante 8 h. Transcurrido este período se evapora el disolvente hasta sequedad y el residuo se extrae con éter de petróleo y se centrifuga. El enfriamiento a -35 °C origina el compuesto X5 en forma de cristales de color rojo (Rdto. 50%).

II.3.3. Preparación de los complejos W(S₂COR-S)(S₂COR-SS')(CO)₂(PMe₃)₂ (R =Prⁱ (X6); Et (X7)).

Ambos compuestos se preparan de manera similar. A continuación se detalla el método utilizado para el derivado R = Et. A una suspensión de WCl₂(CO)₂(PMe₃)₃ (0.54 g, 1 mmol) y KS₂COEt (0.32 g, 2 mmol) en THF (35 ml)

se le añade PMe_3 (0.7 mmol) y se agita la mezcla que resulta, a la temperatura ambiente, durante 2-3 h. La disolución que sobrenada se filtra, el disolvente se evapora bajo presión reducida, y el residuo así obtenido se extrae con una mezcla de éter de petróleo y Et_2O (1:1). Al centrifugar se obtiene una disolución que produce cristales de color amarillo del compuesto X7 por evaporación parcial del disolvente y enfriamiento a -35°C (Rdto. 80%). No ha resultado posible el aislamiento de los compuestos análogos $\text{W}(\text{S}_2\text{COR-S})(\text{S}_2\text{COR-SS}')(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ para $\text{R} = \text{Me}$ o Bu^t . Las reacciones de las sales KS_2COR ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}^t$) con el complejo $\text{WCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$, en Et_2O o en THF, originan sustancias aceitosas de color rojo cuyas propiedades espectroscópicas (IR y RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) son similares a las registradas para los compuestos X6 y X7. A partir de estos residuos sólo se ha podido aislar el ditiocarbonato $\text{W}(\text{S}_2\text{CO})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ con un rendimiento del 80% en el caso de la reacción con KS_2COMe , y mucho más bajo ($\approx 20\%$) para la reacción análoga con KS_2COBu^t .

II.3.4. Preparación de los complejos $\text{W}(\text{S}_2\text{COR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ ($\text{R} = \text{Pr}^i$ (X8); Et (X9)) y $\text{W}(\text{S}_2\text{COPr}^i)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (X10).

Los complejos $\text{W}(\text{S}_2\text{COR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Et}$) se preparan por calentamiento moderado de las disoluciones de THF de los correspondientes compuestos $\text{W}(\text{S}_2\text{COR-S})(\text{S}_2\text{COR-SS}')(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$, bajo la acción de un ligero vacío dinámico. Después de un tiempo de 2-4 h la conversión es mayor del 60%, pudiendo aislarse los compuestos deseados por cristalización fraccionada desde mezclas (1:1) de éter de petróleo- Et_2O . La recrystalización desde éter de petróleo a -35°C origina cristales de color rojo de pureza analítica.

Los estudios de IR en disolución revelan que la reacción entre $WCl_2(CO)_2(PMe_3)_3$ (0.27 g, 0.5 mmol) y la sal KS_2COPr^i , en THF, a la temperatura ambiente, durante 2 h, produce el compuesto X6. La suspensión se calienta a 40-50 °C durante 4 h, sometiéndola periódicamente a la acción del vacío. Al término de este período se evapora el disolvente hasta sequedad, se extrae el aceite resultante con éter de petróleo y el primer intento de cristalización origina un aceite rojo que se elimina por filtración. Después de varios ciclos de evaporación-extracción, y eliminación de los aceites que aparecen, se obtienen cantidades muy pequeñas (\approx 20 mg, 6%) de cristales de color rojo del monocarbonilo $W(S_2COPr^i)_2(CO)(PMe_3)_2$ (X10).

II.3.5. Formación de los ditiocarbonatos $M(S_2CO)(CO)_2(PMe_3)_3$ (M = Mo (X11); W (X12)).

El derivado de molibdeno XII se aísla como un subproducto durante la preparación del complejo $W(S_2COMe)_2(CO)(PMe_3)_2$ (X1). La cristalización fraccionada de la disolución que resulta de la extracción de la mezcla de reacción, produce cristales amarillos del compuesto XII, que se recrystalizan desde Et_2O a -35 °C (Rdto. 25%). El compuesto se identifica por comparación de sus espectros de IR, RMN de 1H y de $^{31}P\{^1H\}$ con los descritos para este compuesto en trabajos realizados con anterioridad en nuestro Laboratorio.⁷ El derivado de wolframio X12 se produce en cantidades variables en las reacciones entre $WCl_2(CO)_2(PMe_3)_3$ y las diversas sales de xantato utilizadas. El mayor rendimiento se consigue utilizando la sal KS_2COMe , mediante el procedimiento siguiente: una disolución de $WCl_2(CO)_2(PMe_3)_3$ (0.54 g, 1 mmol) en THF (45 ml) se trata con KS_2COMe (0.3

g, 2 mmol) a la temperatura ambiente durante 2 h. Se origina una disolución amarilla y un sólido blanco finamente dividido. La suspensión se evapora a sequedad, el residuo se extrae con una mezcla de Et₂O y acetona (2:1, 40 ml), se centrifuga, y la evaporación parcial del extracto hasta 20 ml, seguida del enfriamiento a -35 °C durante una noche, produce cristales de color amarillo del complejo X12 con un rendimiento del 80%.

El complejo X12 se puede obtener también por reacción del compuesto X4 con PMe₃: a una disolución del complejo X4 (0.33 g, 0.5 mmol) en CHCl₃ (10 ml) se le añade un exceso de PMe₃ (0.2 ml, 2 mmol) y la mezcla se agita durante 18 h a la temperatura ambiente. La evaporación del disolvente mediante vacío y la cristalización del residuo producen W(S₂CO)(CO)₂(PMe₃)₃ con un rendimiento del 80%. Si la anterior reacción se lleva a cabo en presencia de KS₂COEt no se observan cambios significativos, pero si se utiliza Et₂O como disolvente se requiere 3 d para la transformación total al compuesto X12. El complejo W(S₂COPrⁱ)₂(CO)₂(PMe₃)₂, disuelto en CHCl₃, se convierte parcialmente (menos del 50%) en el X12 después de agitar a la temperatura ambiente durante 3 d en presencia de un exceso de PMe₃.

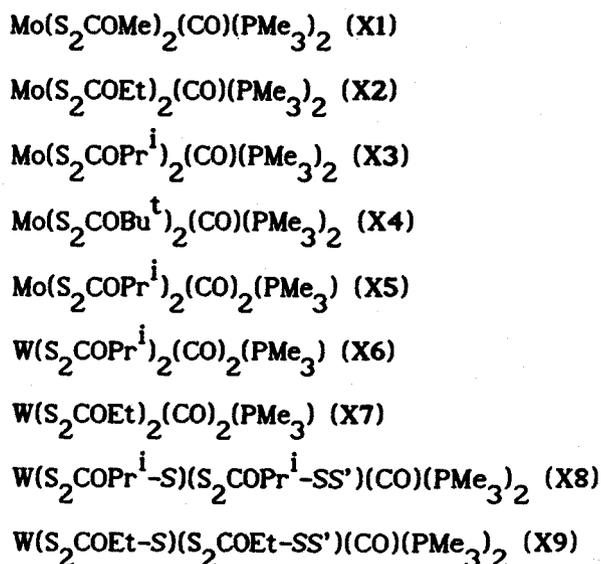
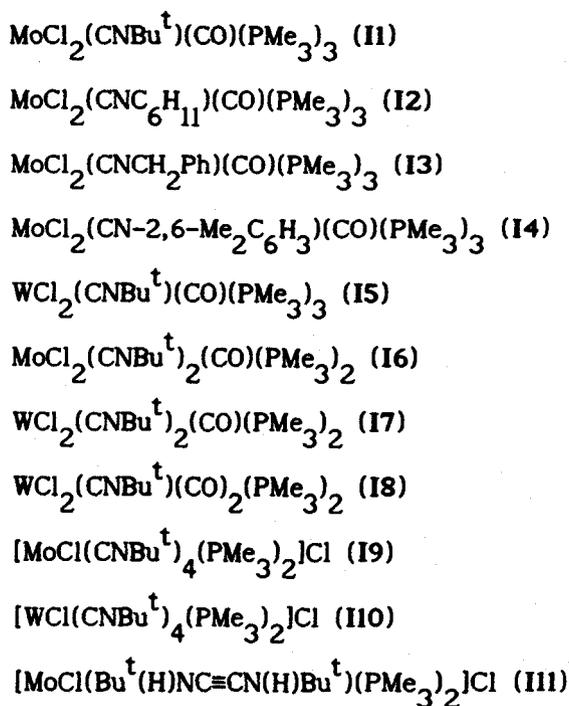
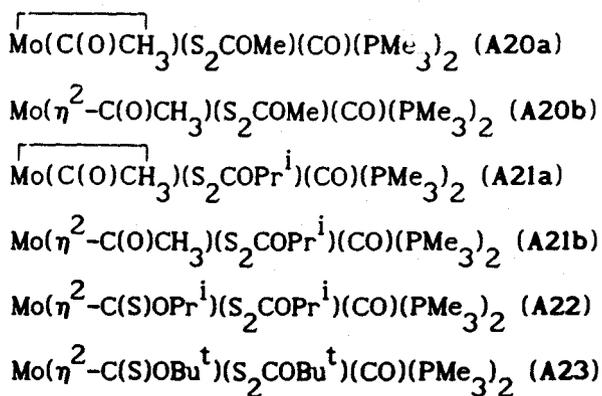
REFERENCIAS.

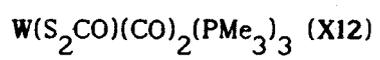
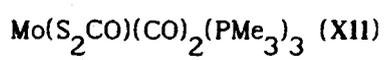
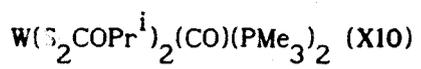
- 1 Schriver, D. F. *The manipulation of air-sensitive compounds*, McGraw-Hill Book Company: New York, 1969.
- 2 Wolfsberger, W.; Schmidbaur, H. *Synth. and React. Inorg. Metal-Org. Chem.* 1974, 4, 149.

- 3 Gokel, G. W.; Widera, R. P.; Weber, W. P. *Organic Syntheses* 1976, 55, 96.
- 4 Carmona, E.; Marín, J. M.; Poveda, M. L.; Atwood, J. L.; Rogers, R. D. *Polyhedron* 1983, 2, 185.
- 5 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.
- 6 Carmona, E.; Doppert, K.; Marín, J. M.; Poveda, M. L.; Sánchez, L.; Sánchez-Delgado, R. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 530.

Relación ordenada de los compuestos estudiados en esta Tesis.

- $W(CH_2SiMe_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)_2$ (A1a)
 $W(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$ (A1b)
 $W(\eta^2-C(O)CH_2CMe_3)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$ (A2)
 $W(\eta^2-C(O)CH_2CMe_2Ph)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$ (A3).
 $W(CH_2SiMe_3)(S_2CNPr_2^i)(CO)_2(PMe_3)_2$ (A4a)
 $W(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(S_2CNPr_2^i)(CO)(PMe_3)_2$ (A4b)
 $W(CH_2SiMe_3)(S_2COMe)(CO)_2(PMe_3)_2$ (A5a)
 $W(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(S_2COMe)(CO)(PMe_3)_2$ (A5b)
 $W(CH_2SiMe_3)(S_2COPr^i)(CO)_2(PMe_3)_2$ (A6a)
 $W(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(S_2COPr^i)(CO)(PMe_3)_2$ (A6b)
 $W(CH_3)(S_2CNPr_2^i)(CO)_2(PMe_3)_2$ (A7)
 $W(CH_3)(S_2CNC_5H_{10})(CO)_2(PMe_3)_2$ (A8)
 $W(CH_3)(S_2COMe)(CO)_2(PMe_3)_2$ (A9)
 $W(CH_3)(S_2COEt)(CO)_2(PMe_3)_2$ (A10)
 $W(CH_3)(S_2COPr^i)(CO)_2(PMe_3)_2$ (A11)
 $W(CH_3)(acac)(CO)_2(PMe_3)_2$ (A12)
 $Mo(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(S_2CNPr_2^i)(CO)(PMe_3)_2$ (A13)
 $Mo(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(S_2CNC_4H_4)(CO)(PMe_3)_2$ (A14)
 $Mo(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(S_2COPr^i)(CO)(PMe_3)_2$ (A15)
 $Mo(\eta^2-C(O)CH_2SiMe_3)(S_2COBu^t)(CO)(PMe_3)_2$ (A16)
 $Mo(\overline{C(O)CH_3})(S_2CNPr_2^i)(CO)(PMe_3)_2$ (A17)
 $Mo(\overline{C(O)CH_3})(S_2CNC_5H_{10})(CO)(PMe_3)_2$ (A18)
 $Mo(\eta^2-C(O)CH_3)(S_2CNMe_2)(CO)(dmpe)$ (A19)

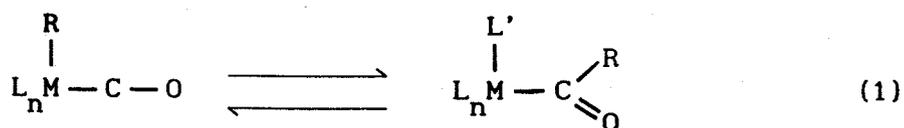




III. ACIL Y ALQUIL DERIVADOS DE MO Y W

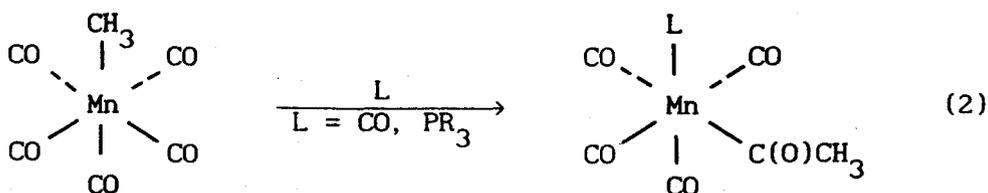
III.1. INTRODUCCION

Los alquil y acil-derivados de los metales de transición constituyen dos grandes e importantes grupos de compuestos organometálicos estrechamente relacionados entre sí. La conversión de los primeros en los segundos corresponde a la bien conocida reacción de inserción del monóxido de carbono en los enlaces metal-carbono, representada en la ecuación 1:



Esta importante transformación ha sido extensamente estudiada en los últimos años por diversos grupos de investigadores, tanto en sus aspectos sintéticos, estructurales y de reactividad como en los mecanísticos y teóricos. El interés que este proceso despierta está en gran parte motivado por la enorme importancia que poseen las reacciones de carbonilación, estequiométricas o catalíticas, en la industria química.

Uno de los aspectos de mayor interés de la reacción de inserción del CO es la determinación del curso de dicha reacción. El mecanismo comunmente aceptado fue propuesto por Calderazzo y colaboradores,¹ como resultado de los estudios realizados con el complejo $\text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_5$ (ecuación 2).



Dichos estudios han establecido de manera inequívoca que el grupo CH_3 emigra hacia un ligando carbonilo adyacente, con formación de un complejo coordinativamente insaturado, y que en una etapa posterior se produce la adición del ligando externo en la posición vacante dejada por el grupo alquilo.

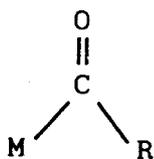
Otros estudios realizados con posterioridad están de acuerdo con esta hipótesis y permiten formular, como características más importantes de esta transformación, las siguientes: a) En la mayoría de los casos la reacción es estereoespecífica y la emigración se produce con retención de la configuración. b) Tanto la velocidad de la reacción como la posición del equilibrio están muy influenciadas por la fuerza del enlace metal-carbono

en el alquil-complejo de partida.^{2,3} La reactividad respecto a la inserción depende de la naturaleza del metal, observándose que dentro de un mismo grupo de la Tabla periódica la reactividad disminuye en el sentido: 1^a serie de transición > 2^a serie > 3^a serie, debido a que las fuerzas del enlace M-C aumentan al descender en cada grupo. c) En algunos casos se ha observado que los ácidos de Lewis facilitan las reacciones de inserción.⁴ Su efecto consiste al parecer en la estabilización del acil-derivado intermedio por coordinación con el átomo de oxígeno del grupo acilo.

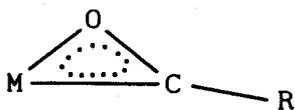
En un trabajo realizado con anterioridad en nuestro Departamento⁵ se han analizado con detalle los factores que influyen en este proceso. Por esta razón, en la discusión que sigue sólo se hará referencia a aquellos factores que estén directamente relacionados con las investigaciones que se describen en esta Memoria. Entre ellos cabe considerar el modo de unión del grupo acilo, las características electrónicas y estéricas del grupo alquilo implicado en el proceso migratorio y la influencia de los restantes ligandos unidos al átomo metálico.

III.1.1. Naturaleza de la unión M-acilo.

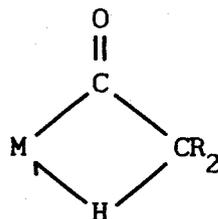
En la mayoría de los acil-complejos mononucleares conocidos el grupo acilo, $-C(O)R$, se une al metal correspondiente a través del átomo de carbono, con formación de un enlace σ , covalente normal, entre ambos átomos, es decir, se comporta como un ligando monohapto (estructura I). En un sentido formal los ligandos acilo- η^1 actúan como donadores de un electrón, es decir, de manera similar a los alquilos, haluros, etc.



I



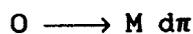
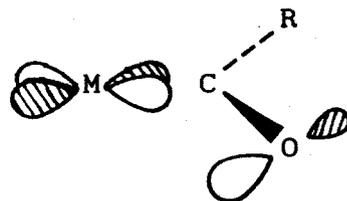
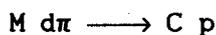
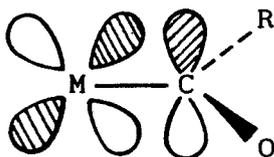
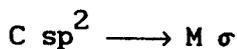
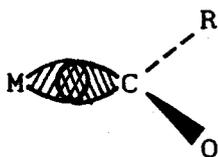
II



III

Esquema I

En otros casos, el grupo acilo se puede unir al metal a través de los átomos de carbono y oxígeno carbonílicos, y en consecuencia se comporta como un ligando dihapto (II). Este modo de unión es típico de los centros metálicos deficientes en electrones, y en particular se presenta con frecuencia entre los acilos de los metales de los primeros grupos de las series d, y de los lantánidos y actínidos,⁶ todos ellos de naturaleza oxofílica. Esta modalidad de enlace, considerada poco usual hasta hace tan sólo unos años, se puede representar de manera simplificada como se muestra en el Esquema II y supone, de nuevo en un sentido formal, que el ligando



Esquema II

η^2 -acilo se comporte como un donador de tres electrones. La química de los

dihaptoacilo complejos ha experimentado un importante desarrollo en los últimos años debido entre otras razones al descubrimiento de nuevas rutas de reacción, inéditas en los η^1 -acilos análogos.^{6,7} Recientemente se ha publicado un estudio teórico detallado⁸ que aborda diversos aspectos de interés de la química de estos compuestos.

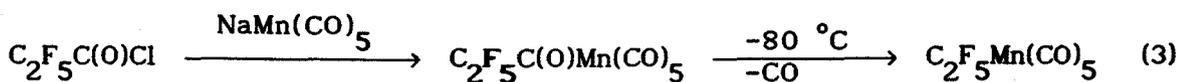
Se conoce finalmente una tercera modalidad de enlace del ligando acilo, en la que este grupo se une al átomo metálico a través del átomo de carbono carbonílico y de un enlace C-H de un grupo alquilo adyacente. Se trata de una interacción no clásica, de tipo agóstico (estructura C), en la que el ligando acilo cede formalmente tres electrones y de la que sólo se conoce hasta el presente un ejemplo, correspondiente al compuesto $\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, sintetizado hace algunos años en nuestro Departamento.⁹

Uno de los objetivos iniciales más importantes de esta Tesis era la síntesis de acilos agósticos del tipo antes indicado. Como se discutirá con detalle más adelante, los trabajos desarrollados con esta finalidad han permitido el aislamiento de diversos acetilos agósticos análogos al anterior que contienen, como éste, grupos ditioácidos (dialquilditio-carbamato o alquixantato) como coligandos, y han demostrado asimismo la existencia de equilibrios en disolución, hasta el presente inéditos en la bibliografía, que implican a dichos acilos agósticos y a diversos alquil-carbonilos o dihaptoacilos.

III.1.2. Efectos electrónicos y estéricos del grupo alquilo implicado en el proceso migratorio.

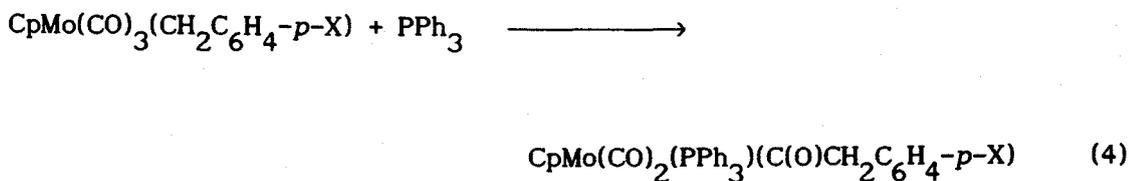
En el análisis teórico de Berke y Hoffmann³ basado en el sistema Mn-CH₃-CO, se relaciona la facilidad con que tiene lugar la reacción de inserción con las características electrónicas del grupo alquilo y la longitud de la cadena del mismo, entre otros factores.

La influencia de las características electrónicas del grupo alquilo se puede entender mediante un razonamiento muy simple. Cuanto más electronegativo sea el grupo alquilo, menor será la energía del orbital de tipo σ que emplea en el enlace y por tanto menor el carácter donador σ . Los grupos que poseen una escasa capacidad donadora σ aumentan la energía de activación del proceso de inserción migratoria, mientras que los buenos donadores σ disminuyen dicha energía. La existencia de sustituyentes electronegativos en el grupo alquilo produce, en consecuencia, una considerable disminución de la velocidad de la reacción de inserción. Este es el caso por ejemplo de los perfluoroalquilos, los cuales no experimentan por lo general la reacción de inserción para originar el acilo. De hecho, esta reacción suele ser desfavorable termodinámicamente, mientras que su reacción inversa, la descarbonilación, constituye el método más apropiado para la obtención de los derivados de perfluoroalquilo,¹⁰ como se describe en la ecuación 3.

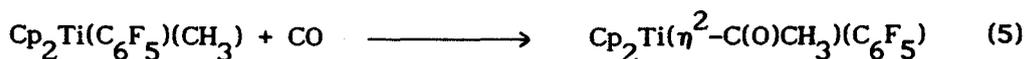


Un efecto similar se ha observado en las reacciones de carbonilación de diversos complejos bencílicos de molibdeno que se muestran en la ecuación

4. Las velocidades de estas reacciones varían en función del carácter



donador del sustituyente X situado en posición *para* del grupo bencilo.¹¹ Como ejemplo adicional puede mencionarse la carbonilación competitiva del alquil-perfluoroalquil complejo de titanio que se muestra en la ecuación 5, la cual transcurre con inserción selectiva en el enlace Ti-CH₃.¹²



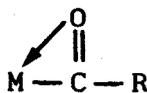
La influencia del tamaño de la cadena del grupo alquilo en el proceso de emigración se debe en parte a factores electrónicos, ya que al aumentar ésta suele aumentar el efecto inductivo +I, y también a la disminución observada en la fuerza del enlace M-C en el alquilo inicial conforme aumenta el número de átomos de carbono. Este hecho se pone de manifiesto en la circunstancia de que la facilidad de emigración del grupo alquilo disminuye en el sentido Me < Et < Prⁿ. Los grupos alquilo muy ramificados experimentan el proceso de emigración con más facilidad que los análogos de cadena normal, debido a la mayor deslocalización del par de electrones no compartido del grupo alquilo.³

La capacidad de emigración del grupo alquilo está también influenciada por el tamaño de éste. Así por ejemplo, la inserción de CO en el complejo Cp₂Zr(CH₃)(CH(SiMe₃)₂) se produce de manera selectiva en el enlace metal-alquilo más impedido estéricamente, es decir, en el M-CH(SiMe₃)₂.¹³

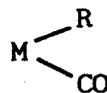
Por otra parte, en la reacción de inserción migratoria del CO en los complejos $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}$ se encuentra que la facilidad de emigración del grupo alquilo sigue el orden: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH} \gg \text{Me}_3\text{CCH}_2 > \text{Bu}^s > \text{Pr}^i > \text{Me}_3\text{SiCH}_2 > \text{CyCH}_2 > \text{Bu}^i > \text{Et} > \text{Pr} > \text{Me}$.¹⁴ En esta ordenación se pone claramente de manifiesto la importancia de los efectos electrónicos y estéricos del grupo R, aunque parece que en este caso la influencia de estos últimos es predominante.

III.1.3. Influencia de los ligandos auxiliares (coligandos).

Aunque las características particulares del grupo R que emigra y la del ligando inductor L, juegan un papel de gran importancia en el proceso de inserción, es necesario considerar además la influencia de los coligandos coordinados al átomo metálico. Esta influencia, que en algunos casos llega a ser decisiva, puede alterar la velocidad del proceso migratorio y afectar a las estabilidades termodinámicas relativas de las especies en equilibrio, por ejemplo, el dihaptoacilo (II) y el alquilcarbonilo (IV).



II



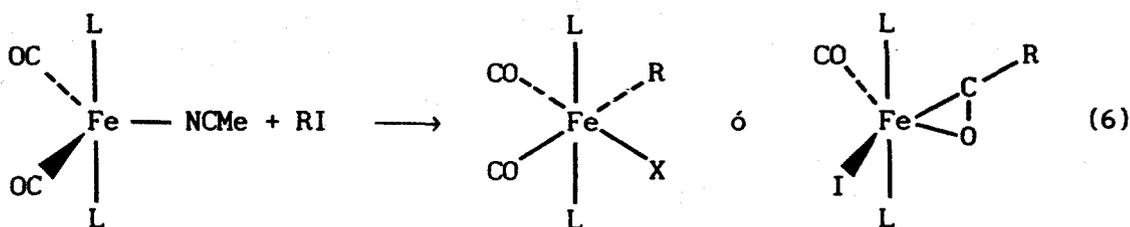
IV

Así, la constante de equilibrio de la reacción de inserción del CO en el enlace Zr-Me de los complejos Cp_2ZrMeX , para dar los correspondientes acilos, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}(\text{O})\text{Me})\text{X}$, depende de la naturaleza del sustituyente X y

decrece en el orden¹⁵ $X = \text{Me} > \text{Cl} > \text{OEt}$. Esta ordenación refleja la competencia entre el orbital donador π del átomo de oxígeno del grupo acilo y el orbital donador π del ligando X, para unirse al orbital vacío de la misma simetría del metal.

Por otra parte, el equilibrio entre las especies alquilcarbonilo, $\text{RhCl}_2\text{L}_2(\text{CO})\text{Me}$, y acilo, $\text{RhCl}_2\text{L}_2(\text{C}(\text{O})\text{Me})$, ($\text{L} = \text{PR}_3$) depende de las características particulares de los ligandos fosfina. El valor de la constante de equilibrio $K(\text{alquilo}/\text{acilo})$ varía en el orden $K = 0.29 (\text{PPh}_3)$; $0.35 (\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-F})_3)$ y $0.38 (\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_3)$.¹⁶

Una reacción de interés, que pone de manifiesto la influencia de la basicidad y el tamaño de los ligandos en las estabilidades relativas de las estructuras de tipo alquilcarbonilo (IV) y dihaptoacilo (II) es la adición oxidante de yoduros de alquilo, RI, a los complejos $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_2(\text{MeCN})$ recientemente estudiada por Cardacci.¹⁷ Esta transformación, representada en la ecuación 6, puede originar alquilcarbonilos o dihaptoacilos complejos



dependiendo de las características estéricas y electrónicas del ligando fosfina, L.¹⁸ Como se deduce del análisis de los datos que se recogen en la Tabla 1, en la que se incluyen, entre otros, los ángulos cónicos característicos de diversos ligandos fosfina, los alquilos $\text{Fe}(\text{R})\text{I}(\text{CO})_2\text{L}_2$

Tabla 1. Influencia del ángulo cónico (ϕ) en la estabilidad relativa de los alquil y dihaptoacil complejos de Fe(II) estudiados por Cardacci.

<u>L</u>	<u>ϕ</u>	<u>R</u>	<u>Tipo de Complejo</u>
PMe ₃	118	Me	Alquilo
PMe ₃	118	Et	Alquilo
PMe ₂ Ph	122	Me	Alquilo
PBu ₃ ⁿ	132	Me	Alquilo
PMePh ₂	136	Me	Acilo
PEt ₂ Ph	140	Me	Acilo
PBu ₃ ⁱ	143	Me	Acilo
PPh ₃	145	Me	Acilo

son más estables que los dihaptoacilos correspondientes $\text{Fe}(\eta^2\text{-C(O)R})\text{I}(\text{CO})\text{L}_2$, para ángulos cónicos, θ , menores que 136° ($\text{L} = \text{PMe}_3$, PMe_2Ph , PBU_3^n), mientras que este orden de estabilidad se invierte para las fosfinas más voluminosas ($\text{L} = \text{PPh}_2\text{Me}$, PEtPh_2 , PBU_3^i , PPh_3) con valores del ángulo cónico comprendido entre 136° y 145° . Cuando $\text{L} = \text{PPr}_3^i$, con ángulo cónico $\theta = 160^\circ$, la reacción anterior no tiene lugar, observándose únicamente la descomposición del material de partida. Estos hechos, y la circunstancia de que los ligandos PBU_3^i y PPh_3 , de basicidades muy distintas¹⁸ pero con ángulos cónicos, y en consecuencia requerimientos estéricos, muy semejantes ($\theta = 143$ y 145° , respectivamente) originen únicamente los dihaptoacilos $\text{Fe}(\eta^2\text{-C(O)R})\text{I}(\text{CO})\text{L}_2$, indican que, en este sistema, la estabilidad termodinámica del dihaptoacilo depende sólo de factores estéricos, con muy poca o ninguna influencia de los electrónicos.¹⁷ En buen acuerdo con lo anterior los ligandos fosfina PMe_3 ($\theta = 118^\circ$) y PBU_3^i ($\theta = 143^\circ$), con basicidad similar pero requerimientos estéricos muy diferentes, estabilizan respectivamente las estructuras de alquilo y dihaptoacilo.

Como la totalidad de los acilos que se describen en esta Memoria contienen al grupo -C(O)R unido al metal en la forma dihapto o mediante una interacción de tipo agóstico, estructuras II y III respectivamente, es conveniente finalizar esta sección describiendo brevemente las características estructurales y espectroscópicas de estos acilos.

III.1.4. Dihaptoacilos de los metales de transición.⁶

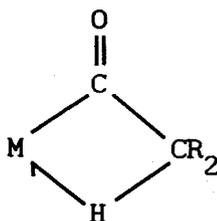
En la forma de coordinación dihapto (II), el grupo acilo se une al átomo metálico a través de los átomos de oxígeno y carbono del grupo carbonilo. La interacción de tipo dihapto suele implicar una apreciable disminución del orden del enlace C-O respecto a los acilos monohapto, que se refleja en un valor menor de la frecuencia de la vibración de tensión correspondiente. En los dihaptoacilos complejos $\nu(\text{CO})$ aparece generalmente¹⁹ en el rango 1600-1450 cm^{-1} , aunque se conocen algunos complejos que presentan esta banda por encima de 1600 cm^{-1} (por ejemplo, 1620 cm^{-1} en el complejo $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{Ph})\text{Cl}$.²⁰ En cualquier caso dicha banda tiene invariablemente energía inferior en los acilos η^2 que en los η^1 y esta diferencia se observa con toda claridad en la comparación de los valores encontrados para $\nu(\text{CO})$ en los acilos²¹ $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^1\text{-C(O)CH}_2\text{C(Me)=CHMe})$ ($\nu(\text{CO}) = 1615 \text{ cm}^{-1}$) y $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C(O)C(Me)=CHMe})(\text{SC}_6\text{H}_5)$ ($\nu(\text{CO}) = 1563 \text{ cm}^{-1}$). En consecuencia, la energía de esta banda se utiliza con frecuencia para determinar el tipo de interacción metal-acilo. Otro parámetro característico que se puede emplear con la misma finalidad es el desplazamiento químico de la señal de resonancia del átomo de carbono carbonílico del grupo acilo. En los acilos η^2 dicha resonancia suele aparecer a campo muy bajo, por lo general, en la región comprendida entre 240 y 390 ppm. En algunos casos, el marcado desplazamiento químico de esta señal de resonancia hacia campo bajo se ha utilizado para explicar la importancia del carácter de oxicarbeno de estos compuestos.²²

El análisis de los datos estructurales correspondientes a la agrupación $\overline{\text{M}-\text{C}-\text{O}}$ en los dihaptoacilos permite concluir lo siguiente: a) Las distancias C-O son, por lo general, intermedias entre las que

corresponden a enlaces simples y dobles C-O, con valores en el rango 1.15-1.30 Å. b) Las distancias M-C(O)R son similares a las M-C encontradas para los grupos alquilo enlazados a centros metálicos de características análogas. c) Por su parte, las distancias M-O son algo más cortas que las encontradas en compuestos con ligandos donadores neutros (por ejemplo, éteres) pero más largas que las encontradas para los enlaces M-OR (metal-alcóxido).

III.1.5. Acilos con Interacción de tipo agóstica.

Como se indicó con anterioridad, esta modalidad de enlace del grupo acilo (estructura III) sólo se había descrito hasta la fecha para el



III

compuesto $\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$,⁹ preparado en nuestro Departamento. Durante la realización del presente trabajo se han aislado diversos complejos que presentan una interacción similar. Como en ella no participa el átomo de oxígeno, no cabe esperar una disminución del orden de enlace C-O respecto a la situación encontrada en los acilos η^1 y en consecuencia $\nu(\text{CO})$ tiene valores similares a los de estos ($\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$).

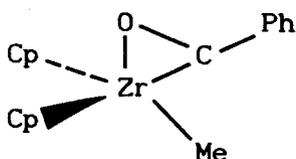
La existencia de una fuerte interacción Mo - C-H en estos acilos se puede inferir de los valores de algunos parámetros característicos de RMN tales como los desplazamientos químicos de los átomos de C e H implicados en la interacción o las constantes de acoplamiento de estos núcleos con otros magnéticamente activos presentes en la molécula compleja. No obstante la identificación basada en estos parámetros no tiene carácter absoluto y sólo resulta aplicable a series de compuestos similares en los que la interacción agóstica se ha determinado de manera inequívoca en un compuesto prototipo mediante técnicas de difracción.

La existencia de un único compuesto de esta clase con anterioridad a la realización de esta Tesis Doctoral, y la identificación durante la misma de nuevas especies de este tipo, una de las cuales se ha caracterizado mediante un estudio de difracción de rayos X realizado con independencia a nuestro trabajo, aconsejan posponer la descripción de las características estructurales de la agrupación M-acilo agóstico hasta un apartado posterior (vease Resultados y Discusión).

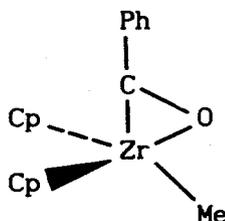
III.1.6. Estructura en disolución y comportamiento fluxional de los acilos de los metales de transición.

Los estudios espectroscópicos realizados en disolución con los dihaptoacilo complejos de los metales de transición pueden poner de manifiesto la existencia de isómeros debidos a la orientación del ligando acilo. En circunstancias favorables, estos estudios no sólo informan sobre las estabilidades termodinámicas relativas de tales isómeros sino que permiten además estimar incluso sus velocidades de interconversión.

Erker ha llevado a cabo un estudio cinético de la carbonilación del complejo $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})(\text{Ph})$,²³ encontrando que el producto cinético de la misma contiene al ligando dihaptoacilo coordinado en la forma *exo* (estructura V), mientras que el termodinámico, obtenido por isomerización del anterior al calentar hasta $-53\text{ }^\circ\text{C}$, es el conformero *endo*, que posee una estructura del tipo VI. En el compuesto análogo $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{Me})$ la isomerización tiene lugar a $-123\text{ }^\circ\text{C}$. En los últimos años se han descrito numerosos ejemplos que ilustran este tipo de comportamiento, y en muchos casos se han calculado los parámetros termodinámicos del proceso. Algunos de estos datos se recogen en la Tabla 2.



V

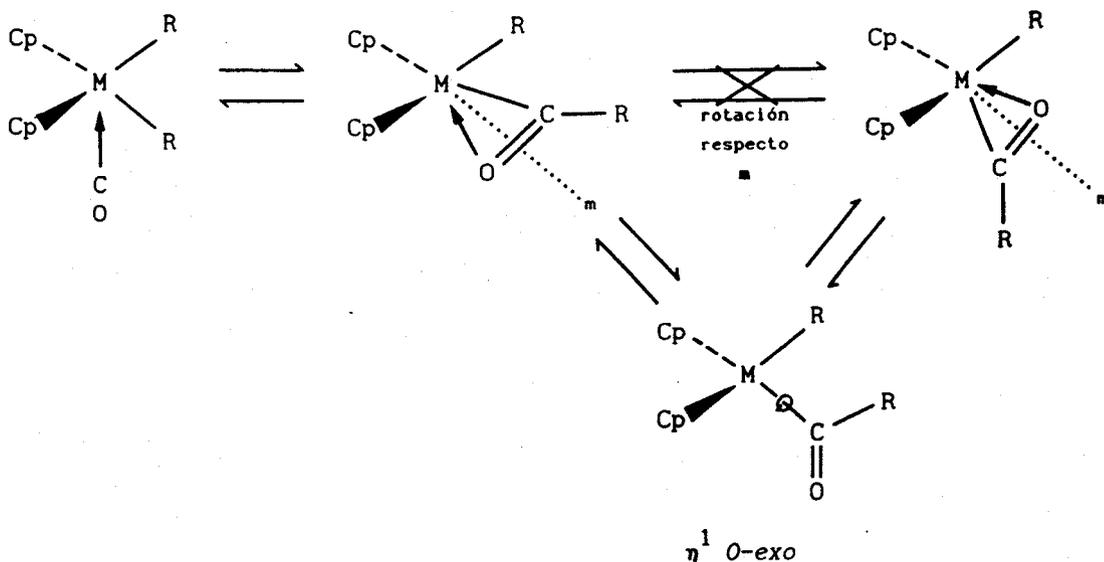


VI

La isomerización de las formas estructurales anteriores se podría considerar en principio como el resultado de una simple rotación alrededor del eje del enlace $\text{M} - \eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R}$. No obstante, Hoffmann ha llevado a cabo un estudio teórico detallado de diversos dihaptoacilo complejos mediante el método Extendido de Hückel,⁸ y concluido de sus resultados que el proceso anterior es energéticamente muy desfavorable y que la isomerización del acilo η^2 *exo* al *endo*, se lleva a cabo a través de la secuencia acilo- $\eta^2 \rightarrow$ acilo- $\eta^1 \rightarrow$ rotación \rightarrow acilo- η^2 , como se muestra en el Esquema III.

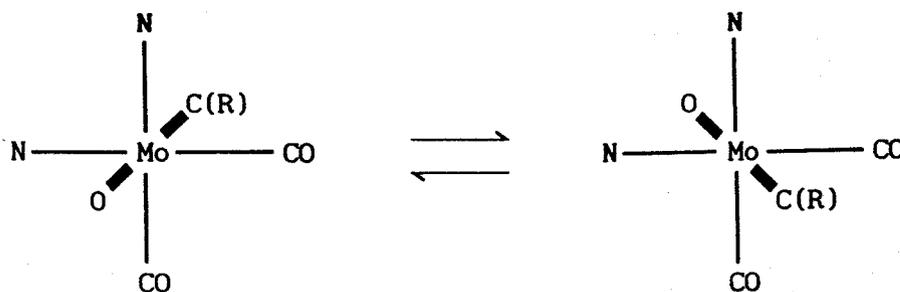
Tabla 2. Parámetros termodinámicos del proceso de isomerización *exo-endo* en diversos dihaptoacilos de zirconio.

<u>Complejo</u>	<u>T_{isom}, °C</u>	<u>ΔG[‡], kcal mol⁻¹</u>
Cp ₂ Zr(Me)(C(O)Me)	-123	11.4
Cp ₂ Zr(Ph)(C(O)Ph)	-59	15.2
Cp ₂ Zr(<i>p</i> -tol)(C(O)- <i>p</i> -tol)	-59	15.6
Cp ₂ Zr(<i>p</i> -anisil)(C(O)- <i>p</i> -anisil)	-63	15.6
Cp ₂ Zr(Me)(C(O)Ph)	-53	15.1
Cp ₂ Zr(Cl)(C(O)Ph)	-70	
Cp ₂ Zr(Br)(C(O)Ph)	-65	
Cp ₂ Zr(SPh)(C(O)Ph)	-57	



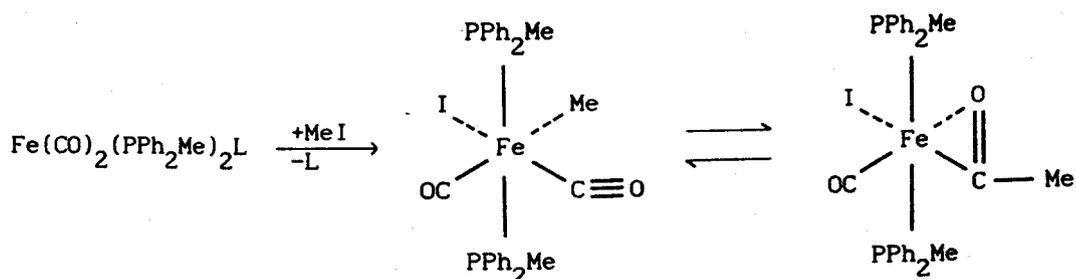
Esquema III

Otros dihaptoacilo complejos presentan comportamiento diferente. Por ejemplo, en los complejos de formulación $\text{TpMo}(\text{CO})_2\text{L}(\eta^2\text{-C(O)R})$ descritos por Curtis²⁴ (Tp = ligando de tipo tris-pirazolilborato) se observa un proceso fluxional de baja energía que promedia el entorno de los ligandos creando un plano efectivo de simetría. El mecanismo propuesto para este proceso consiste en un movimiento de balanceo del grupo η^2 -acilo como se muestra en el Esquema IV.



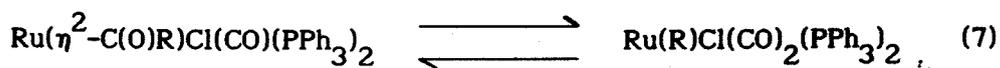
Esquema IV

Por último, y por su relación con los trabajos de esta Memoria debe hacerse mención al comportamiento descrito recientemente para el compuesto $\text{Fe}(\eta^2\text{-C(O)Me)I(CO)(PMePh}_2)_2$.²⁵ Los estudios de RMN realizados en disolución, a distintas temperaturas, ponen de manifiesto la existencia de un equilibrio entre un alquil-carbonilo y un dihaptoacilo, como se muestra en el Esquema V. Con anterioridad Roper había observado un comportamiento



Esquema V

similar²⁶ en diversos complejos de Ru (Ecuación 7) y asimismo, en trabajos

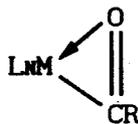
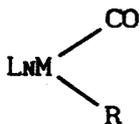


realizados en nuestro Departamento, se había demostrado un equilibrio análogo,²⁷ que se discutirá con todo detalle en el apartado correspondiente de Resultados y Discusión.

