

UNIVERSIDAD DE SEVILLA



SINTESIS Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE DIVERSOS
ACILOS E HIDRUROS COMPLEJOS DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO

Antonio Pizzano Mancera

Diciembre 1994

SINTESIS Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE DIVERSOS
ACILOS E HIDRUROS COMPLEJOS DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO

por

Antonio Pizzano Mancera

T
560

Trabajo presentado para aspirar
al Título de Doctor en Química.
Sevilla, Diciembre de 1994

Antonio Pizzano Mancera

Fdo: Antonio Pizzano Mancera



Los Directores:

Ernesto Carmona Guzmán

Fdo: Ernesto Carmona Guzmán
Catedrático de Química Inorgánica

Luis J. Sánchez Fernández

Fdo: Luis J. Sánchez Fernández
Investigador del CSIC.

Agradecimientos

Quisiera agradecer en estas líneas a todos aquellos que me han ayudado a elaborar este trabajo:

Al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla por las facilidades ofrecidas durante la realización de este trabajo.

A la Junta de Andalucía por la concesión de una Beca durante el tiempo de realización de esta Tesis Doctoral.

A los directores del trabajo, los doctores Ernesto Carmona y Luis Sánchez, sin cuya ayuda, apoyo y enseñanzas la realización del mismo no habría sido posible.

A mis compañeros de laboratorio, y en general a todos los miembros del grupo de química organometálica, responsables de que las horas de trabajo se hicieran más agradables.

Por último, aunque no por ello menos importante, a mi familia, que me ha ayudado en todo momento.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARÍA GENERAL

Queda inscrita esta Tesis en el
al folio 182 número 125 del libro
correspondiente.

Sevilla,

23 OCT. 1934
El Jefe del Negociado de Tesis,

Alonso Kaffke

A mis Padres

INDICE

CONSIDERACIONES GENERALES	1
MATERIALES	5
RELACION DE COMPUESTOS ESTUDIADOS.....	7

CAPÍTULO I: ACIL DERIVADOS DE MO(II).

1) INTRODUCCIÓN.....	11
1.1) Acilos con coordinación agóstica.....	12
1.2) Reacciones de desprotonación de acilos	17
1.3) Preferencia entre el CO y los isonitrilos, CNR por la inserción en un enlace metal-alquilo.....	21
1.4) Reacciones de reducción de un grupo acilo coordinado	30
2) METODOS EXPERIMENTALES.....	37
3) RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	73
3.1) Acil Derivados que contienen ligandos quelatantes	73
3.1.1) Derivados con ligandos de tipo acetilacetato.....	73
3.1.2) Acilos que contienen un ligando trimetilfosfonioxantato	78
3.1.3) Derivados con ligandos bis(pirazolil)boratos	82
3.2) Reacciones de los dihaptoacilos de Mo(II)	86
3.2.1) Reacciones de desprotonación de los acilos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{X-X})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ (X-X = $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_4$, Bp).....	86
3.2.2) Reacciones con CO	90
3.2.2.1) Derivados de acetilacetato y bis(pirazolil)borato	91
3.2.2.2) Compuestos con ligandos xantato	93
3.2.3) Reacciones con isonitrilos	99
3.2.3.1) Caracterización de los complejos $\text{Bp}'\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})(\text{CNR}')\text{CO}(\text{PMe}_3)$	99
3.2.3.2) Caracterización de los iminoacilos $\text{Bp}'\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NR}')\text{R})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$	102
3.2.3.3) Algunas consideraciones acerca de la isomerización acil-isonitrilo--iminoacilcarbonilo ...	108

3.2.4) Reacciones de hidrobtoración de acilos e iminoacilos	112
3.2.4.1) Síntesis y Caracterización de los productos hidrobtorados.....	112
3.2.4.2) Algunos comentarios de interés acerca de las reacciones de hidrobtoración	117
4) REFERENCIAS.....	121
 CAPÍTULO II: HIDRURO COMPLEJOS DE MO(II) Y W(II)	
1) INTRODUCCION.....	129
1.1) Modos de Coordinación	130
1.2) Síntesis	131
1.3) Caracterización Estructural y Espectroscópica.....	133
1.4) Reactividad	135
2) METODOS EXPERIMENTALES.....	139
3) RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	145
2.1) Síntesis y Caracterización de los compuestos $MH(Cl)(CO)_2(PMe_3)_3$	146
2.2) Reacciones de Metátesis.....	150
2.3) Reacciones con Disulfuro de Carbono	152
4) REFERENCIAS.....	157
 CONCLUSIONES	 163

Abreviaturas utilizadas.

Bp = dihidrobis(1-pirazolil)borato, $H_2B(pz)_2$

Bp* = dihidrobis(3,5-dimetil-pirazolil)borato, $H_2B(pz^*)_2$

Bp' = Bp o Bp*

Cp = ciclopentadienilo, C_5H_5

Cy = ciclohexilo, C_6H_{11}

dmpe = 1,2-bis(dimetilfosfina)etano

Et = etilo, C_2H_5

i-Pr = *iso*-propilo

Me = metilo, CH_3

t-Bu = *terc*-butilo

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

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

Abreviaturas empleadas para RMN.

c = cuartete

d = doblete

da = doblete ancho

m = multiplete

s = singlete

sa = singlete ancho

t = triplete

CONSIDERACIONES GENERALES.

La Química Organometálica de los elementos de las series de transición ha experimentado un notable desarrollo durante las tres últimas décadas y en la actualidad constituye un área de gran importancia debido al interés teórico y a sus diversas aplicaciones en síntesis orgánica y en procesos de carácter técnico.

Los acilos de los metales de transición forman un grupo de compuestos de especial significación y relevancia dentro de la química organometálica. En nuestro laboratorio se han estudiado diversos complejos de esta clase que contienen a los elementos Mo, W, Pd y Ni. Por lo que respecta a los metales del grupo *6d* (Mo y W) el estudio se ha circunscrito a especies formalmente exacoordinadas que contienen al centro metálico en estado de oxidación II, y en especial al estudio de la estabilidad de dichos acilos respecto a los alquilcarbonilos isómeros y al de los factores que influyen en el modo de coordinación del ligando acilo.

La presente Tesis Doctoral pretende efectuar una contribución a la Química Organometálica de los elementos molibdeno y wolframio. La memoria se ha dividido en dos capítulos, cada uno de los cuales consta de una breve introducción en la que se exponen los antecedentes bibliográficos de mayor relevancia, una parte experimental, en la que se describen los detalles de la preparación de los nuevos compuestos presentados, la exposición de los resultados y la discusión de los mismos, y finalmente la bibliografía empleada. Las conclusiones se exponen al final de la presente memoria. El contenido de cada uno de estos capítulos es el siguiente:

I) Acil derivados de Mo(II). Síntesis, Caracterización y Reactividad.

En la primera parte de este capítulo se describen diversos acilos de composición $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{R})(\text{X}-\text{X})(\text{CO})_n(\text{PMe}_3)_{3-n}$ ($n = 1$ ó 2), donde X-X simboliza un ligando aniónico quelatante del tipo acetilacetato, xantato o bis(pirazolil)borato. Este estudio complementa el trabajo realizado con anterioridad por Contreras Buceta^{5b} en este campo.

En segundo lugar se aborda el estudio de la reactividad de diversos acilos complejos, algunos de ellos preparados con anterioridad por nuestro grupo de trabajo, y otros descritos por primera vez en esta Memoria. En particular se analizan: (a) *Formación de enolatos*. Se ha investigado la acción de las bases fuertes sobre varios compuestos representativos, y en un par de casos se ha observado la desprotonación del ligando acilo y la alquilación

posterior con MeI. (b) *Reacciones con CO*. Dan lugar a los dicarbonilos de composición $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)R})(\text{X-X})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$, salvo en los compuestos que contienen ligandos de tipo xantato, en los que se ha observado, junto con la coordinación de una molécula de CO, la inserción de un átomo de azufre proveniente del ligando xantato en el enlace metal-acilo. (c) *Reacciones con isonitrilos orgánicos*. La interacción de los acilos que contienen ligandos bis(pirazolil)borato con los isonitrilos conduce a los acil-isonitrilos esperados, los cuales se isomerizan a los carbonil-iminoacilos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(NR')R})\text{Bp}'(\text{CO})_2\text{PMe}_3$. (d) *Reacciones de hidroborcación*. Se informa a este respecto de la capacidad del ligando Bp^* para actuar como un reactivo hidroborante de fragmentos C(X)R ($\text{X} = \text{O}, \text{N-}t\text{-Bu}$) coordinados al metal en reacciones intramoleculares regioespecíficas.

II) Hidruros de Mo(II) y W(II).

En este capítulo se describen la síntesis y la caracterización de diversos hidruros de composición $\text{MH}(\text{Cl})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) y se estudia su reactividad frente a las sales de diversos ligandos quelatantes (ditiocarbamato, xantato o acetilacetato), y al disulfuro de carbono.

Conviene señalar que parte de los resultados se discuten en esta Memoria se han publicado en fechas recientes en revistas especializadas, agrupados en los siguientes trabajos de investigación:

1. "Agostic Acetyl Complexes of Molybdenum. Solution Behavior and Solid State Structure. *Organometallics* **1992**, *11*, 3971.
2. "Transition-Metal Acyl and Iminoacyl Chemistry. Observation of Some Unusual Rearrangements in Mo and W Complexes". *Helv. Chim. Acta* **1992**, *407*.
3. "Seven-Coordinate Hydride Complexes of Mo and W. Crystal and Molecular Structure of $\text{MH}(\text{Cl})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ ". *Organometallics* **1993**, *12*, 4228.
4. Molybdenum and Tungsten Complexes of S_2CPMe_3 and Related Ligands. Crystal and Molecular Structures of $\text{W}(\eta^3\text{-S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$, $[\text{Mo}(\eta^2\text{-S}_2\text{C(H)PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]\cdot\text{BF}_4$, and $[\text{Mo}(\eta^3\text{-SC(SMe)PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5569.

5. Thermal Conversion of η^2 -Acyl(Isocyanide) Complexes into the Isomeric η^2 -Iminoacyl(Carbonyl) Derivatives." *J. Am. Chem.Soc.* en prensa.

MATERIALES .

Los análisis elementales de los nuevos compuestos incluidos en esta Memoria se han realizado en el centro Pascher Microanalytical Laboratory, Remagen (Alemania) y en el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sevilla. Los espectros de IR se han registrado en los espectroscopios Perkin-Elmer modelos 883 y FT-16PC y los de resonancia magnética nuclear en los espectroscopios Varian, modelo XL-200 y Bruker, modelos AMX-300 y AMX-500. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^{11}B y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se han determinado con respecto al H_3PO_4 (85%) y al NaBH_4 (disuelto en CD_3COCD_3) como referencias externas, respectivamente. Mientras que los de ^1H y ^{13}C están referenciados con respecto al tetrametilsilano, usando las señales de resonancia de ^1H y ^{13}C del disolvente empleado en cada caso como referencia interna.

Como la mayoría de los compuestos preparados y de los reactivos utilizados reaccionan rápidamente con el oxígeno y la humedad ambientales, todas las preparaciones se han llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk para este tipo de trabajos.¹ Los disolventes se han empleado recién destilados, anhidros y desoxigenados. La fracción de éter de petróleo utilizada tiene su punto de ebullición entre 40 y 60 °C.

Los ligandos trimetilfosfina² *tert*-butilisonitrilo,³ 2,2,5,5-tetrametilheptan-1,3-dionato de talio,⁴ metilxantato de potasio, *iso*-propilxantato de potasio,⁵ dihidrobis(pirazolil)borato de potasio,⁶ dihidrobis(3,5-dimetilpirazolil)borato de potasio,⁷ dideuterobis(3,5-dimetilpirazolil)borato⁸ de sodio, se han preparado mediante los procedimientos descritos en la bibliografía.

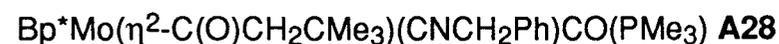
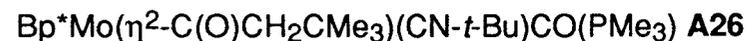
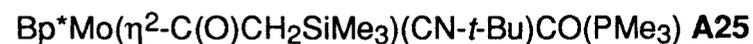
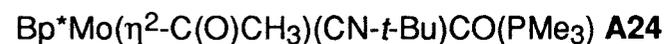
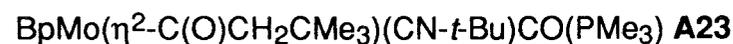
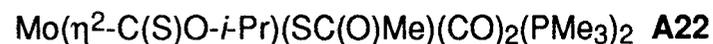
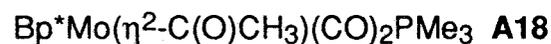
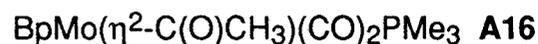
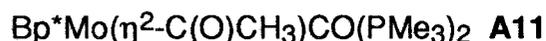
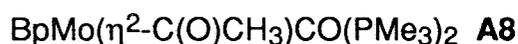
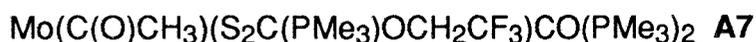
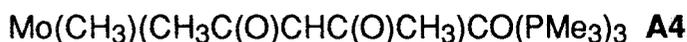
Los acilos de composición $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Me}$, CH_2SiMe_3 , CH_2CMe_3)⁹ y los dicloruros $\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W)¹⁰ se han preparado también siguiendo los métodos previamente descritos.