III.2. RESULTADOS Y DISCUSION

Los trabajos realizados en los últimos años por diversos grupos de investigadores han permitido la preparación y caracterización de un número relativamente elevado de dihaptoacilo complejos de Mo y en mucha menor medida de W. Entre estos compuestos figuran la especie $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ y otras análogas,⁹ algunos hidridotris(pirazolil)boratos^{24,28} de composición $\text{TpMo}(\eta^2\text{-C(O)R})(\text{CO})_2$ (Tp = hidridotris(pirazolil)borato) o similar y otros compuestos semejantes.^{29,30} Los acilos- η^2 anteriores, que en un sentido formal son especies hexacoordinadas, se pueden considerar como el resultado de la inserción

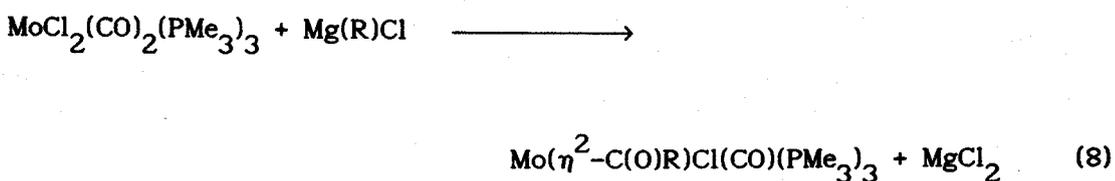
migratoria del monóxido de carbono en el enlace M-C de un alquil-carbonilo isómero de número de coordinación siete. Las estructuras A y B son representaciones esquemáticas de estas formulaciones isoméricas (alquil-carbonilo y dihapto acilo respectivamente) en las que los restantes ligandos se han simbolizado de manera genérica mediante LN.



La posible interconversión de las estructuras anteriores A y B se produce sin cambio en el número total de electrones en la capa de valencia del átomo metálico ya que un grupo alquilo y un ligando carbonilo ceden conjuntamente tres electrones, es decir, el mismo número que el fragmento η^2 -acilo. En consecuencia cabe esperar que, en series de complejos análogos (el mismo átomo metálico, iguales co-ligandos y número de coordinación, etc.) la estructura B esté favorecida respecto a la A para grupos alquilo, R, muy voluminosos, es decir, con importantes requerimientos estéricos, mientras que el aumento de la densidad electrónica sobre el átomo M, o sea, de la basicidad del metal, debe favorecer a la estructura A debido a la importante capacidad aceptora π del ligando carbonilo. A pesar de la simplicidad de estos argumentos y del gran número de estudios ya descritos en la bibliografía sobre la formación y la reactividad química de los alquil-carbonilos y los dihaptoacilos de los metales de transición, la información existente sobre las estabilidades termodinámicas relativas de estas formas estructurales isoméricas, A y B, es muy limitada.

Aunque como se ha indicado ya se conocen numerosos dihaptoacilos de Mo y W, las evidencias existentes sobre sus alquil-carbonilos isómeros eran prácticamente inexistentes al iniciarse los trabajos que se describen en esta Memoria, con la única excepción de las investigaciones previas realizadas en nuestro Departamento²⁷ que se encontraban en sus primeras fases de desarrollo. Durante la preparación de este manuscrito, Jablonski y Cardacci²⁵ han informado, en una comunicación preliminar, de equilibrios entre especies de los tipos A y B en complejos de Fe y Ru, y con anterioridad Roper²⁶ había proporcionado algunas evidencias basadas en estudios de espectroscopía de IR sobre la existencia de equilibrios análogos en otros compuestos de rutenio.

En el trabajo previo de Sánchez Fernández⁵ se había llevado a cabo la preparación de diversos dihaptoacilos de Mo y W, de acuerdo con la ecuación 8:



Cuando M = Mo, la reacción anterior conduce a los acilos indicados para todos los grupos R utilizados, R = Me, CH₂SiMe₃, CH₂CMe₃ y CH₂CMe₂Ph, mientras que en el caso del wolframio, aunque los grupos R = CH₂SiMe₃, CH₂CMe₃ y CH₂CMe₂Ph proporcionan asimismo acilos η², la reacción con Mg(CH₃)I (o preferentemente con LiMe) conduce al alquilcarbonilo W(CH₃)Cl(CO)₂(PMe₃)₃. La influencia de los efectos estéricos en las diferencias estructurales que puedan observarse en complejos de Mo y W de

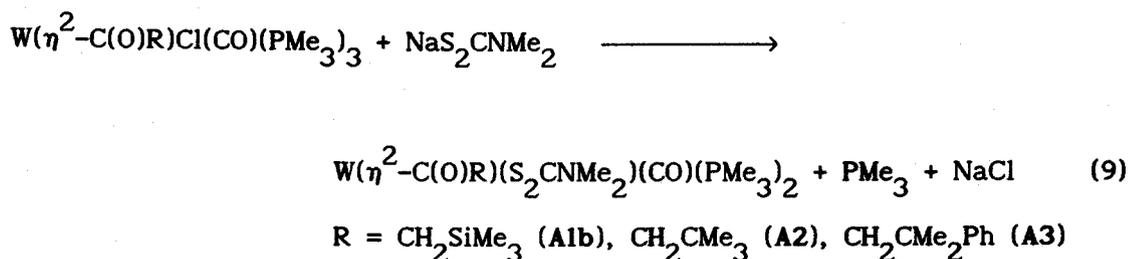
la misma composición deben ser mínimas puesto que los radios metálicos de estos elementos difieren tan sólo 0.008 Å.³¹ Sin embargo, si se atiende a consideraciones de tipo electrónico, la estructura de alquil-carbonilo A resulta más favorable que la B para el W que para el Mo, debido a la mayor basicidad de los complejos de aquel elemento en comparación con los de éste.³² Por tanto es razonable suponer que la formación del alquilo $W(CH_3)Cl(CO)_2(PMe_3)_3$, en lugar de un dihaptoacilo análogo al $Mo(\eta^2-C(O)CH_3)Cl(CO)(PMe_3)_3$, se debe muy probablemente a efectos electrónicos.

En el trabajo antes aludido⁵ se puso también de manifiesto que la sustitución de un ligando cloruro y otro PMe_3 de los acilos $Mo(\eta^2-C(O)R)Cl(CO)(PMe_3)_3$ por un ligando ditiocarbamato, $S_2CNR'_2$, lleva consigo un apreciable aumento en la densidad de carga negativa sobre el átomo metálico. En el sistema de Mo tal variación en las características electrónicas del centro metálico no parece ser de suficiente importancia como para modificar las estabilidades relativas de las estructuras A y B, y de hecho la transformación anterior conduce a nuevos acilos, $Mo(\eta^2-C(O)R)(S_2CNR'_2)(CO)(PMe_3)_2$, con una única excepción que se discutirá en una sección posterior (III.2.2) de esta Memoria. La mayor basicidad de los complejos análogos de W sugiere la posibilidad de alterar el equilibrio anterior en complejos que contengan ligandos con una elevada capacidad donadora de electrones, y con esta finalidad se han investigado las reacciones de los acilos $W(\eta^2-C(O)R)Cl(CO)(PMe_3)_3$ con las sales de sodio o potasio de diversos ligandos de tipo ditioácido, $A^+ S_2CX$ ($A^+ = Na^+, K^+$; $X = NR'_2$, ditiocarbamato; $X = OR'$, xantato) y con otras sales apropiadas.

III.2.1. ACIL Y ALQUIL COMPLEJOS DE W

III.2.1.1. Dihaptoacilos de composición $W(\eta^2-C(O)R)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$.

Los acilos de wolframio $W(\eta^2-C(O)R)Cl(CO)(PMe_3)_3$ ⁵ reaccionan con el dimetil ditiocarbamato de sodio, NaS_2CNMe_2 , en condiciones adecuadas, con formación de los nuevos acilos **A1b-A3**, como se indica en la ecuación 9:



Aunque algunos de estos derivados se habían preparado con anterioridad,⁵ no resultó entonces posible su completa caracterización química y espectroscópica que, en consecuencia, se describe en esta Memoria.

Los complejos **A1b-3** son sólidos microcristalinos de color rojo, diamagnéticos, inestables al aire tanto en estado sólido como en disolución y muy solubles en los disolventes orgánicos más comunes. La formulación propuesta para los mismos está basada en los datos analíticos y espectroscópicos (IR y RMN) que se recogen en las Tablas 3-5.

Los espectros de IR de estos compuestos exhiben una absorción intensa,

Tabla 3. Datos de análisis elemental y de IR de los compuestos **A1a-A6b**.

Complejo	Análisis (%) ^a			IR ^b		
	C	H	N	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C(O)R})$	Otros
A1a	31.2 (30.0)	5.9 (5.8)	2.5 (2.3)	1910 s 1815 s		1510 m (νCN)
A1b	29.9 (30.0)	5.9 (5.8)	2.5 (2.3)	1780 s	1465 m	1500 m (νCN)
A2	32.9 (32.9)	5.9 (6.0)	2.4 (2.4)	1750 s	1455 m	1505 m (νCN)
A3	38.8 (39.1)	6.0 (5.7)	2.3 (2.2)	1740 s	1470 m	1500 m (νCN)
A4a				1890 s 1800 s		
A4b	34.0 (34.8)	6.0 (6.6)	2.4 (2.1)	1750 s	1460 m	1475 m (νCN)
A5a				1898 s 1805 s		
A5b	28.1 (28.7)	5.0 (5.5)		1745 s	1465 m	
A6a				1910 s 1820 s		
A6b				1770 s	1468 m	

^aValores calculados entre paréntesis. ^bEmulsión en nujol.

Tabla 4. Datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de ^1H de los compuestos A1a-A6b.

Complejo	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$		$^1\text{H}^a$				
	Me-P	($^1J_{\text{PW}}$)	Me-P	($^2J_{\text{HP}}$)	R	(J_{HP})	otros
A1a	-16.0 sa	(149.8)	1.43 d	(9.0)	-0.06 (t, CH_2) 0.47 (s, SiMe_3)	(5.4)	2.57 (s, CH_3)
A1b	-17.5 s	(247.8)	1.59 t ^c	(3.9)	2.96 (s, CH_2) 0.17 (s, SiMe_3)		2.73 (s, CH_3) 2.67 (s, CH_3')
A2	-8.4 s	(243.7)	1.60 t ^c	(3.8)	3.00 (s, CH_2) 1.01 (s, CMe_2)		3.27 (s, CH_3) 3.17 (s, CH_3')
A3 ^b	-13.4 s	(243.4)	1.53 t ^c	(3.7)	3.31 (s, CH_2) 1.48 (s, CMe_2)		2.69 (s, CH_3) 2.67 (s, CH_3')
A4a	-13.5 s	(144.6)	1.42 d	(8.7)	-0.07 (t, CH_2) 0.37 (s, SiMe_3)	(6.0)	1.13 (sa, CH_3) 4.40 (sa, CH)
A4b	-12.8 sa	d	1.59 t ^c	(3.8)	2.95 (s, CH_2) 0.11 (s, SiMe_3)		1.13 (sa, CH_3) 4.40 (sa, CH)
A5a	-11.3 s	(139.7)	1.34 dc ^c	(9.2)	-0.37 (t, CH_2) 0.45 (s, SiMe_3)	(5.3)	3.47 (s, CH_3)
A5b	-12.6 sa	d	1.49 t ^c	(3.9)	2.94 (s, CH_2) 0.11 (s, SiMe_3)		3.55 (s, CH_3)
A6a	-11.3 s	(141.0)	1.36 dc ^c	(9.2)	-0.30 (t, CH_2) 0.46 (s, SiMe_3)	(5.3)	1.07 (d, CH_3) 5.33 (h, CH)
A6b	-11.2 sa	d	1.52 t ^c	(3.9)	2.95 (s, CH_2) 0.11 (s, SiMe_3)		1.09 (d, CH_3) 5.33 (h, CH)

s en ppm. J en Hz. ^aEspectro registrado en C_6D_6 . ^bEn CD_3COCD_3 . ^cValor de J aparente. ^dNo observado.

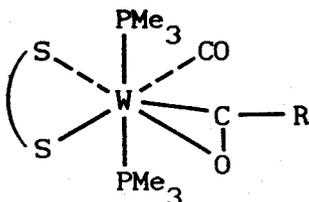
Tabla 5. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$ de los compuestos A1a-A6b.

Complejo	Me-P	($^1J_{\text{CP}}$)	R	otros	(J_{CP})	CO	($^2J_{\text{CP}}$)
A1a	16.7 d	(32.4)	4.8 (s, SiMe_3)	38.1 (s, CH_3) 211.9 (t, S_2C)	(4.7)	240.6 (t, CO)	(21.0)
A1b	15.5 t ^c	(13.0)	35.6 (s, CH_2) -0.5 (s, SiMe_3)	38.9 (s, CH_3) 39.5 (s, CH_3) 208.5 (t, S_2C)	(3.6)	272.7 (t, C(O)R) 232.2 (t, CO)	(12.6) (8.1)
A2	15.8 t ^c	(13.6)	55.8 (s, CH_2) 30.5 (s, CMe_3) 32.7 (s, CMe_3)	40.7 (s, CH_3) 39.7 (s, CH_3) 211.9 (d, S_2C)	(4.6)	280.1 (t, C(O)R) 236.5 (t, CO)	(12.9) (8.3)
A3 ^b	15.5 t ^c	(13.1)	55.6 (s, CH_2) 39.4 (s, CMe_2) 28.9 (s, CMe_2)	38.7 (s, CH_3) 211.6 (s, S_2C)		277.7 (t, C(O)R) 235.4 (t, CO)	(13.2) (8.0)
A4a	16.4 d	(32.7)	1.8 (sa, CH_2) 4.3 (s, SiMe_3)	19.4 (s, CH_3) 49.3 (s, CH) 211.4 (s, S_2C)		241.7 (t, CO)	(15.6)
A4b	15.5 t ^c	(11.9)	37.6 (s, CH_2) -0.6 (s, SiMe_3)	19.4 (s, CH_3) 49.3 (s, CH) 207.3 (s, S_2C)		272.8 (t, C(O)R) 232.4 (t, CO)	(12.7) (8.2)
A5a	17.0 m		4.6 (s, SiMe_3)	55.8 (s, CH_3) 224.1 (s, S_2C)		237.9 (t, CO)	(21.6)
A5b	15.5 m		37.3 (s, CH_2) -0.7 (s, SiMe_3)	56.7 (s, CH_3) 222.9 (s, S_2C)		273.8 (t, C(O)R) 230.2 (t, CO)	(10.8) (10.0)
A6a	13.6 m		2.8 (s, SiMe_3)	19.5 (s, CH_3) 72.5 (s, CH) 221.7 (t, S_2C)	(5.4)	236.4 (t, CO)	(43.4)
A6b	15.3 d	(32.9)	35.7 (s, CH_2) -2.3 (s, SiMe_3)	19.7 (s, CH_3) 72.7 (s, CH) 220.1 (t, S_2C)	(4.3)	271.8 (t, C(O)R) 228.8 (t, CO)	(11.8) (9.4)

^a en ppm. ^b J en Hz. ^c Espectro registrado en C_6D_6 . ^d En CD_3COCD_3 . ^e Valor de J aparente.

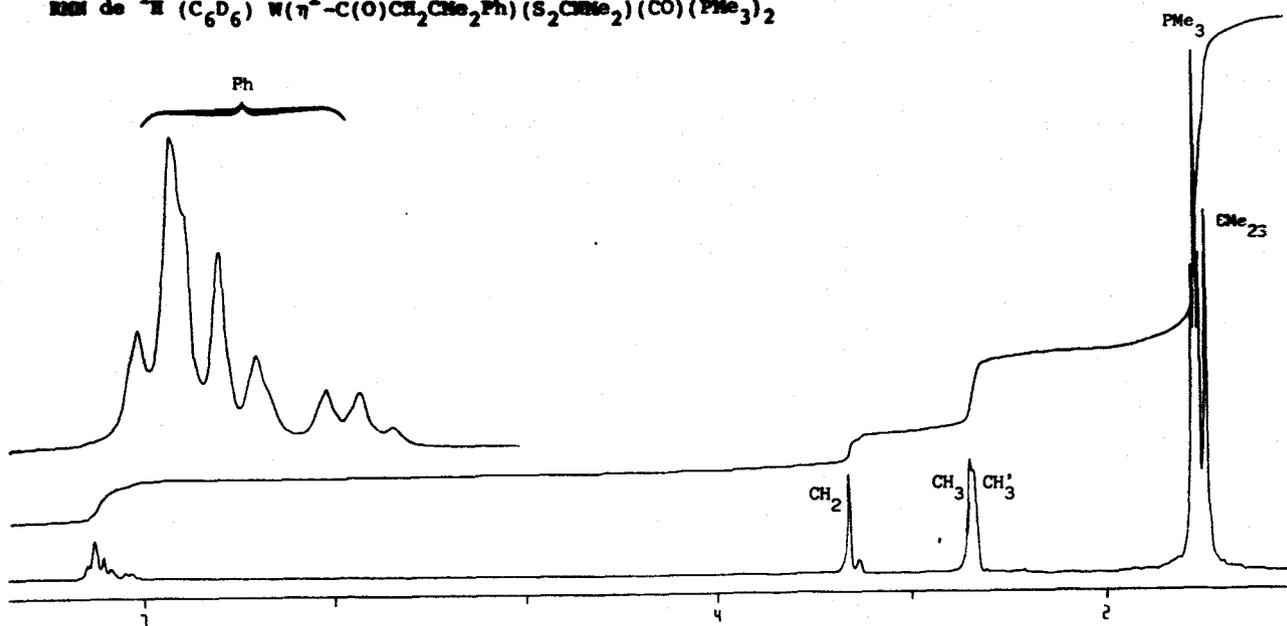
debida a la vibración de tensión del enlace C-O del grupo carbonilo coordinado a 1750 cm^{-1} , junto con dos bandas de intensidad media a 1500 y 1460 cm^{-1} , que pueden asignarse respectivamente a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{CO})$ de los ligandos ditiocarbamato y acilo. La baja frecuencia de la banda correspondiente al ligando carbonilo terminal, que se desplaza 50 cm^{-1} hacia zonas de energía inferior respecto al valor encontrado en el cloro-acilo precursor refleja el incremento de la densidad de carga negativa sobre el metal que acompaña a la sustitución de un ligando Cl^- y otro PMe_3 por el grupo $^-\text{S}_2\text{CNMe}_2$.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto A3 (Figura 1), que se escogerá como ejemplo representativo para la discusión de estos datos, muestra, junto con las resonancias debidas al grupo acilo (singletes a 3.31 y 1.48 ppm correspondientes a los protones metilénicos y metílicos, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ y $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ respectivamente) y a los grupos metilos no equivalentes del ligando ditiocarbamato (dos singletes a 2.69 y 2.67 ppm), un pseudotriplete a 1.79 ppm ($J_{\text{HPap}} = 3$ Hz) correspondiente a los dos ligandos PMe_3 equivalentes que deben en consecuencia adoptar una distribución aproximadamente *trans*. Estos datos y la observación de un singlete a -13.4 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, a la temperatura ambiente, sugieren una estructura para estos compuestos del tipo representada en VII.



VII

RMN de ^1H (C_6D_6) $\text{W}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$



RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) $\text{W}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$

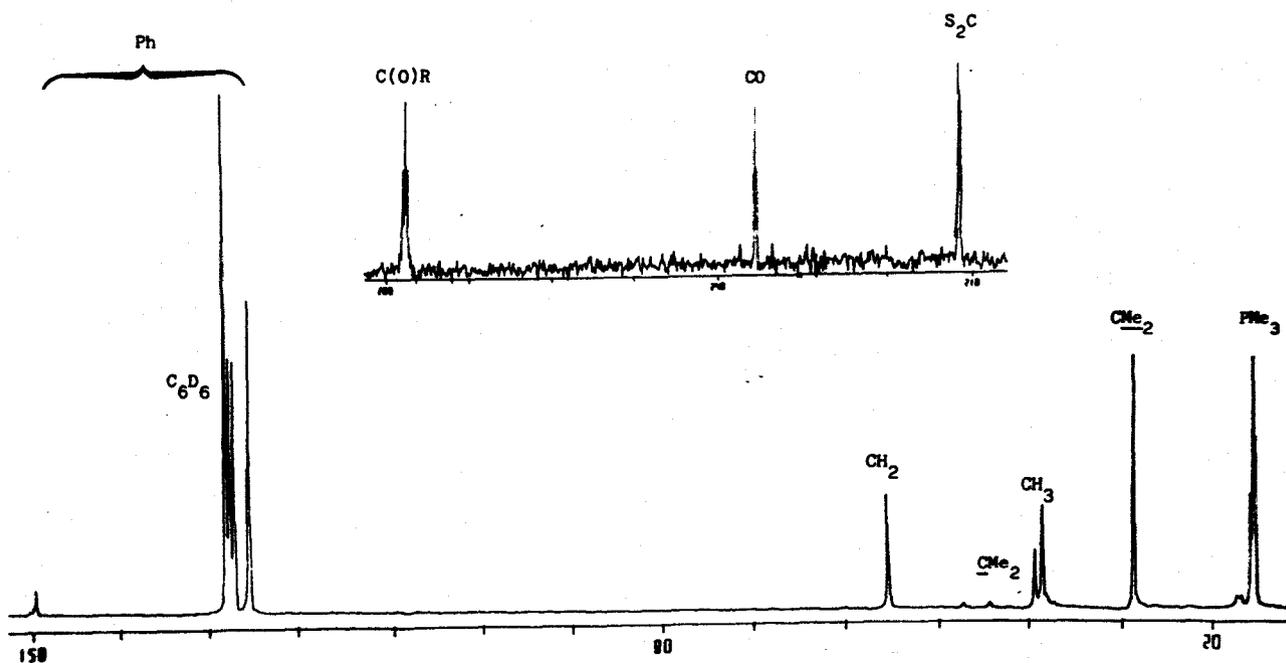


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H del complejo $\text{W}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (A3).

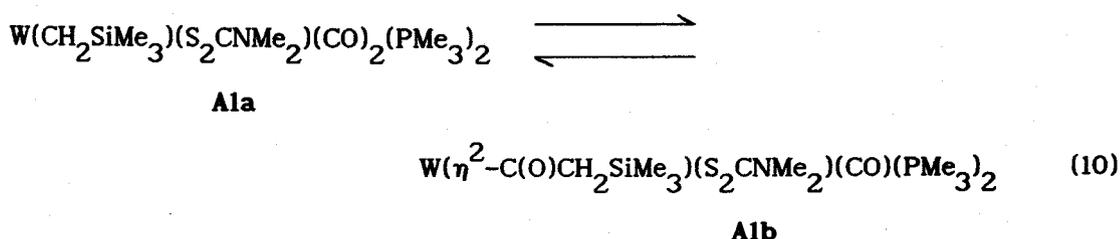
En buen acuerdo con lo anterior, el ligando acilo y el grupo carbonilo terminal originan en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 1) dos tripletes situados a 277.7 ($^2J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz) y 235.4 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz) respectivamente, debidos al acoplamiento con los dos núcleos de ^{31}P equivalentes situados en posición *cis* respecto a los ligandos CO y C(O)R.

Por lo general, en los compuestos de esta clase el grupo dihaptoacilo suele adoptar una orientación determinada en el espacio en relación con el plano perpendicular al eje del P-W-P. Por semejanza con la estructura encontrada en estado sólido para los acilos dihapto, $\text{M}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl(CO)(PMe}_3)_3$ (M = Mo, W) y para otros derivados análogos,^{5,9,30a} puede proponerse que en los compuestos A1b-A3, el átomo de carbono del ligando acilo se sitúa en una posición adyacente a la del ligando carbonilo encontrándose ligeramente desplazado respecto al plano que contiene al átomo de oxígeno de este ligando acilo, al grupo carbonilo y a los átomos de azufre del anión ditiocarbamato. Si esta estructura se mantuviera en disolución, cabría esperar que la orientación del enlace C-O del grupo acilo, el cual se sitúa como se ha dicho fuera del plano antes mencionado, creara entornos no equivalentes para los dos ligandos PMe_3 , situados por encima y por debajo de dicho plano. Como esta situación no se observa en los espectros de RMN, los cuales sugieren, por el contrario, que el plano anterior se comporta como un plano efectivo de simetría, cabe concluir que, en estas condiciones (temperatura ambiente), existe un proceso fluxional rápido que equilibra los entornos de los ligandos PMe_3 . Este proceso sería análogo al ya descrito para otros acilos η^2 de molibdeno,^{24,28} e implicaría como en éstos, una ligera deformación de las uniones M-L acompañada de un movimiento de balanceo del grupo η^2 -acilo, como se discutirá con detalle más adelante. En complejos del tipo

$\text{TpMo}(\eta^2\text{-C(O)Me})(\text{CO})_2$ la barrera estimada para este proceso mediante el método de Hückel extendido es muy baja y de hecho, en el compuesto anterior (Tp = hidridotris(pirazolil)borato) los ligandos carbonilo originan una sola resonancia por debajo de $-93\text{ }^\circ\text{C}$.²⁴ Sin embargo, en nuestros complejos de wolframio, $\text{W}(\eta^2\text{-C(O)R})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, dicha barrera es más alta y ello permite observar a bajas temperaturas la estructura rígida de los compuestos **A1b-A3**. El comportamiento dinámico de estos compuestos en disolución se describirá con detalle en el siguiente apartado, utilizando como prototipo al complejo **A1b**.

III.2.1.2. Estudio del equilibrio alquil-carbonilo $\rightleftharpoons \eta^2$ -acilo (A \rightleftharpoons B) en disoluciones del compuesto **A1**. Comportamiento fluxional de los dihaptoacilos **A1b-A3**.

El complejo **A1b** exhibe un interesante comportamiento en disolución que merece discutirse con detalle. Sus espectros de RMN son relativamente complejos, y se pueden interpretar suponiendo la existencia de una mezcla, de dos isómeros en equilibrio,²⁶ el dihaptoacilo **A1b** y el alquilcarbonilo **A1a**, en proporción aproximada 1:1 (ecuación 10).



La presencia inevitable de pequeñas cantidades del metilo complejo $\text{W}(\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$,³³ resultante de la ruptura heterolítica del

enlace C-Si, causada por la existencia en disolución de pequeñas cantidades de H₂O, supone una complicación adicional.

Si se ignoran las señales de resonancia relativamente poco intensas debidas a esta última especie, el espectro de ¹H del compuesto A1 (Figura 2) presenta, además de las señales debidas al isómero η²-acilo, A1b, que poseen multiplicidad y desplazamientos químicos muy similares a los descritos para el derivado de neofilo análogo A3, un triplete a -0.06 ppm (³J_{HP} = 5.4 Hz) para los protones metilénicos del ligando CH₂SiMe₃ en el isómero A1a. Tanto el desplazamiento químico de esta señal como el acoplamiento observado con los núcleos de ³¹P sugieren la existencia de un enlace directo entre este grupo y el átomo de wolframio. La señal de resonancia de los grupos PMe₃ del alquilo A1a aparece en forma de doblete con intensidad central, hecho que se considera indicativo de una distribución *cis* o *cisoide* de los dos grupos PMe₃ equivalentes de esta especie heptacoordinada. Estos y otros datos espectroscópicos encontrados para el alquilo A1a (Tablas 3-5) son muy similares a los correspondientes al complejo W(CH₃)(acac)(CO)₂(PMe₃)₂, cuya estructura se ha determinado mediante un estudio de rayos X, según se discutirá más adelante. La semejanza en las propiedades espectroscópicas de ambos compuestos es muy probablemente indicativa de similitud estructural entre ellos. Finalmente cabe señalar a este respecto que la distribución *cisoide* encontrada para los dos ligandos PMe₃ de estos compuestos contrasta con la geometría *trans* que adoptan los mismos ligandos en el η²-acilo A1b y en el metil derivado heptacoordinado W(CH₃)(S₂CNMe₂)(CO)₂(PMe₃)₂.³³

La existencia del equilibrio A1a ⇌ A1b se confirma también mediante estudios de IR y RMN de ³¹P{¹H}. Así, los espectros de IR en disolución

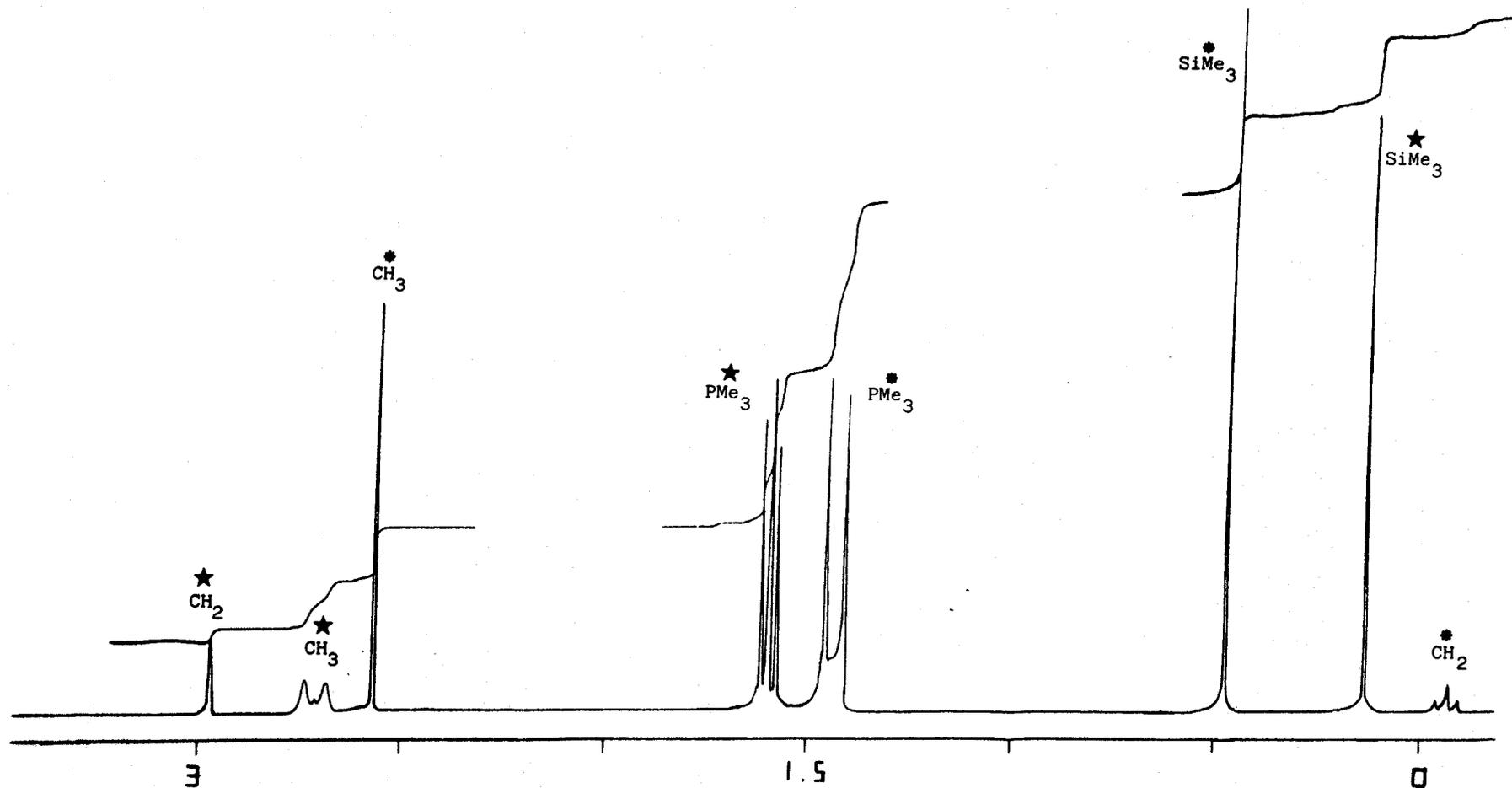
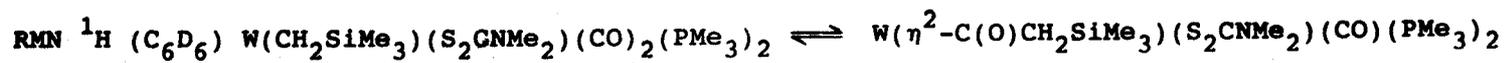


Figura 2. Espectro de RMN de ¹H del equilibrio de los isómeros $\text{W(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)(S}_2\text{CNMe}_2\text{)(CO)}_2\text{(PMe}_3\text{)}_2$ (A1a) (*) y $\text{W}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3\text{)(S}_2\text{CNMe}_2\text{)(CO)(PMe}_3\text{)}_2$ (A1b) (★).

(éter de petróleo) presentan absorciones debidas a la vibración $\nu(\text{CO})$ de los grupos carbonilo terminales del acilo **Alb** (1780 cm^{-1}) y el alquil-carbonilo **Ala** (1900 y 1810 cm^{-1}). Por otra parte, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ está constituido por dos singletes a $\delta = -17.5$ ($^1J_{\text{PW}} = 248 \text{ Hz}$) y -16.0 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 150 \text{ Hz}$) con intensidades relativas 1:1 atribuibles a los ligandos PMe_3 de los compuestos **Alb** y **Ala**, respectivamente.

En algunos casos, ha resultado posible el aislamiento de mezclas de cristales de color amarillo anaranjado del complejo heptacoordinado **Ala** y de color rojo del complejo hexacoordinado **Alb**, los cuales se pueden separar de forma manual en el interior de una cámara seca. El espectro de IR de los compuestos individuales muestra las bandas características de $\nu(\text{CO})$ de los grupos carbonilo terminales en el caso del compuesto **Ala**, o una banda de $\nu(\text{CO})$ y otra de $\nu(\text{C(O)R})$ en el caso del **Alb**. Si cualquiera de estas especies se disuelve a la temperatura ambiente se origina rápidamente la mezcla en equilibrio, $\text{Ala} \rightleftharpoons \text{Alb}$, pero a temperaturas más bajas (-80 a -50 °C) su interconversión es mucho más lenta, y ello permite la caracterización espectroscópica de ambos compuestos.

El acilo **Alb** presenta un comportamiento dinámico en disolución bastante complejo, que se puede interpretar considerando la existencia de dos procesos fluxionales independientes, uno asociado con el ligando η^2 -acilo y el otro, caracterizado por poseer una mayor energía de activación, debido al grupo ditiocarbamato. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **Alb**, registrado a -90 °C, consiste de un cuartete AB, debido a dos fosfinas no equivalentes pero con entornos químicos no muy dispares. Al calentar hasta temperaturas comprendidas entre -15 °C y la ambiente, dicho cuartete AB se convierte en un singlete ancho (Figura 3). La observación de

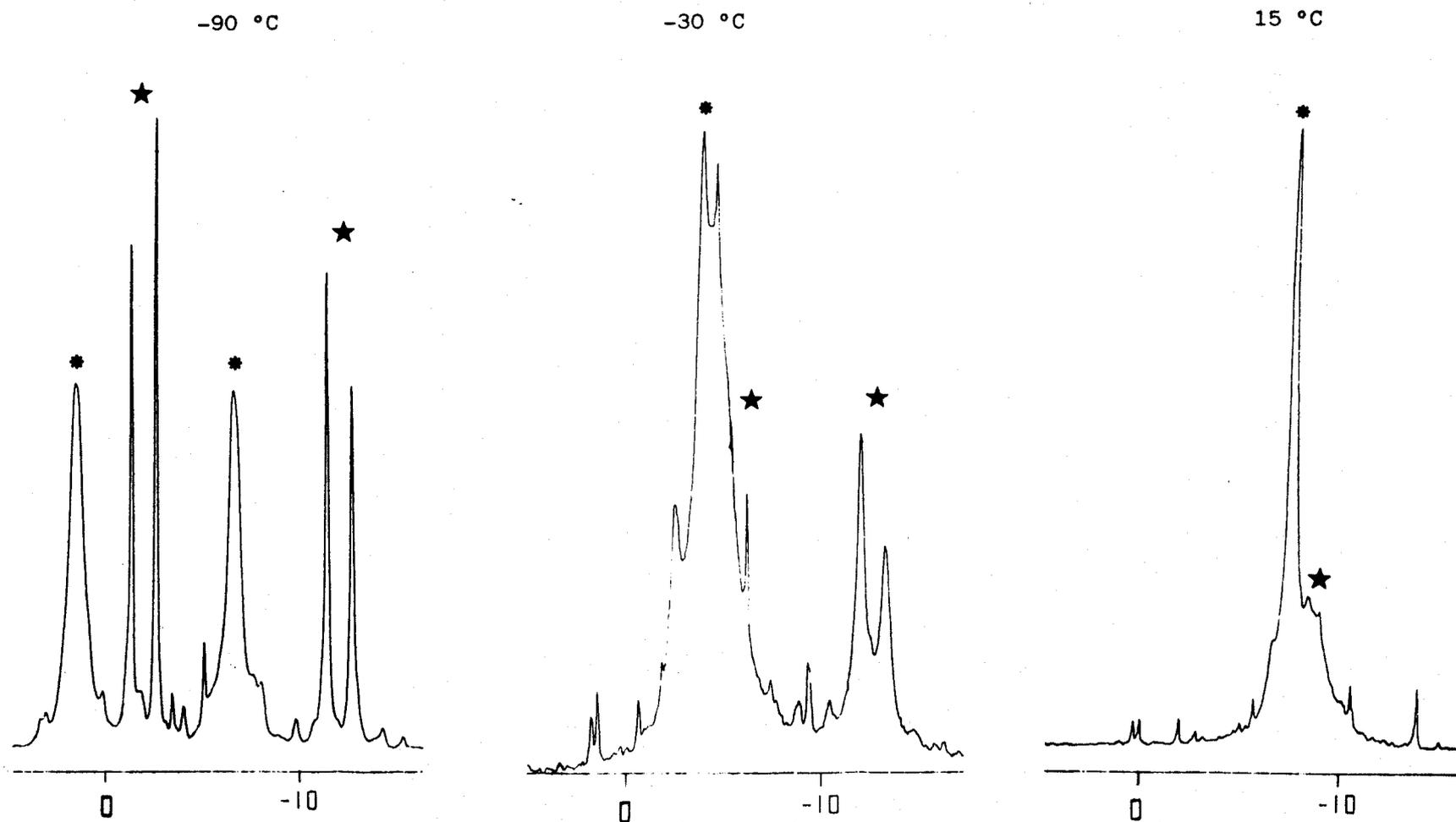


Figura 3. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a diferentes temperaturas del compuesto $\text{W}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (Alb) (★) y de su alquil isomero (Ala) (●).

los denominados satélites del wolframio, originados por el acoplamiento de los núcleos de ^{31}P y de ^{183}W (^{183}W , $I = 1/2$; abundancia natural 14.3%), en todo el rango de temperaturas estudiado (-90 a +70 °C), indica que el proceso fluxional responsable de este comportamiento no implica la disociación del ligando trimetilfosfina. El cálculo de la constante de velocidad para dicho intercambio a la temperatura de coalescencia³⁴ permite estimar una energía libre de activación para este proceso $\Delta G^\ddagger = 11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$.

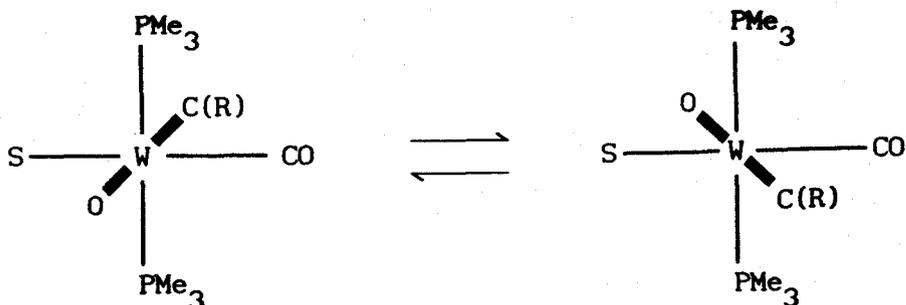
En los espectros de RMN de ^1H se observan procesos de intercambio análogos. Así, los protones metílicos de los ligandos PMe_3 del acilo Alb dan lugar a dos señales anchas, parcialmente solapadas, a temperaturas por debajo de -60 °C. A estas temperaturas, los protones metilénicos del grupo acilo son diastereotópicos y dan lugar a un cuartete AB. A -30 °C la señal de resonancia de los grupos PMe_3 se convierte en un doblete agudo, con alguna intensidad central, y a temperaturas algo superiores se observa la aparición de una señal en el centro del doblete cuya altura aumenta con la temperatura hasta que a 0 °C se convierte en un triplete 1:2:1. Este triplete se caracteriza sin embargo porque su línea central es apreciablemente más ancha que las exteriores, de tal manera que las tres tienen aproximadamente la misma altura. A 20 °C el triplete adopta un aspecto normal³⁵ y está constituido por tres señales agudas con alturas relativas $\approx 1:2:1$. Al mismo tiempo se observan otros cambios que afectan a los protones metilénicos diastereotópicos del ligando acilo. El cuartete AB original que aparece a -60 °C se transforma en un singlete ancho a -30 °C, y finalmente en un singlete agudo a temperaturas próximas a -10 °C. A partir de éstos se puede calcular una barrera de energía $\Delta G^\ddagger = 11.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ para dicho proceso de intercambio, valor que está en excelente

concordancia con el obtenido con anterioridad a partir de los datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Por lo que respecta al ligando ditiocarbamato, a baja temperatura se observan dos singletes que indican la existencia de dos grupos metilo no equivalentes, pero a temperaturas superiores a $40\text{ }^\circ\text{C}$ opera con rapidez un proceso fluxional que equilibra sus entornos químicos. La energía de activación calculada para este proceso, $\Delta G^\ddagger = 16.3\text{ kcal mol}^{-1}$, es superior a la encontrada para el que iguala a los protones metilénicos del ligando acilo, lo que demuestra que ambos son independientes. La no equivalencia a baja temperatura de los grupos metilo del ligando ditiocarbamato puede deberse a la existencia de rotación restringida alrededor del enlace $\text{C}^{\text{---}}\text{N}$, lo que estaría de acuerdo con el sustancial carácter de doble enlace encontrado mediante estudios de rayos X para el enlace C-N del ligando ditiocarbamato en el complejo análogo $\text{W}(\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$.³³

Llegado este momento parece conveniente discutir la naturaleza del mecanismo del proceso fluxional que iguala los entornos químicos de los ligandos en los acilos **A1a-A3**. Los datos antes comentados indican claramente que el proceso es intramolecular y no implica la disociación de los ligandos PMe_3 . La existencia de un equilibrio rápido que involucre a un alquil-carbonilo heptacoordinado intermedio estaría en desacuerdo con los resultados expuestos con anterioridad para el equilibrio **A1a** \rightleftharpoons **A1b**. Por otra parte, cabría especular con la posibilidad de un equilibrio rápido entre las dos estructuras isoméricas del ligando dihaptoacilo que se diferencian únicamente en la posición *exo* o *endo* del átomo de oxígeno de dicho ligando respecto al grupo carbonilo. Ello implicaría sin embargo a un acilo η^1 de existencia transitoria, lo que estaría en desacuerdo con el

comportamiento químico observado para las especies que se describen en esta sección, y sobre todo, estaría en contradicción abierta con los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ obtenidos para estos compuestos a distintas temperaturas. Puede además argumentarse que este tipo de isomerizaciones son por lo general, irreversibles al ser uno de los dos isómeros termodinámicamente mucho más estable que el otro.¹⁷ Los datos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ están, sin embargo, en buen acuerdo con un proceso fluxional análogo al propuesto por Curtis²⁴ para otros acilos semejantes, consistente en un movimiento de balanceo del ligando dihaptoacilo alrededor del eje del enlace de la agrupación $\text{W} - \eta^2\text{-C(O)R}$, como se muestra en el Esquema VI.

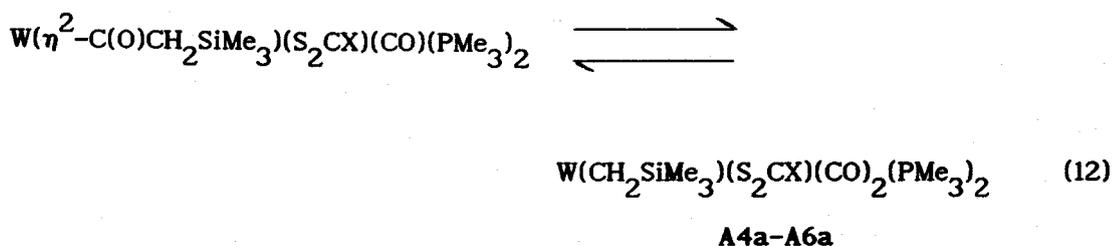
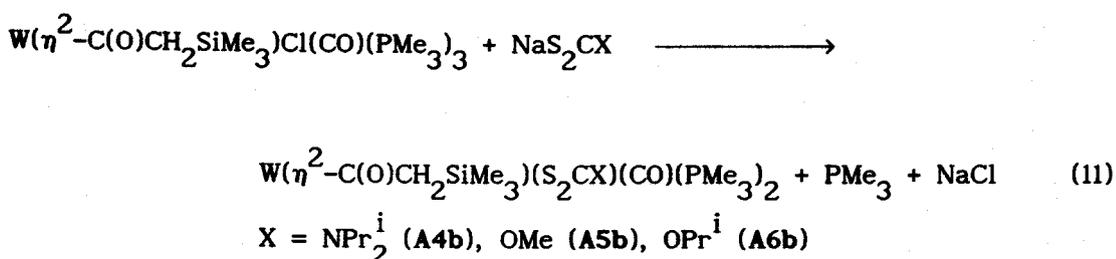


Esquema VI

III.2.1.3. Otros equilibrios similares alquil-carbonilo $\rightleftharpoons \eta^2$ -acilo.

Con el fin de determinar la posible existencia de otros equilibrios análogos entre alquil-carbonilos heptacoordinados y sus dihaptoacilos hexacoordinados isómeros, se han investigado las reacciones del cloro-acilo $\text{W}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ con diversos dialquilditiocarbamato y alquixantato, y también con Tlacac (acac = acetilacetato). En algunos

casos, los productos resultantes son tan susceptibles de experimentar la ruptura heterolítica del enlace C-Si, inducida por la presencia de pequeñas cantidades de agua, que los únicos productos aislables son los metil derivados $W(CH_3)(L-L)(CO)_2(PMe_3)_2$. En otros casos sin embargo, se establecen los equilibrios buscados como se pone de manifiesto en las ecuaciones 11 y 12:



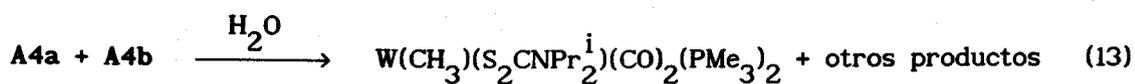
El aislamiento y la purificación de estos compuestos resulta difícil debido, por una parte, a la elevada solubilidad que presentan en los disolventes orgánicos comunes y, por otra, a su gran inestabilidad frente al H₂O. Este último hecho hace prácticamente imposible evitar, en nuestras condiciones de trabajo, la contaminación de dichos compuestos por el metil derivado correspondiente, $W(CH_3)(S_2CX)(CO)_2(PMe_3)_2$.

Los compuestos A4b y A5b son sólidos cristalinos de color rojo oscuro, mientras que sus correspondientes alquil-carbonilo isómeros, A4a y A5a, tienen color amarillo anaranjado. Todos ellos pueden obtenerse por cristalización desde sus disoluciones en éter de petróleo. Por el

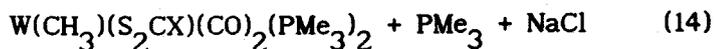
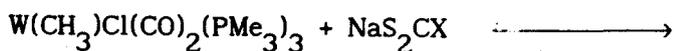
contrario, los complejos A6a y A6b no se han podido cristalizar, aunque se han obtenido en forma de aceites de color rojo, espectroscópicamente puros aunque constituidos por mezclas de los dos isómeros. Sus espectros de IR y RMN son muy similares a los correspondientes a complejos análogos A1a y A1b, y se recogen en las Tablas 3-5. Esta similitud indica muy probablemente que los distintos isómeros, A4a-A6a y A4b-A6b, poseen estructuras análogas a las descritas para A1a y A1b, respectivamente y en consecuencia que los dihaptoacilos A4b-A6b tienen estructura de tipo VII mientras que los alquil-carbonilo isómeros presentarían estructura semejante a la que se discutirá en la sección siguiente para el compuesto $W(CH_3)(acac)(CO)_2(PMe_3)_2$.

III.2.1.4. Alquilos de wolframio de composición $W(CH_3)(L-L)(CO)_2(PMe_3)_2$.

Los metil derivados $W(CH_3)(S_2CX)(CO)_2(PMe_3)_2$ ($X = NPr_2^i$ (A7), NC_5H_{10} (derivado de la piperidina) (A8), OMe (A9), OEt (A10), OPr^i (A11)) se pueden obtener por adición de pequeñas cantidades de agua a las disoluciones de los dihaptoacilos de trimetilsililmetilo A1, A4, A5 o A6, como se muestra en la ecuación 13 para el compuesto A4, o más adecuadamente, por reacción del cloro-metilo $W(CH_3)Cl(CO)_2(PMe_3)_3$ ³³ con la sal de sodio o potasio del correspondiente ditioácido (dialquilditio-carbamato o alquixantato) (ecuación 14).



A7

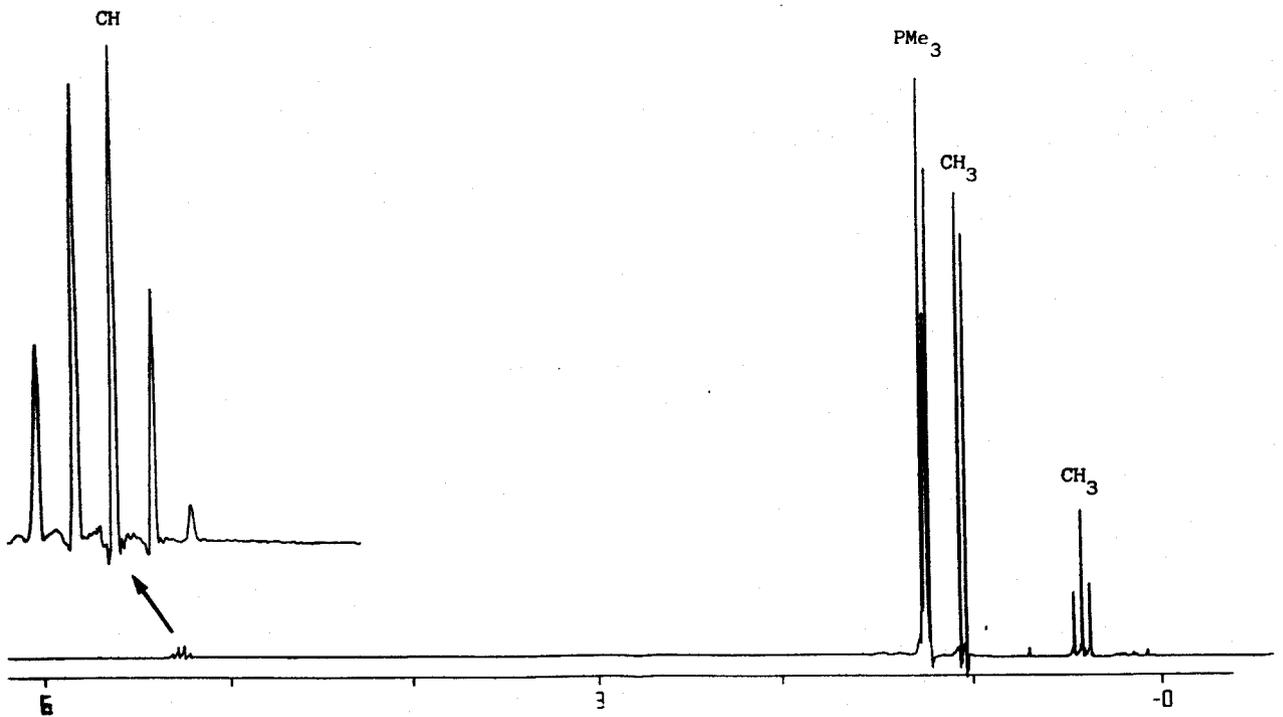


A7-A11

Como se ha indicado ya, para alguna de las reacciones investigadas, la ruptura del enlace C-Si, representada en la ecuación 13, está tan favorecida, que cantidades muy pequeñas de agua que no se pueden eliminar en nuestras condiciones de trabajo son capaces de inducir la transformación descrita.

Los compuestos **A7-A11** son sólidos cristalinos de color rojo anaranjado y de propiedades físicas y espectroscópicas muy similares a las de otros derivados análogos ya descritos. Sus espectros de IR presentan dos absorciones intensas en la región 1900-1800 cm^{-1} debidas a los grupos carbonilo terminales, junto con otras bandas asignables al ligando ditiocáido³⁶ (una banda situada aproximadamente a 1500 cm^{-1} en el caso de los ditiocarbamatos y tres, en el rango 1200-1000 cm^{-1} , para los ligandos xantato). Por otro lado, los espectros de RMN de ^1H (Figura 4) presentan una señal de resonancia a campo alto (0.9-0.3 ppm) debida al grupo metilo unido al átomo de W, que aparece como un triplete ($^3J_{\text{HP}} \approx 8.5 \text{ Hz}$) como consecuencia de su acoplamiento con los dos núcleos equivalentes de ^{31}P . Los grupos metilfosfina aparecen como pseudotripletos a 1.2-1.3 ppm ($J_{\text{HPap}} \approx 4.0 \text{ Hz}$), lo que sugiere una geometría *trans* para los ligandos PMe_3 . Estos y otros datos espectroscópicos que confirman la equivalencia de los ligandos PMe_3 y su geometría *trans* se recogen en las Tablas 7 y 8. Cabe finalmente destacar que en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4) el grupo W-CH_3 origina una señal a campo alto (entre -2 y -8 ppm) que en

RMN de ^1H (C_6D_6) $\text{W}(\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{COPr}^i)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$



RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) $\text{W}(\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{COPr}^i)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$

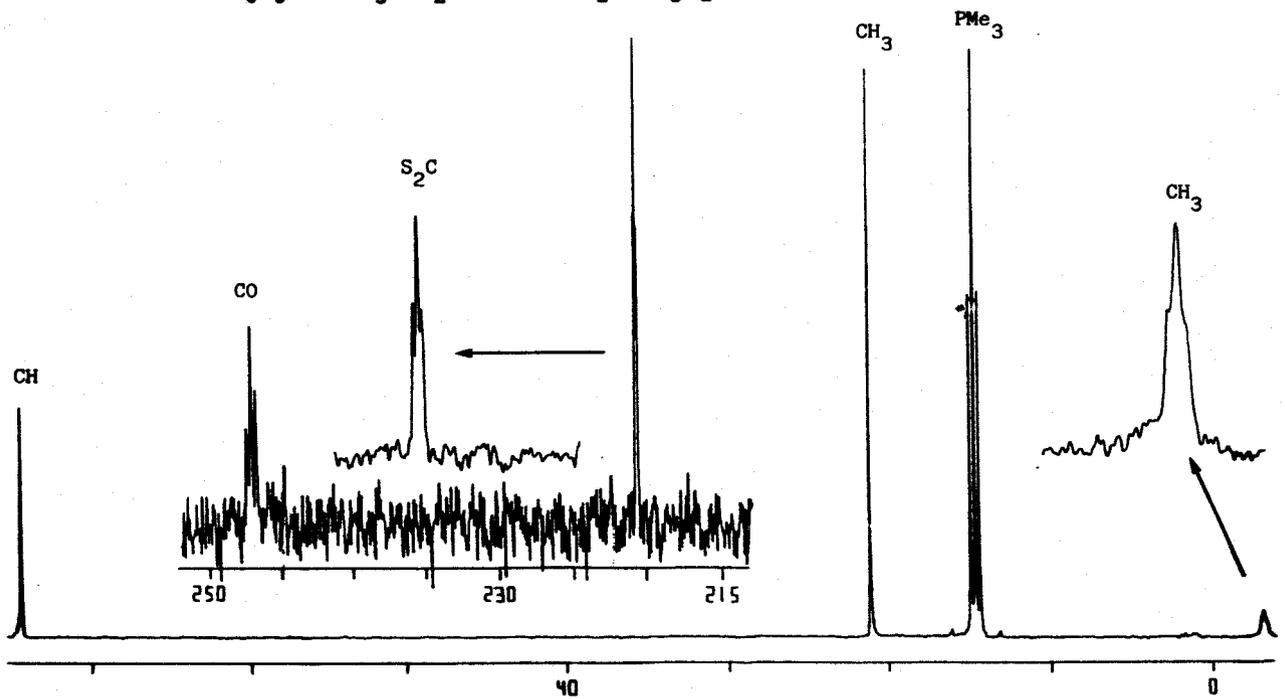


Figura 4. Espectro de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{W}(\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{COPr}^i)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (A11).

Tabla 6. Datos de análisis elemental y de IR de los compuestos A7-A12.

Complejo	Análisis (%) ^a			IR ^b	
	C	H	N	$\nu(\text{CO})$	otros
A7	32.7 (32.9)	6.0 (6.0)	2.4 (2.4)	1880 s 1800 s	1480 m (νCN)
A8	32.6 (31.7)	5.8 (5.5)	2.2 (2.5)	1888 s 1795 s	1585 m (νCN)
A9	25.8 (25.7)	4.7 (4.7)		1903 s 1812 s	
A10	27.8 (27.3)	5.1 (4.9)		1885 s 1807 s	
A11	29.2 (28.8)	5.2 (5.2)		1900 s 1815 s	
A12	33.3 (33.2)	5.5 (5.5)		1883 s 1795 s	1582 m ($\nu\text{CO acac}$) 1518 m ($\nu\text{CO acac}$)

^aValores calculados entre paréntesis. ^bEmulsion en nujol.

Tabla 7. Datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de ^1H de los compuestos A7-A12.

Complejo	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$		$^1\text{H}^a$				
	Me-P	($^1J_{\text{PW}}$)	Me-P	($^2J_{\text{HP}}$)	R	(J_{HP})	otros
A7	-18.5 s	(193.1)	1.31 t ^c	(3.7)	0.51 (t, CH ₃)	(8.4)	1.11 (sa, CH ₃) 4.52 (sa, CH)
A8	-18.3 s	(189.1)	1.33 t ^c	(3.8)	0.60 (t, CH ₃)	(8.1)	1.09 (sa, CH ₂) 3.47 (sa, CH ₂)
A9	-16.9 s	(176.3)	1.22 t ^c	(3.9)	0.44 (t, CH ₃)	(8.2)	3.49 (s, CH ₃)
A10	-16.8 s	(176.5)	1.24 t ^c	(4.0)	0.93 (t, CH ₃)	(8.2)	0.93 (t, CH ₂) 4.13 (q, CH ₃)
A11	-17.0 s	(178.8)	1.25 t ^c	(4.1)	0.44 (t, CH ₃)	(8.3)	1.06 (d, CH ₃) 5.30 (h, CH)
A12	-1.8 s	(132.4)	1.30 d	(8.6)	0.31 (t, CH ₃)	(3.5)	1.73 (s, CH ₃) 5.13 (s, CH)

δ en ppm. J en Hz. ^aEspectro registrado en C₆D₆. ^bEn CD₃COCD₃. ^cValor de J aparente. ^dNo observado.

Complejo	Me-P	(¹ J _{CP})	R	(J _{CP})	otros	CO	(² J _{CP})
A7	13.9 t ^c	(13.7)	-7.9 (t, CH ₃)	(8.9)	19.2 (s, CH ₃) 49.3 (s, CH) 206.4 (s, S ₂ C)	251.8 (t, CO)	(11.9)
A8	13.9 t ^c	(14.2)	-6.2 (t, CH ₃)	(7.6)	23.9 (s, CH ₂) 25.5 (s, CH ₂ ') 46.5 (s, CH ₂ '')	251.0 (t, CO)	(13.1)
A9	14.7 t ^c	(15.4)	-2.0 (sa, CH ₃)		56.0 (s, CH ₃) 211.9 (s, S ₂ C)	246.8 (t, CO)	(14.2)
A10	14.7 t ^c	(15.0)	-2.6 (sa, CH ₃)		13.4 (s, CH ₃) 66.1 (s, CH ₂) 221.5 (s, S ₂ C)	248.0 (t, CO)	(13.9)
A11	14.6 t ^c	(15.4)	-3.2 (t, CH ₃)	(7.5)	21.2 (s, CH ₃) 74.3 (s, CH) 221.0 (t, J _{CP} =4.0, S ₂ C)	247.4 (t, CO)	(16.0)
A12	16.0 d	(31.2)	17.0 (sa, CH ₃)		27.3 (s, CH ₃) 100.2 (s, CH acac) 186.5 (s, CO acac)	247.8 (t, CO)	(22.8)

δ en ppm. J en Hz. ^aEspectro registrado en C₆D₆. ^bEn CD₃COCD₃. ^cValor de J aparente.

Tabla 8. Datos de RMN de ¹³C(¹H)^a de los compuestos A7-A12.



algunos casos se observa claramente escindida en forma de triplete por los dos núcleos de ^{31}P ($^2J_{\text{CP}} \approx 8 \text{ Hz}$).

La reacción análoga del complejo $\text{W}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ con Tlacac produce únicamente el metil derivado $\text{W}(\text{CH}_3)(\text{acac})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (A12), que de nuevo debe formarse por ruptura hidrolítica del enlace C-Si. A pesar de los esfuerzos realizados para eliminar completamente el agua del sistema de reacción no ha resultado posible aislar los esperados complejos de trimetilsilimetilo. Aunque los datos espectroscópicos obtenidos para el compuesto A12 son semejantes a los encontrados para otros alquilos análogos, existen algunas diferencias significativas que conviene comentar. En particular, los dos grupos fosfinas originan un doblete, en los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, lo que sugiere una distribución *cisoid*e de los mismos, en contraste con la disposición *transoid*e encontrada para estos ligandos en los compuestos A7-A11. Para confirmar esta suposición y establecer de forma definitiva la estructura del compuesto A12, y por analogía la de otros similares, se ha llevado a cabo de manera independiente a esta Tesis Doctoral, un estudio de difracción de rayos X con este complejo. En la Figura 5 se recoge una perspectiva ORTEP de su geometría molecular en la que se observa que el átomo de wolframio se encuentra en un entorno heptacoordinado³⁷ que se puede describir de manera aproximada como un octaedro en el que el ligando fosfina P1 se proyecta sobre la cara triangular formada por los dos grupos carbonilo y el metilo. Los dos átomos de oxígeno del ligando acac adoptan una disposición aproximadamente *trans* con respecto a los grupos carbonilo, mientras que la fosfina restante, P2, ocupa el sexto vértice del octaedro distorsionado (estructura VIII).

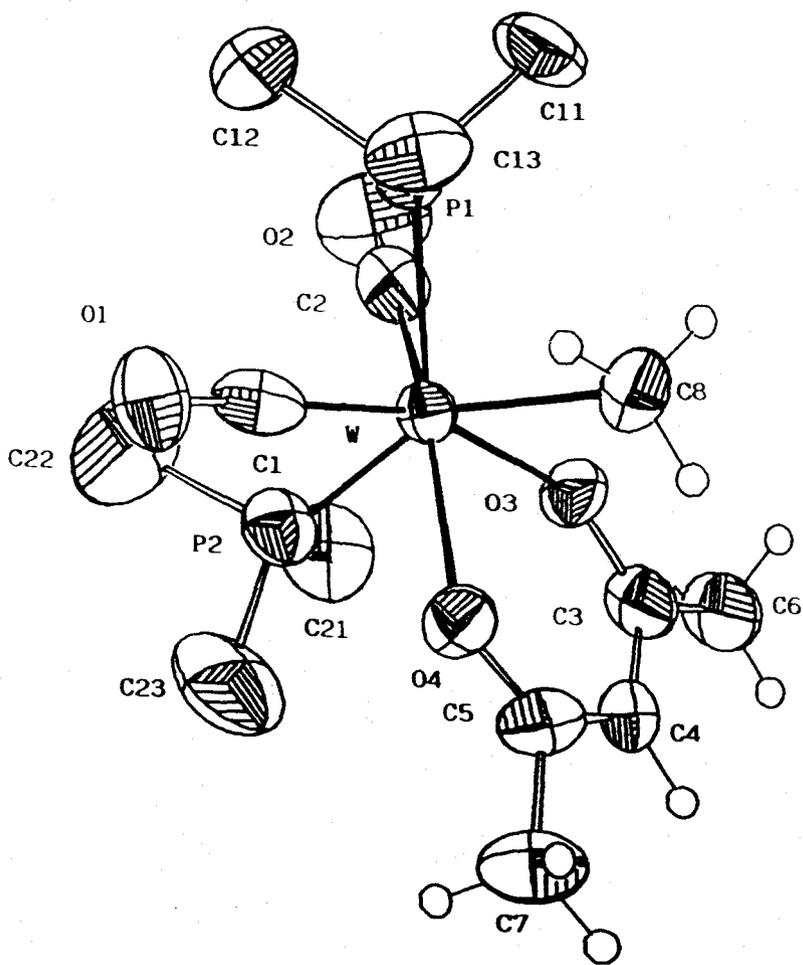
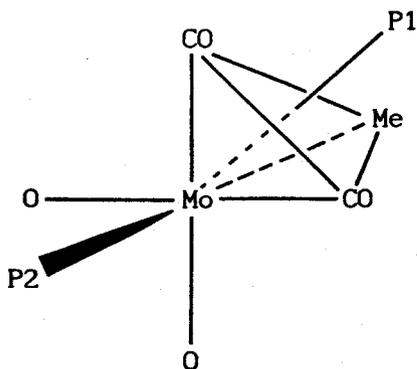


Figura 5. Estructura molecular del compuesto $W(CH_3)(acac)(CO)_2(PMe_3)_2$.



VIII

Existe una descripción alternativa del poliedro de coordinación de este complejo que se ha analizado con detalle, junto con los parámetros estructurales característicos, en una publicación reciente de nuestro grupo de investigación.³⁸ Únicamente resulta de interés comentar en este momento que el valor de $132.1(2)^\circ$ encontrado para el ángulo P1-W-P2 corresponde claramente a una distribución *cisoides* de los ligandos PMe_3 y está en excelente acuerdo con los datos de RMN obtenidos para estos grupos que se discutieron con anterioridad.

III.2.1.5. Algunas consideraciones finales sobre los equilibrios alquil-carbonilos - dihaptoacilos. Influencia de los efectos electrónicos y estéricos.

A modo de epílogo de este apartado conviene efectuar un análisis global de la influencia de los efectos electrónicos y estéricos en las estabildades termodinámicas relativas de las estructuras isoméricas de alquil-carbonilo, **A**, y dihaptoacilo, **B**. Tanto los resultados obtenidos durante la realización de esta Memoria, como los encontrados con

anterioridad por Sánchez Fernández⁵ ponen claramente de manifiesto una importante dependencia de éstas respecto a aquéllos.

La alquilación de los complejos $MCl_2(CO)_2(PMe_3)_3$ ($M = Mo, W$) con los reactivos de Grignard u organolíticos derivados de los grupos CH_3 , CH_2SiMe_3 , CH_2CMe_3 y CH_2CMe_2Ph , produce los dihaptoacilos de Mo de composición $Mo(\eta^2-C(O)R)Cl(CO)(PMe_3)_3$, y los complejos análogos de wolframio $W(\eta^2-C(O)R)Cl(CO)(PMe_3)_3$, con la única excepción del derivado de W y metilo, que adopta una estructura de alquil-carbonilo, $W(CH_3)Cl(CO)_2(PMe_3)_3$.³³ De la consideración de estos resultados se desprende que la estructura de tipo dihaptoacilo es la más favorable, desde un punto de vista termodinámico, para la mayoría de los compuestos investigados. Dichos resultados se pueden explicar, por otra parte, suponiendo que la estabilidad de la estructura de acilo η^2 depende tanto de los efectos estéricos como de los electrónicos. A aquellos se puede recurrir para racionalizar la formación de los dihaptoacilos de W en el caso de los sustituyentes R más voluminosos (CH_2SiMe_3 , CH_2CMe_3 y CH_2CMe_2Ph) mientras que éstos justifican la adopción de la estructura de alquil-carbonilo por el compuesto $W(CH_3)Cl(CO)_2(PMe_3)_3$, en contraposición con la de dihaptoacilo, $Mo(\eta^2-C(O)CH_3)Cl(CO)(PMe_3)_3$, característica del compuesto análogo de molibdeno. De acuerdo con lo anterior, cabe esperar que si se induce una disminución de la densidad electrónica sobre el átomo de W de magnitud suficiente, sin que se incrementen los requerimientos estéricos en la esfera de coordinación del metal, se produzca la transformación alquil-carbonilo \rightarrow dihaptoacilo ($A \rightarrow B$), y de hecho la carbonilación del compuesto $W(CH_3)Cl(CO)_2(PMe_3)_3$ origina exclusivamente el dihaptoacetilo $W(\eta^2-C(O)CH_3)Cl(CO)_2(PMe_3)_2$. Como en esta reacción se sustituye un ligando PMe_3 , fuertemente básico, por un aceptor π muy fuerte

como el CO, que además posee un ángulo cónico inferior al de aquél (118° vs. 95°),¹⁸ la transformación observada debe tener su origen, exclusivamente, en los efectos electrónicos.

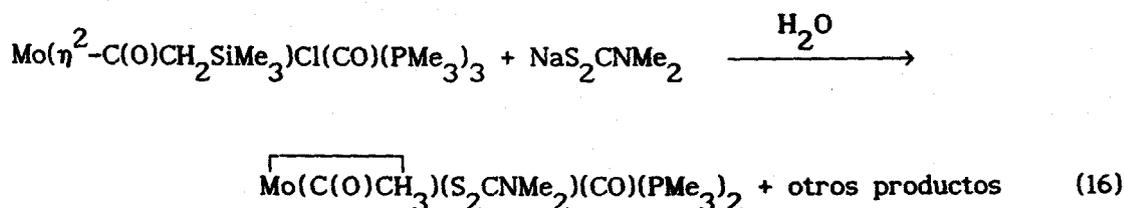
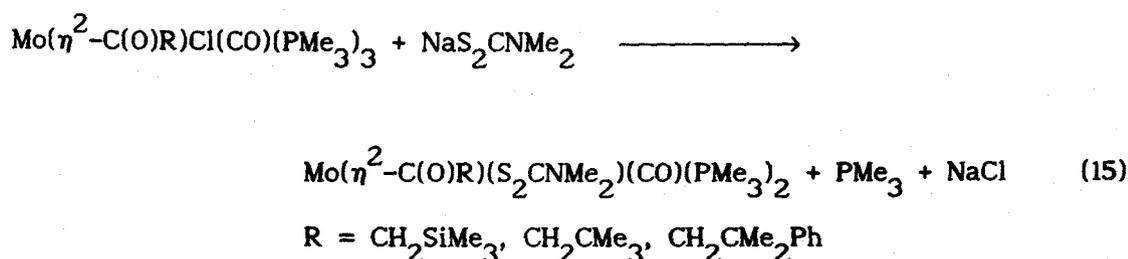
Como se ha indicado anteriormente, la sustitución de un ligando Cl^- y otro PMe_3 de los complejos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ por un ligando ditiocarbamato (o xantato), formalmente donador de $3 e^-$, produce un importante aumento en la basicidad del metal. Cabe por ello esperar que la reacción del metil-carbonilo, $\text{W}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$, con diversas sales NaS_2CX ($\text{X} = \text{NR}'_2, \text{OR}'$) origine exclusivamente estructuras de tipo metil-carbonilo. En excelente concordancia con estas suposiciones los compuestos de composición $\text{W}(\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CX})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ resultantes de la reacción anterior existen, exclusivamente, como metil-dicarbonilos aunque, como es previsible, su carbonilación conduce a los dihaptoacilos $\text{W}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)(\text{S}_2\text{CX})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$.

Por otra parte, los cloro derivados $\text{W}(\eta^2\text{-C(O)R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ ³³ existen exclusivamente como dihaptoacilos. Si se tiene en cuenta la mayor basicidad de los compuestos de W, en comparación con los de Mo de igual composición, cabe esperar que la sustitución del ligando Cl^- y uno PMe_3 del compuesto anterior por un ligando ditiocarbamato pueda, en algunos casos favorables, inducir la transformación $\eta^2\text{-acilo} \rightarrow \text{alquil-carbonilo}$, $\text{B} \rightarrow \text{A}$. Cuando $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$ ó $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$, la citada reacción conduce a los dihaptoacilos $\text{W}(\eta^2\text{-C(O)R})(\text{S}_2\text{CX})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ pero si $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ resulta una mezcla isomérica del alquil-carbonilo (A) y el dihaptoacilo (B). Aunque en todos los casos, es decir, para los tres grupos R investigados ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{CMe}_3$ y $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$) la reacción conlleva un aumento en la densidad de carga negativa sobre el átomo metálico, que en consecuencia debe favorecer

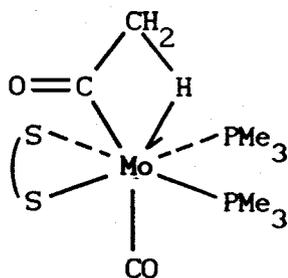
a la formulación de alquil-carbonilo, los requerimientos estéricos de los grupos más voluminosos, CH_2CMe_3 y $\text{CH}_2\text{Me}_2\text{Ph}$, dificultan la adopción de esta estructura heptacoordinada y solamente en el caso del grupo CH_2SiMe_3 , algo menos voluminoso que los anteriores, se alcanza un equilibrio entre las dos formulaciones. De nuevo en excelente acuerdo con estas hipótesis, la reacción de las mezclas isoméricas $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ de las especies anteriores con CO produce exclusivamente los correspondientes dihaptoacilos complejos, $\text{W}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CX})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$.

III.2.2. ACIL COMPLEJOS DE Mo

Como se indicó en la sección anterior, la sustitución de un ligando Cl^- y otro PMe_3 de los dihaptoacilos $\text{M}(\eta^2\text{-C(O)R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$, por el anión de un ditioácido, XCS_2^- ($\text{X} = \text{NR}'_2, \text{OR}'$), produce un aumento en la densidad de carga negativa sobre el átomo metálico y puede, en consecuencia, modificar las estabilidades relativas de las formulaciones de alquil-carbonilo, A, y dihaptoacilo, B, según se discutió con detalle para el sistema de W. En el caso del molibdeno, los estudios realizados con anterioridad en nuestro Departamento⁹ habían puesto de manifiesto la formación de acilos de distinta naturaleza en las reacciones con $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2$ que se representan en las ecuaciones 15 y 16:



Es decir, los grupos alquilo más voluminosos, CH_2SiMe_3 , CH_2CMe_3 y $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$, originan nuevos dihaptoacilos, mientras que la reacción del acetilo dihapto análogo con $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2$ produce un acetilo singular en el que existe una interacción de tipo agóstico entre el átomo de Mo y uno de los enlaces C-H del ligando acetilo. A la luz de los resultados discutidos en la sección anterior la formación de estas especies se puede justificar mediante los siguientes argumentos: para el sistema de Mo, de menor basicidad intrínseca que el análogo de W, la sustitución de los ligandos Cl^- y PMe_3 por $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$ no induce un aumento de la densidad electrónica de magnitud suficiente como para desplazar el equilibrio $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ hacia el alquil-carbonilo. Los grupos R más voluminosos forman los correspondientes dihaptoacilos, $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)R})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, mientras que cuando $\text{R} = \text{Me}$ se obtiene, como se indicó más arriba, un acilo agóstico cuya estructura se puede representar de forma simplificada como se muestra en IX. Este último compuesto se puede, en consecuencia, considerar como una especie intermedia en el proceso de inserción-desinserción que permite la interconversión $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$.

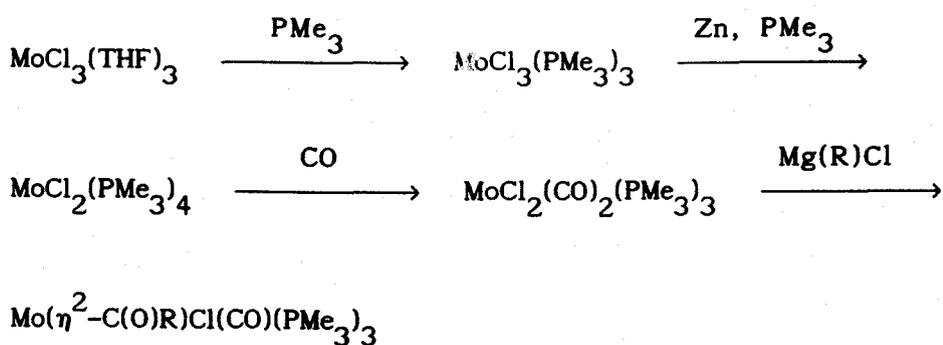


IX

La gran semejanza que existe entre los complejos de Mo y W mencionados en esta sección y en la anterior, y la posibilidad de observación, en circunstancias favorables, de las formulaciones del alquil-carbonilo y de acilo, y en este último caso de acilo η^2 y de acetilo agóstico, aconsejan investigar con mayor detalle el sistema de molibdeno. Por esta razón, y con la finalidad de inducir cambios en la estructura de dihaptoacilo de los compuestos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$), se han investigado sus reacciones con diversas sales S_2CX^- ($\text{X} = \text{NR}'_2, \text{OR}'$). Al comienzo de este trabajo se observó, no sin sorpresa, que los dihaptoacilos de partida no se podían aparentemente obtener por el procedimiento descrito por nosotros mismos. Fue por ello preciso investigar las causas, las cuales se describen, con la brevedad obligada, a continuación.

III.2.2.1. Preparación de los acilos de partida $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$.

El procedimiento descrito con anterioridad⁹ para la síntesis de estos compuestos se basa en la secuencia de reacciones que se muestra en el Esquema VII.



Esquema VII

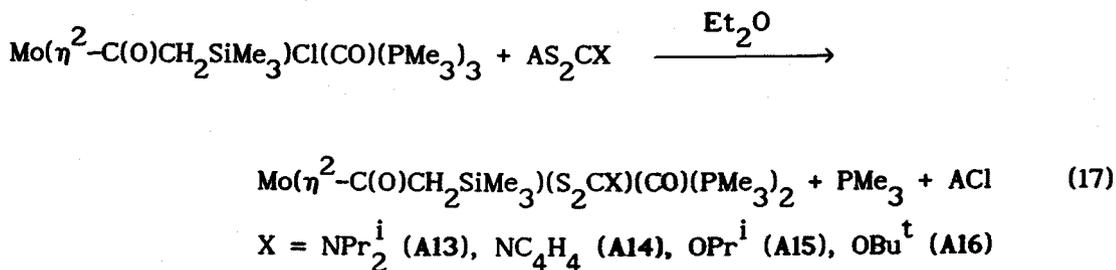
La reducción del $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3$ con Zn en polvo, en presencia de un exceso de PMe_3 , produce $\text{ZnCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ como subproducto, y como esta sustancia no se carbonila en la siguiente etapa del Esquema VII, ni al parecer se alquila con facilidad, no se consideró necesario efectuar su separación, de tal manera que el cloro-carbonilo $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$, utilizado como material de partida para la síntesis de los dihaptoacilos, estaba impurificado por cantidades importantes de $\text{ZnCl}_2(\text{PMe}_3)_2$.

La síntesis de estos compuestos en escala preparativa superior (5-10 g) aconseja utilizar un método diferente para la obtención del $\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4$, consistente en la reducción de cualquiera de los cloro complejos, $\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ ó $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3$, con Na-Hg, en presencia de PMe_3 . Este procedimiento proporciona un $\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ de elevada pureza que después se transforma en $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$, asimismo muy puro. Sorprendentemente la alquilación de este último produce los correspondientes dihaptoacilos con rendimientos muy bajos, quedando buena parte del material de partida sin reaccionar y formándose además cantidades apreciables de $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_4$, $\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ y otras especies no identificadas.

Resulta en consecuencia evidente que la obtención de los dihaptoacilos anteriores por alquilación del cloro-carbonilo complejo $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$, requiere la presencia de $\text{ZnCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ como "aditivo" y, de hecho, los mejores rendimientos de los acilos (50-70%) se obtienen en presencia de 1/2 equiv-mol de $\text{ZnCl}_2(\text{PMe}_3)_2$. Su papel no ha podido esclarecerse. Es bien conocido que los ácidos de Lewis aceleran las reacciones de inserción,⁴ pero la adición a nuestro sistema de reacción de otros ácidos de Lewis como AlCl_3 , o incluso ZnCl_2 ó ZnR_2 no produce efecto alguno en la reacción de alquilación. Es posible que la capacidad del $\text{ZnCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ para activar este sistema esté relacionada con la facilidad con que puede formar cloro complejos o experimentar procesos de disociación, dando lugar a intermediatos reativos como se ha descrito en la bibliografía para otros sistemas análogos.³⁹

III.2.2.2. Reacciones del acilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ con las sales AS_2CX ($\text{A}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$; $\text{X} = \text{NR}'_2, \text{OR}'$).

Las reacciones del complejo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ con las sales de sodio o potasio de diversos ligandos ditioácidos, S_2CX ($\text{X} = \text{NR}'_2$, ditiocarbamatos; OR' , xantatos) tienen lugar sin cambio en la forma de coordinación del grupo acilo, es decir, con formación de los correspondientes dihaptoacilos, como se muestra en la ecuación 17:



Los complejos A13-A16 son sólidos microcristalinos de color rojo o violeta (A14), muy solubles en los disolventes orgánicos comunes. Su estabilidad térmica es muy limitada y en las condiciones ordinarias se descomponen a la temperatura ambiente, tanto en disolución (24-48 h) como en estado sólido (1-2 semanas), incluso si se conservan bajo atmósfera de nitrógeno o argón. Sus propiedades espectroscópicas, recogidas en las Tablas 9-11, están de acuerdo con la formulación que se propone para los mismos. El espectro de IR de estos compuestos presenta una banda en las proximidades de 1475 cm^{-1} asignable a $\nu(\text{CO})$ del ligando acilo, junto con una fuerte absorción a 1760 cm^{-1} debida al grupo carbonilo terminal y una banda adicional a 1245 cm^{-1} que es característica del grupo CH_2SiMe_3 . Por otro lado, los espectros de RMN de ^1H (Figura 6) presentan señales en las proximidades de 3.0 ppm atribuibles al grupo CH_2 , con un desplazamiento químico característico de un acilo coordinado en la forma dihapto, mientras que los grupos PMe_3 aparecen como tripletes a 1.4-1.6 ppm ($J_{\text{HP}_{\text{ap}}} \approx 3.7\text{ Hz}$). Este último dato indica que los ligandos fosfina son equivalentes y que se disponen en posiciones mutuamente *trans*. El desplazamiento químico del átomo de C del grupo metileno del acilo (37.7-38.0 ppm) en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 6) sugiere también que forma parte del ligando dihapto del acilo, mientras que las señales de resonancia debidas a los grupos carbonilo de los ligandos acilo y carbonilo terminal aparecen a 276 y 237 ppm respectivamente, en forma de tripletes con constantes de acoplamiento ($^2J_{\text{CP}} \approx 15\text{ Hz}$). Todos estos datos están de acuerdo con una estructura en disolución para los complejos A13-A16 del tipo representada en X, que como se recordará es análoga a la descrita para los acilos de wolframio, $\text{W}(\eta^2\text{-C(O)R})(\text{S}_2\text{CX})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (VIII). En contraste con el comportamiento observado para los complejos $\text{W}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CX})(\text{CO})-$

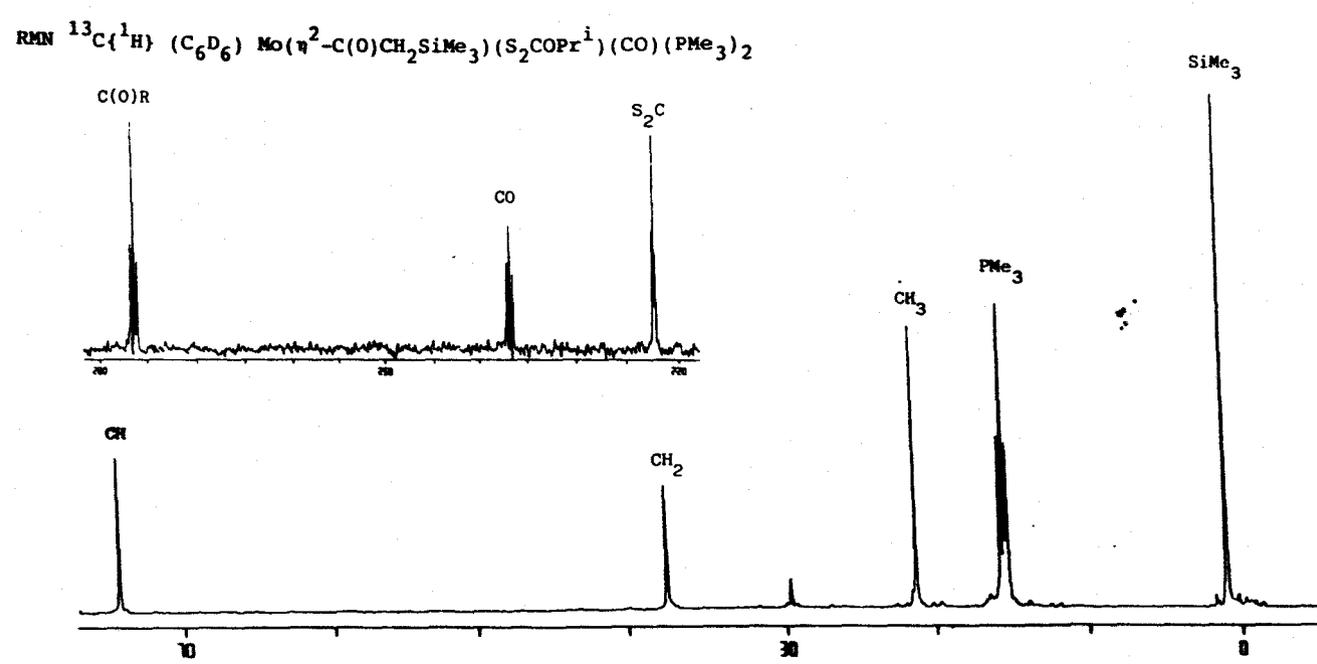
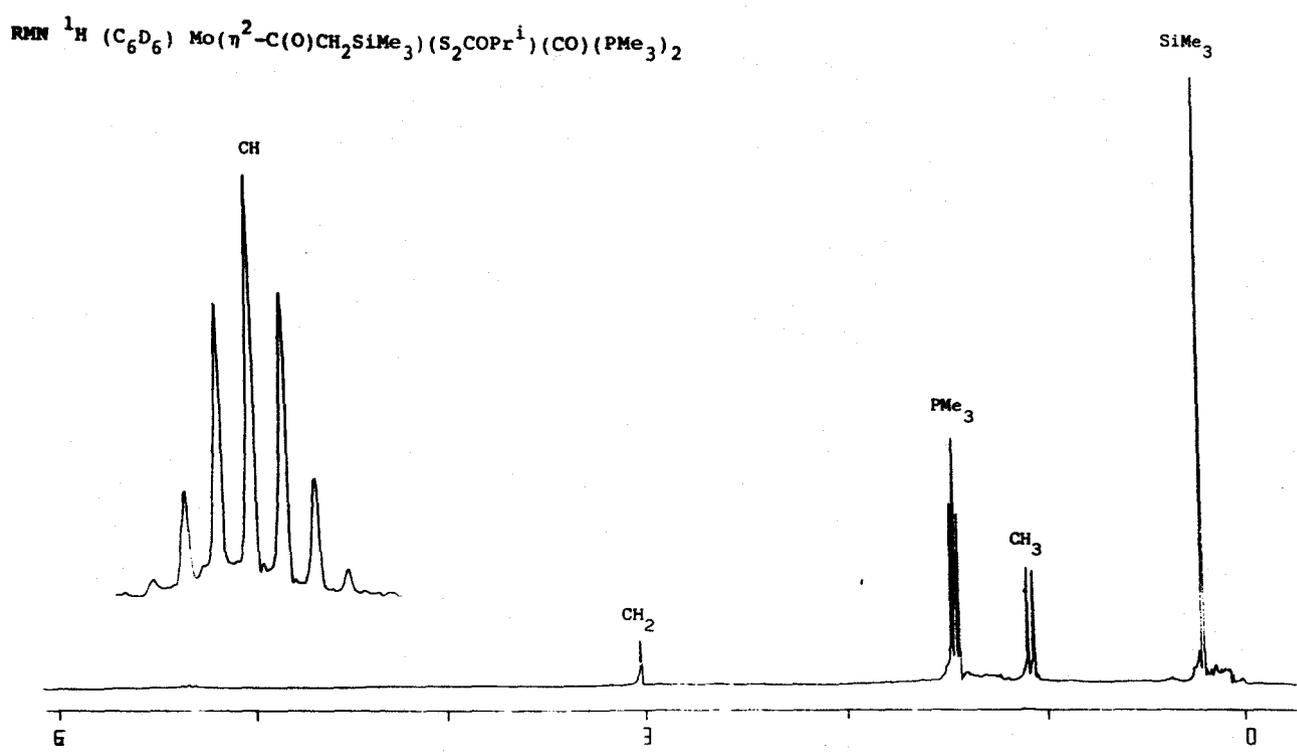


Figura 6. Espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{COPr}^i)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (A15).