Los estudios de difracción de Rayos X de los compuestos incluidos en la presente memoria han sido llevados a cabo por los Dres. Enrique Gutiérrez, Angeles Monge, y Caridad Ruiz, de la Universidad Complutense de Madrid-Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

Referencias

- (1) Shriver, D. F.; *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, Willey, Interscience, 1986.
- (2) (a) Wolfsberger, W.; Schmidbaur, H. *Synth. and React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, *4*, 194; (b) Luetkens, M. L. Jr.; Sattelberger, A. P.; Murray, H. H.; Basil, J. D.; Fackler, J. P. Jr. *Inorg. Synth.* **1990**, *26*, 7.
- (3) Gokel, G. W.; Widera, R. P.; Weber, W. P. *Org. Synth.* **1976**, *55*, 96.
- (4) (a) Lee, A. G. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2007; (b) Pomic, N. S.; Trwiter, M. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1791.
- (5) Los alquilxantatos se han preparado por adición de CS₂ sobre una disolución de KOH en el alcohol correspondiente.
- (6) Trofimenko, S. *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 99.
- (7) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170.
- (8) Reger, D. L.; Lindemann, J. A.; Lebioda, L. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1890.
- (9) (a) Carmona, E.; Contreras, L.; Poveda, M. L.; Sánchez, L. J.; Atwood, J. L.; Rogers, R. D. *Organometallics* **1991**, *10*, 61; (b) Carmona, E.; Contreras, L.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Sánchez, L. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 71.
- (10) 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



$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{Me})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ **A30**
 $\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ **A31**
 $\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{NCy})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ **A32**
 $\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{NCH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ **A33**
 $\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{NXy})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ **A34**
 $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{Me})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ **A35**
 $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NXy})\text{Me})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ **A36**
 $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ **A37**

$\text{HB}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{HC}(\text{O})\text{Me})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ **A38**
 $\text{HB}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{HC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CN-}t\text{-Bu})\text{CO}(\text{PMe}_3)$ **A39**
 $\text{HB}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{HC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CNCy})\text{CO}(\text{PMe}_3)$ **A40**
 $\text{HB}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{HC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CNCH}_2\text{Ph})\text{CO}(\text{PMe}_3)$ **A41**
 $\text{HB}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{HC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CNXy})\text{CO}(\text{PMe}_3)$ **A40**
 $\text{HB}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{HC}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{Me})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ **A43**
 $\eta^1\text{-HB}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{HC}(\text{O})\text{Me})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ **A44**

$\text{MoH}(\text{Cl})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ **H1a**
 $\text{WH}(\text{Cl})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ **H1b**

$\text{MoH}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ **H2a**
 $\text{WH}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ **H2b**
 $\text{MoH}(\text{S}_2\text{CO-}i\text{Pr})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ **H3a**
 $\text{WH}(\text{S}_2\text{CO-}i\text{Pr})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ **H3b**
 $\text{WH}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ **H4b**
 $\text{WH}(\text{acac})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ **H5b**

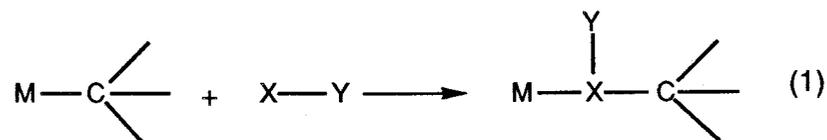
$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$ **H6a**
 $[\text{W}(\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$ **H6b**
 $\text{W}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ **H7b**

CAPITULO I

ACIL DERIVADOS DE Mo(II)

INTRODUCCION

La inserción de una molécula insaturada XY en un enlace metal de transición-carbono es una reacción muy común en química organometálica¹ (Ec. 1). Se conocen ejemplos de inserción de CO, CNR, alquenos, alquinos..., en el enlace M-C.² De ellas, la del monóxido de carbono es sin duda la que



mayor atención ha recibido, debido a su estrecha relación con diversos procesos industriales de obtención de derivados carbonílicos a partir de hidrocarburos.

Paralelamente, las reacciones de inserción de los isonitrilos para dar iminoacilos, han sido también objeto de estudio, tanto por su interés intrínseco como por su similitud con las de carbonilación (Ec. 2 y 3).



Se conocen diferentes modos de coordinación de los ligandos acilo e iminoacilo. En los compuestos de tipo monohapto, el grupo C(X)R (X = O, NR') se une al átomo metálico a través del carbono mediante un enlace covalente sencillo (Estructura A, Figura 1). En otras especies el grupo acilo o iminoacilo se enlaza además mediante el heteroátomo (O o N), en un modo de coordinación que se denomina dihapto (Estructura B, Figura 1). Se ha descrito un tercer modo de coordinación para el ligando acilo, en el que un enlace C-H en posición β respecto al metal, se une con éste mediante una interacción no-clásica (Estructura C, Figura 1), que en lo sucesivo, se designará con el término agóstico.³

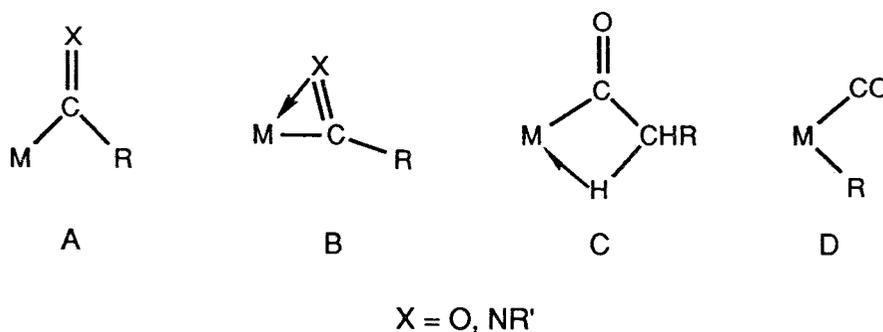


Figura 1

Este modo de enlace entre el ligando acilo y el metal se ha observado únicamente en algunos compuestos de Mo preparados en nuestro laboratorio. Desde la publicación del primer compuesto de este tipo,^{4a} se ha dedicado un considerable esfuerzo al estudio de los factores que determinan la adopción de la estructura de tipo C y su estabilidad respecto a las B o D (alquilcarbonilo). Este trabajo se ha visto reflejado en varias publicaciones⁴ y dos tesis doctorales.⁵

En la discusión que sigue sólo se hará referencia a aquellos aspectos relacionados directamente con los resultados expuestos en esta memoria: acilos con coordinación agóstica, reacciones de desprotonación de acilos, preferencia del CO o de los isonitrilos por la inserción en un enlace metal-alquilo y reacciones de reducción de acilos.

1.1) Acilos con coordinación agóstica

Aunque los enlaces C-H, en especial aquéllos en los que el átomo de carbono posee hibridación sp^3 se han considerado, por lo general, como químicamente inertes, se conoce un número importante de compuestos en los que dicho enlace interacciona directamente con un átomo metálico al que dona densidad electrónica.⁶ Los primeros compuestos agósticos se describieron en 1965,⁷ y aunque entonces no despertaron gran atención, en fechas recientes se han propuesto como intermedios en los procesos de polimerización de olefinas catalizados por un centro metálico,⁶ y tienen una estrecha relación con los procesos de activación de hidrocarburos.⁸ Por ello, constituyen un área de notable interés dentro de la química organometálica.

Una interacción agóstica consiste en un enlace de tres centros y dos electrones, en el que se pueden diferenciar dos componentes, como ocurre en otras interacciones no clásicas: una de tipo σ , desde el orbital enlazante σ_{CH} a un orbital vacío en el centro metálico, y otra π desde un orbital ocupado del metal a un orbital de antienlace σ_{CH}^* (figura 2).⁹

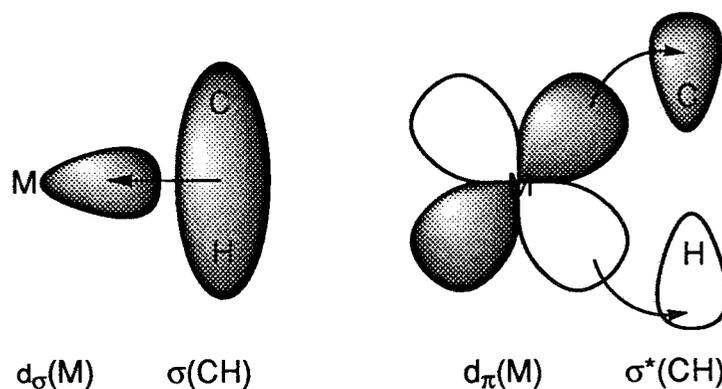
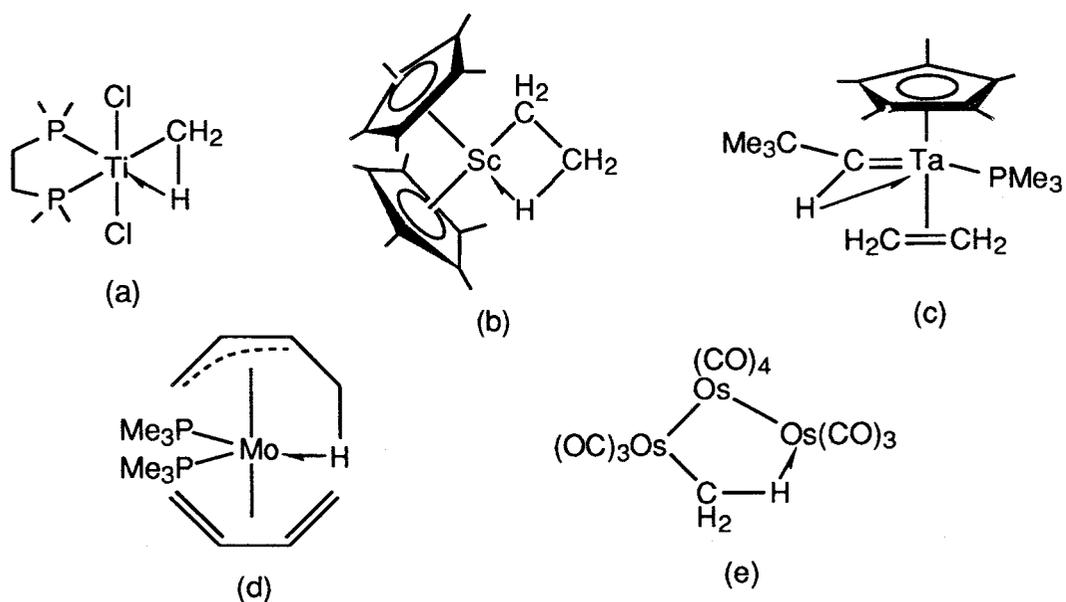


Figura 2

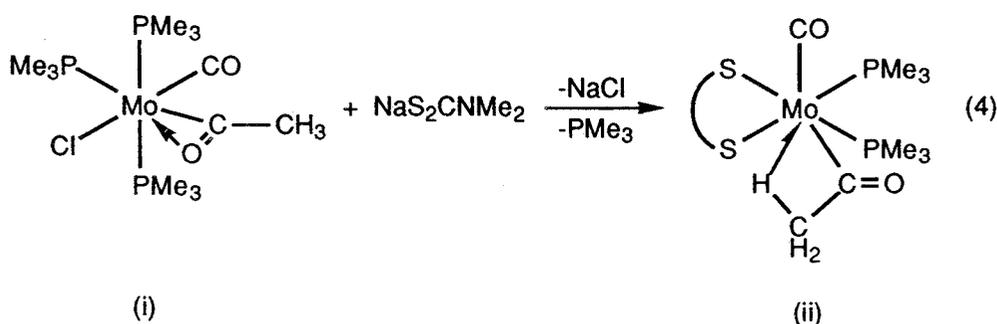
Ambas componentes llevan consigo una disminución del orden del enlace C-H. Es razonable esperar que el predominio de la componente σ sobre la π aumente la electrofilia del fragmento hidrocarbonado, y que ésta disminuya si la componente que domina es la π .⁹

Se conoce una gran cantidad de compuestos que presentan interacción agóstica, y en la mayoría de ellos, el enlace C-H pertenece a un grupo alquilo, o a uno de tipo alquilideno.⁶ En la Figura 3 se muestran algunos ejemplos representativos.¹⁰