Tabla 9. Datos de análisis elemental y de IR de los compuestos A13-A23.

Complejo	Análisis (%) ^a			IR ^b		
	C	H	N	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C(O)R})$	Otros
A13	40.5 (40.2)	7.6 (7.6)	2.7 (2.5)	1760 s	1475 m	1490 m (νCN)
A14	37.8 (38.3)	5.9 (6.2)	2.6 (2.6)	1780 s	1465 m	1485 m (νCN)
A15	35.3 (36.5)	6.8 (6.8)		1795 s	1485 m	
A16	38.0 (37.8)	7.1 (7.0)		1760 s	1485 m	
A17	38.4 (38.8)	7.1 (7.1)	2.7 (2.8)	1768 s	1595 m	1490 m (νCN)
A18	38.6 (37.6)	6.6 (6.5)	2.6 (2.9)	1790 s	1608 m	1503 m (νCN)
A19	33.0 (32.9)	5.7 (5.7)		1768 s	1460 m	1515 m (νCN)
A20a				1790 s	1615 m	
A21a	34.9 (34.4)	6.2 (6.7)		1802 s	1620 m	
A22	35.4 (35.0)	6.2 (6.2)		1820 s		1270 m (νCS)
A23	37.2 (37.6)	6.6 (6.6)		1790 s		1290 m (νCS)

^aValores calculados entre paréntesis. ^bEmulsión en nujol.

Tabla 10. Datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de ^1H de los compuestos A13-A16.

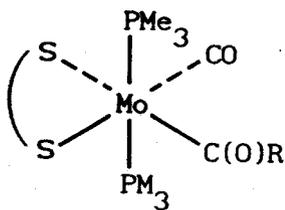
Complejo	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$			$^1\text{H}^a$	
	Me-P	Me-P	$(^2J_{\text{HP}})$	R	otros
A13	4.8 s	1.56 t ^b	(3.5)	3.05 (s, CH ₂)	1.19 (sa, CH ₃)
				0.12 (s, SiMe ₃)	4.60 (sa, CH)
A14	5.8 s	1.39 t ^b	(3.7)	3.00 (s, CH ₂)	6.10 (t, CH)
				0.08 (s, SiMe ₃)	7.80 (t, CH')
A15	5.2 s	1.44 t ^b	(3.6)	3.02 (s, CH ₂)	1.07 (d, CH ₃)
				0.21 (s, SiMe ₃)	5.34 (h, CH)
A16	5.4 s	1.56 t ^b	(3.7)	3.20 (s, CH ₂)	1.63 (s, CMe ₃)
				0.12 (s, SiMe ₃)	

δ en ppm. J en Hz. ^aEspectro registrado en C₆D₆. ^bValor de J aparente.

Complejo	Me-P	$(^1J_{CP})$	R	otros	(J_{CP})	CO	$(^2J_{CP})$
A13	15.7 t ^b	(10.9)	38.0 (s, CH ₂)	19.3 (s, CH ₃)		276.0 (t, C(O)R)	(16.2)
			-0.6 (s, SiMe ₃)	19.7 (s, CH ₃)		237.9 (t, CO)	(13.6)
				50.0 (s, CH)			
				50.8 (s, CH')			
				209.7 (d, S ₂ C)	(3.5)		
A14	15.8 t ^b	(11.9)	37.8 (s, CH ₂)	112.9 (s, CH)		276.7 (t, C(O)R)	(14.8)
			-0.6 (s, SiMe ₃)	117.9 (s, CH)		237.1 (t, CO)	(14.6)
				208.7 (t, S ₂ C)	(7.9)		
A15	15.6 t ^b	(11.3)	37.8 (s, CH ₂)	21.4 (s, CH ₃)		276.2 (t, C(O)R)	(15.8)
			1.0 (s, SiMe ₃)	74.5 (s, CH)		236.7 (t, CO)	(14.6)
				222.3 (t, S ₂ C)	(6.4)		
A16	15.7 t ^b	(11.4)	37.8 (s, CH ₂)	28.0 (s, CMe ₃)		276.5 (t, C(O)R)	(15.4)
			-0.7 (s, SiMe ₃)	86.9 (s, CMe ₃)		236.9 (t, CO)	(14.0)
				222.1 (t, S ₂ C)	(6.4)		

δ en ppm. J en Hz. ^aEspectro registrado en C₆D₆. ^bValor de J aparente.

Tabla 11. Datos de RMN de ¹³C(¹H)^a de los compuestos A13-A16.



X

$(PMe_3)_2$, que en disolución existen en equilibrio con los correspondientes alquil-carbonilo heptacoordinados isómeros, los compuestos A13-A16 existen exclusivamente en la forma de dihaptoacilos.

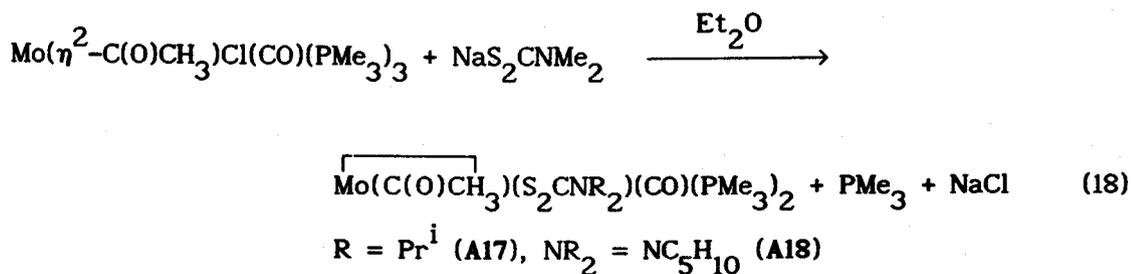
La reacción entre el complejo $Mo(\eta^2-C(O)R)Cl(CO)(PMe_3)_3$ y la sal de sodio del ditiocarbamato derivado de la piperidina $NaS_2CNC_5H_{10}$, conduce, como único producto aislable de la mezcla final de reacción, al acetilo agóstico $Mo(C(O)CH_3)(S_2CNC_5H_{10})(CO)(PMe_3)_2$, el cual se forma posiblemente por ruptura hidrolítica del enlace C-Si, como se ha descrito para el complejo análogo $Mo(C(O)CH_3)(S_2CNMe_2)(CO)(PMe_3)_2$. En contraste con lo anterior, la adición de cantidades variables de H_2O sobre disoluciones de los complejos A13-A16 en Et_2O , acetona o etanol, no permite en ningún caso la obtención de cantidades apreciables de los correspondientes acetilos agósticos aunque de la reacción con $NaS_2CNPr_2^i$ en Et_2O se ha podido aislar en una ocasión cantidades muy pequeñas del complejo $Mo(C(O)CH_3)(S_2CNPr_2^i)(CO)(PMe_3)_2$.

Como se discutirá en la siguiente sección de este apartado, los acetilos agósticos $Mo(C(O)CH_3)(S_2CX)(CO)(PMe_3)_2$ se pueden obtener fácilmente mediante reacciones de metátesis del complejo $Mo(\eta^2-C(O)CH_3)Cl(CO)(PMe_3)_3$ con la sal de sodio o potasio del ditiocácido correspondiente.

Por otra parte, la reacción del complejo A14, que contiene al ligando pirrolilditiocarbamato, con H₂O en etanol produce una mezcla de especies de la que, en algunas ocasiones, se ha podido aislar un sólido microcristalino de color púrpura, ligeramente impurificado y con rendimientos muy bajos. Los estudios espectroscópicos de IR y RMN realizados indican que el grupo acetilo está unido al metal a través de los átomos de carbono y oxígeno, es decir, mediante una interacción de tipo dihapto, por lo que puede formularse como Mo(η²-C(O)CH₃)(S₂CNC₄H₄)(CO)(PMe₃)₂. Este mismo complejo se obtiene también, en pequeñas cantidades e impurificado, en la reacción del acetilo Mo(η²-C(O)CH₃)Cl(CO)(PMe₃)₃ con KS₂CNC₄H₄.

III.2.2.3. Síntesis y caracterización de los complejos $\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2}$ (R = Prⁱ; NR₂ = NC₅H₁₀ (derivado de la piperidina)).

El dihaptoacilo complejo Mo(η²-C(O)CH₃)Cl(CO)(PMe₃)₃ reacciona, en condiciones suaves, con las sales de sodio de los anteriores ditiocarbamatos con formación de los correspondientes derivados $\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2}$, como se muestra en la ecuación 18.



Los datos espectroscópicos obtenidos para los complejos A17-A18

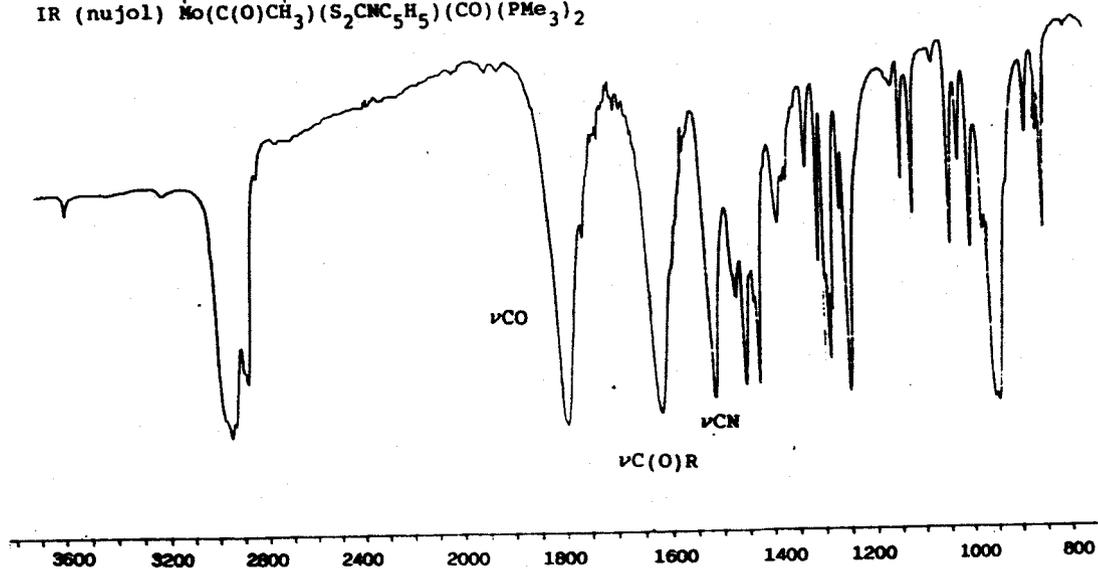
(Tablas 9, 12 y 13) son muy similares a los descritos para el derivado análogo de S_2CNMe_2 ,⁹ lo que indica la existencia de una interacción de tipo agóstico entre un enlace C-H del grupo acetilo y el átomo de Mo. Las características espectroscópicas que sugieren la existencia de una interacción de esta clase son las siguientes:

a) La frecuencia correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O del grupo acetilo aparece en las proximidades de 1600 cm^{-1} , lo que indica que la coordinación del ligando acetilo no implica al átomo de oxígeno. Si el grupo acetilo estuviera coordinado en la forma monohapto habría únicamente 16 electrones en la capa de valencia del metal, hecho que resulta muy improbable en compuestos de este tipo. Cabe concluir que existe una interacción de tipo distinto al dihapto que permite la saturación electrónica del átomo de molibdeno.

b) En los espectros de RMN de ^1H (Figura 7) la señal correspondiente al grupo CH_3 del ligando acetilo aparece en las proximidades de 2.0 ppm, en forma de triplete ($J_{\text{HP}} = 1.6\text{ Hz}$) en el caso de A17 o como una señal ancha no resuelta en el compuesto A18. Aunque el desplazamiento de esta resonancia hacia campo alto no es tan acentuado como en los metil-carbonilos de W ($\approx 0.5\text{ ppm}$), dicha resonancia aparece claramente hacia campo más alto que en los dihaptoacilos análogos ($\approx 2.7\text{--}3\text{ ppm}$). La observación de acoplamiento entre los núcleos de ^1H y ^{31}P confirma la existencia de una fuerte interacción entre el metal y los enlaces C-H del grupo acetilo. Esta interacción no clásica con un enlace alifático C-H, que formalmente cede sus dos electrones al metal, permite a éste alcanzar una configuración de tipo gas noble con 18 electrones en su capa de valencia.

c) El mismo efecto se observa en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 7) en los que la señal de resonancia debida al grupo CH_3 del acetilo aparece en las proximidades de 10 ppm, es decir, a campo mucho más alto que en

IR (nujol) $\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$



RMN ^1H (C_6D_6) $\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$

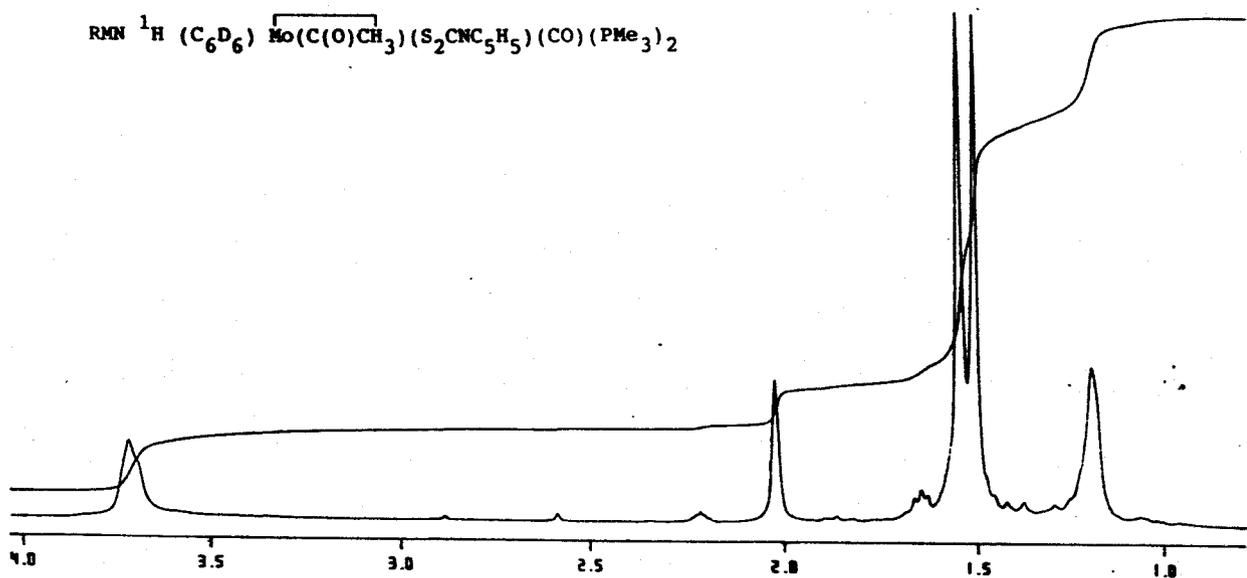


Figura 7. Espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo

$\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (A15).

Tabla 12. Datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de ^1H de los compuestos A17-A23.

Complejo	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$			$^1\text{H}^a$	
	Me-P	Me-P	($^2J_{\text{HP}}$)	R	otros
A17 ^c	21.1 s	1.50 d	(8.8)	2.02 (t ^d , CH ₃)	1.20 (sa, CH ₃) 3.20 (sa, CH)
A18	27.4 s	1.42 d	(8.6)	2.00 (s, CH ₃)	0.99 (sa, CH ₂) 1.02 (sa, CH' ₂) 3.58 (sa, CH' ₂)
A19	57.7 d ^o 50.7 d ^o	1.12 d 1.25 d 1.35 d 1.66 d 1.40 sa	(8.2)	2.50 (s, CH ₃)	2.67 (s, CH ₃) 2.76 (s, CH' ₃)
A20a	19.9 sa	1.23 dc	(8.5)	1.34 (t ^f , CH ₃)	3.53 (s, CH ₃)
A20b	4.5 s	1.40 t ^b	(3.7)	2.38 (s, CH ₃)	3.59 (s, CH ₃)
A21a ^c	20.3 sa	1.24 dc	(8.6)	1.31 (t ^g , CH ₃)	1.03 (d, CH ₃) 5.31 (h, CH)
A21b ^c	5.1 s	1.42 t ^b	(3.6)	2.39 (s, CH ₃)	1.09 (d, CH ₃) 5.34 (h, CH)
A22	5.3 s	1.51 t ^b	(3.9)	1.08 (d, CH ₃) 5.37 (d, CH)	1.07 (d, CH ₃) 4.90 (h, CH)
A23	6.2 s	1.51 t ^b	(3.8)	1.44 (s, CMe ₃)	1.48 (s, CMe ₃)

δ en ppm. J en Hz. ^aEspectro registrado en C₆D₆. ^bValor de J aparente. ^cEn tolueno-D8. ^dJ_{HP} = 1.6 Hz. ^eJ_{PP} = 32.6 Hz. ^fJ_{HP} = 2.3 Hz. ^gJ_{HP} = 3.3 Hz.

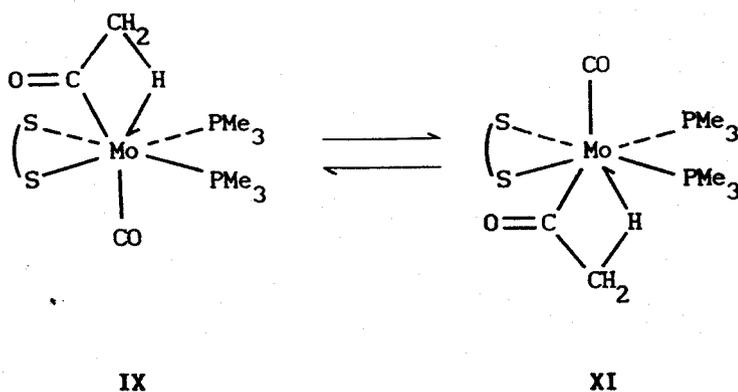
Tabla 13. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$ de los compuestos A17-A23.

Complejo	Me-P	$(^1J_{\text{CP}})$	R	otros	(J_{CP})	CO	$(^2J_{\text{CP}})$
A17	14.6 d	(28.9)	8.2 (s, CH ₃)	19.4 (s, CH ₃) 26.3 (s, CH) 208.6 (t, S ₂ C)	(9.5)	251.7 (t, CO)	(29.8)
A18	20.0 d	(31.2)	13.2 (s, CH ₃)	28.8 (s, CH ₂) 30.2 (s, CH ₂) 52.6 (s, CH ₂ ') 206.3 (t, S ₂ C)	(10.0)	250.7 (t, CO)	(30.1)
A19	13.4 d 15.7 d 19.0 d 19.3 d 27.9 dd ^c 31.7 dd ^c	(17.0) (30.8) (23.8) (24.3) (28.7) (17.5) (27.8) (21.0)	29.9 (s, CH ₃)	39.7 (s, CH ₃) 40.7 (s, CH ₃) 214.3 (s, S ₂ C)		274.4 (dd, C(O)R) 231.8 (dd, CO)	(32.2) (8.6) (13.6) (7.2)
A20a	14.7 d	(28.1)	0.1 (t ^d , CH ₃)	57.3 (s, CH ₃)		247.0 (t, CO)	(26.0)
A20b	15.7 t ^b	(11.8)	29.0 (s, CH ₃)	57.3 (s, CH ₃) 223.3 (m, S ₂ C)		279.9 (m, C(O)R) 237.6 (m, CO)	
A21a	14.6 d	(28.5)	0.5 (m, CH ₃)	21.0 (s, CH ₃) 75.8 (s, CH)		247.2 (t, CO)	(25.8)
A21b	15.6 t ^b	(12.0)	28.9 (s, CH ₃)	21.2 (s, CH ₃) 74.4 (s, CH) 222.2 (m, S ₂ C)		279.7 (t, C(O)R) 237.5 (t, CO)	(16.6) (14.0)
A22	16.5 t ^b	(12.3)	21.6 (s, CH ₃) 89.2 (s, CH)	21.4 (s, CH ₃) 74.2 (s, CH) 220.5 (t, S ₂ C)	(6.4)	297.0 (t, CSOR) 241.3 (t, CO)	(19.5) (14.6)
A23	16.6 t ^b	(11.8)	28.1 (s, CMe ₃) 91.4 (s, CMe ₃)	27.3 (s, CMe ₃) 86.9 (s, CMe ₃) 220.2 (t, S ₂ C)	(7.5)	293.4 (t, CSOR) 242.3 (t, CO)	(19.2) (14.7)

^a en ppm. J en Hz. ^bEspectro registrado en C₆D₆. ^cValor de J aparente. ^dMetileno de la dmpo. ^eJ_{CP} = 5.3 Hz.

otros acetilos conocidos ($\approx 40-50$ ppm).⁴⁰

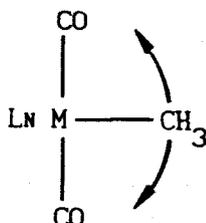
Sorprendentemente los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos A17 y A18, registrados a la temperatura ambiente, muestran una única señal a ≈ 250 ppm para los átomos de carbono de los grupos CO de los ligandos carbonilo terminal y acetilo. Esta señal está desdoblada en forma de triplete por acoplamiento con dos núcleos de ^{31}P equivalentes ($^2J_{\text{PC}} \approx 30$ Hz). Estos datos están de acuerdo con una estructura rígida del tipo IX antes mostrado, para este compuesto e indican la existencia de un proceso fluxional que permite el intercambio de las dos estructuras IX y XI, equivalentes, que se pueden proponer para el estado fundamental de estas moléculas (Esquema VIII). En buen acuerdo con esta hipótesis, cuando se registra el espectro a temperaturas inferiores a -65 °C la señal anterior se desdobra en dos tripletes, situados aproximadamente a 257 y 242 ppm



Esquema VIII

($^2J_{\text{CP}} \approx 30$ Hz) debidos respectivamente al ligando acilo y al grupo carbonilo terminal. Como se discutirá más adelante, el intercambio de las estructuras anteriores ocurre probablemente a través de una especie heptacoordinada intermedia de tipo metil-carbonilo en la que el grupo CH_3 podría emigrar con igual facilidad hacia cualquiera de los ligandos CO,

como se muestra esquemáticamente en XII.



XII

Con objeto de demostrar de forma inequívoca las suposiciones anteriores acerca de la existencia de una interacción de enlace entre el átomo de Mo y uno de los enlaces C-H del grupo acetilo, se ha llevado a cabo, aunque con independencia de esta Tesis Doctoral,⁴¹ la determinación de la estructura cristalina del compuesto **A18** mediante técnicas de difracción de rayos X. En la Figura 8 se recoge una perspectiva de tipo ORTEP de la geometría molecular de este complejo. El átomo de molibdeno se encuentra en un entorno heptacoordinado, compuesto por dos ligandos PMe₃, un grupo carbonilo, dos átomos de azufre del ligando ditiocarbamato y el grupo acetilo agóstico el cual ocupa formalmente dos posiciones de coordinación. La geometría del poliedro de coordinación se puede describir de modo aproximado, como correspondiente a un octaedro distorsionado que tiene además al átomo de carbono del grupo CO del ligando acetilo en una posición que se proyecta sobre el centro de la cara triangular formada por los dos ligandos fosfina y por el enlace C-H alifático (**XIII**).

Aunque no resulta procedente describir aquí con detalle las características estructurales de este compuesto, conviene mencionar que la existencia de una interacción agóstica se pone de manifiesto no sólo en los valores anormalmente cortos de las distancias Mo-C4 y Mo-H42, iguales a

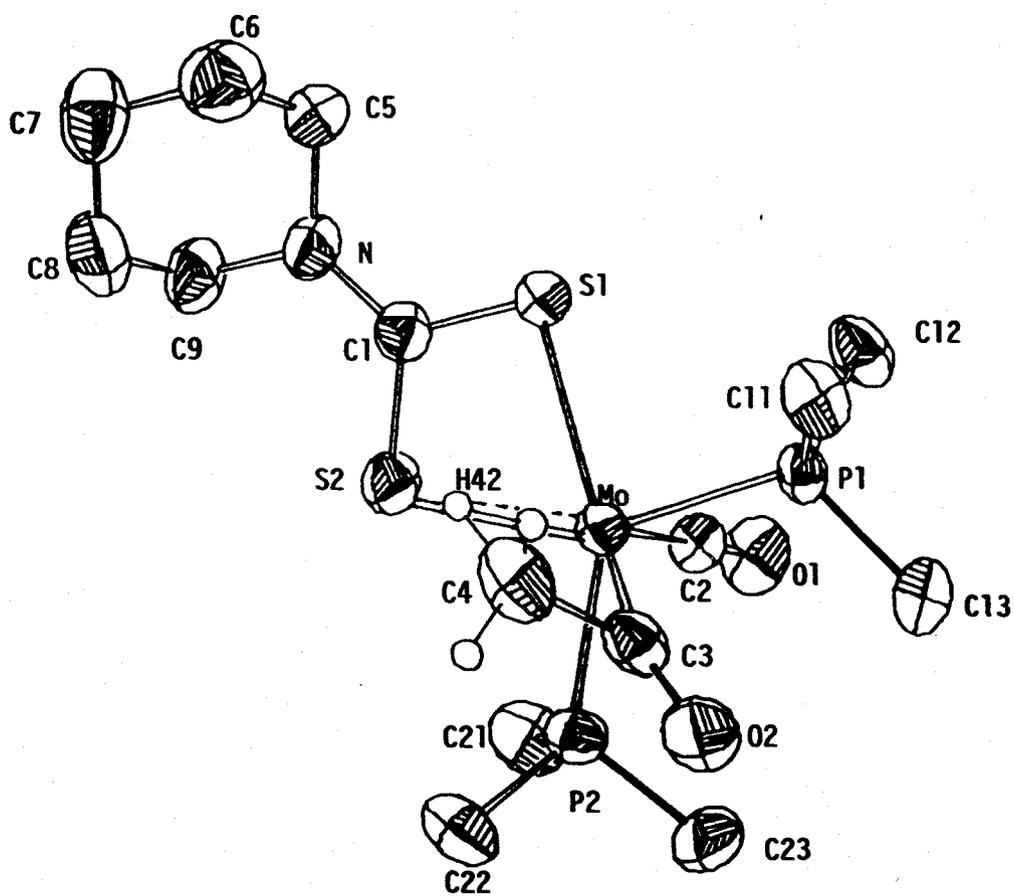
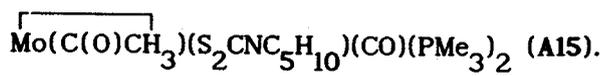
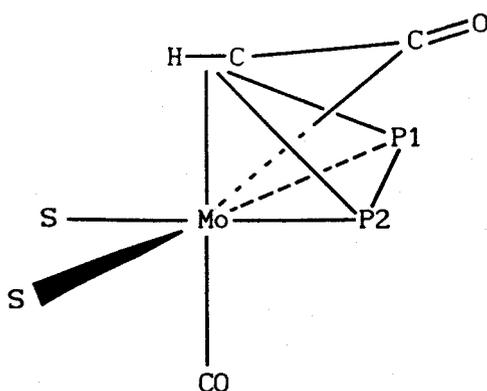


Figura 8. Estructura molecular del compuesto





XIII

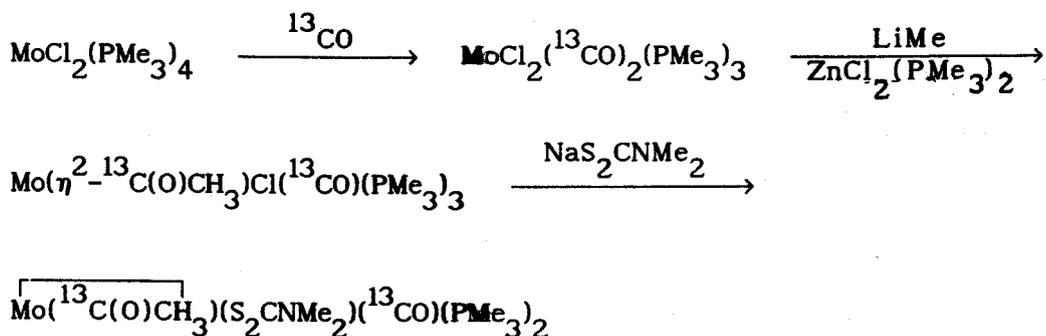
2.67(10) y 2.33(8) Å, sino también en los que corresponden a los ángulos Mo-C3-O2 y Mo-C3-C4 (147.5(5) y 93.9(4)° respectivamente) muy diferentes a los encontrados en otros acilos de Mo.⁹

III.2.2.4. Comportamiento fluxional de los acetilos agósticos de composición $\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)}(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$.

Como se ha indicado con anterioridad, los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos A17 y A18 están constituídos por una única señal debida a los grupos carbonilo de los ligandos CO terminal y C(O)R, respectivamente, hecho que sugiere la existencia a la temperatura ambiente de un proceso fluxional que permite el intercambio rápido de las estructuras equivalentes IX y XI, probablemente a través del alquil-carbonilo intermedio XII.

Aunque originalmente no se había informado de un fenómeno similar para el complejo $\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, los estudios ahora realizados indican un comportamiento idéntico. La facilidad con que este último se

obtiene con altos rendimientos, es la causa de su elección para la preparación de una muestra isotópica enriquecida en ^{13}C . El acetilo agóstico enriquecido se ha preparado de acuerdo con la siguiente secuencia de reacciones (Esquema IX):



Esquema IX

En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un triplete ($^2J_{\text{CP}} \approx 30$ Hz) debido al acoplamiento de los núcleos de ^{31}P con los dos de ^{13}C , equilibrados por el proceso fluxional, mientras que en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ no resulta posible la resolución de la señal correspondiente al grupo $\text{Mo-}^{13}\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, la cual aparece como un singlete ancho. El enfriamiento a -90 °C permite observar (Figura 9) diferentes resonancias para los ligandos CO y $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ($\delta = 244$ ppm t, $^2J_{\text{CP}} = 29$ Hz; $\delta = 259$ ppm t, $^2J_{\text{CP}} = 31$ Hz, respectivamente). Sin embargo no resulta posible, a esta misma temperatura, observar el acoplamiento de los dos núcleos de ^{13}C del ligando acetilo, aunque ello se puede deber a que el proceso de intercambio sea todavía lo suficientemente rápido con respecto a la escala de tiempo del RMN como para que esta resonancia pueda desdoblarse. Debido a problemas de solubilidad ha sido imposible registrar el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a temperaturas más bajas. A título comparativo, en el dihaptoacetilo $\overline{\text{Mo}(^{13}\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)}\text{Cl}(^{13}\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ la constante anterior, $^1J_{\text{CC}}$ vale 30 Hz.

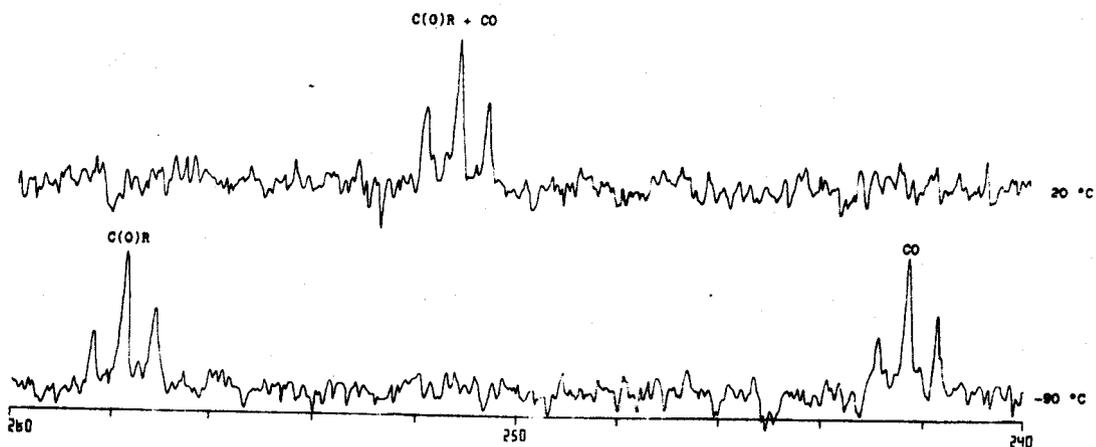
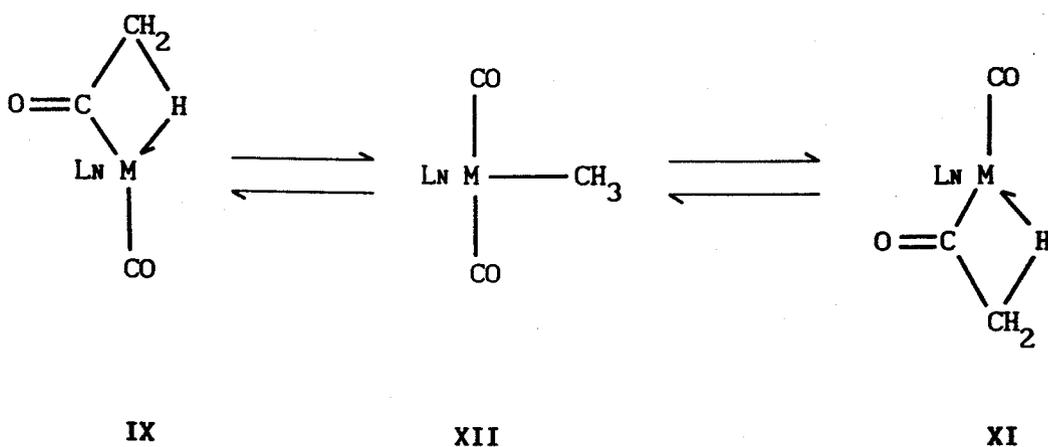


Figura 9. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (A15).

Los datos anteriores están de acuerdo con un proceso fluxional muy rápido ($\Delta G_{-55}^\ddagger = 9.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, siendo $-55 \text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura de coalescencia de los grupos ^{13}CO y $^{13}\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), que intercambia las dos estructuras equivalentes IX y XI, a través de un alquil-dicarbonilo intermedio como se muestra en el Esquema X.

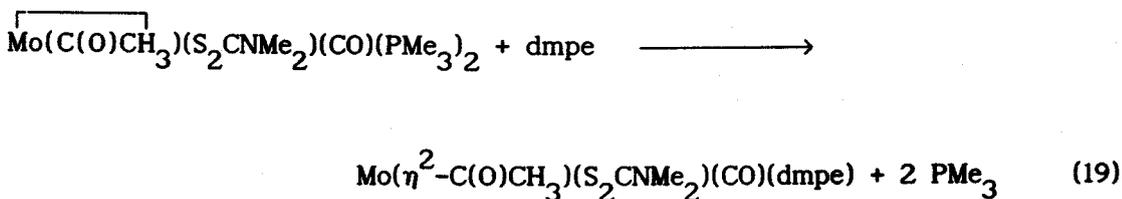


Esquema X

III.2.2.5. Síntesis y caracterización del complejo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{dmpe})$.

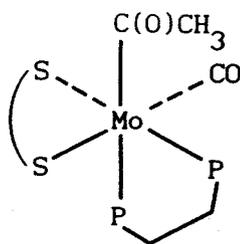
Los estudios descritos en anteriores secciones de esta Memoria ponen de manifiesto la posibilidad de acceder a alquil-carbonilos o a diferentes tipos de acilos de Mo y W, y revelan además que las estabilidades relativas de las especies anteriores dependen en gran medida, de la naturaleza de los coligandos.

Con el fin de determinar el efecto que produce la sustitución de los ligandos PMe_3 del acetilo agóstico $\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ por la fosfina quelatante dmpe ($\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$) se ha realizado la correspondiente reacción, con los resultados que se muestran en la ecuación 19:



A19

El compuesto A19 es un sólido cristalino, de color rojo, para el que los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos indican la sustitución de dos moléculas de PMe_3 por dmpe, con cambio paralelo en el modo de coordinación del ligando acilo desde la forma agóstica a la dihapto. A partir de dichos datos (Tablas 6-8) se puede proponer una estructura de tipo XIV para este compuesto, proposición que está basada en las siguientes observaciones experimentales: a) bandas de IR a 1770 y 1460 cm^{-1}

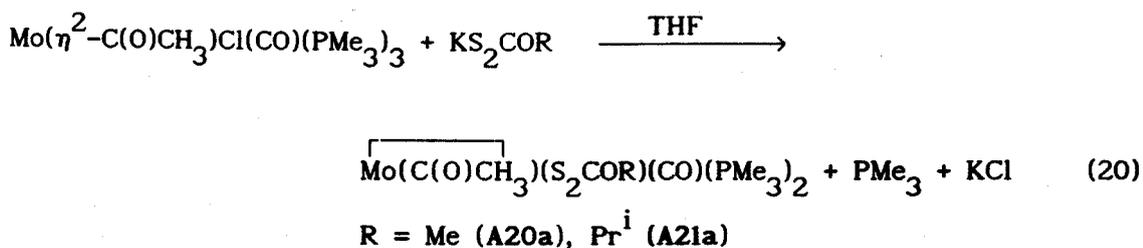


XIV

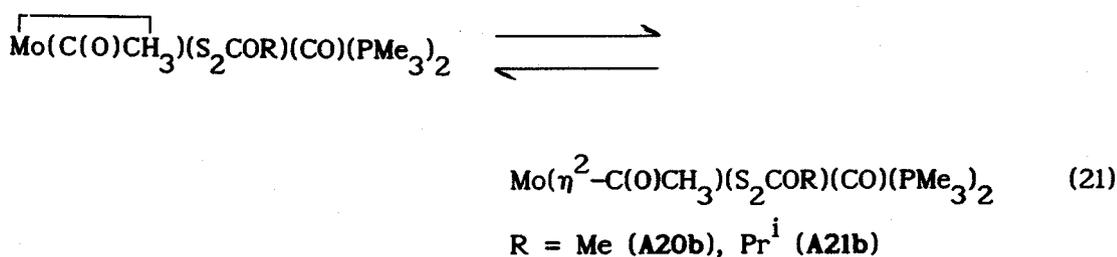
atribuibles a los ligandos CO terminal y acilo, respectivamente; b) sistema AB para los núcleos de ^{31}P en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$; c) no equivalencia de los grupos metilo del ligando ditiocarbamato y de la fosfina dmpe en los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$; d) aparición de dos dobletes de dobletes para las señales de resonancia de los átomos de C carbonílicos de los ligandos CO (232 ppm, $^2J_{\text{CP}} = 13$ y 7 Hz) y C(O)CH_3 (274 ppm, $^2J_{\text{CP}} = 32$ y 9 Hz).

III.2.2.6. Acilos agósticos de composición $\overline{\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)}(\text{S}_2\text{COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (R = Me, Prⁱ). Evidencias sobre la existencia de equilibrios $\eta^2\text{-acilo} \rightleftharpoons$ acetilo agóstico.

La reacción del compuesto $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ con cantidades equimoleculares de las sales de potasio de los ligandos xantato de metilo e isopropilo (ecuación 20), produce sólidos cristalinos de color rojo, cuyos espectros de IR presentan dos bandas intensas a $\approx 1800\text{ cm}^{-1}$ y 1600 cm^{-1} , atribuibles a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ de un grupo carbonilo terminal y de un acetilo agóstico respectivamente, por comparación con los resultados antes discutidos para los derivados análogos de ditiocarbamato. Puede por tanto proponerse formulación $\overline{\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)}(\text{S}_2\text{COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ para estos compuestos.