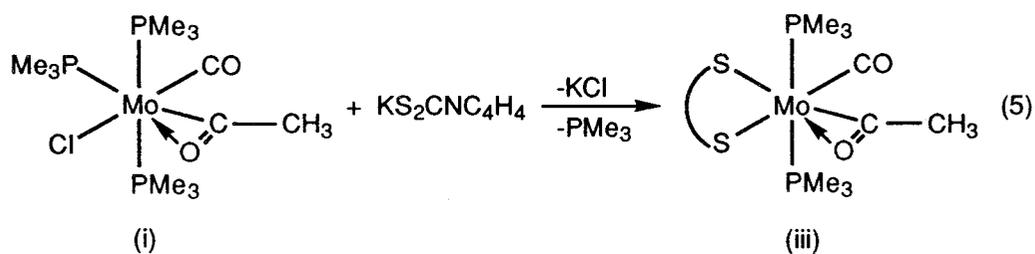


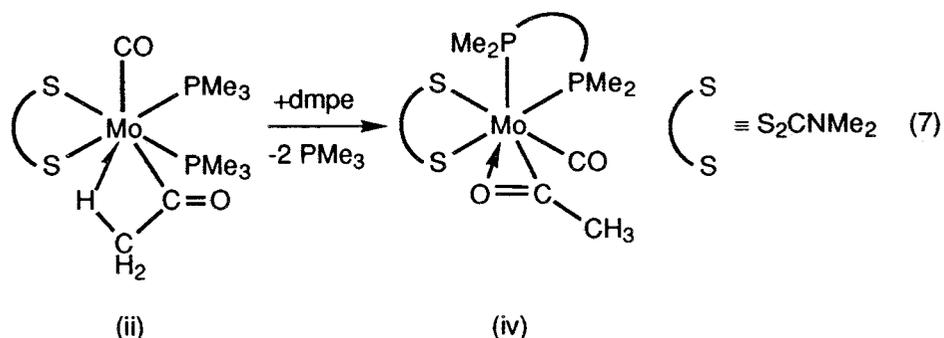
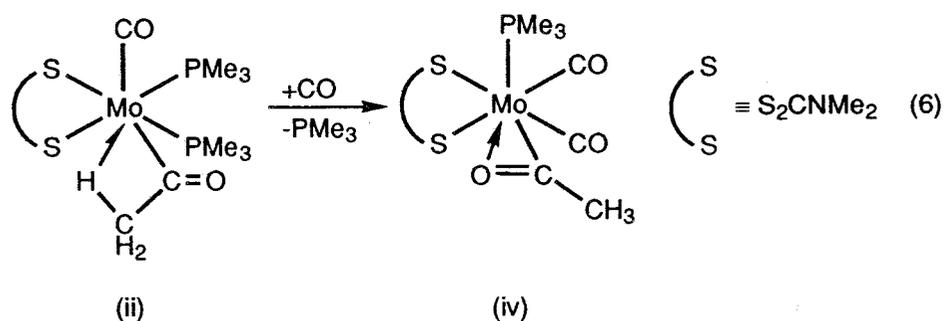
Se han descrito sin embargo muy pocos ejemplos, en los que el enlace C-H agóstico pertenece a un grupo acilo. De hecho, los que se conocen corresponden a acilos de Mo(II) con ligandos quelatantes fuertemente

donadores.^{4,5} El primer compuesto de este tipo, $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ se preparó a partir del dihaptoacilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (Ec. 4).^{4b} Se ha propuesto que la interacción

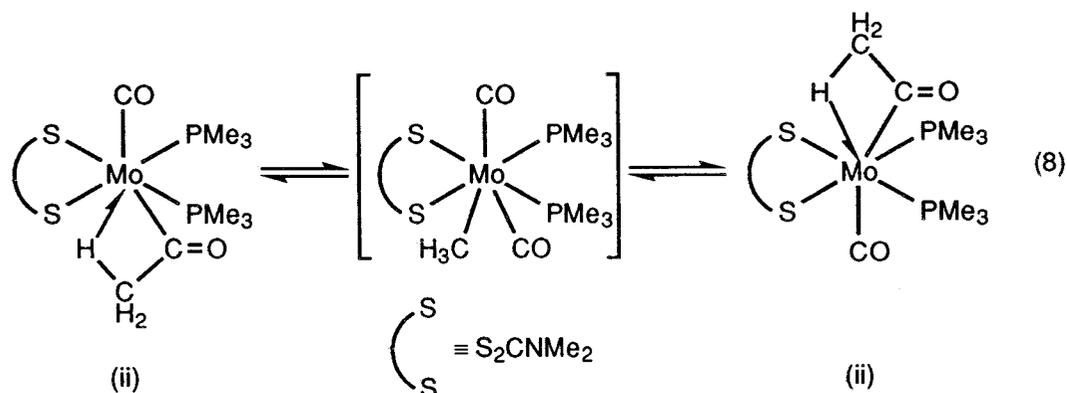


agóstica está causada por la fuerte densidad electrónica sobre el centro metálico, y en particular por las peculiaridades donadoras de la agrupación S_2P_2 dispuesta en el plano ecuatorial de la molécula. En buen acuerdo con esta hipótesis, el derivado $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_4)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, obtenido por reacción entre el cloroacetilo (i) y el ditiocarbamato de pirrol (Ec. 5),^{4d} ligando mucho menos donador que los dialquilditiocarbamatos,¹¹ contiene al grupo acilo coordinado en el modo dihapto, al igual que el dicarbonil derivado $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$, obtenido al sustituir en el compuesto (ii) un ligando PMe_3 por otro CO , acetor π muy fuerte (Ec. 6).^{4b} Asimismo, la sustitución en dicho derivado de los dos ligandos PMe_3 por la fosfina quelatante dmpe (1,2-bis(dimetilfosfina)etano), de propiedades donadoras globales ligeramente inferiores, resulta también en un cambio de coordinación del ligando acilo desde la forma agóstica a la dihapto (Ec. 7)³



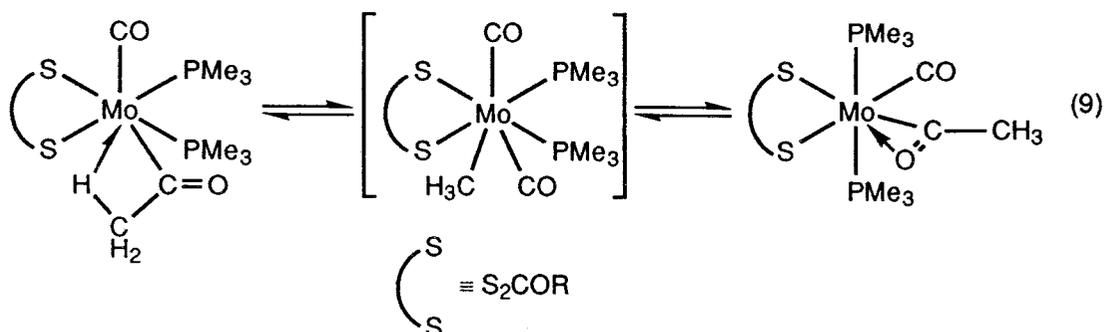


Resulta interesante mencionar que el complejo (ii) experimenta a la temperatura ambiente, un proceso fluxional en disolución mediante el cual los dos grupos carbonilo existentes en la molécula se equilibran y aparecen como un único triplete en el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ a la temperatura ambiente.^{4c} Se ha propuesto que dicho proceso transcurre a través de un alquilo intermedio de formulación $Mo(CH_3)(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)_2$ (Ec. 8).



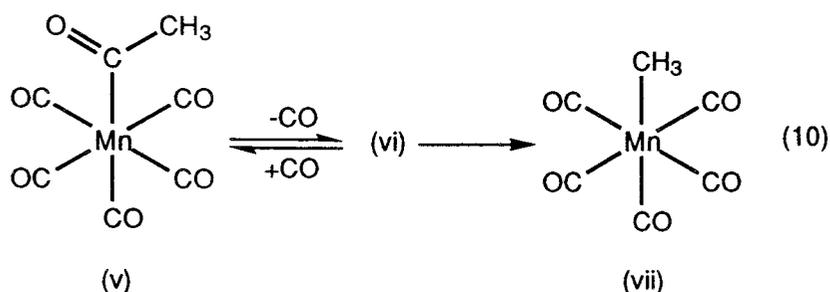
Los alquixantatos (S_2COR) pueden actuar, al igual que los dialquilditiocarbamatos como ligandos aniónicos quelatantes, aunque los primeros son menos donadores que los segundos. Sus derivados exhiben un comportamiento de especial interés, que puede interpretarse considerando la

existencia en disolución de un equilibrio entre tres especies isómeras: dihaptoacilo, alquilcarbonilo y acilo agóstico (Ec. 9).



Este equilibrio, junto con el proceso fluxional propuesto para el complejo (ii) ponen de manifiesto que las estructuras agósticas son en estos compuestos fácilmente accesibles desde las estructuras isómeras de alquilcarbonilo y dihaptoacilo. Esto permitiría proponer, al menos en este tipo de especies, a los acilos con interacción β -C-H como posibles intermedios en las reacciones de carbonilación/decarbonilación.

Ford y colaboradores han descrito la eliminación de un grupo CO del compuesto $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})_5$ (v) (Ec. 10),¹² con formación de un intermedio (vi) que muestra en el espectro de IR una banda a 1607 cm^{-1} atribuible a la tensión ν_{CO} de un grupo acilo. La posición de las bandas de carbonilo, tanto terminales, como de acilo no muestran prácticamente variación al registrar los espectros en disolventes de capacidad donadora muy diferente. Por otro lado el intermedio (vi) reacciona con CO para regenerar el acilo de partida (v) a una velocidad que resulta ser varios órdenes de magnitud inferior a las velocidades de carbonilación de las especies $\text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_4\text{S}$ y $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{S}$ (donde S simboliza una molécula de disolvente). Por ello se propone que el intermedio (vi) no debe tener una molécula de disolvente y como por otra parte y dada su



inercia, la vacante de coordinación dejada por el CO saliente debe quedar cubierta de algún modo, los autores proponen dos estructuras posibles para el compuesto (vi) (figura 4), una de las cuales (vi-b) presenta una interacción

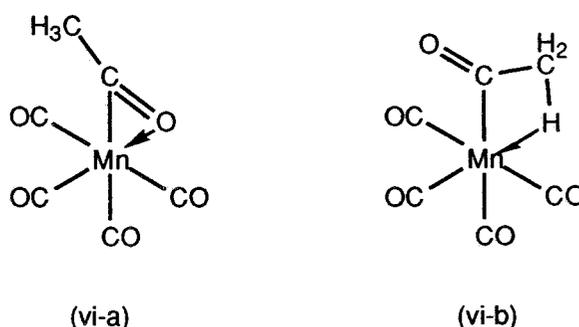
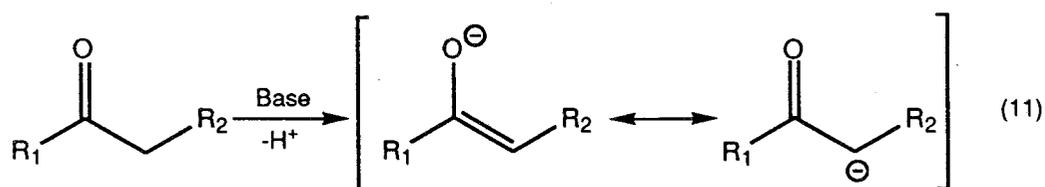


Figura 4

agóstica. No obstante las conclusiones obtenidas a partir de estos resultados, no son extrapolables para explicar la naturaleza del intermedio en otras reacciones de inserción de CO. Pueden citarse a este respecto la irradiación del acilo $\text{CpFe}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})_2$, que da lugar a un intermedio de formulación $\text{CpFe}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{S}(\text{CO})$,¹³ o los estudios cinéticos llevados a cabo por Bergman y colaboradores¹⁴ que proponen un intermedio $\text{CpMo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{S}(\text{CO})_2$ en la reacción del alquilcarbonilo $\text{CpMo}(\text{CH}_3)(\text{CO})_3$ con PMe_2Ph para dar el acilo $\text{CpMo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})$.

1.2) Reacciones de desprotonación de acilos

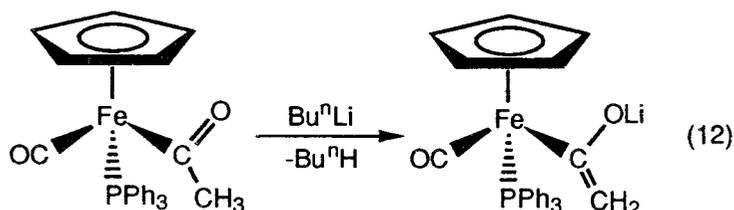
Los enolatos generados por desprotonación de un enlace C-H en posición α respecto a un grupo carbonilo (Ec. 11) son reactivos de gran versatilidad en síntesis orgánica. Aunque hay un buen número de sistemas típicamente orgánicos que funcionan satisfactoriamente, los metalaenolatos



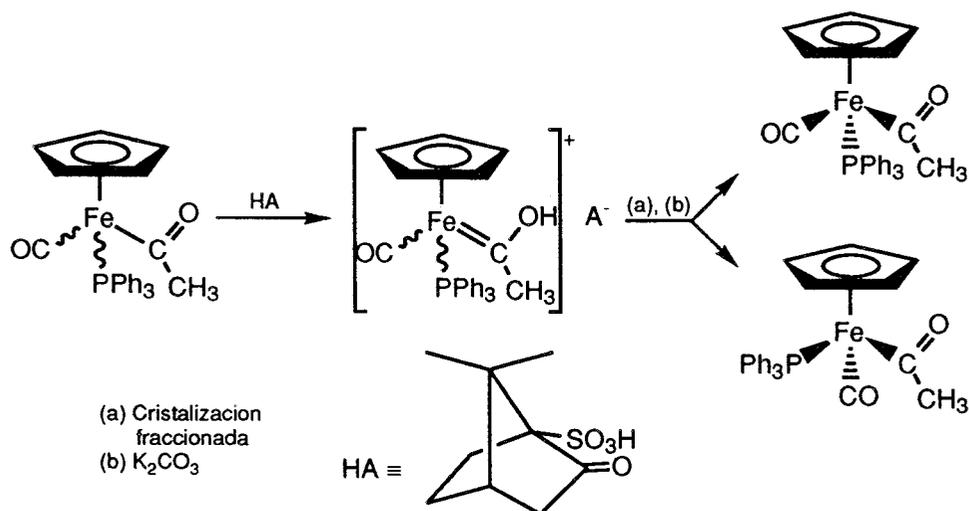
generados por desprotonación del C_β de un acilo organometálico tienen algunas características que los hacen especialmente interesantes. Por un lado los efectos electrónicos y estéricos pueden variarse con flexibilidad al cambiar los ligandos unidos al metal, y por otro éste puede ser un centro quiral con

propiedades geométricas diferentes a las características de los compuestos orgánicos.