Los compuestos A20 y A21 muestran un interesante comportamiento en disolución. Sus espectros de RMN (Tablas 7 y 8) son relativamente complejos pero pueden interpretarse suponiendo la existencia en disolución de una mezcla de isómeros, en proporción aproximada 2:1. Estos isómeros se encuentran en equilibrio y son los correspondientes acilos η^2 y agósticos, como se muestra en la ecuación 21. Conviene aclarar en este momento que



aunque estos compuestos se han caracterizado de manera inequívoca, su aislamiento se ha producido en la fase final de realización de esta Tesis Doctoral. Por ello, los resultados que se presentan en este apartado no se pueden considerar como definitivos, hasta tanto no finalice un estudio detallado de sus propiedades espectroscópicas y de sus reacciones de interconversión y transformación en otras especies (véase más adelante), que se encuentra en curso en la actualidad.

A la complicación que encierra la existencia de dos especies en disolución hay que añadir la dificultad adicional originada por la

aparición con el tiempo de un tercer producto resultante de la descomposición de los anteriores que tiene lugar a la temperatura ambiente en aproximadamente 3 días incluso cuando los mismos se mantienen bajo atmósfera de nitrógeno y en disolventes completamente anhidros.

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de muestras recientemente preparadas consisten de dos únicas señales para los dos isómeros, un singlete aproximadamente a 5 ppm atribuible al η^2 -acilo y una señal ancha a ≈ 20 ppm para el derivado agóstico. El proceso de descomposición se observa fácilmente por la aparición de una señal a 7.8 ppm cuya intensidad aumenta con el tiempo, a expensas de las debidas a los dos productos en equilibrio.

La comparación de los datos de RMN obtenidos para las mezclas isoméricas de los compuestos A20 y A21 con los que corresponden a otros dihaptoacilos o acilos agósticos descritos en este trabajo, permite asignar las señales de resonancias que aparecen en los respectivos espectros. Así, los ligandos PMe_3 de las especies de tipo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)(\text{S}_2\text{COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ originan tripletes de acoplamiento virtual en los espectros de RMN de ^1H (≈ 1.4 ppm) de acuerdo con una disposición *trans* de estos ligandos. El desplazamiento químico de 2.4 ppm encontrado para el grupo Me del ligando acetilo sugiere que se trata de un ligando dihaptoacilo, lo que se confirma por la aparición de un singlete para este mismo grupo a 29 ppm en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y de un triplete a 280 ppm ($^2J_{\text{CP}} \approx 16$ Hz) para el átomo de C de Mo-C(O)CH_3 . Por otro lado, los isómeros agósticos $\overline{\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)}(\text{S}_2\text{COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ presentan las resonancias características de este tipo de compuestos: a) el desplazamiento a campo bajo (20 ppm) observado en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ que aunque no define obviamente a la interacción agóstica es característico de todos los

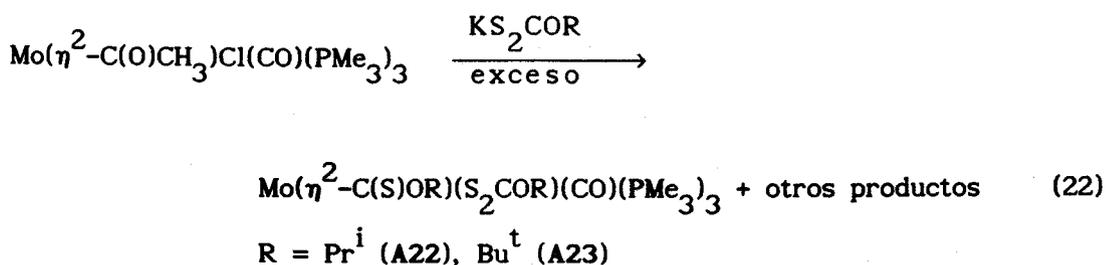
acetilos agósticos preparados en este trabajo); b) la observación en los espectros de RMN de ^1H de la señal correspondiente a los protones del ligando acetilo a campo bajo (1.3 ppm); c) la equivalencia característica de los átomos de carbono del grupo carbonilo terminal y del ligando acetilo antes discutida, que determina la aparición de una única señal de resonancia a 247 ppm, en forma de triplete con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{CP}}$ de 26 Hz.

Las observaciones anteriores y la gran similitud encontrada entre las propiedades de estos compuestos y las de otros análogos ya descritos permiten proponer estructuras para los dos isómeros de los compuestos A20 y A21 del tipo representado en X (dihaptoacilo) y en IX (acilo agóstico).

III.2.2.7. Síntesis y caracterización estructural de metalomonotiocarboxilato de composición $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(S)OR})(\text{S}_2\text{COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ R = Prⁱ, Bu^t).

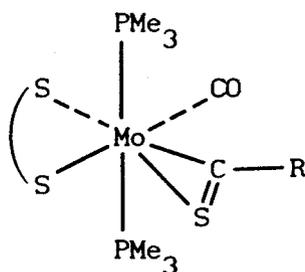
Como se ha indicado en la sección anterior, la reacción del acilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ con cantidades equimoleculares de los xantatos KS_2COR , produce los acilos agósticos $\overline{\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)}(\text{S}_2\text{COR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$. Si estas reacciones se llevan a cabo utilizando un exceso de xantato, o si los acilos agósticos se hacen reaccionar con KS_2COR , se obtienen productos diferentes en los que el grupo acetilo $-\text{C(O)Me}$ se ha sustituido por un ligando monotiocarboxilato, $-\text{C(S)OR}$, que se coordina al átomo de molibdeno en la forma dihapto, a través del doble enlace $\text{C}=\text{S}$. La formación de estos compuestos se puede representar como se indica en la ecuación 22.

Los complejos A22 y A23 son sólidos cristalinos, de intenso color rojo y propiedades similares a las de los dihaptoacilos análogos. Sus espectros



de IR presentan además de las absorciones características de los ligandos CO (1820 cm^{-1}), xantato (1200-1000 cm^{-1}) y PMe_3 (950 cm^{-1}) una banda intensa a 1270 cm^{-1} que podría atribuirse a $\nu(\text{C-S})$ del ligando monotiocarboxilato, -C(=S)OR . La distribución *trans* de los grupos PMe_3 se deduce de sus propiedades espectrales características (Tablas 12 y 13). En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan tres señales a campo bajo que aparecen en forma de tripletes por acoplamiento con los dos núcleos de ^{31}P a 241 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 15$ Hz, Mo-CO), 220 ppm ($^3J_{\text{CP}} = 7$ Hz, Mo-S₂COR) y 295 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 19$ Hz, Mo-C(S)OR). El valor del desplazamiento químico encontrado para esta última sugiere la existencia de un ligando monotiocarboxilato. Los datos antes comentados y otros que por su simplicidad no se han discutido pero que se recogen en las Tablas 9, 12 y 13 son muy semejantes a los encontrados para los dihaptoacilos de composición $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)R)(S}_2\text{CNR}'_2\text{)(CO)(PMe}_3\text{)}_3$ preparados en este trabajo o en otros realizados con anterioridad en nuestro Departamento,⁵ y sugieren estructura de tipo XV, es decir, similar a la estructura X propuesta para los dihaptoacilos de molibdeno.

La proposición estructural anterior se ha confirmado mediante un



XV

estudio de difracción de rayos X, realizado de manera independiente⁴¹ a esta Tesis Doctoral. En la Figura 10 se muestran los resultados de este trabajo en forma de perspectiva ORTEP. Si se supone que el ligando dihapto-monotiocarboxilato ocupa formalmente una posición de coordinación, la geometría del complejo se podría describir como octaédrica distorsionada, con los dos ligandos PMe_3 ocupando posiciones mutuamente *trans* y los grupos CO y C(S)OR en dos posiciones contiguas, *trans* respecto a los átomos de S del ligando xantato. Estos dos átomos donadores, el átomo de carbono del grupo carbonilo y el de S del ligando monotiocarboxilato se disponen aproximadamente en el plano, de tal forma que el átomo de C de este último grupo se sitúa ligeramente por encima de dicho plano, en una situación prácticamente idéntica a la ya descrita para los acilos η^2 de wolframio de composición análoga.

Obviamente el ligando $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}$ se forma a partir de una molécula de xantato, por pérdida de un átomo de S. La suerte de este átomo, la del grupo acetilo inicialmente coordinado y otros aspectos de esta reacción tales como su naturaleza inter- o intramolecular y otros que se consideran de interés, no se han podido investigar con el detalle suficiente en este trabajo y serán objeto de estudios posteriores a realizar por nuestro grupo

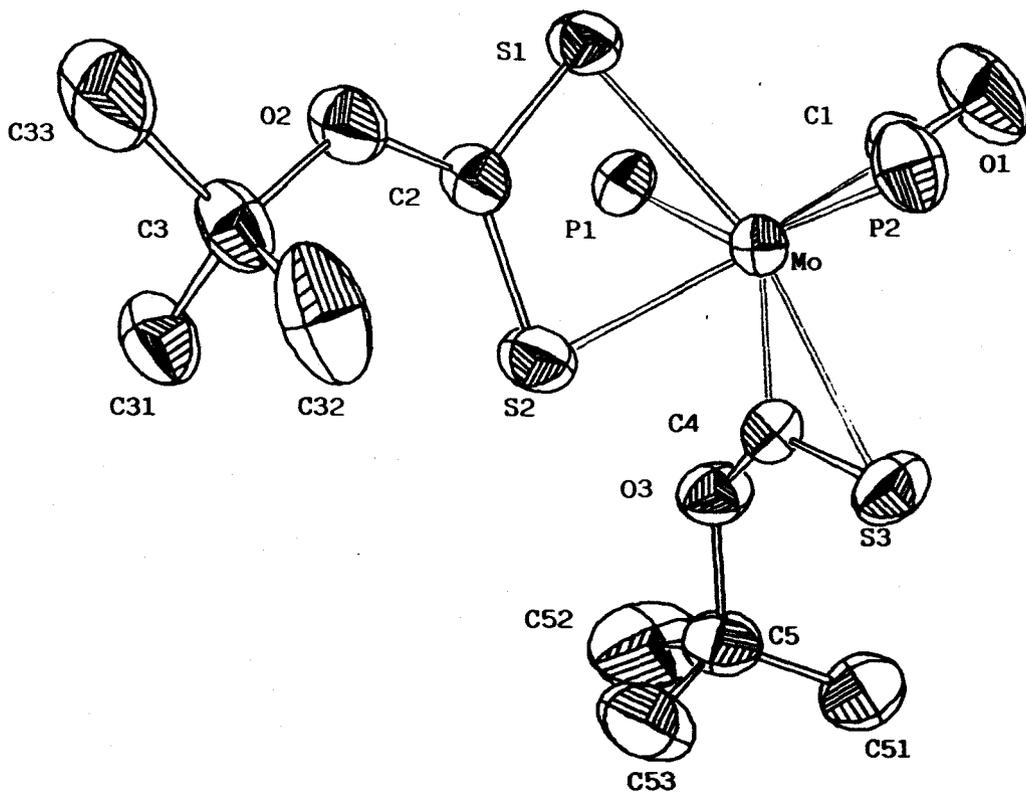


Figura 10. Estructura molecular del compuesto $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(S)OBu}^t)(\text{S}_2\text{COBu}^t)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (A23).

de investigación. Cabe por último mencionar que los ligandos de este tipo son muy poco frecuentes, aunque se han descrito algunos ejemplos en la bibliografía.⁴² La mayoría de los compuestos descritos contienen al ligando monotiocarboxilato coordinado en la forma monohapto (a través del átomo de C), pero se conocen también algunos ejemplos de coordinación dihapto-C,S.⁴³

III.3. BIBLIOGRAFIA

- 1 Calderazzo, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1977, 16, 299.
- 2 Collman, P. C.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books: Mill Valley, California, 1987.

- 3 Berke, H.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 7224.
- 4 a) Butts, S. B.; Strauss, S. H.; Holt, E. M.; Stimson, R. E.; Alcock, N. W.; Schiriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 5093.
b) Richmond, T. G.; Basolo, F.; Schiriver, D. F. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1272.
- 5 Sánchez Fernández, L. J. *Tesis Doctoral*. Universidad de Sevilla, 1983.
- 6 Durfee, L. D.; Rothwell, I. P. *Chem. Rev.* 1988, 88, 1059.
- 7 a) Han, S.; Song, J.; Macklin, P. D.; Nguyen, S. T.; Geoffroy, G. L. *Organometallics* 1989, 8, 2127. b) Brower, D. C.; Stoll, M.; Templeton, J. L. *Organometallics* 1989, 8, 2786. c) Curtis, M. D.; Real, J.; Hirpo, W.; Butler, W. M. *Organometallics* 1990, 9, 66. d) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2011.
e) Meyer, T. Y.; Messerle, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4564.
- 8 Tatsumi, K.; Nakamura, A.; Hofmann, P.; Stauffert, P.; Hoffman, R. J. *Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 4400.
- 9 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.
- 10 Treichel, P. M.; Stone, F. G. A. *Adv. Organomet. Chem.* 1964, 1, 143.
- 11 Cotton, J. D.; Crisp, G. T.; Daly, V. A. *Inorg. Chim. Acta* 1981, 47, 165.
- 12 Dormond, A.; Dachour, A. *J. Organomet. Chem.* 1984, 193, 321.
- 13 Jeffery, J.; Lappert, M. F.; Loung-Thi, N. T.; Webb, M.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* 1984, 1593.
- 14 Cotton, J. D.; Crisp, G. T.; Latif, L. *Inorg. Chim. Acta* 1981, 47, 171.
- 15 Marsella, J. A.; Moloy, K. G.; Caulton, K. G. *J. Organomet. Chem.* 1980, 201, 389.
- 16 Egglestone, D.; Baird, M. C. *J. Organomet. Chem.* 1976, 113, C25.

- 17 Cardaci, G.; Bellachioma, G.; Zanazzi, P. *Organometallics* 1988, 7, 172.
- 18 Tolman, C. A. *Chem. Rev.* 1977, 77, 103.
- 19 Moloy, K. G.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 7051.
- 20 Fachinetti, G.; Fochi, G.; Floriani, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 1946.
- 21 Klei, E.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* 1981, 222, 79.
- 22 Fagan, P. J.; Manriquez, J. M.; Marks, T. J.; Day, V. W.; Vollmer, S. H.; Day, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 5393.
- 23 Erker, G. *Acc. Chem. Res.* 1984, 17, 103.
- 24 Curtis, M. D.; Shiu, K. B.; Butler, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 1550.
- 25 Jablonski, C.; Bellachioma, G.; Cardaci, G.; Reichenbach, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 1632.
- 26 Roper, W. R.; Wright, L. J. *J. Organomet. Chem.* 1977, 142, C1.
- 27 Carmona, E.; Sánchez, L. *Polyhedron* 1988, 7, 163.
- 28 Rusik, C. A.; Collins, M. A.; Gamble, A. S.; Tonker, T. L.; Templeton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 2550.
- 29 a) Carmona, E.; Muñoz, M. A.; Rogers, R. D. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 1598. b) Bonnensen, P. V.; Yau, P. K. L.; Hersh, H. W. *Organometallics* 1987, 6, 1587. c) Sunkel, K.; Schlöter, K.; Beck, W.; Ackermann, K.; Schubert, U. *J. Organomet. Chem.* 1983, 241, 133.
- 30 a) Carmona, E.; Marín, J. M.; Poveda, M. L.; Sánchez, L. J.; Rogers, R. D.; Atwood, J. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983, 1003. b) Kreissl, F. R.; Sieber, W. J.; Keller, H.; Riede, J.; Wolfgruber, M. *J. Organomet. Chem.* 1987, 320, 83. c) Alt, H. G. *J. Organomet. Chem.* 1977, 127, 349.
- 31 Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell

- University Press: Ithaca, NY, 1960, p 250.
- 32 Shriver, D. F. *Acc. Chem. Res.* 1970, 231.
- 33 Carmona, E.; Contreras, L.; Poveda, M. L.; Sánchez, L. J.; Atwood, J. L.; Rogers, R. D. *Organometallics* (en prensa).
- 34 Günter, H. *NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, England, 1980, p 234.
- 35 a) Bars, O.; Braunstein, P.; Geoffroy, G. L.; Metz, B. *Organometallics* 1986, 5, 2021. b) Casey, C. P.; Rutter, E. W. Jr.; Haller, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6886.
- 36 Coucouvanis, D. *Prog. Inorg. Chem.* 1970, 11, 233.
- 37 Melník, M.; Sharrock, P. *Coord. Chem. Rev.* 1985, 65, 49.
- 38 Carmona, E.; Contreras, L.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Sánchez, L. J. *Organometallics* (en prensa).
- 39 Anderson, G. K.; Clark, H. C.; Davies, J. A. *Organometallics* 1982, 1, 64.
- 40 a) Jablonski, C. R.; Wang, Y. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 4037. b) Longato, B.; Norton, J. R.; Huffman, J. C.; Marsell, J. A.; Coulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 209. c) Barnard, C. F. J.; Daniels, J. A.; Mawby, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1979, 1331.
- 41 Gutierrez-Puebla, E. Comunicación personal.
- 42 a) Petz, W. *J. Organomet. Chem.* 1984, 270, 81. b) Dobrzynski, E. D.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 1513. c) Broadhurst, P. V. *Polyhedron* 1985, 4, 1801.
- 43 a) Robert, P.; Le Bozec, H.; Dixneuf, P. H.; Hartock, F.; Taylor, N. J.; Carty, A. J. *Organometallics* 1982, 1, 1148. b) Samb., A.; Demerseman, B.; Dixneuf, P. H.; Meali, C. *Organometallics* 1988, 7, 26. c) Darchen, A.; Lhadi, E. K.; Patin, H.; Grandjean, D.; Mousser, A. *J. Organomet. Chem.* 1990, 385, C4.

IV. COMPLEJOS HEPTACOORDINADOS DE MO Y W CON LIGANDOS ISONITRILOS

IV.1. INTRODUCCION

Como es bien sabido, los ligandos isocianuro o isonitrilo, de fórmula general CNR para $R =$ grupo alquilo o arilo, pertenece al grupo de los ligandos "no clásicos", cuya característica principal es su capacidad para estabilizar a los metales de transición en estados de oxidación bajos.

Los numerosos estudios realizados en las últimas décadas sobre los complejos de los metales de transición con ligandos isonitrilo han permitido la caracterización de una gran variedad de complejos que contienen a estos ligandos coordinados.

En la discusión que sigue no se pretende ofrecer una descripción completa de las características de estos compuestos sino únicamente presentar una visión simplificada de los mismos, con especial referencia a determinados aspectos básicos de interés general (síntesis, características estructurales y de enlace, etc.) y a otros estrechamente relacionados con el contenido de esta Tesis. Las referencias 1 y 2 ofrecen una perspectiva amplia y actualizada de la química de los complejos de los metales de transición con ligandos isonitrilos e incluyen asimismo referencias apropiadas a revisiones anteriores. La referencia 3 aborda, entre otros, un aspecto particular de este área de la Química Organometálica, al hacer referencia a los complejos que contienen un ligando iminoacilo (resultante de la inserción migratoria de un isonitrilo coordinado en un enlace M-C), coordinado en la forma dihapto, es decir, unido al átomo metálico a través de los átomos de C y N.

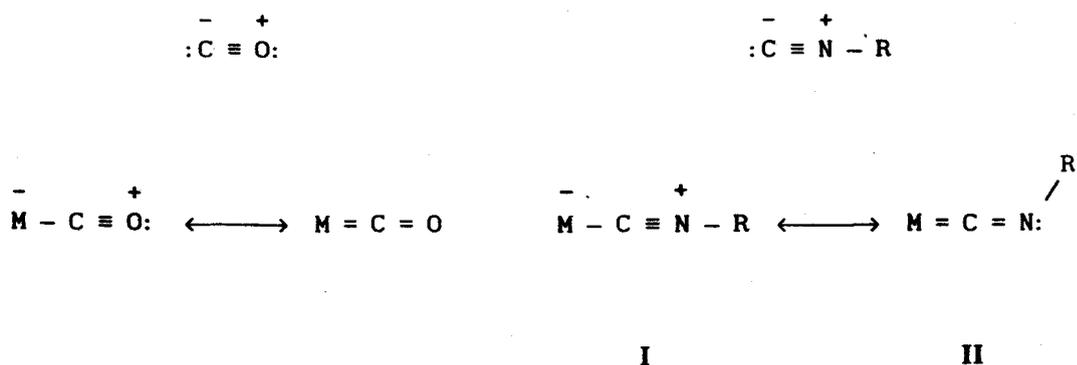
El ligando isonitrilo es, en muchos aspectos, análogo al ligando carbonilo, del que es isoelectrónico, y la misma analogía existe con frecuencia entre los complejos metálicos que contienen a uno u otro ligando. Esta analogía se aprecia claramente en la comparación de sus estructuras electrónicas y modos de enlace.

IV.1.1. Características estructurales y de enlace.

La descripción del enlace en los complejos que contienen ligandos isonitrilo se puede efectuar con ayuda del modelo del enlace de valencia (TEV) o mediante la teoría de orbitales moleculares (TOM). El estudio

correspondiente, que se encuentra recogido con todo detalle en la revisión de Treichel,¹ se puede resumir en sus aspectos básicos como se indica a continuación.

La semejanza existente entre los ligandos CO y CNR, a los que antes se ha aludido, se pone de manifiesto en la descripción que de la estructura electrónica de los mismos, y de sus complejos, hace la TEV.



En consecuencia, el enlace M-CNR se puede considerar constituido por una componente σ , resultado de la donación de densidad de carga negativa desde el átomo de carbono del isonitrilo al metal, y por una componente π que implica la retrodonación de densidad electrónica desde los orbitales $d\pi$ llenos del metal a los o.m. π^* de la molécula de CNR. Como parece evidente, ambas componentes se refuerzan mutuamente y el resultado es la existencia de una interacción múltiple M-C y una disminución del orden de enlace C-N.

Esta descripción simple resulta conveniente y adecuada en un gran número de casos, pero no permite explicar algunas características particulares de estos sistemas. Por ejemplo, mientras que la coordinación del CO conduce, casi invariablemente, a una disminución en el valor de

$\nu(\text{CO})$, de acuerdo con la disminución esperada en el orden de este enlace, los valores de $\nu(\text{CN})$ en los complejos M-CNR pueden llegar a ser muy superiores a los correspondientes al ligando libre. Otro inconveniente de este modelo es su incapacidad para diferenciar entre los alquil- y arilisonitrilos, que de acuerdo con la descripción anterior deberían presentar comportamiento similar, pero entre los que existen diferencias apreciables en su capacidad aceptora π , la cual es mayor en los CNAr (Ar = arilo) que en los CNR (R = alquilo).

Para describir el enlace M-CNR mediante la TOM, conviene recordar brevemente las características de enlace del ligando CNR, cuyo diagrama de o.m. se recoge en la Figura 1, junto con el correspondiente a la molécula isoelectrónica de CO. Los o.m. a considerar en ambos casos son el 5σ y el

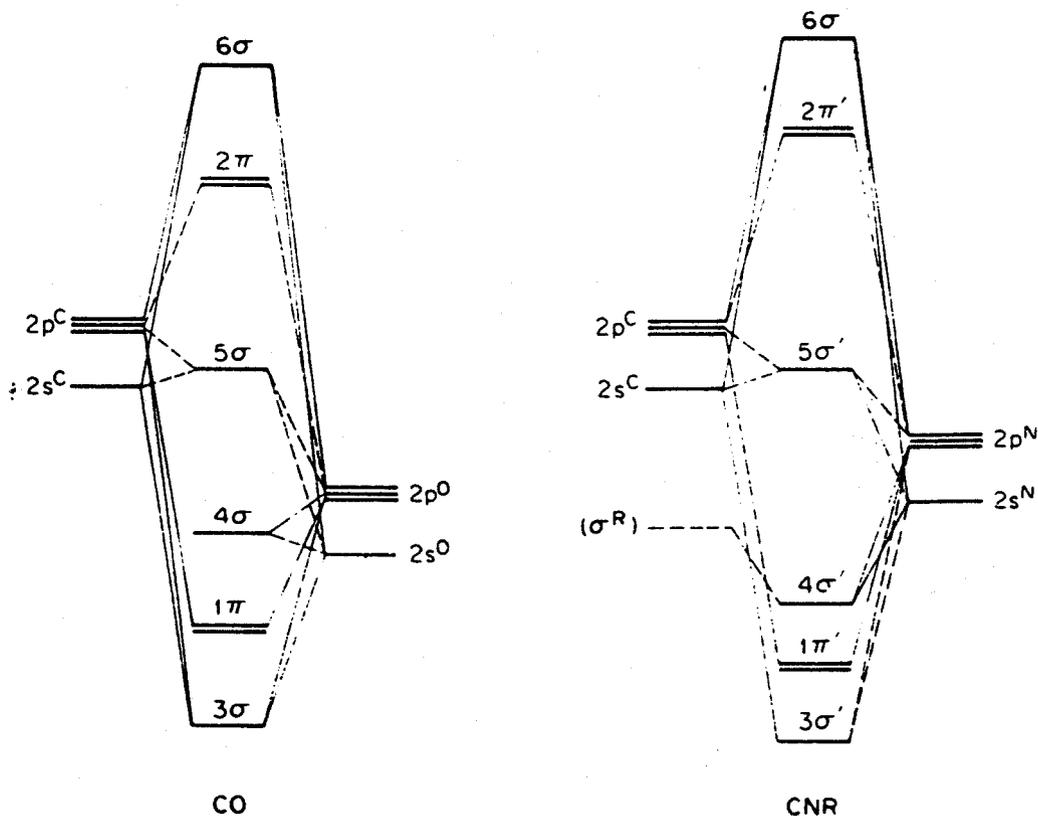


Figura 1. Diagrama de o.m. de los ligandos CO y CNR.

2π para el CO, y los análogos, $5\sigma'$ y $2\pi'$, para el CNR. Los primeros (5σ y $5\sigma'$), localizados sobre los correspondientes átomos de C, tienen un ligero carácter de antienlace respecto a la interacción C-O y C-N respectivamente, mientras que los segundos son los o.m. π^* y poseen mayor contribución de los átomos de O y N respectivamente. Como resulta bien conocido, los primeros (5σ y $5\sigma'$) se asocian con la interacción σ , $M \leftarrow L$, mientras que los segundos (2π y $2\pi'$) son responsables de la interacción π , $M(d\pi) \rightarrow L(\pi^*)$. En los ligandos CNR, los o.m. $5\sigma'$ y $2\pi'$ tienen al parecer energías superiores a los 5σ y 2π del CO y este hecho determina que los ligandos CNR sean en general mejores donadores σ que el CO pero peores aceptores π que éste.⁴

En general, el valor de $\nu(\text{CN})$ se desplaza hacia regiones de frecuencia superior en los isonitrilo-complejos de los metales de transición en estado de oxidación altos, y hacia regiones de frecuencia inferior en los de estados de oxidación bajos. En los primeros, el enlace M-CNR consiste exclusiva o casi exclusivamente de la componente σ , y como esta interacción implica al o.m. $5\sigma'$, de carácter antienlazante respecto a la unión C-N, $\nu(\text{CN})$ debe desplazarse hacia regiones de frecuencia superior, en excelente acuerdo con las observaciones experimentales. En el segundo tipo de compuestos (M en estado de oxidación bajo) la situación es similar a la encontrada en los carbonilos metálicos y en consecuencia no requiere explicación adicional.

La mayor capacidad aceptora π de los CNAr respecto a los CNR, se puede también explicar de modo cualitativo con ayuda de este modelo puesto que la deslocalización de la densidad de carga negativa cedida por el metal en los o.m. π^* del anillo de un CNAr no es obviamente posible en los

alquil-isonitrilos análogos.

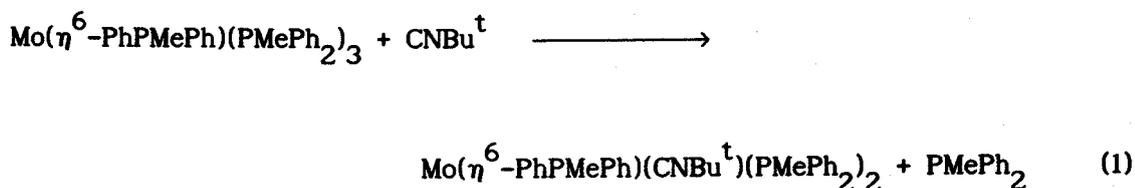
Al término de esta sección, cabe mencionar que en aquellos casos en los que la retrodonación $M(d\pi) \rightarrow L(\pi^*)$ alcance una magnitud importante, debe producirse una variación en la geometría de la agrupación M-C-N-R, desde la lineal o casi lineal, hasta la angular (estructura resonante II). Este efecto debe de manifestarse de manera especial en los derivados de alquilisonitrilos, puesto que como se indicó más arriba, en los arilisonitrilos análogos, parte de la densidad electrónica cedida por el metal se puede deslocalizar en los o.m. π^* del anillo aromático. De hecho, los compuestos con alquilisonitrilos angulares han sido desconocidos hasta hace tan sólo unos años,² pero el primer compuesto conteniendo un CNAr angular se caracterizó hace tan sólo un año.⁵ Se trata del complejo de molibdeno, $Mo(CNPh)_2(L-S_4)$, en el que el ligando $L-S_4$ es una molécula derivada del tetratiaciclohexadecano, y está coordinado al átomo de Mo a través de los cuatro átomos de azufre. El complejo anterior contiene dos moléculas de CNC_6H_5 coordinadas, una de ellas de forma lineal y la otra angular.

IV.1.2. Preparación de compuestos con ligandos isonitrilo coordinados.

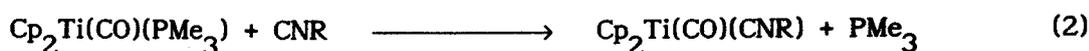
En los últimos años se han caracterizado numerosos complejos binarios de alquil- y arilisonitrilos y elementos de las series de transición. Entre ellos figuran tanto complejos monoméricos neutros, entre los que cabe destacar las especies $M(CNAr)_6$ ($M = Cr, Mo, W$),⁶ como derivados catiónicos, por ejemplo $[M(CNPh)_7]^{2+}$ ($M = Mo, W$).⁷ Algunos de estos compuestos homolépticos son dímeros, caso por ejemplo del derivado $Co(CNBut)^t_8$,⁸

mientras que otros pueden ser de tipo cluster como sucede con los complejos de níquel $Ni_4(CNBU^t)_7$, $Ni_4(CNCH_2Ph)_4$ y $Ni_8(CNBU^t)_{12}$, preparados por desplazamiento de ligandos lábiles como el COD (ciclooctadieno).⁹

Aunque los compuestos de esta clase se pueden preparar mediante diversos procedimientos, probablemente el método más simple y más efectivo consiste en el desplazamiento de ligandos ya coordinados. Así por ejemplo, los isonitrilos desplazan cuantitativamente al dinitrógeno coordinado de los complejos *cis*- $M(N_2)_2(PMe_2Ph)_4$ ($M = Mo, W$),¹⁰ con formación de productos que contienen dos, tres o cuatro ligandos CNR: *cis*- $M(CNR)_2(PMe_2Ph)_4$, *trans*- $M(CNR)_2(PMe_2Ph)_4$, *mer*- $M(CNR)_3(PMe_2Ph)_3$ y *cis*- $M(CNR)_4(PMe_2Ph)_2$. Por otra parte, el $CNBU^t$ puede desplazar a uno de los ligandos fosfina del complejo $Mo(\eta^6-PhPMePh)(PMePh_2)_3$ originando el compuesto monosustituído $Mo(\eta^6-PhPMePh)(CNBU^t)(PMePh_2)_2$,¹¹ como se muestra en la ecuación 1.

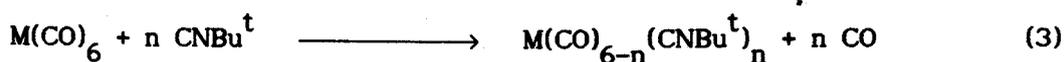


Resulta interesante mencionar que la reacción del complejo $Cp_2Ti(CO)(PMe_3)$ con diversos isonitrilos (ecuación 2) produce los correspondientes derivados, $Cp_2Ti(CO)(CNR)$,¹² lo que demuestra que la sustitución de un ligando trimetilfosfina por un isonitrilo está favorecida frente a la del carbonilo.



Uno de los métodos más utilizados para la obtención de los complejos

con isonitrilo coordinado consiste en el desplazamiento del monóxido de carbono coordinado de los carbonilos metálicos. El uso de los carbonilos complejos como materiales de partida se encuentra muy extendido, probablemente porque estos compuestos constituyen la fuente más asequible de complejos metálicos en bajos estados de oxidación. Tradicionalmente, las reacciones de sustitución de carbonilos se han llevado a cabo térmicamente, por calentamiento a reflujo en disolventes apropiados, y con tiempos de reacción en general largos. En los últimos años se han desarrollado rutas alternativas que permiten efectuar las sustituciones con mayor facilidad. Entre ellas figuran las sustituciones fotoinducidas,¹³ y las catalizadas, estas últimas tanto en fase homogénea como heterogénea. Mientras que la reacción de sustitución directa del CO coordinado por un isonitrilo en los carbonilos $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) origina, incluso a temperaturas altas y con tiempos de reacción prolongados, rendimientos muy pobres de los productos de sustitución esperados $M(CO)_5(CNR)$,¹⁴ en presencia de $CoCl_2 \cdot 2H_2O$, como catalizador heterogéneo, la sustitución de CO por CNR (ecuación 3) se produce en condiciones mucho más suaves y con rendimientos elevados.¹⁵



($M = Cr, Mo, W; n = 1-3$)

Los mismos autores han descrito recientemente una variante de este método, que utiliza PdO como catalizador heterogéneo, encontrando, como en casos anteriores, que la sustitución de CO por los arilisonitrilos transcurre con mayor facilidad que con los alquil-derivados análogos. Así por ejemplo, la reacción de $W(CO)_6$ con uno, dos o tres mmoles de $CNXy$ ($Xy = 2,6-Me_2C_6H_3NC$)

por mmol del complejo de wolframio permite la obtención, con rendimientos elevados, de los diferentes productos de sustitución $W(CO)_{6-n}(CNXy)_n$ ($n = 1, 2$ ó 3 respectivamente). La reacción se lleva a cabo en benceno a reflujo, en presencia de pequeñas cantidades de PdO y requiere un tiempo de reacción de ≈ 5 min, mientras que la reacción análoga de $Mo(CO)_6$ con $CNBu^t$ necesita el calentamiento en tolueno a reflujo durante 12 h para producir rendimientos moderados del complejo $Mo(CO)_4(CNBu^t)_2$.¹⁶

Finalmente, cabe indicar que como se ha mencionado ya, se conocen otros procedimientos que permiten la preparación de los complejos con isonitrilos coordinados.^{1,2} Estos son, sin embargo, de carácter más general que el ya discutido y en consecuencia se omitirán en esta Memoria.

IV.1.3. Reacciones de los isonitrilos complejos.

Los ligandos isonitrilo coordinados presentan interesantes transformaciones, entre las que cabe mencionar por su relación con los trabajos realizados en esta Tesis, las reacciones de inserción en los enlaces metal-carbono, con formación de iminoacilos mono- o dihapto, así como las reacciones de acoplamiento reductor. Estas últimas pueden implicar a dos grupos isonitrilo adyacentes, dando lugar a la formación de un ligando de tipo bis(alquilamino)acetileno, o a un isonitrilo y a un carbonilo, originando un alcoxo(alquilamino)acetileno.

Se conoce un gran número de reacciones de inserción de isonitrilos en los enlaces metal-carbono de los alquilos y arilos metálicos.² El curso de la reacción de inserción depende del tamaño de los ligandos en la esfera de

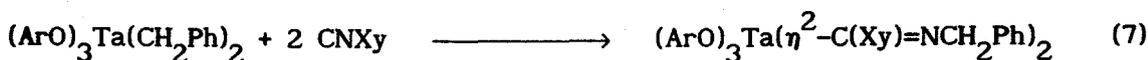
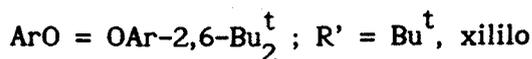
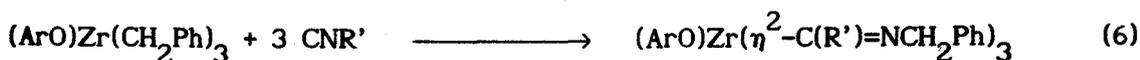
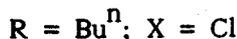
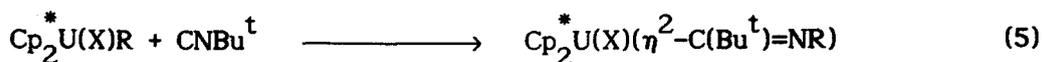
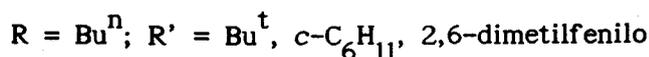
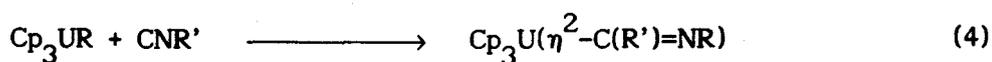
coordinación del metal, del volumen del ligando isonitrilo, del carácter nucleofílico del átomo de carbono que experimenta la reacción de inserción y del carácter aceptor de electrones de los grupos unidos a los ligandos isonitrilo y fosfina.

En comparación con los sistemas carbonílicos, las reacciones de inserción de los isonitrilos resultan por lo general más simples y producen grupos iminoacilos termodinámicamente más estables que los correspondientes acilos, de tal manera que en estos compuestos no suelen observarse la reacción inversa de desinserción, es decir, de emigración del radical alquilo o arilo desde el grupo iminoacilo hasta el metal.

La inserción de un isonitrilo en un enlace M-C fue observada por primera vez por Yamamoto y colaboradores, quienes obtuvieron los iminoacilos $\text{CpNi}(\text{CNR})(\text{C}(\text{Me})=\text{NR})$, por reacción del alquilo $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)\text{Me}$ con diversos isonitrilos. De manera prácticamente simultánea, otros autores observaron que la reacción del complejo $\text{PdI}(\text{CNBu}^t)\text{Me}$ con una molécula de CNBu^t produce el iminoacil complejo $\text{PdI}(\text{CNBu}^t)_2(\text{C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)$,¹⁸ mientras que la interacción del CpNiMe con los compuestos $\text{PtX}(\text{PPh}_3)_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) origina los derivados iminoacilos $\text{PtX}(\text{C}(\text{R})=\text{NMe})(\text{PPh}_3)_2$.¹⁹

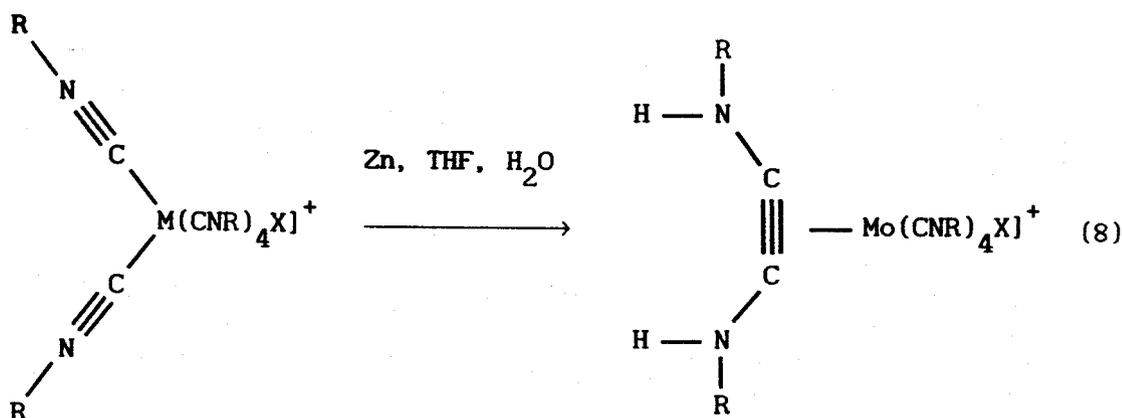
Los compuestos de esta clase se pueden preparar también mediante la adición de diversos agentes alquilantes a complejos que contienen isonitrilos coordinados. De esta forma, se aislaron y caracterizaron los primeros dihapto-iminoacilos, los complejos $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^2-\text{C}(\text{Me})=\text{NR})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), que se obtienen por reacción de los aniones $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{CNR})]^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) con IME . Muy probablemente la alquilación ocurre en el metal y va seguida de una inserción migratoria rápida.²⁰

En los últimos años se ha llevado a cabo la síntesis y la caracterización de una gran variedad de η^2 -iminoacilos complejos de los metales de los primeros grupos de las series de transición así como de los elementos actínidos. En las siguientes reacciones (ecuaciones 4-7) se recogen algunos ejemplos representativos:



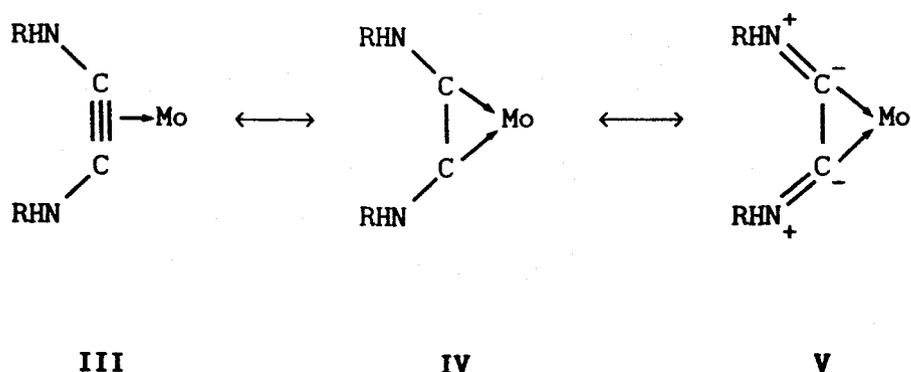
Las propiedades de este interesante tipo de compuestos, que contienen al ligando iminoacilo coordinado en la forma dihapto, se discuten con detalle en una revisión bibliográfica publicada recientemente.³

Uno de los avances más importantes producido en los últimos años en la química de los isonitrilos complejos ha sido el descubrimiento por Lippard y col. de la reacción de acoplamiento reductor.²¹ La reducción del complejo $[\text{MoI}(\text{CNBu}^t)_6]\text{II}$ con Zn, en THF o etanol y en presencia de pequeñas cantidades de agua como fuente de H^+ , produce el compuesto $[\text{MoI}(\text{CNBu}^t)_4(\text{Bu}^t(\text{H})\text{NC}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{Bu}^t)]\text{II}$, que formalmente contiene un ligando, que puede considerarse como el *N,N'*-di(tercbutilamino)acetileno, coordinado al átomo de Mo a través del triple enlace. Tal ligando no parece existir en estado libre, por lo que su estabilización en esta molécula se consigue merced a la coordinación al centro metálico. La reacción de formación de este compuesto se puede representar como se indica en la ecuación 8.



Las características estructurales de éste y otros compuestos semejantes ponen de manifiesto la existencia de una apreciable deslocalización, $\text{RHN} \equiv \text{C} \equiv \text{C} \equiv \text{NHR}$. Si el complejo anterior se supone derivado de un ligando acetilénico, sería una especie de 16 electrones, mientras que si el nuevo ligando se considera como un dicarbena, el átomo metálico tendría configuración de tipo gas noble. Estas dos formas extremas, junto con una de las posibles formas resonantes con separación de

cargas se indican a continuación (estructuras III-V).



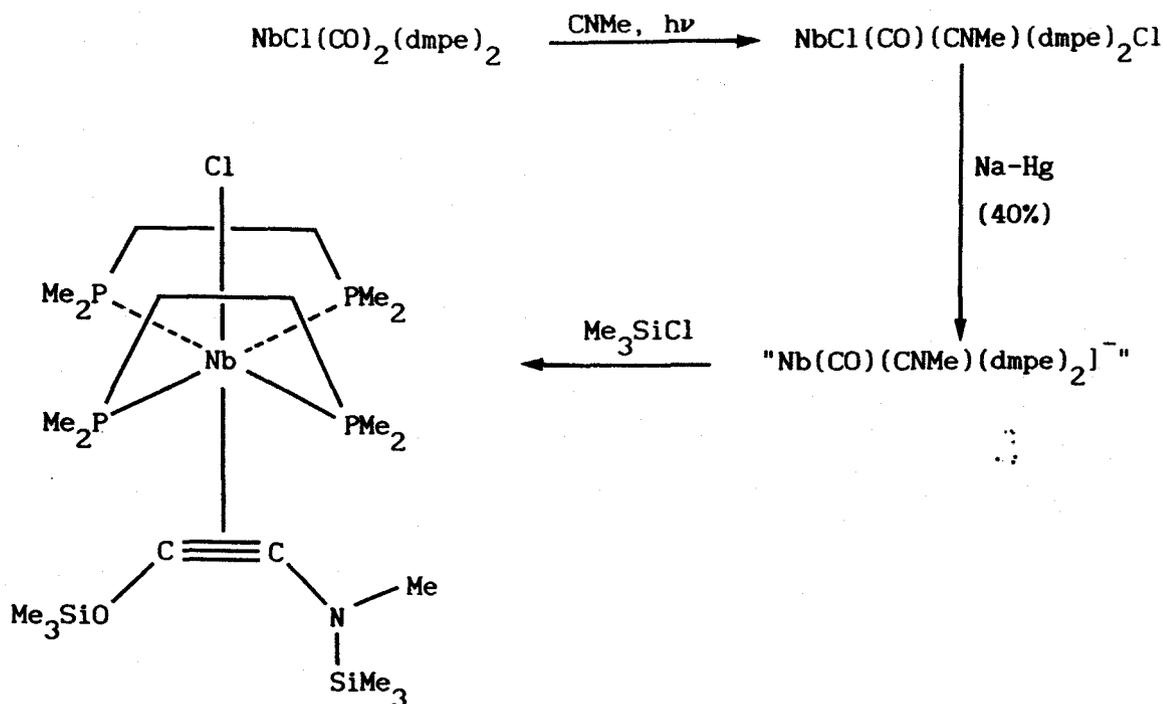
Los datos espectroscópicos obtenidos para éste y otros compuestos similares, en especial los de RMN de ^{13}C , sugieren²² que el ligando acetilénico posee un apreciable carácter carbenoide.

La reacción de acoplamiento reductor de ligandos isonitrilo coordinado se ha extendido a otros sistemas similares, habiéndose sintetizado hasta el presente diversos complejos de esta clase, entre los que figuran $[\text{M}(\text{CNR})_4\{(\text{CNHR})_2\}]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $\text{R} = \text{Bu}^t$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , CN ; $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$, $\text{X} = \text{I}$; $\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{Bu}^t$, $\text{X} = \text{I}$)²³ y $[\text{Mo}(\text{CNR})_3\{(\text{CNHR})_2\}(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{R} = \text{Bu}^t$, Me , Et , Pr^i , C_6H_{11} , CH_2Ph)²⁴ ($\text{bpy} = \text{bipiridina}$). El modo de coordinación del ligando acetileno es similar en todos los casos.

Tanto los factores que influyen en la formación del ligando de tipo acetileno por acoplamiento reductor de dos moléculas de isonitrilo coordinadas, como el mecanismo de dicha transformación, se ha investigado con detalle. Respecto al primer aspecto cabe mencionar lo siguiente: a) las moléculas de isonitrilo deben ocupar posiciones próximas; obviamente esta proximidad geométrica se facilita en los complejos heptacoordinados (en general de alto número de coordinación)²³ en los que los ángulos C-M-C son

próximos a 70°; b) se requiere un ácido de Lewis (H^+) para enlazarse con el átomo de N del ligando CNR; c) el átomo metálico debe poseer carácter electropositivo y ser capaz de aceptar densidad electrónica y posteriormente transferirla a los ligandos que se acoplan, aumentando en este último proceso su estado de oxidación;²⁵ d) finalmente deben asimismo cumplirse ciertos requisitos relacionados con la simetría de los orbitales implicados en la transformación,²⁶ y otros que se han analizado con detalle.^{25,26}

Muy recientemente, Lippard y col. han observado, como se muestra en el Esquema I, el acoplamiento reductor de una molécula de CO y otra de CNR.²⁷



Esquema I

Esta transformación, de gran interés, se ha efectuado con un complejo de niobio que contiene, entre otros, un ligando carbonilo y otro isonitrilo.

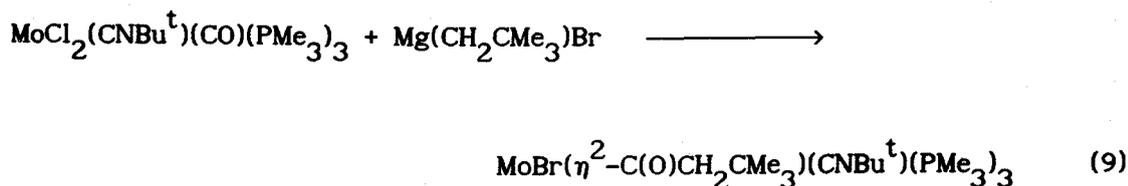
El proceso implica la reducción inicial del complejo de Nb(I) a una especie de Nb(-1), la cual origina el producto de acoplamiento por reacción con Me_3SiCl . Este mecanismo es esencialmente idéntico al propuesto por Lippard para el acoplamiento reductor de dos moléculas de CNR o de dos moléculas de CO.²⁷

IV.2. RESULTADOS Y DISCUSION

En este apartado se discuten la síntesis y la caracterización de diversos clorocomplejos de Mo(II) y W(II) que contienen además ligandos PMe_3 , carbonilo e isonitrilo coordinados. Los datos analíticos y espectroscópicos correspondientes a los complejos estudiados se incluyen en las Tablas 1-6.

En buena medida nuestro interés inicial por la preparación de estos compuestos se relacionaba con la posibilidad de su alquilación mediante los reactivos organolíticos u organomagnésicos apropiados para dar los

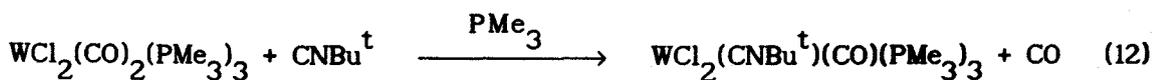
correspondientes acilos o iminoacilos, de tal forma que este apartado se había concebido originalmente como un complemento del anterior, pretendiéndose, entre otros objetivos, investigar la estabilidad relativa de las funciones acilo e iminoacilo. No obstante, y con la única excepción que se muestra en la ecuación 9, y que como se observa corresponde a la



síntesis de un acilo de neopentilo, obtenido además por otro procedimiento en nuestro Departamento,²⁸ las reacciones de este tipo estudiadas son muy complejas y originan mezclas de compuestos de las que no ha sido posible aislar ningún producto.

Por otro lado, y teniendo en cuenta el interés que presenta la transformación, originalmente descrita por Lippard,²¹ de los complejos $[\text{M}(\text{CNBu}^t)_2\text{L}_4\text{X}]\text{X}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) en los derivados $[\text{M}(\text{Bu}^t(\text{H})\text{NC}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{Bu}^t)\text{L}_4\text{X}]\text{X}$, que contienen al ligando N,N'-bis(tercbutilamino)acetileno coordinado por reducción con Zn en THF y en presencia de H_2O , se ha considerado de interés la reacción análoga de acoplamiento reductor de dos ligandos isonitrilos en el complejo catiónico $[\text{MoCl}(\text{CNBu}^t)_4(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$. La síntesis y la caracterización del compuesto resultante, $[\text{Mo}(\text{Bu}^t(\text{H})\text{NC}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{Bu}^t)(\text{CNBu}^t)_2(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$, se describen también en esta sección.

con rendimientos elevados. De esta forma se han preparado las especies $\text{MoCl}_2(\text{CNR})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ para $\text{R} = \text{Cy}$ (I2), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (I3) y $2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ (I4). El compuesto de wolframio, $\text{WCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (I5), se puede obtener también mediante un procedimiento análogo, es decir, por reacción del clorocarbonilo $\text{WCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ con cantidades equimoleculares de CNBu^t , en presencia de PMe_3 (ecuación 12).

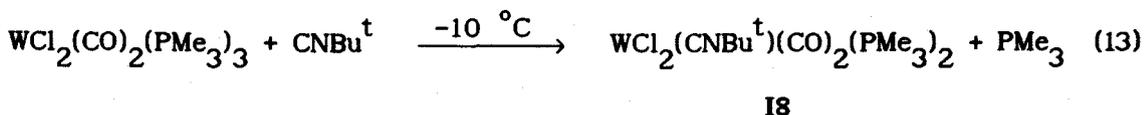


I5

Los resultados de las transformaciones representadas mediante las ecuaciones 10-12 parecen indicar que las mismas transcurren con formación inicial de los complejos II e I5 y que el bis(isonitrilo) complejo I6 podría resultar de la sustitución de uno de los ligandos PMe_3 de II por una segunda molécula de CNBu^t , en un proceso competitivo con el anterior. Tal suposición está, sin embargo, en desacuerdo con el hecho de que la reacción del complejo II con un exceso de CNBu^t es mucho más lenta que la formación del complejo I6 según la ecuación 10, y ello parece indicar la formación inicial de una especie intermedia en las reacciones 10 y 11. Los estudios de espectroscopía IR realizados con mezclas del clorocarbonilo $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ y CNBu^t revelan que al cabo de ≈ 5 min de reacción se forma una especie que origina una banda intensa de $\nu(\text{CO})$ a 1940 cm^{-1} y probablemente dos bandas adicionales a 2100 y 1855 cm^{-1} , que aparecen como hombros debido al solapamiento con las absorciones características de los compuestos II e I6.

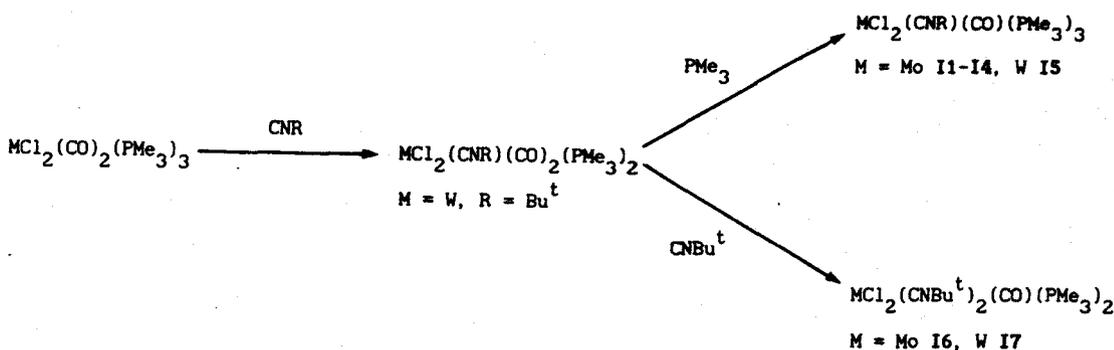
Aunque el aislamiento y la caracterización de esta especie intermedia no ha resultado posible, la reacción análoga del compuesto $\text{WCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$

con CNBu^t , en ligero defecto respecto a la cantidad estequiométrica y a baja temperatura, permite la obtención de un complejo de composición $\text{WCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (I8) como resultado de la sustitución de uno de los ligandos trimetilfosfina por un grupo tercbutilisonitrilo (ecuación 13).



Su espectro de IR es muy similar al observado para la especie intermedia que se detecta en la reacción análoga del complejo de Mo, y muestra tres absorciones intensas a 2120, 1930 y 1860 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C-N y C-O de los ligandos isonitrilo (2120 cm^{-1}) y carbonilos (1930 y 1860 cm^{-1}). Por otro lado, el complejo I8 se convierte muy rápidamente, y con rendimientos prácticamente cuantitativos, en los derivados $\text{WCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (I5) y $\text{WCl}_2(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (I7) por reacción con PMe_3 y CNBu^t respectivamente. Las observaciones anteriores sugieren que el producto inicial de las reacciones de los clorocarbonilos $\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ con los isonitrilos es, tanto para $M = \text{Mo}$ como para $M = \text{W}$, el monoisonitril-dicarbonilo $\text{MCl}_2(\text{CNR})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ el cual puede reaccionar con PMe_3 o con CNBu^t dando lugar a los productos observados como se representa en el Esquema II.

Esta conclusión está por otra parte de acuerdo con el hecho experimental observado en otros compuestos similares de que los isonitrilos desplazan con mayor facilidad a un ligando PMe_3 que a un grupo CO de la esfera de coordinación del metal en los complejos de los elementos de transición que contienen a los mencionados ligandos.¹²



Esquema II

Los compuestos II-18 son sólidos cristalinos de color amarillo o amarillo-anaranjado, moderadamente estables en contacto con el aire en estado sólido pero mucho más reactivos frente a éste en disolución. Son solubles en los disolventes orgánicos comunes como el benceno, el tolueno, la acetona o el diclorometano, pero poco solubles en Et₂O y en éter de petróleo.

Los datos espectroscópicos obtenidos para los mismos están de acuerdo con las formulaciones propuestas. Los espectros de IR son muy similares entre sí y se caracterizan por la presencia de fuertes absorciones debidas a las vibraciones de tensión de los enlaces múltiples C-O y C-N de los grupos CO y CNR coordinados (Figura 2). Las frecuencias de tensión características de estos grupos insaturados, en particular las del monóxido de carbono, tienen energía muy inferior a las correspondientes a las moléculas libres, debido a la coordinación a su centro metálico rico en electrones. Como es bien sabido, la comparación de los valores de las frecuencias de tensión de estos enlaces C-N y C-O (Tabla 1) proporciona

información cualitativa sobre las diferencias en la magnitud de la retrodonación de densidad de carga negativa desde los orbitales $d\pi$ llenos del metal a los orbitales π antienlazantes vacíos de la molécula de CO y CNR coordinadas. Así por ejemplo, la frecuencia de la vibración $\nu(\text{CO})$ experimenta un desplazamiento del orden de 60 cm^{-1} hacia regiones de menor energía al pasar de los derivados de bis(isonitrilo) I6 e I7 a los monoisonitrilos análogos II e I5. Asimismo la sustitución de uno de los grupos carbonilo en I8 por un ligando PMe_3 , de propiedades fuertemente donadoras, para obtener I5 produce una disminución de $\nu(\text{CN})$ desde 2130 hasta 2075 cm^{-1} .

Los complejos II-I4 presentan valores normales para las vibraciones de tensión de los enlaces C-N de los ligandos isonitrilos. Las bandas correspondientes son algo anchas, no escindidas y los valores de sus energías sugieren un importante carácter triple para el enlace C-N. El menor valor de $\nu(\text{CN})$ para el arilisonitrilo, $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}$ en el complejo I4, en comparación con los restantes alquilisonitrilos en II-I3 está de acuerdo con el mayor carácter aceptor π de aquel, respecto a éstos, que como se indicó con anterioridad (véase Introducción) está relacionado con la posibilidad de deslocalización de la carga negativa a través de los orbitales π^* del anillo aromático.

Los espectros de RMN de los complejos I6-I8 (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, Tablas 1-3) proporcionan información de escaso interés en relación con sus características estructurales puesto que están constituídos por señales muy anchas, indicativas de un comportamiento fluxional en disolución. Así por ejemplo, los dos ligandos PMe_3 de las moléculas de estas sustancias dan lugar a un cuartete AB en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, que es muy ancho a la

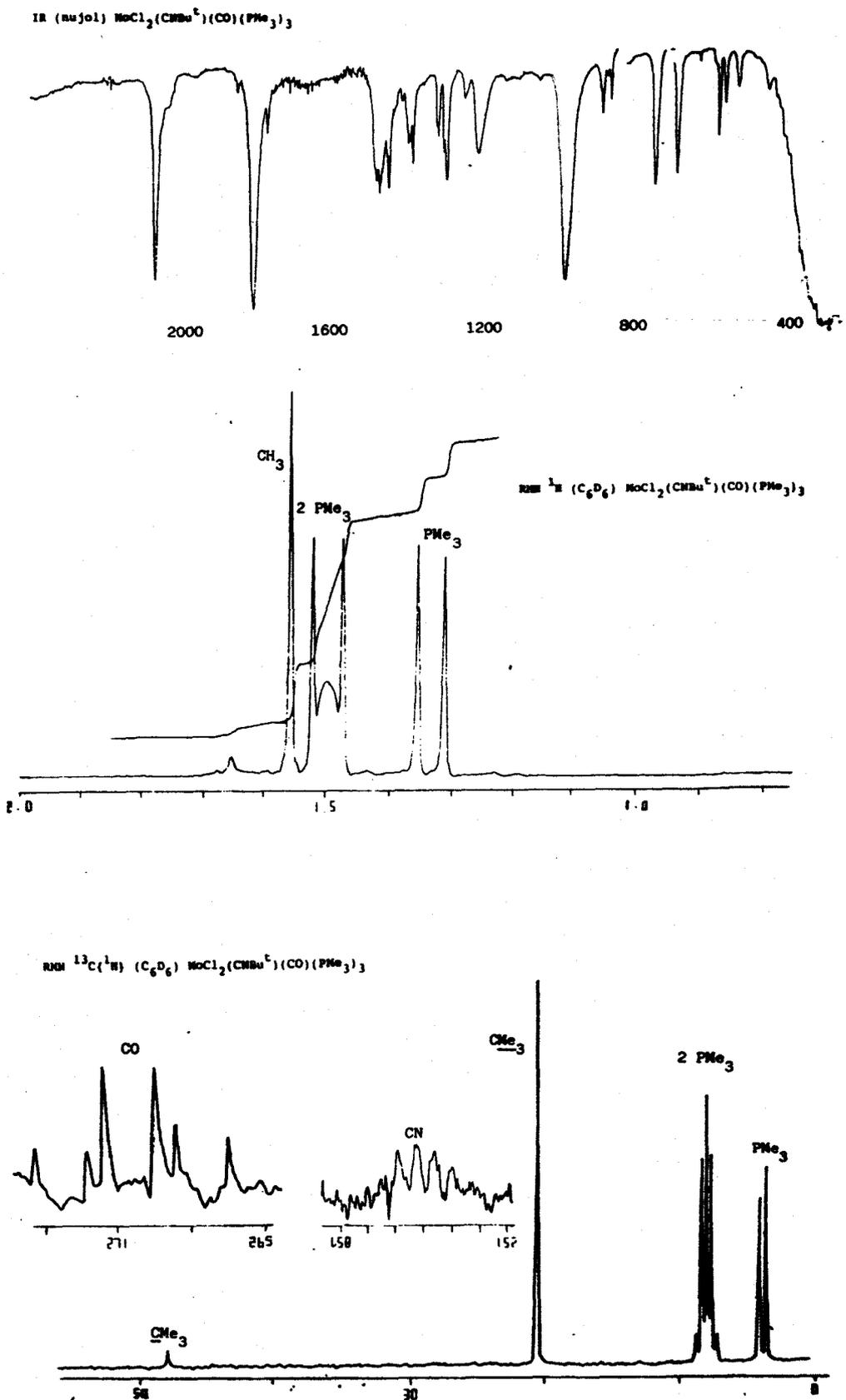


Figura 2. Espectro de IR y de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{MoCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (II).

Tabla 1. Datos de análisis elemental y de IR de los compuestos II-18.

Complejo	Análisis (%) ^a			IR, ^b cm ⁻¹	
	C	H	N	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})$
I1	35.6 (35.6)	7.2 (7.1)	2.6 (2.8)	1790 s	2100 s
I2	38.8 (38.3)	7.2 (7.1)		1790 s	2105 s
I3	40.2 (40.0)	6.3 (6.3)		1795 s	2120 s
I4	40.7 (41.2)	6.4 (6.5)	2.4 (2.5)	1795 s	2060 s
I5	30.4 (30.3)	6.1 (6.1)		1780 s	2075 s
I6	40.3 (39.8)	7.1 (7.0)		1845 s	2090 s ^c
I7	34.6 (33.9)	6.2 (6.0)	4.5 (4.7)	1845 s	1990 s ^d
I8	28.9 (28.5)	4.9 (4.9)	2.6 (2.6)	1930 s 1860 s	2130 s

^aValores calculados entre paréntesis. ^bEmulsión en nujol. ^cHombros a 2110, 2060 cm⁻¹. ^dSeñal ancha.



Tabla 2. Datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de ^1H de los compuestos I1-I8.

Complejo	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$			$^1\text{H}^a$		
	Me-P	($^2J_{\text{PP}}$)	($^1J_{\text{PW}}$)	Me-P	($^2J_{\text{PH}}$)	CNR
I1 ^b	0.9 t 23.9 d	(22.6)		1.33 d 1.49 d	(8.5) ^c (9.4)	1.55 (s, CMe ₃)
I2	0.4 t 26.8 d	(22.0)		1.17 d 1.34 d	(8.3) (9.6)	3.84 (m, C ₆ H ₁₁)
I3	-1.0 t 26.2 d	(21.4)		1.22 d 1.31 d	(8.4) ^c (9.4)	4.95 (t, CH ₂) 7.29 (m, Ph)
I4	-2.9 t 25.3 d	(20.5)		1.30 d 1.47 d	(8.2) ^c (9.6)	2.39 (s, Me ₂) 7.03 (s, C ₆ H ₃)
I5	-13.5 t -7.0 d	(16.5)	(192.1) (190.3)	1.31 d 1.53 d	(8.5) ^c (10.7)	1.50 (s, CMe ₃)
I6 ^b	-8.7 7.2 d	(177.4) ^f		1.50 d	(8.5) ^g	1.11 (s, CMe ₃)
I7 ^b	-10.6 d -27.8 d	(187.0) ^f		1.55 d	(7.4) ^g	1.14 (s, CMe ₃)
I8 ^b	-26.0 d -11.7 d	(167.0) ^f	(151.2) (167.5)	1.39 d 1.46 d	(9.8) (9.9)	1.00 (s, CMe ₃)

δ en ppm. J en Hz. ^aEspectro registrado en CDCl₃. ^bEn C₆D₆. ^cValor de J aparente. ^dEn CD₂Cl₂. ^eDoblete con intensidad central. ^fQuartete AB.

^gSeñal ancha.

Tabla 3. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$ de los compuestos II-18.

Complejo	Me-P	$(^1J_{\text{CP}})$	CNR	CNR	$(^2J_{\text{CP}})$	CO	$(^2J_{\text{CP}})$
I1 ^b	13.9 d	(25.0)	29.5 (s, CMe ₃)	155.3 dt ^d	(66.2)	270.7 td	(51.3)
	17.7 t ^c	(15.0)	47.9 (s, CMe ₃)		(30.5)		(34.9)
I2	3.9 d	(24.3)	23.3 (s, CH ₂)	167.0 dt	(66.6)	280.3 td	(48.7)
	17.9 t ^c	(15.4)	32.7 (s, CH ₂)		(29.2)		(34.5)
			42.6 (s, CH ₂ '')				
			55.2 (s, CH)				
I3	13.9 d	(23.9)	49.1 (s, CH ₂)	171.0 dt ^d	(67.6)	278.8 td	(48.2)
	17.9 t ^c	(15.6)	127.7 (s, CH)		(30.2)		(33.9)
			128.8 (s, CH')				
			129.1 (s, CH'')				
			131.8 (s, C)				
I4	13.8 d	(23.8)	19.4 (s, Me ₂)	186.1 dt	(66.5)	276.6 td	(48.3)
	18.0 t ^c	(16.0)	127.8 (s, CH)		(33.0)		(33.4)
			127.9 (s, CH')				
			133.6 (s, C)				
I5	13.5 d	(27.2)	30.7 (s, CMe ₃)	f		f	
	17.8 t ^c	(16.6)	57.8 (s, CMe ₃)				
I6	4.0 sa		20.9 (s, CMe ₃)	f		f	
I7	12.7 d ^e		30.8 (s, CMe ₃)	f		f	
			58.1 (s, CMe ₃)				
I8 ^b	12.9 t ^c	(33.2)	29.9 (s, CMe ₃)	155.8 d	(22.5)	241.6 sa	
			58.4 (s, CMe ₃)				

δ en ppm. J en Hz. ^aEspectro registrado en CDCl₃. ^bEn C₆D₆. ^cValor de J aparente. ^dDoblete de triplete ancho. ^eDoblete muy ancho. ^fNo observado.

temperatura ambiente pero que llega a ser agudo a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. El valor relativamente alto encontrado para la constante de acoplamiento $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$ (170-190 Hz) indica que estos núcleos de fósforo adoptan una disposición *trans* (o *transoide*). De manera similar, en el espectro de ^1H los grupos metilfosfina aparecen en forma de doblete ancho en los dicarbonilos I6 e I7 y como dos dobletes, también anchos, en el I8. Finalmente cabe destacar que en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de estos compuestos se observa una señal muy ancha a ≈ 240 ppm y un doblete a ≈ 156 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 22.5$ Hz) que se pueden asignar a los átomos de C de los ligandos carbonilo e isonitrilo respectivamente, que están directamente unidos al átomo metálico. Este tipo de comportamiento fluxional se presenta en muchos otros complejos heptacoordinados de Mo(II) y W(II).²⁹

En abierto contraste con lo anterior, los espectros de RMN de los complejos II-I4 son considerablemente más simples e indican la existencia de un único isómero en disolución. Los estudios de RMN de ^1H (Figura 2) ponen claramente de manifiesto la presencia de dos ligandos fosfina equivalentes, que aparecen como un doblete con intensidad central a δ 1.3 ppm ($J_{\text{HP}} = 8.3$ Hz), y de una tercera molécula de PMe_3 que ocupa una posición *cis* respecto a los anteriores (δ 1.4 ppm, doblete, $^2J_{\text{HP}} = 9.4$ Hz). Estos resultados están en buen acuerdo con los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dominados por un conjunto de líneas característico de un sistema de spin AX_2 , con valores de $^2J_{\text{PP}}$ relativamente bajos (20 Hz), como corresponde a un acoplamiento $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$ de magnitud pequeña o intermedia.

En los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 2), los átomos de carbono de los ligandos isonitrilo y carbonilo, directamente unidos al molibdeno, tienen desplazamientos químicos normales. La señal del grupo carbonilo aparece en

forma de triplete de dobletes debido a un fuerte acoplamiento (${}^2J_{CP} = 50$ Hz) con dos núcleos de fósforo equivalentes y a un acoplamiento menor (${}^2J_{CP} = 35$ Hz) con la fosfina restante. En cambio, en la señal correspondiente al ligando isonitrilo, que aparece en el rango 186-155 ppm, el valor de la constante de acoplamiento con los dos ligandos PMe_3 equivalentes (${}^2J_{CP} \approx 30$ Hz) es inferior al del acoplamiento con la otra molécula de trimetilfosfina (${}^2J_{CP} = 66$ Hz) y este hecho sugiere una disposición *transoide* de esta última con respecto al ligando isonitrilo.

La naturaleza heptacoordinada de estos compuestos, permite tres geometrías básicas (bipirámide pentagonal y octaedro o prisma triangular con un átomo adicional en una posición que se proyecta sobre el centro de una de las caras). La situación se hace más compleja en el caso particular que nos ocupa, ya que puede en principio haber diferentes estereoisómeros, dada la no equivalencia de los ligandos en los complejos II-I4. Todo ello hace muy difícil efectuar una proposición estructural única para estos compuestos. Por esta razón se ha llevado a cabo, aunque de manera independiente a esta Tesis Doctoral, una determinación estructural mediante difracción de rayos X, realizada con el compuesto $MoCl_2(CNBU^t)(CO)(PMe_3)_3$ (II).

La Figura 3 muestra una perspectiva ORTEP de la geometría molecular de este complejo. El átomo de molibdeno se dispone en un entorno heptacoordinado, compuesto por tres grupos PMe_3 , dos átomos de cloro, un ligando carbonilo y un isonitrilo. La geometría del poliedro de coordinación se podría describir de modo aproximado como de tipo "banqueta de piano" 4:3. En este caso los dos átomos de carbono coordinados al metal, C1 y C2, y los de fósforo, P1 y P2, ocuparían los vértices de la cara

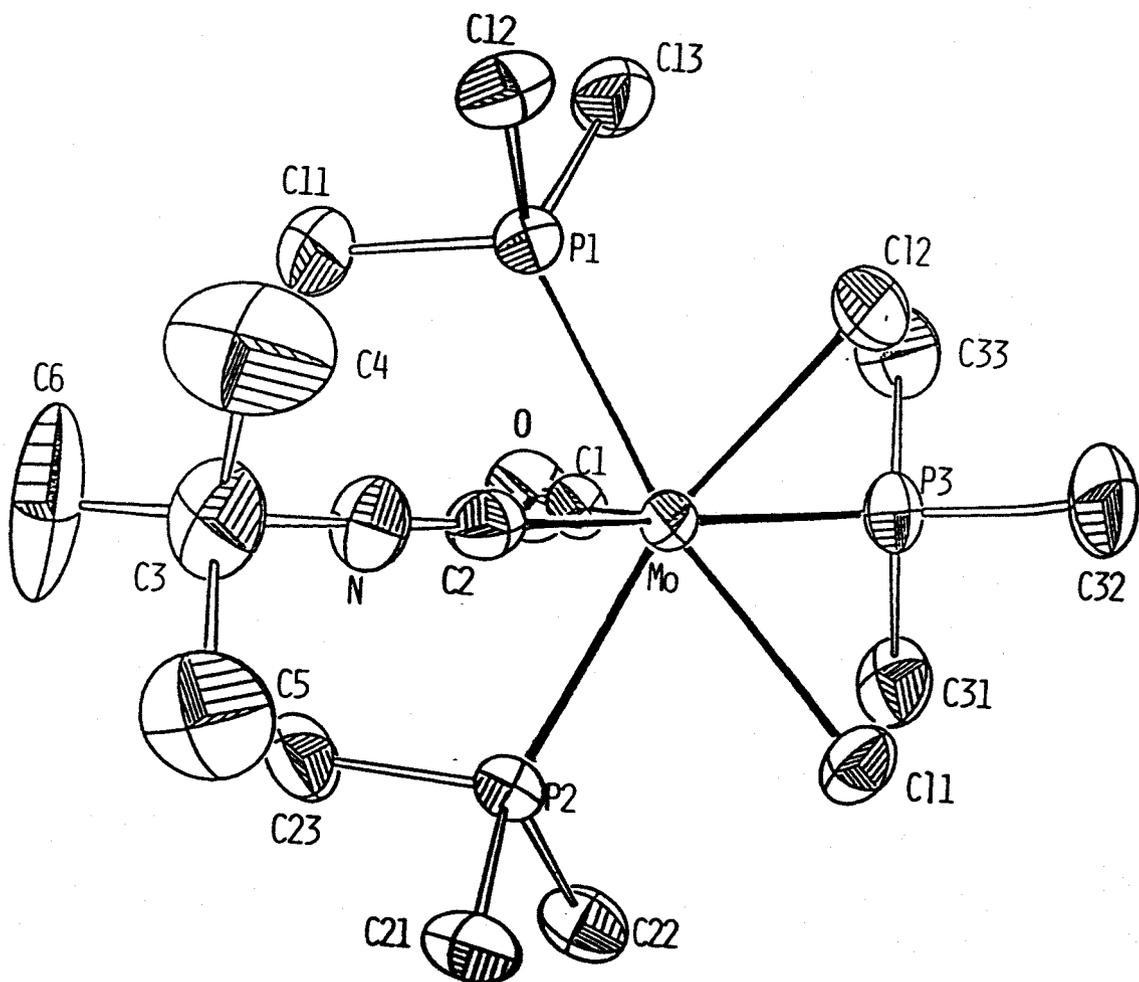
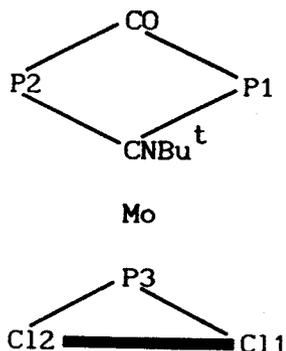


Figura 3. Estructura molecular del complejo $\text{MoCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (II).

cuadrangular y los tres átomos restantes Cl1, Cl2 y P3 formarían la cara triangular (estructura VI). Los dos planos son esencialmente paralelos, con

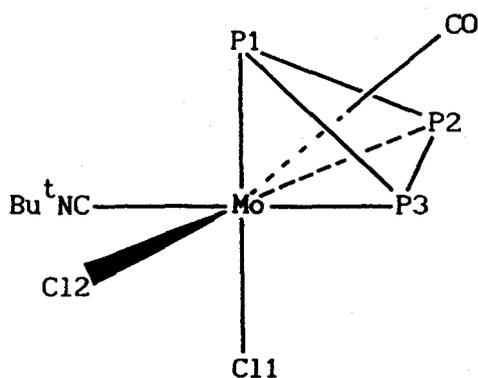


VI

un ángulo entre ellos de tan solo $2.0(1)^\circ$. En una descripción alternativa, la geometría molecular del compuesto II se podría considerar derivada de un octaedro, con el ligando carbonilo en una posición que se proyecta sobre el centro de la cara triangular formada por los tres ligandos PMe_3 (estructura VII). La distribución de los ligandos en esta geometría es tal que el plano que contiene al centro metálico y a los átomos Cl, C2 y P3, es un plano de simetría que intercambia a los ligandos cloruro, Cl1 y Cl2, y también a los átomos de fósforo P1 y P2, explicándose de esta forma su equivalencia en disolución, observada en los espectros de RMN.

Los valores de las distancias y ángulos de enlace encontrados para este compuesto son semejantes a los descritos para otros complejos de Mo(II) que contienen ligandos similares³⁰ y no se discutirán con detalle.³¹

Con los datos espectroscópicos obtenidos en disolución no resulta fácil establecer si la estructura encontrada en estado sólido persiste o no



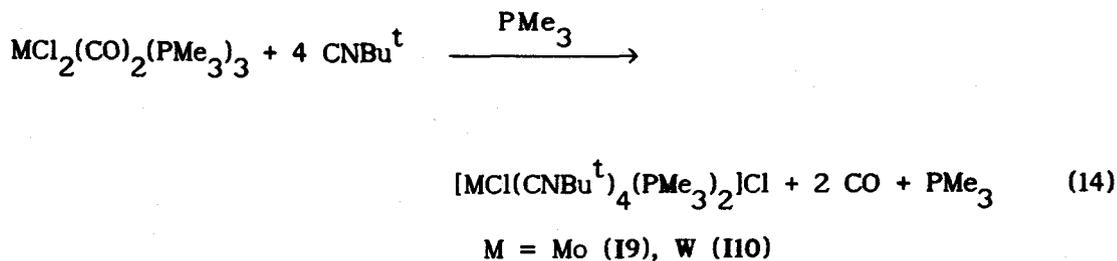
VII

en disolución. Como los espectros de IR registrados en disolución de THF para estos complejos en la región $2200-1700\text{ cm}^{-1}$ son esencialmente idénticos a los obtenidos para las muestras sólidas en nujol, es razonable suponer que así sucede. Además, la distribución *transoide* del grupo isonitrilo con respecto a uno de los ligandos fosfina encontrada en la estructura en estado sólido está de acuerdo con el fuerte acoplamiento $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ de 66 Hz observado en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en disolución. Por ello y, a pesar del valor relativamente alto observado para la constante de acoplamiento $^2J_{\text{CP}}$ entre el ligando carbonilo y los dos grupos PMe_3 equivalentes (50 Hz), que puede parecer típica de un acoplamiento *trans* $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$, puede proponerse que la estructura encontrada en estado sólido para el compuesto II se conserva en disolución.

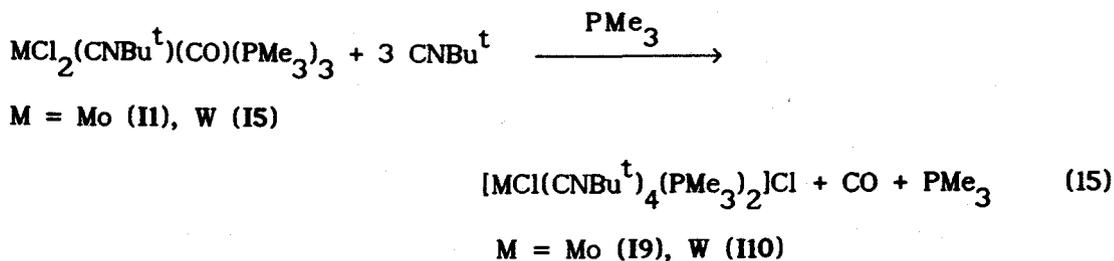
IV.2.2. Preparación de los complejos $[\text{MCl}(\text{CNBu}^t)_4(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Si los compuestos $\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) se hacen reaccionar con un exceso de CNBu^t (relación molar $\text{CNR}:\text{M} > 4$), en presencia de PMe_3 (0.5-1

equivalente), se produce la sustitución de los dos grupos CO coordinados y de una molécula de PMe_3 y uno de los ligandos cloruro, obteniéndose nuevos derivados de composición $[\text{MCl}(\text{CNBu}^t)_4(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$ como se muestra en la ecuación 14.

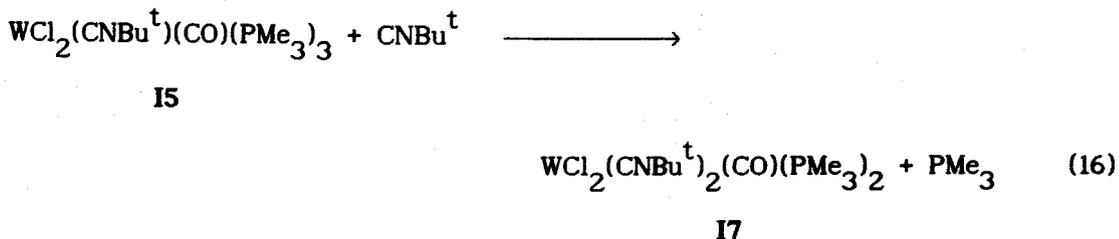


Como se discutirá más adelante, esta reacción se acelera considerablemente en presencia de trimetilfosfina, a pesar de que en el curso de la misma se produce 1 mmol de PMe_3 por mmol de compuesto de partida. Los productos anteriores, I9 e II0, se pueden preparar también a partir de los derivados II e I5 por reacción con isonitrilo en presencia de PMe_3 (ecuación 15). Los mismos complejos se han descrito independientemente (aunque con posterioridad a nuestro trabajo³¹) por otros investigadores.³²

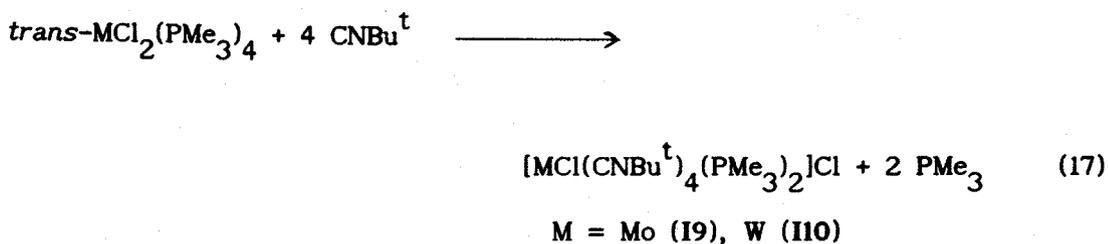


A la vista de estos resultados resulta evidente que los monoisonitrilo derivados II e I5 son especies intermedias en este proceso (ecuación 15), pero la etapa siguiente no parece consistir en la formación del correspondiente bis(isonitrilo)complejo, $\text{MCl}_2(\text{CNBu}^t)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (I6 e I7), puesto que la reacción del complejo I5 con CNBu^t , en ausencia de PMe_3 , no

produce el compuesto **I10**, sino el **I7** como se describe en la ecuación 16.