Probablemente el sistema más estudiado sea el generado al tratar con una base el acilo $\text{CpFe}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ (Ec. 12)^{15,16}

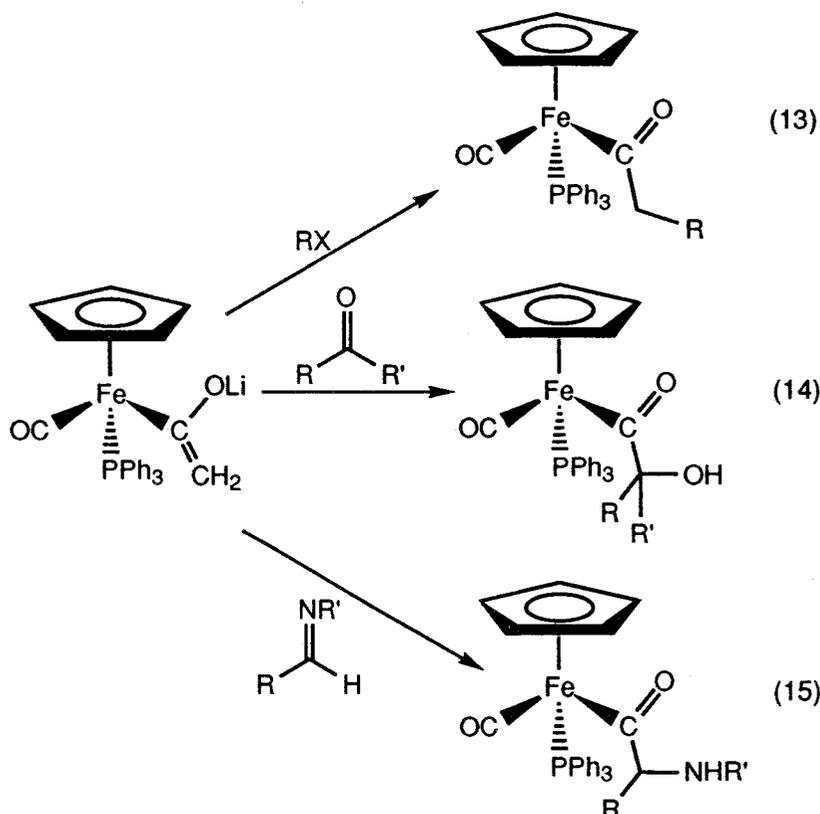


Cabe destacar que tanto el acilo de partida, como el enolato resultante son configuracionalmente rígidos.¹⁶ Se han descrito varios procedimientos para aislar el acilo de partida enantioméricamente puro.^{17,18} A modo de ejemplo se muestra a continuación el descrito por Brookhart y colaboradores (Esquema 1).

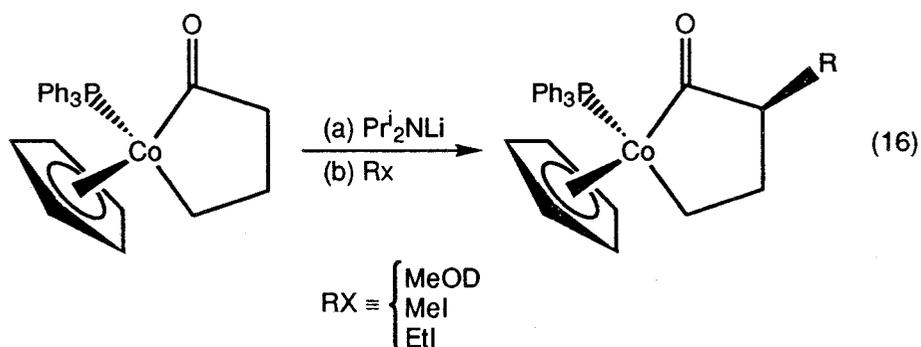


Esquema 1

Con el enolato (viii) se ha desarrollado una química semejante a la característica de los enolatos orgánicos: por ejemplo alquilaciones, y condensaciones con cetonas e iminas (Ec. 13-15).¹⁶ Estas reacciones transcurren sobre el fragmento acilo, sin alterar la configuración del centro metálico, aunque la disposición en torno a éste influye en la estereoquímica de los productos obtenidos.

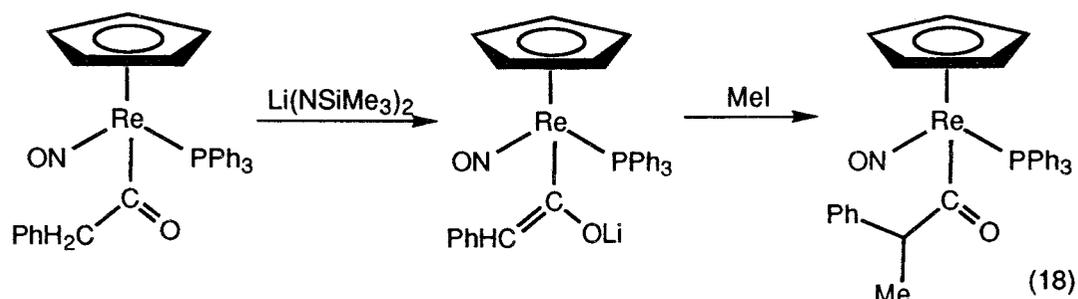
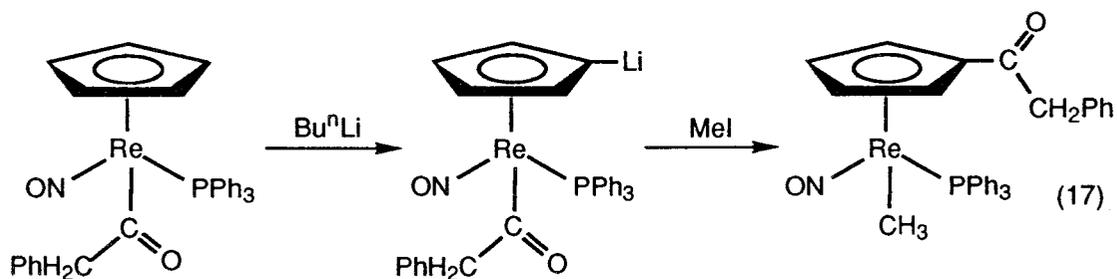


Otro compuesto de interés es el que resulta de la desprotonación del metalacilo $\text{CpCo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)$,¹⁹ que ha mostrado una preferencia muy marcada, incluso para electrófilos tan pequeños como el D^+ , al ataque *syn* respecto al ligando ciclopentadienilo (Ec. 16).