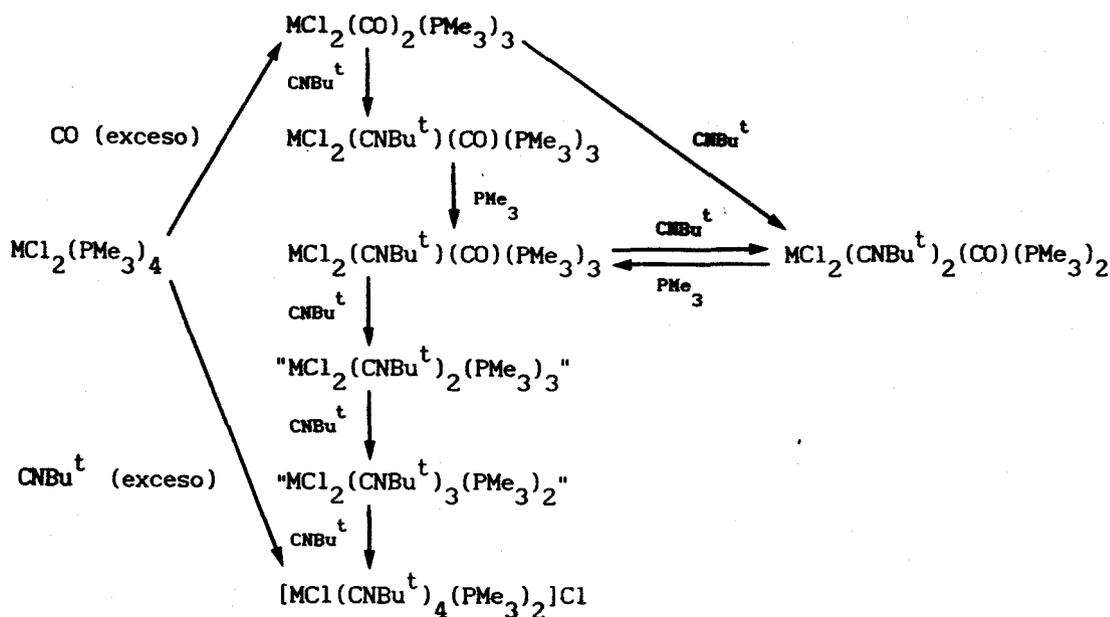
Los bis(isonitrilo) complejos **I6** e **I7** reaccionan muy lentamente con isonitrilo en las condiciones normales y por consiguiente, para obtener los compuestos **I9** e **I10**, es necesario evitar la sustitución de un ligando PMe_3 de los complejos **I1** e **I5**. De otro lado, y dada la composición molecular del producto final de esta reacción, parece razonable suponer que en la formación de estos complejos $[\text{MCl}(\text{CNBu}^t)_4(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (**I9**), W (**I10**)) participan otras especies intermedias además del compuesto $\text{WCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (**I8**), (o su análogo de Mo , no observado) y de los derivados $\text{MCl}_2(\text{CNBu}^t)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (**I1**), W (**I5**)). El efecto favorable de la adición de PMe_3 antes comentado sugiere que la siguiente especie intermedia sería un complejo de composición " $\text{MCl}_2(\text{CNBu}^t)_2(\text{PMe}_3)_3$ " resultante de la sustitución de un ligando CO por CNBu^t . Una vez producida la sustitución de los dos grupos carbonilo, las siguientes etapas deben implicar necesariamente la sustitución de un ligando PMe_3 originando un intermedio " $\text{MCl}_2(\text{CNBu}^t)_3(\text{PMe}_3)_2$ ", y finalmente de uno cloruro para dar los productos finales **I9** o **I10**. Estas suposiciones encuentran soporte suficiente en las siguientes observaciones experimentales: a) Los complejos **I9** e **I10** se pueden obtener también, con rendimientos muy altos a partir de las especies *trans*- $\text{MCl}_2(\text{PMe}_3)_4$, como se muestra en la ecuación 17:



b) Los cloro-fosfina complejos anteriores, $\text{trans-MCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ reaccionan con CO para dar los compuestos $\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$, es decir, los carbonilos análogos de los isonitrilos propuestos como intermedios. c) Recientemente se ha aislado un intermedio de esta clase, el complejo $\text{MCl}_2(\text{CNBu}^t)_3(\text{PMe}_3)_2$, por reacción del compuesto $\text{trans-MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ con CNBu^t en condiciones apropiadas.³²

Todo lo anterior, unido a la gran semejanza de comportamiento de los ligandos carbonilo e isonitrilo, permite concluir que la formación de los tetrakis(isonitril)derivados I9 e II0, tiene lugar de acuerdo con la secuencia de reacciones que se muestra en el Esquema III.

Los complejos catiónicos I9 e II0 son sustancias diamagnéticas, de color amarillo, inestables al aire en disolución aunque mucho menos reactivos frente a éste en estado sólido, y de baja solubilidad en los disolventes orgánicos no polares más comunes, como se espera para electrolitos 1:1. Sus espectros de IR (Tabla 4) están dominados por una absorción fuerte y ancha situada alrededor de 2100 cm^{-1} debida a la vibración de tensión del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ de los ligando isonitrilo. La frecuencia relativamente alta encontrada para dicha vibración indica una menor retrodonación desde el metal a los ligandos CNR consecuencia de, por una parte, la existencia de una carga positiva formal sobre el átomo metálico y, por otra, de la presencia de cuatro ligandos CNBu^t en la esfera



Esquema III

de coordinación de este catión. En el espectro de IR se observa además otra banda muy intensa a 950 cm^{-1} que es característica de los ligandos trimetilfosfina. En las Tablas 5 y 6 se recogen los datos de RMN registrados para estos compuestos. Como se observa, a la temperatura ambiente los cuatro ligandos CNBu^t son equivalentes, probablemente debido a la existencia de algún proceso fluxional que permite su intercambio. Asimismo los ligandos PMe_3 son equivalentes y parecen ocupar posiciones mutuamente *trans*. Estos datos son en general poco informativos y en todo caso insuficientes para efectuar una asignación estructural única, por lo que no se discutirán con mayor detalle.

Complejo	Análisis (%) ^a			IR, ^b cm ⁻¹	
	C	H	N	$\nu(\text{CN})$	otros
I9	47.7 (47.9)	8.3 (8.3)		2120 s 2060 s	
I10	41.3 (42.2)	7.3 (7.3)	7.1 (7.6)	2100 s 2040 s 1880 s	
I11	47.4 (47.8)	8.5 (8.6)	8.0 (8.6)	2180 s 2140 s	3200 m ($\nu(\text{NH})$) 3160 m ($\nu(\text{NH})$) 1590 m 1550 m ($\nu(\text{NCCN})$)

^aValores calculados entre paréntesis. ^bEmulsión en nujol.

Tabla 4. Datos de análisis elemental y de IR de los compuestos I9-III.

Tabla 5. Datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de ^1H de los compuestos I9-III.

Complejo	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$			$^1\text{H}^a$	
	Me-P	Me-P	$(^2J_{\text{PH}})$	CNR	otros
I9	2.9 sa	1.40 t ^c	(4.6)	1.38 (s, CMe ₃)	
I10	-23.6 sa	1.62 t ^c	(4.2)	1.48 (s, CMe ₃)	
I11 ^d	-9.9 s	1.19 t ^c	(3.3)	1.57 (s, CMe ₃) 1.59 (s, CMe' ₃)	9.94 (sa, NH)

δ en ppm. J en Hz. ^aEspectro registrado en CDCl₃. ^bEn C₆D₆. ^cValor de J aparente. ^dEn CD₂Cl₂.

Complejo	Me-P	$(^1J_{CP})$	CNR	CNR	$(^2J_{CP})$	CO	$(^2J_{CP})$
I9	15.8 t ^b	(13.9)	30.5 (s, CMe ₃) 57.7 (s, CMe ₃)	173.6 m			
I10	15.7 t ^b	(16.2)	30.7 (s, CMe ₃) 59.0 (s, CMe ₃)	153.6 m			
I11	16.7 ^{b,c}	(11.9)	30.0 (s, CMe ₃) 30.3 (s, CMe' ₃) 52.8 (s, CMe ₃)	170.2 t	(8.3)	203.6 t	(8.3) (CNH)

δ en ppm. J en Hz. ^aEspectro registrado en CDCl₃. ^bValor de J aparente.

^cDoblete con intensidad central.

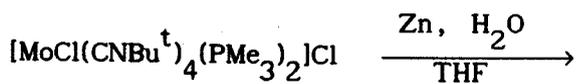
Tabla 6. Datos de RMN de ¹³C(¹H)^a de los compuestos I9-III.

IV.2.3. Acoplamiento reductor de dos ligandos CNBu^t del compuesto I9:
Síntesis del alquino complejo $[\text{MoCl}(\text{CNBu}^t)_2\{\text{Bu}^t(\text{H})\text{NC}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{Bu}^t\}(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$.

Los isonitrilo-complejos $[\text{MCl}(\text{CNBu}^t)_4(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$, I9 e I10, parecen reunir las características necesarias que favorecen las reacciones de acoplamiento reductor de dos ligandos insaturados adyacentes: se trata de especies en las que existe una densidad de carga relativamente elevada sobre el átomo metálico y que poseen además números de coordinación altos que favorecen la existencia de contactos de no enlace, suficientemente próximos, entre las moléculas de CNBu^t coordinadas. Es además probable que como sucede en los complejos $[\text{MX}(\text{CNR})_6]\text{X}$,³³ con los que obviamente están estrechamente relacionados, los orbitales del metal y de los dos ligandos que se acoplan tengan la simetría adecuada para formar el nuevo enlace carbono-carbono.

Esta interesante transformación, que como se ha indicado con anterioridad ha sido ampliamente investigada por Lippard y colaboradores,^{21,23,24} se lleva a cabo en presencia de Zn en polvo u otro reductor apropiado y en un disolvente que pueda además actuar como fuente de H⁺ (EtOH húmedo o THF + agua). En estas condiciones, el complejo de molibdeno I9 experimenta el acoplamiento esperado de dos grupos isonitrilo originando un ligando de tipo bis(alquilamino)acetileno, que permanece en la esfera de coordinación del metal, como se indica en la ecuación 18. El rendimiento de esta reacción es moderado (50%) y el compuesto deseado se obtiene en forma de cristales de color anaranjado, sensibles al aire.

La existencia en el compuesto III del ligando N,N'-bis(tercbutilamino) acetileno coordinado se infiere de la comparación de sus datos



I9



III

espectroscópicos con los encontrados para los compuestos análogos sintetizados por Lippard. El espectro de IR presenta (Figura 4), junto a las absorciones debidas al CNBu^t y al ligando PMe_3 , bandas anchas a 3200 y 3160 cm^{-1} asignadas a las vibraciones de tensión de los enlaces N-H y otras absorciones a 1590 y 1550 cm^{-1} originadas por las vibraciones $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ y $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ del ligando acetileno (Tabla 4).

En sus espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, las señales de resonancia que corresponden a los ligandos CNBu^t y PMe_3 son semejantes a las encontradas en el compuesto I9 de partida. Los grupos trimetilfosfina son equivalentes y dan lugar a un triplete tanto en el espectro de RMN de ^1H como en el de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, lo que sugiere disposición mutuamente *trans*. Los grupos isonitrilos son también equivalentes (Tabla 5 y 6). Por lo que respecta al ligando bis(tercbutilamino)acetileno en el espectro de RMN de ^1H se observa una señal ancha a 9.9 ppm debida al protón del grupo N-H, así como una señal a 1.6 ppm correspondiente a los protones equivalentes de los grupos tercbutilamino. En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se pone de manifiesto la simetría del ligando acetileno, al observarse un único triplete 203.6 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz) para los dos átomos de carbono del alquino unidos directamente al metal. El marcado desplazamiento de esta señal hacia campo bajo sugiere que este ligando posee un considerable carácter carbenoide y actúa formalmente como donador de cuatro

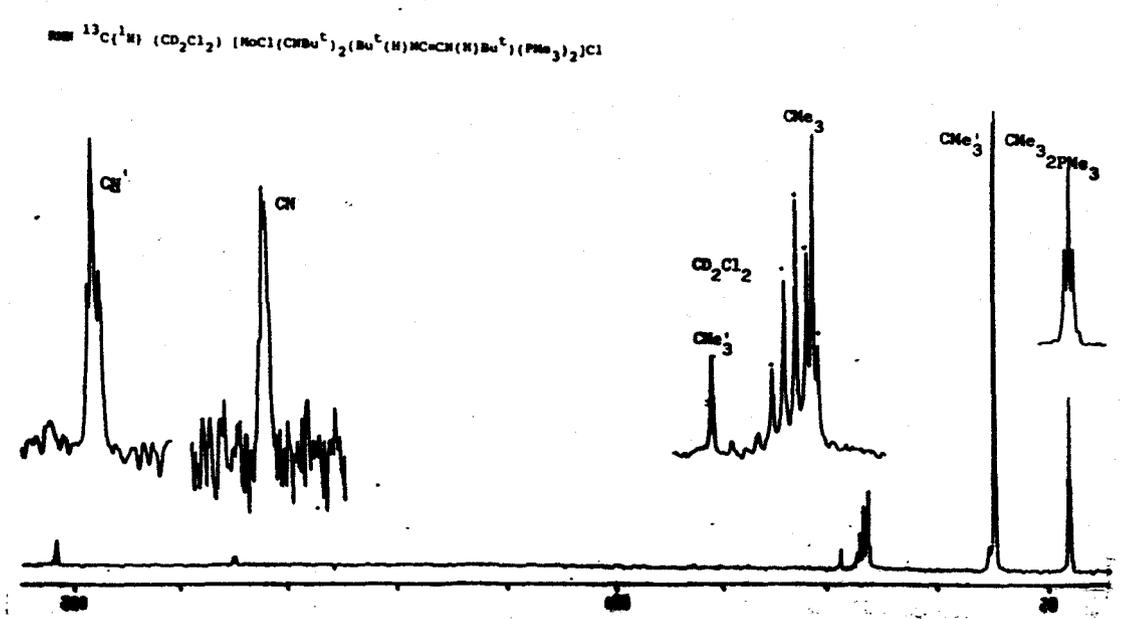
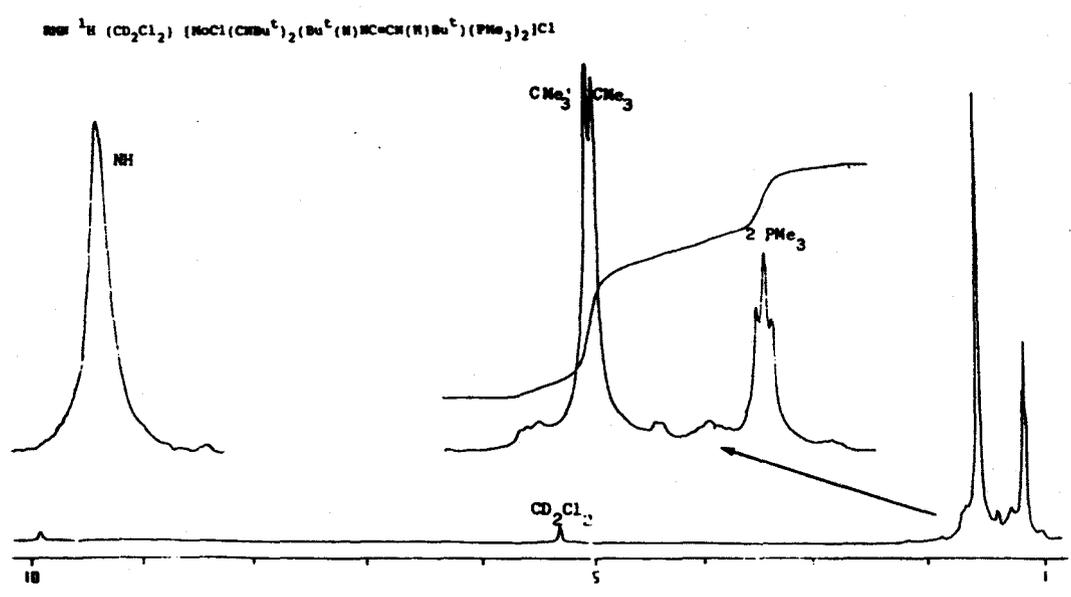
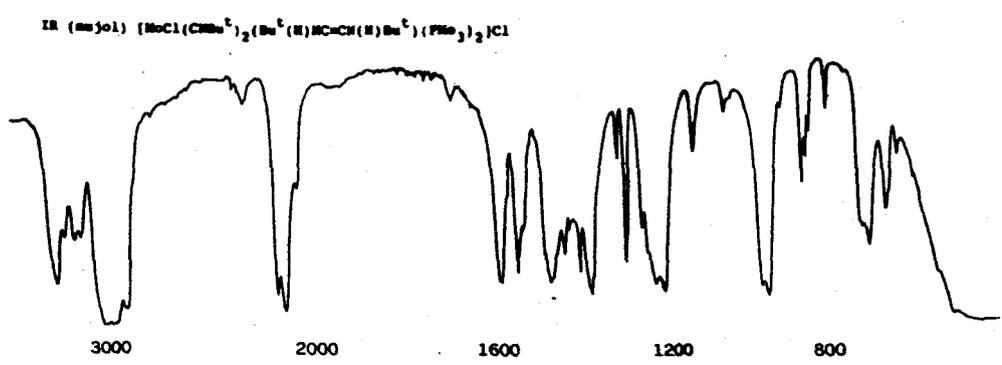
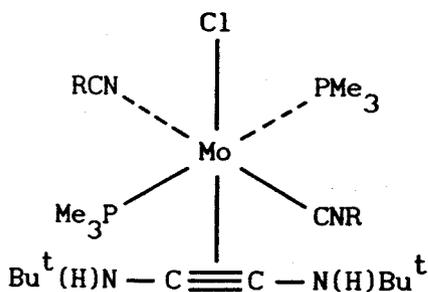


Figura 4. Espectro de IR y RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{MoCl}(\text{CNBu}^t)_2\{\text{Bu}^t(\text{H})\text{NC}=\text{CH}(\text{H})\text{Bu}^t\}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}$.

electrones.²²

Como se ha indicado con anterioridad, el complejo III posee dos ligandos CNBu^t equivalentes y dos grupos PMe₃ asimismo equivalentes, estos últimos en posiciones mutuamente *trans*. Por otro lado, el ligando de tipo alquino está constituido por dos mitades también equivalentes. Sobre la base de estos datos (Tablas 5 y 6) y por semejanza con las estructuras encontradas por Lippard para otros compuestos similares,³³ se propone para este complejo la estructura que se muestra en VIII.



VIII

IV.3. BIBLIOGRAFIA

- 1 Treichel, P. M. *Adv. Organomet. Chem.* 1973, 11, 21.
- 2 Singleton, E.; Oosthuizen, H. E. *Adv. Organomet. Chem.* 1983, 22, 209.
- 3 Durfee, L. D.; Rothwell, I. P. *Chem. Rev.* 1988, 88, 1059.
- 4 Chatt, J.; Elson, C. M.; Pombeiro, A. J. L.; Richards, R. L.; Royston, G. H. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978, 165.
- 5 Adachi, T.; Sasaki, N.; Veda, T.; Kaminaka, M.; Yoshida, T.. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 1320.
- 6 Malatesta, L.; Bonati, F. *Isocyanide Complexes of Metals*: Wiley, New

- York, 1969.
- 7 Klendworth, D. D.; Welters, III, W. W.; Walton, R. A. *Organometallics*, 1982, 1, 336.
 - 8 Carrol, W. E.; Green, M.; Galas, A. M. R.; Murray, M.; Turney, T. W.; Welch, A. J.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1980, 80.
 - 9 Thomas, M. G.; Pretzer, W. R.; Beier, B. F.; Hirsecorn, F. J.; Muetterties; E. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 743.
 - 10 Pombeiro, A. J. L.; Chatt, J.; Richards, R. L. *J. Organomet. Chem.* 1980, 190, 297.
 - 11 Luck, R. L.; Morris, R. H.; Sawyer, J. F. *Organometallics* 1984, 3, 247.
 - 12 Kool, L. B.; Rausch, M. D.; Herberhold, M.; Alt, H. G.; Thewalt, U.; Horrold, B. *Organometallics* 1986, 5, 2465.
 - 13 Geoffroy, G. L.; Wrighton; M. S. *Organometallic Photochemistry*: Academic Press, New York, 1979.
 - 14 King, R. B.; Saran, M. S. *Inor. Chem.* 1974, 13, 74.
 - 15 Albers, M. O.; Coville, N. J.; Ashworth, T. V.; Singleton, E.; Swanepoel, H. E. *J. Organomet. Chem.* 1980, 199, 55.
 - 16 a) Coville, N. J.; Albers, M. O. *Inorg. Chim. Acta* 1982, 65, L7. b) Coville, N. J.; Albers, M. O. *J. Chem. Educ.* 1986, 63, 444.
 - 17 Yamamoto, Y.; Yamazaki, H.; Hagihara, N. *J. Organomet. Chem.* 1969, 18, 189.
 - 18 Otsuka, S.; Nakamura, A.; Yoshida, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 7196.
 - 19 Treichel, P. M.; Hess, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 4731.
 - 20 a) Adams, R. D.; Chodosh, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 6544.
 - 21 Lam, C. T.; Corfield, P. W. R.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 617.

- 22 Templeton, J. L.; Ward, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 3288.
- 23 Giandomenico, C. M.; Lam, C. T.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 1263.
- 24 Warner, S.; Lippard, S. J. *Organometallics* 1986, 5, 1716.
- 25 Caravana, C.; Giandomenico, C. M.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1860.
- 26 Hoffmann, R.; Wilker, C. N.; Lippard, S. J.; Templeton, J. L.; Brower, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 146.
- 27 Carnahan, E. M.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 3230.
- 28 Muñoz Jorva, M. A. *Tesis de Licenciatura*. Universidad de Sevilla, 1988.
- 29 Giandomenico, C. M.; Hanau, L. H.; Lippard, S. J. *Organometallics* 1982, 1, 142.
- 30 Carmona, E.; Sánchez, L.; Marín, J. M.; Poveda, M. L.; Atwood, J. L.; Riester, R. D.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 3214.
- 31 Carmona, E.; Contreras, L.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, A.; Sánchez, L. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 700.
- 32 Fernández-Trujillo, M. J.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Hughes, D. L. *J. Organomet. Chem.* 1989, 377, 241.
- 33 Corfield, P. W. R.; Baltusis, L. M.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* 1981, 20, 922.

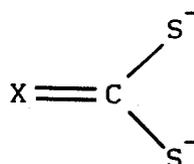
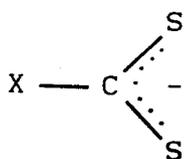
V. COMPUESTOS HEPTACOORDINADOS DE MO Y W CONTENIENDO LIGANDOS XANTATO

V.1. INTRODUCCION

Se conoce desde hace muchos años un amplio grupo de ligandos que contienen átomos donadores de azufre, y que se obtienen generalmente por reacción del disulfuro de carbono con diferentes nucleófilos. Estos ligandos se pueden clasificar en dos grandes categorías: ligandos uninegativos ó 1,1-ditioácidos (I) y dinegativos ó 1,1-ditiolatos (II).

Entre los 1,1-ditioácidos se distinguen a su vez los ligandos del tipo ditiocarbamato ($X = NR_2$), xantato ($X = OR$) y tioxantato ($X = SR$), así como los aniones de los ácidos ditioalifáticos y ditioaromáticos ($X =$ grupo

alquilo o arilo, respectivamente).



En la actualidad se conoce un número muy elevado¹ de complejos de ligandos ditiocáido con diferentes metales. Muchos de estos compuestos han encontrado aplicaciones importantes en química analítica mientras que otros actúan como fungicidas, pesticidas, aceleradores de vulcanización, agentes de flotación, lubricantes de alta presión, etc.

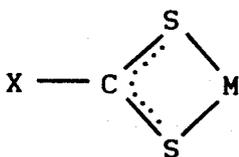
La existencia de una interacción puente Mo-S en la posición o región activa de la enzima nitrogenasa² ha motivado la realización de numerosos estudios sobre los complejos de Mo, y por extensión de los restantes elementos del grupo 6d, Cr y W, con ligandos que poseen átomos donadores de azufre. Dichos estudios han puesto de manifiesto que los anteriores ligandos pueden estabilizar diversos estados de oxidación (altos y bajos) de estos elementos.

Los ligandos de tipo xantato, es decir *O*-alquilditiocarbonatos, se forman por ataque nucleofílico de un alcóxido sobre el átomo de carbono del disulfuro de carbono. De esta manera se han sintetizado numerosos xantatos, derivados de una gran variedad de alcoholes. Ya en 1815, Zeise preparó el primer xantato y analizó alguna de sus sales de K, Na, Ba, Pb y Cu,⁴ acuñando el nombre de "xantato" para estos compuestos, derivado del griego

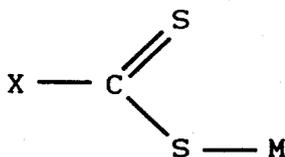
"xanthos" que significa de color amarillento, por el característico color amarillo de los complejos de cobre(I).

En la mayoría de los casos los ligandos ditiocácidos se unen al centro metálico en la forma dihapto (III), a través de los dos átomos de azufre, aunque se conocen también⁵ algunos complejos que contienen a estos ligandos en la forma monodentada (IV). Esta coordinación monodentada está hasta el presente restringida, con algunas excepciones, a los metales de transición de la región derecha del sistema periódico. De hecho, los primeros complejos de Mo y W con ligandos ditiocarbamato monodentados son los recientemente descritos $\text{Mo}\{\text{HB}(\text{dmpz})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2\text{-S})(\text{S}_2\text{CNEt}_2\text{-SS}')^6$ (dmpz = 3,5-dimetilpirazol-1-il) y $\text{W}(\text{Cp})(\text{S}_2\text{CNMe}_2\text{-S})(\text{CO})_3^7$ (Cp = $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$).

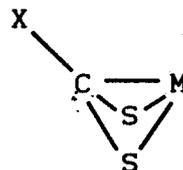
En los últimos años se ha demostrado la posibilidad del modo de coordinación trihapto S,S',C (V), en algunos complejos con ligandos xantato,^{8,9} tioxantato,^{10,11} y fosfonio ditiocarboxilato.¹² La observación



III



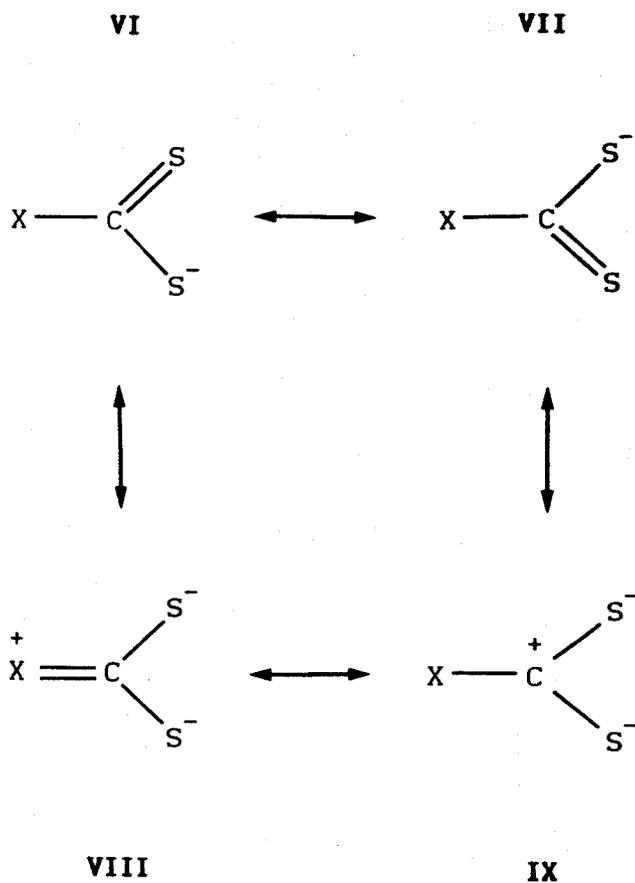
IV



V

de este modo de coordinación se considera indicativa de una importante contribución de la forma canónica (IX) a la estructura total del ligando ditiocácido. En buen acuerdo con lo anterior, la naturaleza electrofílica del átomo de carbono del CS_2 se ha puesto de manifiesto en diversas reacciones^{8,13,14} en las que se produce un ataque nucleofílico sobre dicho

átomo. En el caso del ligando xantato el ataque se puede producir con o sin ruptura del enlace CO-R.^{8,14}



Los complejos de los metales de transición y los ligandos ditiocarbamatos y xantato presentan en general muchas semejanzas, pero en algunos casos se observan diferencias importantes entre unos y otros, tanto en su comportamiento químico como en sus características estructurales. Ello se debe, probablemente, a la menor capacidad electrodonadora del grupo OR en comparación con el NR₂. Los ligandos ditiocarbamato son grupos fuertemente electrodonadores que pueden estabilizar los estados de oxidación más altos de los metales de transición,³ y en los que la rotación del enlace C-N está con frecuencia impedida debido al carácter de enlace múltiple de la unión C⁺⁺N,¹⁵ es decir, a una importante contribución de la forma resonante (VIII). En cambio, en los xantatos análogos no se observa

impedimento a la rotación C-O mientras que las estructuras η^3 -pseudo alílicas, hasta ahora desconocidas en los complejos con ditiocarbamatos, comienzan a ser familiares en la química de los xantatos.^{8,9} Como ejemplo representativo que ilustra las diferencias en el comportamiento de estos dos tipos de ligandos ditiocarbamatos se pueden mencionar las reacciones de los oxocompuestos $\text{MOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ (M = Mo, W) con las sales de sodio o potasio de diversos ditiocarbamatos y xantatos, las cuales dan lugar a ditiocarbamato complejos normales, $\text{MO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{PMe}_3)^{16,17}$ y a los xantatos poco usuales $\text{MO}(\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OR}-\text{SS}')(\text{S}_2\text{COR}-\text{SS}'\text{C})^8$.

V.2. RESULTADOS Y DISCUSION

En este apartado se discuten la síntesis y la caracterización de diversos compuestos de molibdeno y wolframio que se forman en la reacción de los cloro-carbonilos $MCl_2(CO)_2(PMe_3)_3$ ($M = Mo, W$), con las sales de potasio de distintos ligandos O-alkilditiocarbonato o xantato, KS_2COR ($R = Me, Et, Pr^i, Bu^t$). Las reacciones que conducen a los nuevos compuestos se muestran en el Esquema I, y los datos analíticos y espectroscópicos correspondientes a los mismos se recogen en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1. Datos de análisis elemental y de IR de los compuestos X1-X12.

Complejo	Análisis (%) ^a		IR, ^b cm ⁻¹	
	C	H	$\nu(\text{CO})$	S ₂ COR
X1	26.9 (26.9)	4.8 (4.9)	1795 s	1220 vs, 1160 s, 1055 s
X2	30.5 (30.1)	5.3 (5.4)	1800 s	1220 vs, 1130 s, 1050 s
X3	33.0 (33.0)	5.9 (5.9)	1780 s	1235 vs, 1100 s, 1050 s
X4	35.6 (35.5)	6.3 (6.3)	1785 s	1235 vs, 1130 s, 1050 s
X5	31.5 (31.3)	4.6 (4.6)	1950 s 1860 s	1235 vs, 1090 s, 1050 s
X6	24.2 (23.7)	3.5 (3.4)	1930 s 1840 s	1245 vs, 1125 s, 1040 s
X7	26.8 (26.6)	3.8 (3.9)	1930 s 1840 s	1245 vs, 1090 s, 1040 s
X8	26.2 (26.5)	4.4 (4.4)	1915 s 1830 s	1230 s, 1175 s 1115 s, 1040 s
X9	29.2 (29.0)	4.8 (4.8)	1920 s 1830 s	1245 vs, 1200 s 1100 vs, 1040 s
X10	29.1 (28.4)	5.2 (5.1)	1750 s	1230 s, 1090 s, 1045 s
X11	30.7 (30.5)	5.8 (5.7)	1910 s 1820 s	1690 m ^c 1570 m ^c
X12	25.8 (25.7)	4.8 (4.8)	1915 s 1820 s	1710 m ^c 1585 m ^c

^aValores calculados entre paréntesis. ^bEmulsión en nujol. ^cBandas de S₂CO²⁻.

Tabla 2. Datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de ^1H de los compuestos X1-X12.

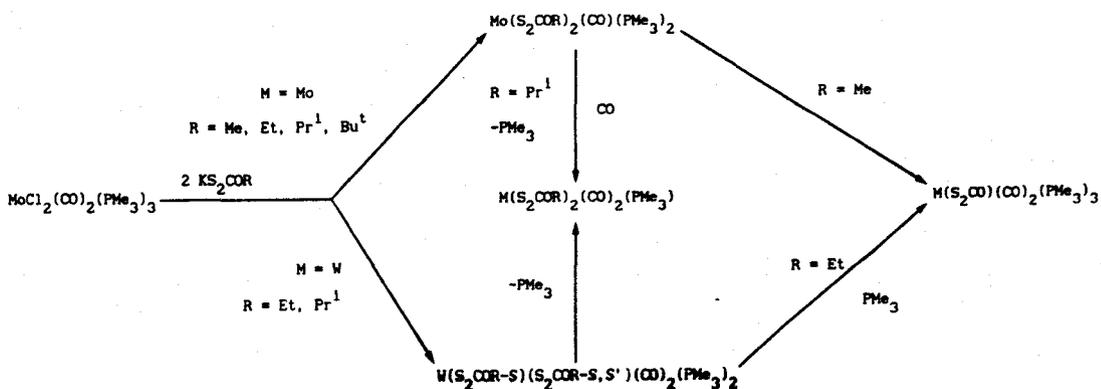
Complejo	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$		$^1\text{H}^a$		
	Me-P	$(^1J_{\text{PW}})$	Me-P	$(^2J_{\text{HP}})$	R
X1	15.5 s		1.50 d	(9.1)	3.43 (s, CH_3)
X2	20.0 s		1.38 d	(8.4)	4.17 (q, CH_2) 0.91 (t, CH_3)
X3	20.1 s		1.39 d	(8.4)	5.41 (h, CH) 1.04 (d, CH_3)
X4	19.7 s		1.42 d	(7.6)	1.47 (s, CH_3)
X5	17.4 s		1.14 d	(9.4)	5.36 (h, CH) 0.97 (d, CH_3)
X6	-15.6 s	(213.3)	1.20 d	(9.6)	4.04 (q, CH_2) 0.78 (t, CH_3)
X7	-15.5 s	(213.0)	1.19 d	(9.2)	5.27 (h, CH) 0.94 (d, CH_3)
X8	-8.8 s	(142.5)	1.74 d	(9.8)	4.46 (q, CH_2) 1.36 (t, CH_3)
X9	-8.7 s	(143.3)	1.74 d	(9.2)	5.47 (h, CH) 1.33 (d, CH_3)
X10	-8.0 s	(203.4)	1.51 d	(8.5)	5.33 (h, CH) 1.03 (d, CH_3)
X11	16.9 sa -18.0 sa		1.38 d	(8.5)	
X12	-14.5 sa -38.6 sa		1.56 sa		

δ en ppm. J en Hz. ^aEspectro registrado en C_6D_6 .

Tabla 3. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$ de los compuestos X1-X12.

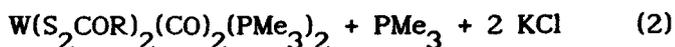
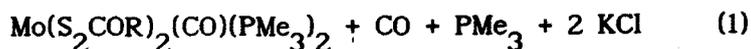
Complejo	Me-P	$(^1J_{\text{CP}})$	R	S_2C	(J_{CP})	CO	$(^2J_{\text{CP}})$
X1	12.6 m		56.5 (s, CH_3)	218.2 t	(9.0)	242.9 t	(28.0)
X2	15.2 dc	(28.2)	66.2 (s, CH_2) 13.6 (s, CH_3)	217.8 t	(10.0)	242.9 t	(28.0)
X3	15.3 dc	(27.5)	74.2 (s, CH) 21.4 (s, CH_3)	217.5 t	(11.0)	242.5 t	(28.0)
X4	15.3 m		87.9 (s, CMe_3) 28.3 (s, CMe_3)	217.4 t	(10.0)	241.2 t	(28.0)
X5	16.4 d	(31.1)	76.0 (s, CH) 21.1 (s, CH_3)	224.9 d	(8.3)	251.7 d	(26.0)
X6	16.4 d	(34.2)	67.1 (s, CH_2) 13.0 (s, CH_3)	227.2 d	(7.0)	245.9 d	(19.0)
X7	16.3 d	(33.9)	76.0 (s, CH) 21.0 (s, CH_3)	226.8 d	(8.0)		
X8 ^b	17.3 m		68.6 (s, CH_2) 13.8 (s, CH_3)	226.2 s		234.7 t	(26.0)
X9	17.4 m		76.9 (s, CH) 21.5 (s, CH_3)	225.7 s		235.2 t	(25.0)
X10	15.3 m		74.0 (s, CH) 21.2 (s, CH_3)				
X11 ^b	17.4 sa			200.6 s ^b		240.9 sa ^b	
X12	18.8 m 13.0 d	(25.4) ^c		200.9 sa ^b		235.6 sa ^b	

δ en ppm. J en Hz. ^aEspectro registrado en C_6D_6 . ^bEn CDCl_3 . ^cEn CDCl_3 a -55°C .

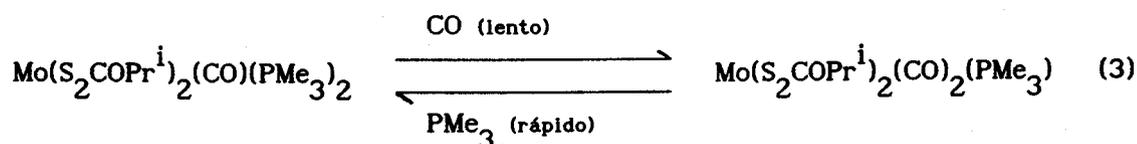


Esquema I

La interacción de los compuestos $\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) con NaS_2CNR_2 se ha descrito con anterioridad¹⁸ y produce exclusivamente los dicarbonilos $\text{M(S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ como productos mayoritarios. La sustitución de uno de los grupos carbonilo de los compuestos $\text{M(S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ por un segundo ligando fosfina no transcurre con facilidad en las condiciones ordinarias, pero se puede llevar a cabo utilizando condiciones de reacción más energéticas. Por el contrario, las reacciones análogas con la sal de xantato, KS_2COR , tienen lugar como se muestra en las ecuaciones 1 y 2, es decir, para el sistema de molibdeno se



obtienen sólo los correspondientes compuestos monocarbonílicos $\text{Mo}(\text{S}_2\text{COR})_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Me}$ (X1); Et (X2); Pr^i (X3); Bu^t (X4)) mientras que para el de wolframio resultan los dicarbonilos $\text{W}(\text{S}_2\text{COR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$, como se discutirá más adelante. En el caso del molibdeno, los dicarbonilos $\text{Mo}(\text{S}_2\text{COR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ no se detectan bajo condiciones normales de reacción, pero si ésta se lleva a cabo bajo presión de CO (2-3 atm) se puede comprobar (espectroscopía de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) la existencia de pequeñas cantidades del correspondiente dicarbonilo complejo. Así, el compuesto $\text{Mo}(\text{S}_2\text{COPr}^i)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ (X5) se puede obtener por carbonilación del mono-carbonilo $\text{Mo}(\text{S}_2\text{COPr}^i)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (X3) bajo condiciones energéticas (8 h en THF a reflujo). La transformación es, sin embargo, reversible (ecuación 3) de tal manera que la adición de la cantidad estequiométrica de PMe_3 induce la conversión rápida y cuantitativa del complejo X5 en el producto original X3. El comportamiento anteriormente descrito difiere por tanto del



encontrado para los complejos análogos con ligandos ditiocarbamato, en los que la formación de dicarbonilos está favorecida por los efectos electrónicos.¹⁸ Estos hechos reflejan probablemente las diferencias en la capacidad donadora de electrones de los ligandos ROCS_2^- y R_2NCS_2^- .

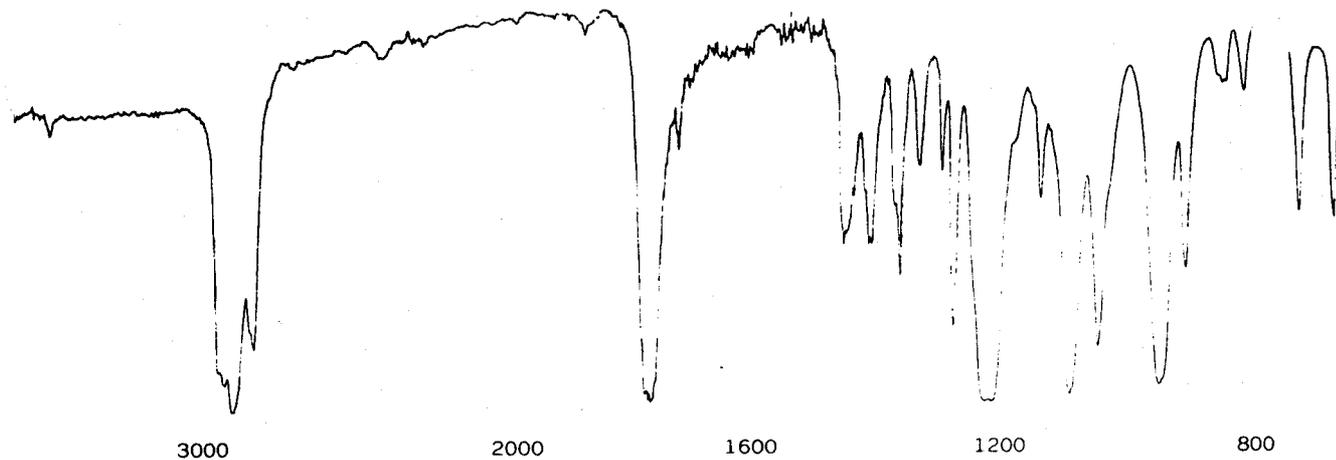
Los compuestos X1-X5 son sólidos cristalinos de color rojo, diamagnéticos, moderadamente estables al aire en estado sólido pero mucho más reactivos frente a éste en disolución. Son solubles en los disolventes orgánicos más comunes con la excepción del éter de petróleo en el que

presenta escasa solubilidad.

Sus espectros de IR (Figura 1) son muy similares entre sí y muestran una fuerte absorción en las proximidades de 1800 cm^{-1} debida a la vibración de tensión del enlace múltiple C-O del grupo CO coordinado (compuestos X1-X4) o dos bandas en dicha zona (1950 y 1860 cm^{-1}) en el caso del dicarbonilo X5. Estas bandas tienen frecuencia más alta que en los complejos análogos con ligando ditiocarbamato (por ejemplo 1760 cm^{-1} para $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, y 1915 y 1830 cm^{-1} para $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNPr}^i)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)^{18}$) de acuerdo con la menor capacidad donadora de electrones del ligando xantato. Además de las anteriores, presentan tres absorciones en la región de $1250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, atribuibles a vibraciones características de los ligandos xantato asociadas con combinaciones de los modos normales de vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{S})$ y $\nu(\text{O}-\text{R})$,¹ existiendo además otra banda muy intensa a 950 cm^{-1} que se debe al ligando fosfina. Como los espectros registrados en disolución para estos complejos son esencialmente idénticos a los de las muestras sólidas, es razonable suponer que la estructura encontrada para los compuestos sólidos persiste en disolución.

Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos X1-X4, cuyos datos más significativos se recogen en las Tablas 2 y 3, muestran señales de resonancia que corresponden a dos ligandos xantato equivalentes y a dos grupos fosfina asimismo equivalentes, estos últimos en distribución *cis*. Así por ejemplo, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ consiste, en todos los casos, de un singlete en la región 15-20 ppm, mientras que en el de ^1H se observa un doblete a ≈ 1.4 ppm ($^2J_{\text{HP}} = 7\text{--}9$ Hz) debido a los grupos metilo de los ligandos fosfina, y a una única serie de señales para los átomos de hidrógeno de los dos ligando xantato (Tabla 2). Los mismos hechos se

IR (nujol) $\text{Mo}(\text{S}_2\text{COPr}^i)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$



IR (nujol) $\text{Mo}(\text{S}_2\text{COPr}^i)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$

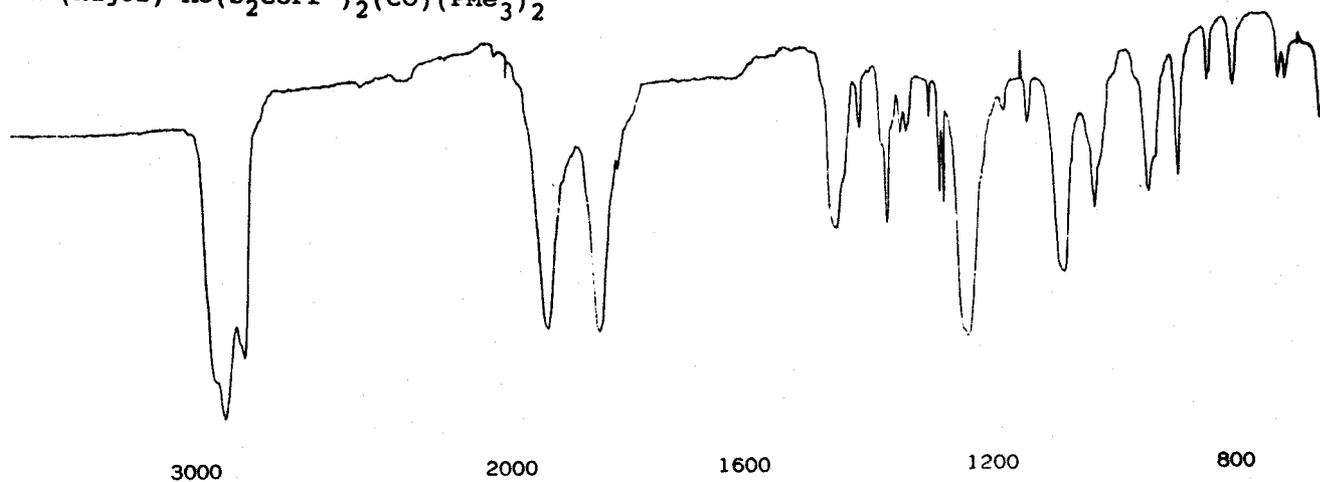
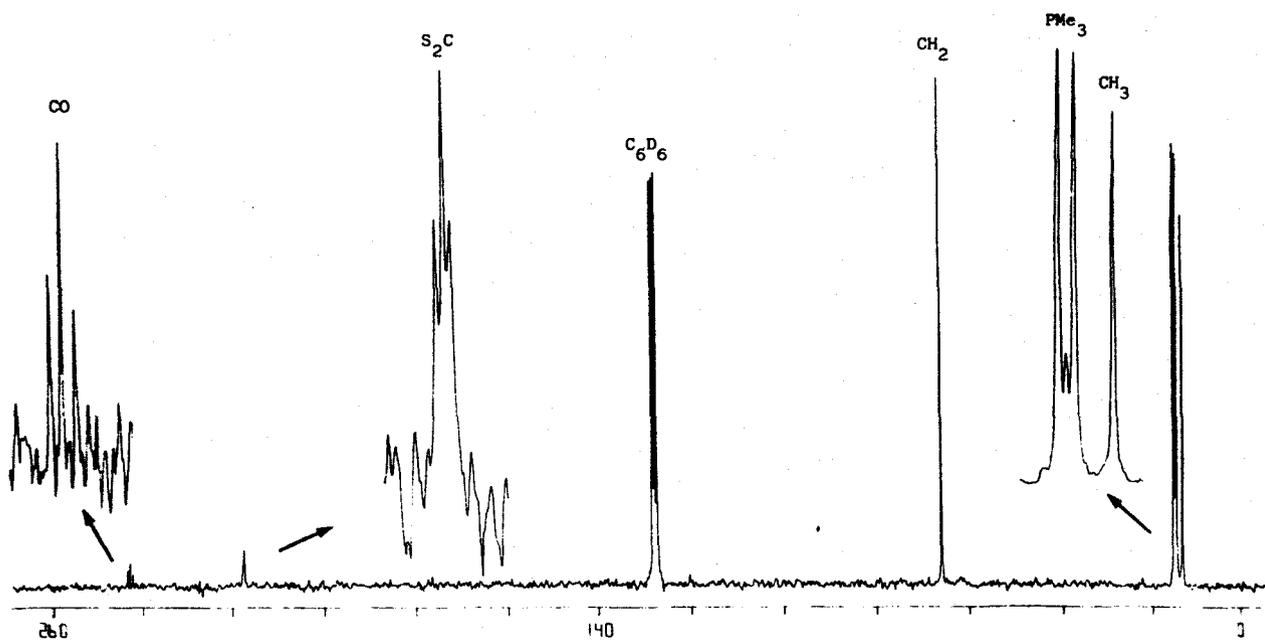


Figura 1. Espectro de IR de los mono y dicarbonil complejos $\text{Mo}(\text{S}_2\text{COPr}^i)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (X3) y $\text{Mo}(\text{S}_2\text{COPr}^i)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ (X5).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) $\text{Mo}(\text{S}_2\text{COEt})_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$



RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) $\text{Mo}(\text{S}_2\text{COPr}^i)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$

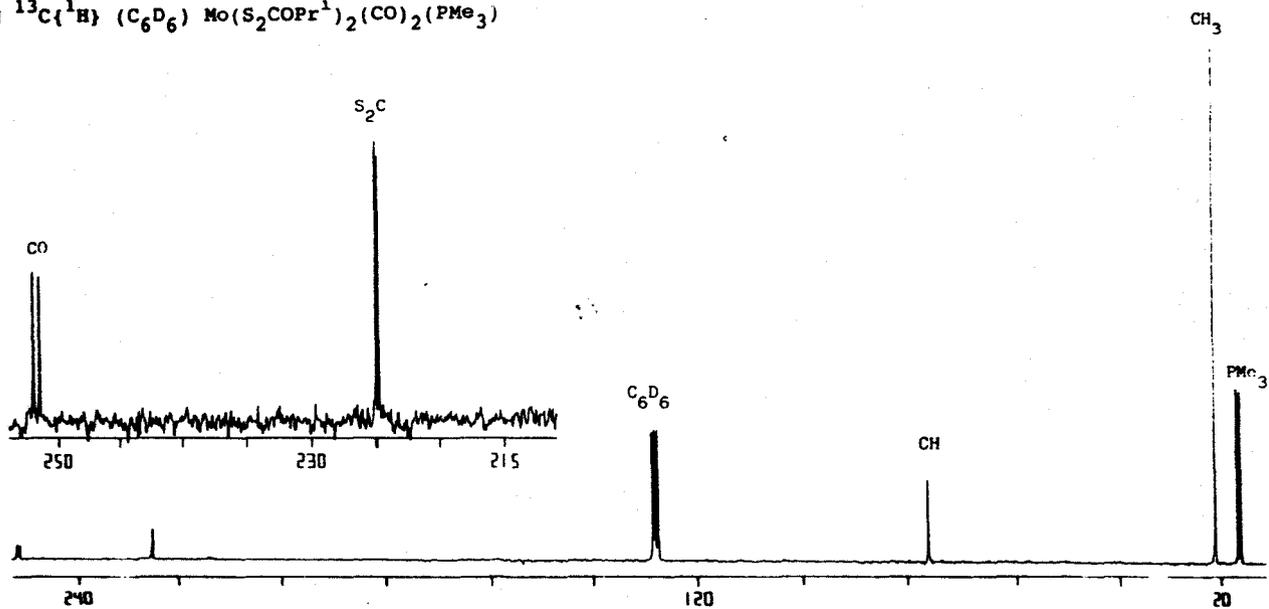
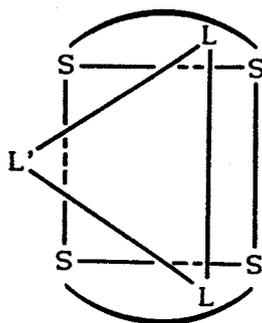


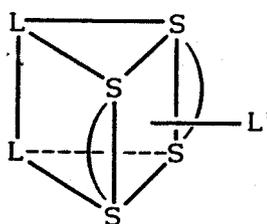
Figura 2. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos $\text{Mo}(\text{S}_2\text{COEt})_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (X2) y $\text{Mo}(\text{S}_2\text{COPr}^i)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ (X5).

reflejan en los correspondientes espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en los que se aprecia además (Figura 2) un triplete a ≈ 242 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 28$ Hz) debido al grupo carbonilo coordinado. La situación es similar en el dicarbonilo X5, el cual posee grupos carbonilo equivalentes como se demuestra por la observación de una única señal de resonancia a 252 ppm (doblete, $^2J_{\text{CP}} = 26$ Hz).

Aunque no resulta fácil establecer de manera inequívoca la geometría de estas especies heptacoordinadas sobre la única base de los anteriores datos espectroscópicos, los mismos están de acuerdo con una distribución simétrica de los cuatro átomos de azufre de los ligandos xantato, los cuales se podrían ubicar en los vértices de la cara rectangular de una estructura de tipo 4:3, "banqueta de piano" (4:3 "piano-stool") o en los de una de las caras rectangulares de un prisma triangular en el que existe además un ligando adicional cuya posición se proyecta sobre el centro de dicha cara ("capped trigonal prism"), como se representa, respectivamente en X y XI.



X



XI

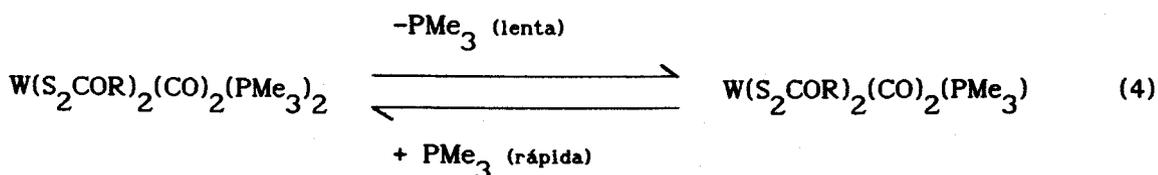
Además de los datos de RMN ya comentados, es interesante destacar la existencia de un aspecto adicional en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, no discutido hasta el momento. En todos los casos, es decir, para los compuestos XI-X5, la señal de resonancia de los átomos de carbono de los

ligandos xantato aparece escindida por acoplamiento con los núcleos de ^{31}P (tripleto en los compuestos XI-X4 y doblete en el X5; δ en el rango 217-225 ppm y $^2J_{\text{CP}} = 8-11$ Hz). Por desgracia, los datos existentes en la bibliografía relativos a las señales de ^{13}C de los ligandos xantato son todavía muy limitados, por lo que resulta arriesgado extraer conclusiones definitivas sobre la coordinación de dicho ligando basadas únicamente en la observación anterior. No obstante, la escisión de la mencionada señal sugiere la existencia de una interacción directa entre el átomo de C de la agrupación CS_2 del ligando S_2COR y el átomo metálico, es decir, está de acuerdo con un modo de coordinación trihapto del ligando xantato ($\text{S},\text{S}',\text{C}$), como se mostró en la estructura III. Tal proposición encuentra soporte adicional en las dos observaciones siguientes: a) Los estudios de difracción de rayos X realizados con el compuesto $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CPMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_2$, en el que el núcleo de ^{13}C de la agrupación S_2C del ligando fosfonio-ditiocarboxilato, S_2CPMe_3 , se acopla a los núcleos de ^{31}P directamente unidos al átomo de molibdeno con una constante $^2J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, demuestra de manera inequívoca que dicho ligando se une al átomo de Mo en la forma trihapto a través del átomo de C y de los dos de azufre. b) Los trabajos realizados en los últimos años han puesto de manifiesto que las estructuras de tipo η^3 -xantato o η^3 -tioxantato son más comunes de lo que en principio cabía esperar, y se han demostrado de manera concluyente al menos en los siguientes compuestos: $\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{COEt})_4$ ⁹, $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CSPr}^i)_2$ ¹¹, $\text{MoO}(\text{S}_2\text{COPr}^i)(\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OPr}^i)$ ⁸ y $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CSPr}^i)(\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{SPr}^i)$ ¹⁰.

Como se indicó con anterioridad, y en contraste con los resultados discutidos para el sistema de molibdeno, los productos mayoritarios de las

reacciones del complejo $WCl_2(CO)_2(PMe_3)_3$ con 2 equivalentes de KS_2COR ($R = Et$ o Pr^i), en THF, son siempre los dicarbonilos $W(S_2COR)_2(CO)_2(PMe_3)_n$. Es interesante destacar que para las sales de xantato utilizadas ($R = Et, Pr^i$) resulta posible el aislamiento tanto de los complejos que contienen un único ligando fosfina ($n = 1$), $W(S_2COR)_2(CO)_2(PMe_3)$ ($R = Et$ (X6); Pr^i (X7)) como los que poseen dos grupos PMe_3 coordinados ($n = 2$) $W(S_2COR)_2(CO)_2(PMe_3)_2$ ($R = Et$ (X8); Pr^i (X9)). Como se discutirá más adelante, las reacciones análogas con los xantato de metilo y terc-butilo, $ROCS_2^-$ ($R = Me, Bu^t$), producen sustancias de color rojo y aspecto aceitoso, cuyas propiedades espectroscópicas son muy similares a las observadas para los compuestos X8 y X9. Sin embargo, el único producto cristalino que se puede aislar de estos sistemas de reacción es el ditiocarbonato complejo $W(S_2CO)(CO)_2(PMe_3)_3$. Las condiciones de formación de esta sustancia y sus propiedades características se describirán en la última sección de este apartado.

Si la reacción del clorocarbonilo $WCl_2(CO)_2(PMe_3)_3$ con las sales KS_2COR ($R = Et, Pr^i$) se lleva a cabo bajo presión de CO (2-3 atm), no se observan cambios significativos, es decir, se obtienen los mismos productos que en ausencia de CO, pero si se realiza en presencia de 1 equiv de PMe_3 se obtienen exclusivamente los bis-fosfina derivados X8 y X9. Estas transformaciones transcurren de manera cuantitativa según se deduce de la aplicación de las técnicas de RMN y proporcionan rendimientos de producto aislado del orden del 80%. Los dos tipos de complejos, X6-X7 y X8-X9, se interconvierten con facilidad mediante asociación o disociación de PMe_3 , como se demuestra en la ecuación 4. El calentamiento moderado de las disoluciones de los bis-fosfina complejos $W(S_2COR)_2(CO)_2(PMe_3)_2$, acompañado de la acción intermitente del vacío sobre las mismas, induce la pérdida de



disoluciones de los bis-fosfina complejos $\text{W}(\text{S}_2\text{COR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$, acompañado de la acción intermitente del vacío sobre las mismas, induce la pérdida de PMe_3 y la consiguiente formación de los complejos X6 y X7, mientras que la adición de 1 equiv de PMe_3 sobre las disoluciones de estos últimos se traduce en su rápida transformación en los complejos X8 y X9. En algunos casos se ha observado que el calentamiento prolongado de las disoluciones del complejo X9 en THF, bajo presión reducida origina además pequeñas cantidades de un monocarbonilo complejo, cuyas propiedades espectroscópicas son muy similares a las del compuesto de Mo X3 y para el que, en consecuencia, puede proponerse la formulación $\text{W}(\text{S}_2\text{COPr}^i)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (X10).

Los resultados anteriores relativos a la reactividad de los compuestos X8 y X9 indican que de las posibles transformaciones que implican sustitución o disociación de ligandos coordinados, la transformación más favorable es la pérdida de PMe_3 , en lugar de la de CO, y ello está en buen acuerdo con la sugerencia¹⁸ de que la presencia de dos ligandos carbonilo en la esfera de coordinación del metal constituye la situación ideal, desde el punto de vista electrónico, para iones de configuración d^4 en complejos de este tipo.

Los dicarbonil-complejos X6 y X7, y el monocarbonilo X10, presentan propiedades físicas y espectroscópicas muy similares a las ya descritas para los compuestos análogos de molibdeno, y sobre esta base, puede

proponerse para los mismos estructuras de tipo X y XI, respectivamente. Así por ejemplo, los espectros de IR muestran bandas intensas en la región de $\nu(\text{CO})$, que aparecen a 1940 y 1840 cm^{-1} en los dicarbonilos X6 y X7 y a 1750 cm^{-1} en el monocarbonilo X10, así como tres absorciones características en la región 1250-1000 cm^{-1} atribuibles a los ligandos xantato. Por su parte, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran únicamente un singlete en la región de -15 a -8 ppm, con los correspondientes satélites debido a su acoplamiento con el núcleo de ^{183}W ($I = 1/2$, abundancia relativa 14.42%), mientras que los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ponen claramente de manifiesto la equivalencia de los ligandos xantato. En estos últimos se aprecia además la escisión de la señal de resonancia correspondiente al átomo de C, $S_2\text{COR}$ ($^2J_{\text{CP}} = 7-8 \text{ Hz}$) debida a su acoplamiento con los núcleos de ^{31}P presentes. Este hecho está de nuevo de acuerdo con una coordinación de tipo trihapto (estructura IX) para los ligandos xantato en estos compuestos.

Los compuestos X8 y X9 presentan características singulares cuya discusión requiere comentarios adicionales. Para éstos la aplicación de la bien conocida regla de los 18 electrones como la casi invariabilidad del número de coordinación 7 observado generalmente para el wolframio en los compuestos de esta clase, sugieren la existencia en las moléculas respectivas de dos tipos de xantato, uno bidentado, unido al átomo de W a través de los dos S, y el otro monodentado, es decir, coordinado únicamente a través de uno de los átomos de azufre. Los datos espectroscópicos, obtenidos para estos compuestos, parecen estar de acuerdo con la anterior observación y así, por ejemplo, los espectros de IR (Figura 3) muestran la existencia de cuatro bandas en la región 1250-1000 cm^{-1} , característica de los ligandos xantato, en lugar de las tres que aparecen en los restantes

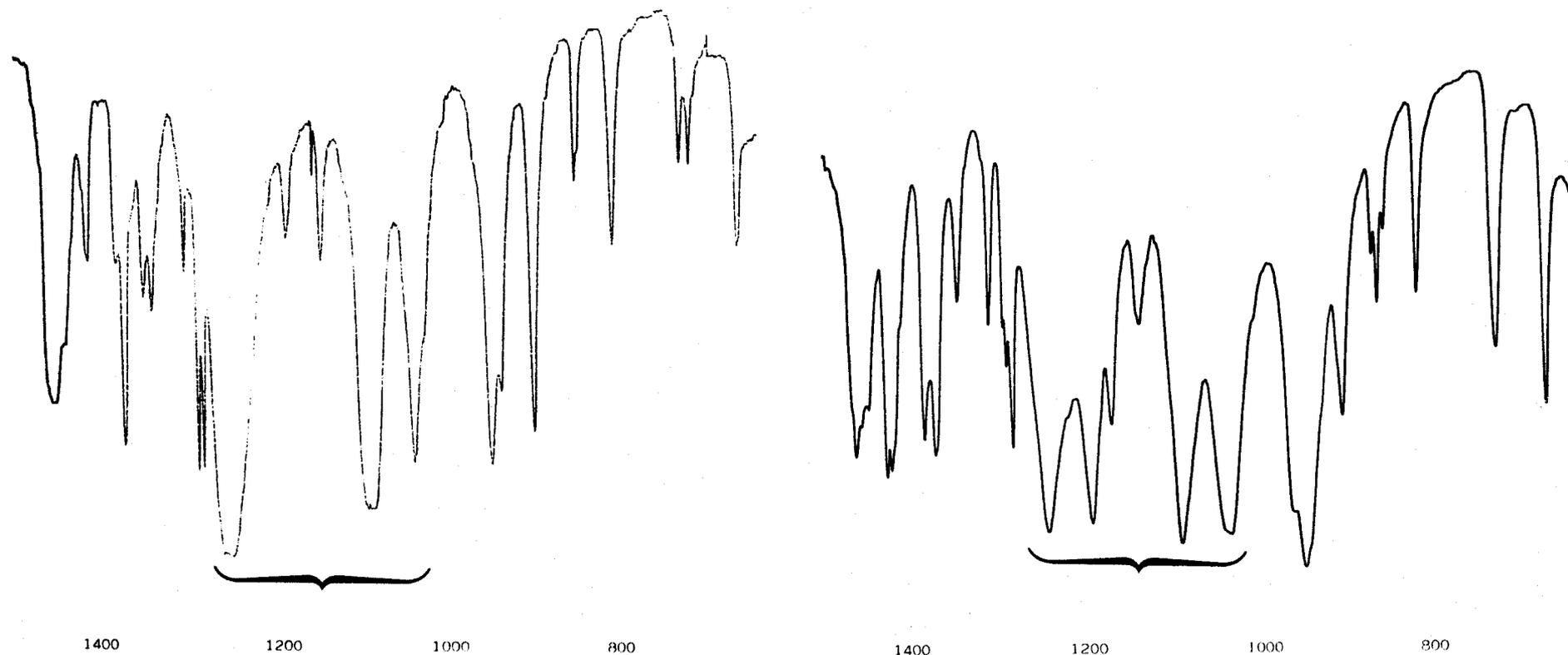
IR (nujol) $W(S_2COPr^i)_2(CO)_2(PMe_3)$ IR (nujol) $W(S_2COPr^i-S)(S_2COPr^i-SS')(CO)_2(PMe_3)_2$ 

Figura 3. Espectros de IR de los compuestos $W(S_2COPr^i)_2(CO)_2(PMe_3)$ (X6) y $W(S_2COPr^i-S)(S_2COPr^i-SS')(CO)_2(PMe_3)_2$ (X8).

compuestos de este tipo sintetizados en el presente trabajo.

A pesar de ello, los espectros de RMN de estas sustancias son relativamente simples y presentan una única serie de señales de resonancia para los dos ligandos xantato. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ consiste en un singlete a ≈ -8 ppm, con los correspondientes satélites originados por el acoplamiento con el núcleo de ^{183}W . Tanto el singlete como los satélites a él asociados permanecen inalterados en el rango de temperaturas investigado (-70 a $+30$ °C) y ello pone de manifiesto que el proceso fluxional responsable de la equivalencia de los ligandos xantato no implica la disociación de los ligandos PMe_3 . En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4), los dos grupos CO originan un triplete a ≈ 235 ppm ($^2J_{\text{CP}} \approx 25$ Hz), mientras que, a diferencia de los restantes compuestos de este tipo investigados en el presente trabajo, los átomos de carbono de los ligandos xantato aparecen en forma de singlete en las proximidades de 226 ppm. La ausencia de acoplamiento $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ se podría atribuir a la disociación del grupo xantato pero en una interpretación alternativa, que no requiere disociación de xantato pero que sería igualmente compatible con este proceso, cabe proponer que en estos compuestos no existe interacción entre el átomo de W y los de C de los ligandos xantato, es decir, que uno de estos ligandos se une al metal en la forma monohapto, a través de uno de los átomos de S, mientras que el otro actúa como ligando bidentado y utiliza los dos átomos de S en la formación de enlaces con el metal.

Para confirmar estas suposiciones, y establecer de forma definitiva la estructura de estos compuestos, se ha realizado, de manera independiente a esta Tesis Doctoral, un estudio de difracción de rayos X con el compuesto X9, es decir, $\text{W}(\text{S}_2\text{COPr}^i)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$, cuyos resultados se resumirán a

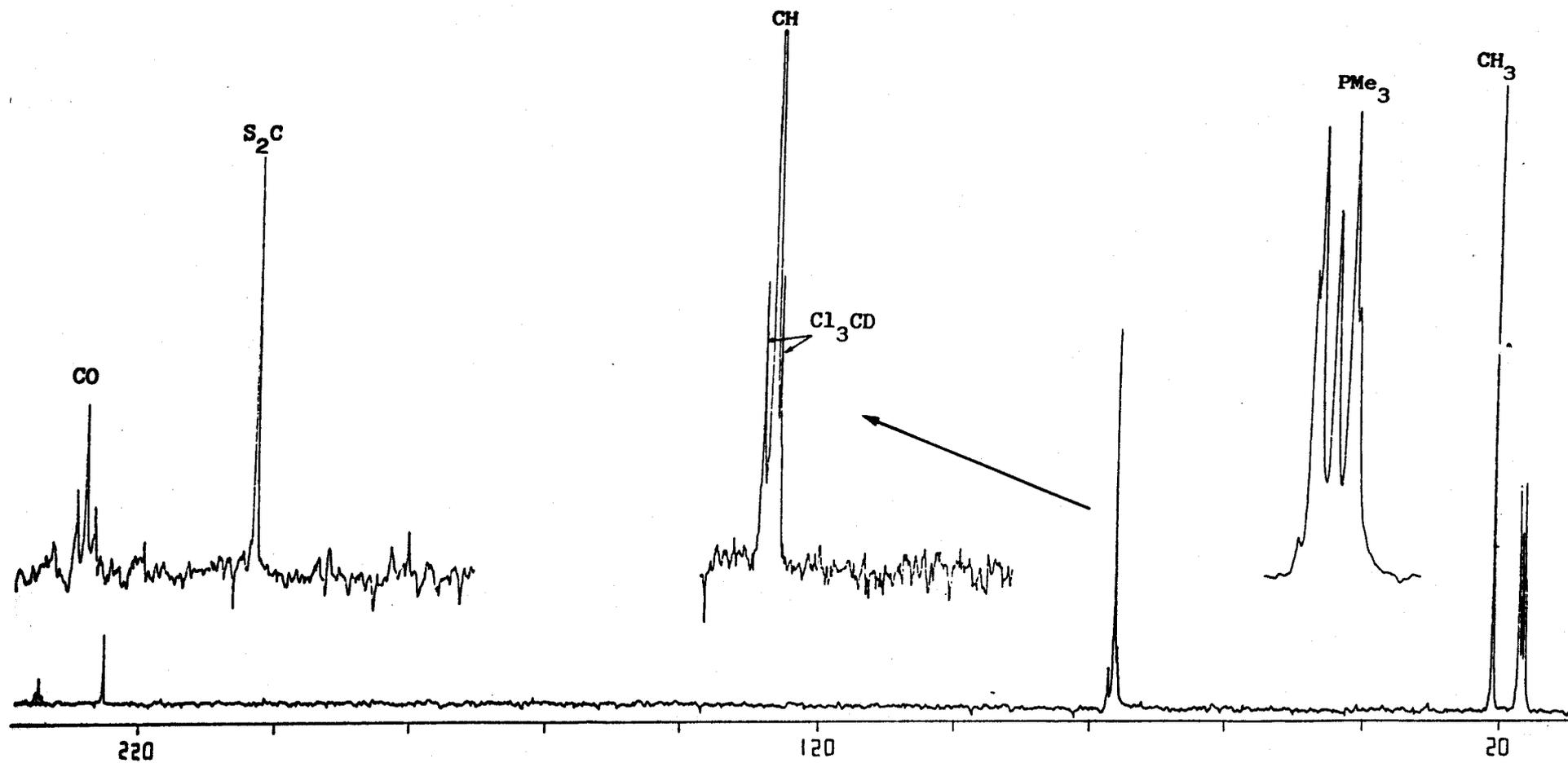


Figura 4. Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) del complejo $\text{W}(\text{S}_2\text{COPr}^{\text{I}}-\text{S})(\text{S}_2\text{COPr}^{\text{I}}-\text{SS}')(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (X8).

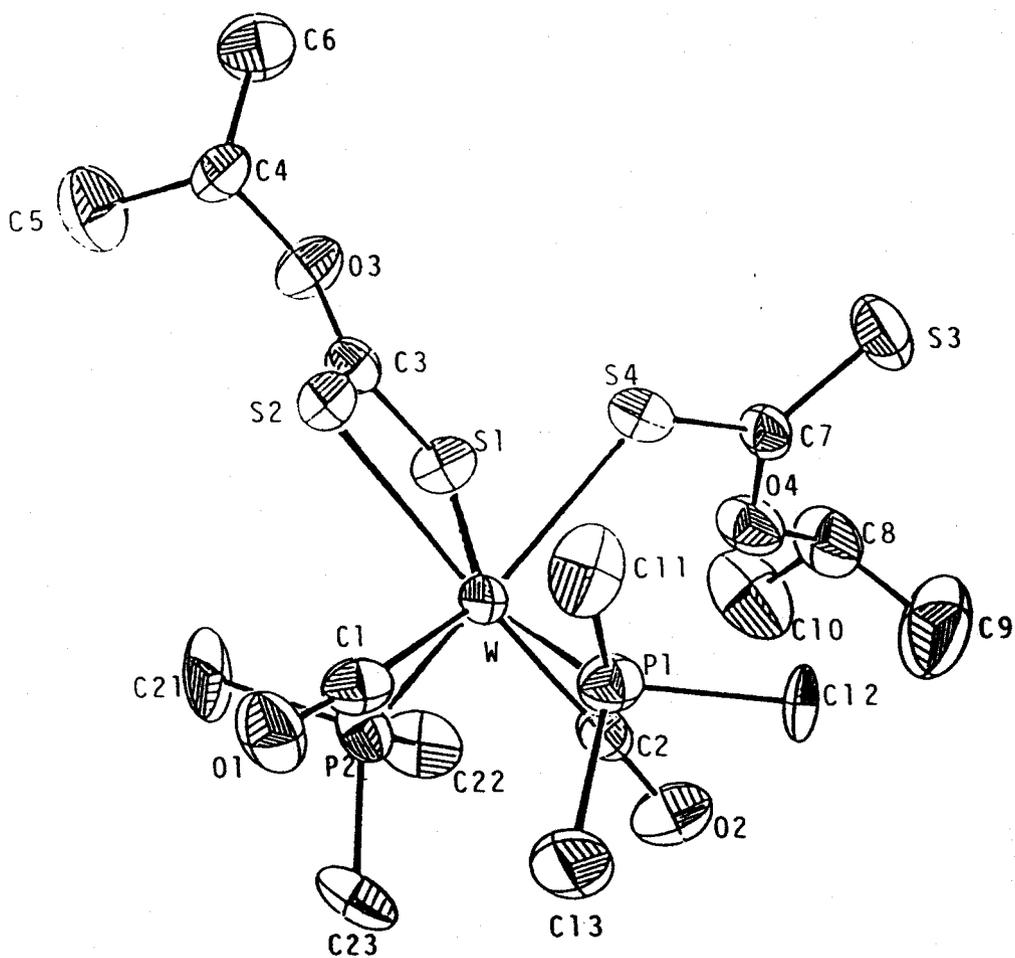


Figura 5. Estructura molecular del compuesto $W(S_2COPr^i-S)(S_2COPr^i-SS')(CO)_2(PMe_3)_2$ (X8).

este compuesto son similares a los descritos en la bibliografía para otras especies análogas y no se discutirán con detalle.¹⁹ Cabe únicamente comentar que la inexistencia de interacción directa entre el átomo central de W y el átomo de C del grupo ROCS_2 bidentado se pone de manifiesto en la separación de 3.02 Å que existe entre ambos átomos, valor muy superior a la suma de sus radios covalentes (1.58 (W) + 0.70 (C) = 2.28 Å),²⁰ y también apreciablemente mayor que las distancias análogas Mo-C de 2.274(5) y 2.302(6) Å encontradas respectivamente para las uniones trihapto en los xantato complejos $\text{MoO}(\eta^3\text{-S}_2\text{COPr}^i)(\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OPr}^i)^8$ y $\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{COEt})_4^9$.

Como se indicó con anterioridad, en algunas de las reacciones que originan los compuestos XI-XIO se producen además cantidades variables de los ditiocarbonato complejos $\text{M}(\text{S}_2\text{CO})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ (M = Mo (XII); W (X12)). Este hecho no resulta sorprendente, y existen en la bibliografía precedentes sobre la formación de complejos similares por reacción de xantato-complejos de los metales de transición con KS_2COR^1 o con diversas fosfinas.^{13,14,21} El grupo R del ligando ROCS_2^- parece influir en la formación del ligando S_2CO^{2-} , y así, en el sistema de Mo, sólo se produce el ditiocarbonato $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CO})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ (XII) en la reacción de $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ con KS_2COMe . El complejo XII se ha caracterizado por comparación de sus espectros de IR, ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ con los de una muestra preparada y caracterizada con anterioridad en nuestro Departamento.²²

En lo que respecta al complejo análogo de wolframio $\text{W}(\text{S}_2\text{CO})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ (X12) su formación depende también de la naturaleza del grupo R del ligando xantato. Así por ejemplo, la reacción del cloro-carbonilo $\text{WCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ con KS_2COPr^i no produce cantidades detectables del complejo X12. Análogamente la acción de un exceso de PMe_3

sobre las disoluciones del compuesto X9, $W(S_2COPr^i-S)(S_2COPr^i-SS')(CO)_2(PMe_3)_2$, origina sólo cantidades muy pequeñas del ditiocarbonato X12. En cambio, la reacción análoga de $WCl_2(CO)_2(PMe_3)_3$ con KS_2COR (R = Me, Et, Bu^t) da lugar, por el contrario, al ditiocarbonato X12 con rendimientos del 80, 50 y 20% respectivamente. Asimismo, la reacción del complejo X8, $W(S_2COEt-S)(S_2COEt-SS')(CO)_2(PMe_3)_2$, con PMe_3 transcurre con mayor rapidez que la del derivado análogo de Prⁱ X9, y produce el compuesto X12, con un rendimiento del 80%, por agitación a la temperatura ambiente durante 18 h. Como la presencia de un exceso de ligando $ROCS_2^-$ no modifica apreciablemente la velocidad de esta reacción, puede suponerse que la anterior transformación implica el ataque nucleófilo del átomo de azufre no coordinado del xantato monodentado sobre el grupo alcóxido del xantato dihapto, aunque existen otras explicaciones alternativas asimismo compatibles con los datos existentes.

El ditiocarbonato complejo de W X12, no descrito hasta el presente en la bibliografía, presenta propiedades físicas y espectroscópicas muy similares a las observadas para el análogo de molibdeno (Tablas 1-2). Su espectro de IR contiene dos absorciones muy intensa en la región de $\nu(CO)$ a 1920 y 1820 cm^{-1} , junto con otras dos bandas a 1710 y 1585 cm^{-1} debidas al ligando ditiocarbonato. Las señales de resonancia de sus espectros de RMN, tanto de 1H como de $^{13}C\{^1H\}$ y de $^{31}P\{^1H\}$ son anchas, debido probablemente a su naturaleza fluxional. Aunque por enfriamiento a temperaturas próximas a $-60^\circ C$ se consigue la resolución parcial de los espectros de RMN, los datos obtenidos son insuficientes para efectuar una proposición definitiva sobre la estructura de este compuesto, la cual debe, por otra parte, ser muy similar a la encontrada mediante difracción de rayos X para el complejo análogo de Mo.²²

V.3. BIBLIOGRAFIA

- 1 Coucouvanis, D. *Progr. Inorg. Chem.* 1970, 11, 233; Coucouvanis, D. *ibid.* 1979, 26, 301.
- 2 a) McDonald, J. W.; Corbin, J. L.; Newton, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 1970. b) Newton, W. E.; Chen, G. J.; McDonald, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 1318. c) Maata, E. A.; Wentworth, R. A. D.; Newton, W. E.; McDonald, J. W.; Watt, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 1320.
- 3 Willense, J.; Cras, J. A.; Steggerda, J. J.; Keijzers, C. P. *Struct. Bonding (Berlin)* 1976, 28, 83.

- 4 Zeise, W. C. *Recueil de Memoires de l'Acad. Roy. des Sciences de Copenhagen* 1815, 1, 1. Tomado de la referencia 1.
- 5 a) Fackler, J. P. Jr; Thompson, L. D.; Lin, I. J. B.; Stephenson, T. A.; Gould, R. O.; Alison, J. M. C.; Fraser, A. J. F. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 2397. b) Tsipis, C.; Manoussakis, G.; Kessissoglou, E. D. P.; Huffman, J. C.; Lewis, L. N.; Adams, M. A.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 1458. c) Bianchini, C.; Ghilardi, C. A.; Meli, A.; Orlandini, A. *Inorg. Chem.* 1983, 22, 2188.
- 6 Young, C. G.; Roberts, S. A.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* 1986, 25, 3667.
- 7 Abrahamson, H. B.; Freeman, M. L.; Hossain, M. B.; Helm, D. van der *Inorg. Chem.* 1984, 23, 2286.
- 8 Carmona, E.; Galindo, A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Puerta, C. *Inorg. Chem.* 1986, 25, 3804.
- 9 Cotton, F. A.; Extine, M. W.; Niswander, R. H. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 692.
- 10 Carmona, E.; Galindo, A.; Guille-Photin, C.; Laï, R.; Monge, A.; Ruiz, C.; Sánchez, L. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 488.
- 11 Hyde, J.; Venkatasubramanian, K.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 414.
- 12 Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Pérez, P.; Sánchez, L. *J. Inorg. Chem.* 1989, 28, 2120.
- 13 Fackler, J. P. Jr; Seidel, W. C. *Inorg. Chem.* 1969, 8, 1631.
- 14 Alison, J. M. C.; Stephenson, T. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 254.
- 15 Paparizos, C.; Fackler, J. P. Jr *Inorg. Chem.* 1980, 19, 2886.
- 16 Carmona, E.; Sánchez, L.; Poveda, M. L.; Jones, R. A.; Hefner, J. G. *Polyhedron* 1983, 2, 797.

- 17 Carmona, E.; Galindo, A.; Sánchez, L.; Nielson, A. J.; Wilkinson, G. *Polyhedron* 1984, 3, 347.
- 18 Carmona, E.; Doppert, K.; Marín, J. M.; Poveda, M. L.; Sánchez, L.; Sánchez-Delgado, R. *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 530.
- 19 Carmona, E.; Contreras, L.; Sánchez, L.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1989, 2003.
- 20 Slater, J. C. *J. Chem. Phys.*, 1964, 41, 3199.
- 21 Cornock, M. C.; Gould, R. O.; Jones, C. L.; Owen, J. D.; Steele, D. F.; Stephenson, T. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 496.
- 22 Alvarez, R.; Carmona, E.; Marín, J. M.; Poveda, M. L.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 2286.

VI. CONCLUSIONES

1. Los estudios de espectroscopía de IR y RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C , realizados con los compuestos de composición $\text{W}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CX})(\text{CO})\text{-}(\text{PMe}_3)_2$ indican la existencia en disolución de una mezcla de isómeros en equilibrio, el dihaptoacilo hexacoordinado de la composición anterior y el alquil-carbonilo heptacoordinado $\text{W}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CX})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$. Los isómeros dihaptoacilo exhiben un comportamiento complejo en disolución que se puede analizar considerando la existencia de dos procesos fluxionales independientes, uno asociado al movimiento de balanceo del ligando acilo respecto al eje $\text{Mo} - \eta^2\text{-C(O)R}$ y el otro debido al grupo ditiocarbamato.

2. El aislamiento de numerosos alquil-derivados de W(II) de composición $\text{W(R)}(\text{S}_2\text{CX})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ demuestra que los complejos de este tipo no son poco frecuentes, como se suponía de forma generalizada, y está de acuerdo con la sugerencia de que son los productos cinéticos de la reacción de los clorocarbonilos $\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ con agentes alquilantes.

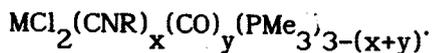
3. La estabilidad relativa de los complejos heptacoordinados alquil-carbonilo $\text{L}_n\text{M(CO)R}$ y sus isómeros hexacoordinados dihaptoacilo $\text{L}_n\text{M(C(O)R)}$ depende tanto de los factores estéricos como de los

electrónicos. Así, el incremento de los requerimientos estéricos del grupo alquilo favorece la estructura dihaptoacilo (y viceversa) mientras que un aumento de la densidad de carga negativa sobre el metal favorece la formación de los isómeros alquil-carbonilo.

4. Se ha demostrado que la formación de acetilos agósticos de Mo, de composición $\overline{\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)}(\text{S}_2\text{CX})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, en los que existe una fuerte interacción entre un enlace alifático C-H del grupo aceto y el centro metálico, no es un hecho aislado, al generalizarse la síntesis de estos compuestos con preparación de otros conteniendo diversos ligandos ditioácidos. La interacción agóstica se ha demostrado mediante estudios de RMN (^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) y se ha confirmado mediante un estudio de difracción de rayos X. Estos compuestos proporcionan evidencias sobre la posibilidad de que una especie de este tipo actúe como intermediato en la reacción de inserción de monóxido de carbono en los enlaces metal-carbono.

5. Los datos espectroscópicos obtenidos para los compuestos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{S})\text{OR})(\text{S}_2\text{COR}')(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ sugieren la existencia de una interacción dihapto entre el ligando monotiocarboxilato y el átomo metálico. Dicha interacción se ha demostrado de forma inequívoca mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal. Los mencionados compuestos constituyen probablemente el producto final de la descomposición que sufren los acilos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})(\text{S}_2\text{COR}')(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$.

6. El producto inicial de las reacciones de los clorocarbonilo complejos $\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) con diversos isonitrilos, CNR , es el monoisonitrildicarbonilo $\text{MCl}_2(\text{CNR})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$, el cual puede reaccionar con PMe_3 o con CNBu^t dando lugar a los productos finales observados



7. Los estudios de espectroscopía de IR y RMN de 1H , $^{31}P\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$, realizados con los compuestos de composición $MCl_2(CNR)(CO)(PMe_3)_3$ ($M = Mo, W$) sugieren que la estructura encontrada en estado sólido para dichos complejos, mediante un estudio de difracción de rayos X, persiste en disolución.

8. El proceso de acoplamiento reductor de dos moléculas de isonitrilo coordinadas, con formación de un bis(alquilamino)acetileno, se ha extendido a un sistema que contiene ligandos trimetilfosfina similar al estudiado por Lippard. Se concluye que el modo de coordinación del ligando acetileno es similar al encontrado en otros compuestos anteriormente descritos.

9. Los estudios sobre la reactividad de los compuestos $W(S_2COR)_2(CO)_2(PMe_3)_2$ indican que de las posibles transformaciones que implican sustitución o disociación de ligandos coordinados, la más favorable es la pérdida de PMe_3 , en buen acuerdo con la sugerencia de que la presencia de dos ligandos carbonilo en la esfera de coordinación del metal constituye la situación ideal, desde el punto de vista electrónico, para iones de configuración d^4 en este tipo de complejos.

10. Las propiedades espectroscópicas de los xantato complejos de composición $W(S_2COR-S)(S_2COR-SS')(CO)_2(PMe_3)_2$, sugieren que uno de los ligandos xantato se une al átomo W en la forma monohapto mientras que el otro, lo hace a través de los dos átomos de azufre. Esta suposición se ha confirmado mediante un estudio de difracción de rayos X realizado con el derivado de Pr^i . La situación anterior contrasta con el comportamiento

observado para los derivados $M(S_2COR)_2(CO)_n(PMe_3)_{3-n}$ ($M = Mo, W$) en los que se sugiere una coordinación de tipo trihapto ($S,S',C-S_2COR$) del ligando xantato.

11. La reacción de los clorocomplejos $MCl_2(CO)_2(PMe_3)_3$ ($M = Mo, W$) con diversos xantatos, KS_2COR , ha permitido la caracterización, en algunos casos, de derivados ditiocarbonato de estos elementos, de composición $M(S_2CO)(CO)_2(PMe_3)_3$. El ligando S_2CO^{2-} , se forma probablemente por ataque nucleófilo de un átomo de azufre de una molécula de xantato sobre el grupo alcóxido de un ligando xantato coordinado.

LEOPOLDO CONTRERAS BUCETA

Alquinos, acilos y compuestos heptacoordinados
conteniendo ligandos isocitralos y xantato de molibdeno
y wolframio en estado de oxidacion II

APTO COM LAODE

17 Septiembre 1990

~~Leopoldo~~
Leopoldo

Hana
M

Vivero Joder
Antm



500412846

FQU I T/480