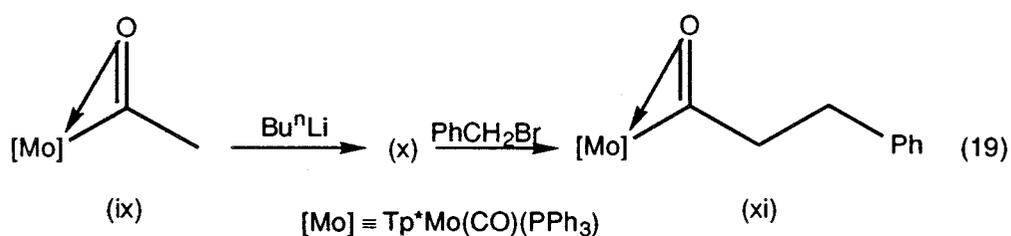


Un aspecto importante a considerar en este tipo de reacciones es la fuerza de la base empleada. Por ejemplo la reacción del acilo $\text{CpRe}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph})(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ con Bu^nLi produce la eliminación de uno de los protones del grupo ciclopentadienilo, seguida de la emigración del ligando acilo sobre dicho anillo (Ec. 17).²⁰ Sin embargo si la base utilizada es $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$,

más suave, y por tanto más selectiva que el Bu^nLi , se desprotona el carbono β del ligando acilo (Ec. 18).²¹



Aunque menos frecuentes, también se han observado reacciones de desprotonación de ligandos acilo que se encuentran unidos al metal en el modo de coordinación dihapto (Ec. 19).²¹



Mediante estudios de resonancia magnética nuclear se ha observado que la desprotonación del acilo (ix) da lugar a una única especie (x), para la que se han propuesto dos estructuras posibles (xa y xb, figura 4), de las que se prefiere la (xa) atendiendo al valor de la constante $^1J_{\text{CH}} \approx 160$ Hz, típica de enlaces CH con hibridación sp^2 . En buen acuerdo con esta proposición, el

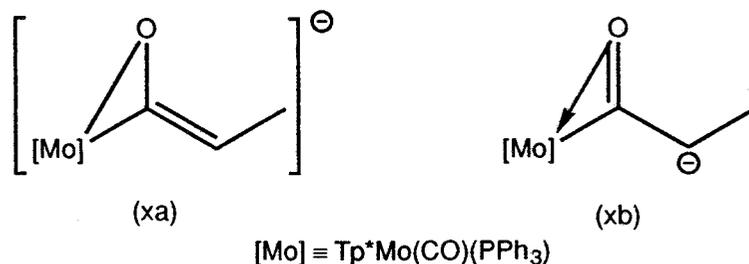


Figura 4

estudio de difracción de rayos X llevado a cabo con el compuesto $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCH}=\text{CH}_2)\text{Me}]\text{Na}^{22}$ ha mostrado que las distancias $d(\text{C}_\alpha\text{-O})$ y $d(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta)$ son características de un simple y un doble enlace respectivamente (Figura 5)

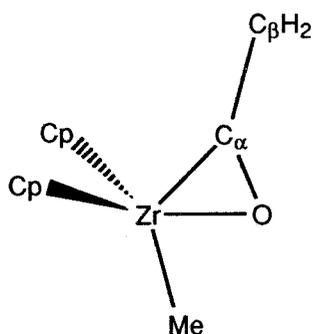
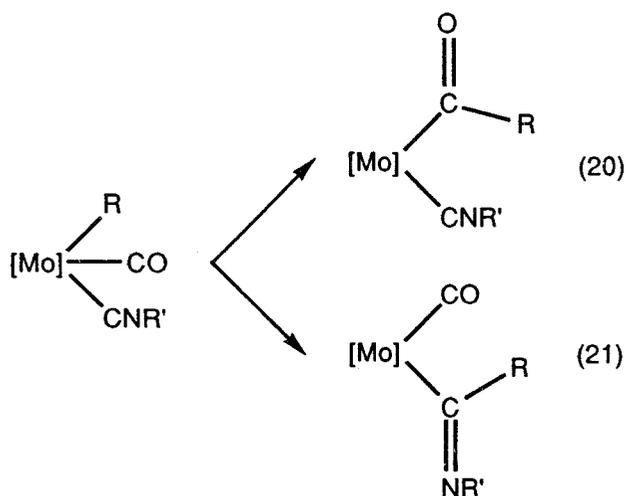


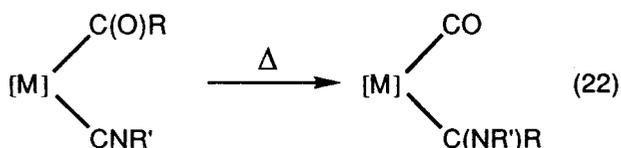
Figura 5

1.3) Preferencia entre el CO y los isonitrilos por la inserción en un enlace metal-alkilo

Como se ha mencionado al comienzo de esta introducción, los isonitrilos orgánicos y el monóxido de carbono son dos tipos de moléculas muy semejantes entre sí. Son pseudoisoelectrónicas y presentan características de enlace muy similares, aunque los isonitrilos son mejores donadores σ y peores aceptores π que el CO. Ambas moléculas tienen una elevada capacidad para insertarse en un enlace metal de transición-carbono para dar iminoacilos (Ec. 20) o acilos (Ec. 21) respectivamente. Estas reacciones han sido objeto de

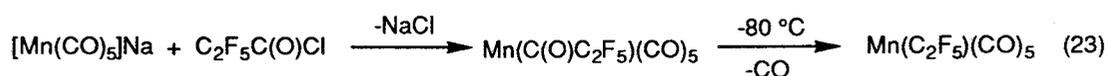


numerosos estudios que abordan sus aspectos mecanicistas y sintéticos más relevantes. Uno de especial interés relacionado con ambas transformaciones, consiste en establecer la preferencia respecto a la inserción del CO o del CNR, cuando hay competencia entre ambas. Un estudio teórico acerca de la inserción de las especies CO y CNH en el complejo $\text{Mn}(\text{Me})(\text{CO})_4\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{CNH}$) propone por una parte que la barrera de activación del proceso (20) es inferior a la del (21), esto es, que la formación del acilo es cinéticamente más favorable, y por otro que la inserción del isonitrilo en el enlace metal-alquilo para dar un iminoacilo se prefiere termodinámicamente.²³ Existen en la bibliografía muchos ejemplos en los que compiten ambas transformaciones. En la mayoría de los casos parece preferirse la formación del iminoacilo, pero también se conocen muchos ejemplos en los que el único producto observado es el acilo, e incluso algunas situaciones intermedias en las que se generan ambos tipos de compuestos. El análisis de los datos disponibles en la bibliografía sobre este tema, y los datos teóricos antes comentados, permiten suponer que, en general, la formación del iminoacilo está más favorecida termodinámicamente, mientras que la inserción del CO resultaría impuesta por motivos cinéticos. A pesar del abundante material bibliográfico que puede encontrarse sobre este tema, hasta donde alcanza nuestro conocimiento, no se ha descrito ningún sistema experimental que corrobore estos supuestos, y el proceso de isomerización representado en la Ec. 22 (o su inverso) no ha podido demostrarse hasta ahora.

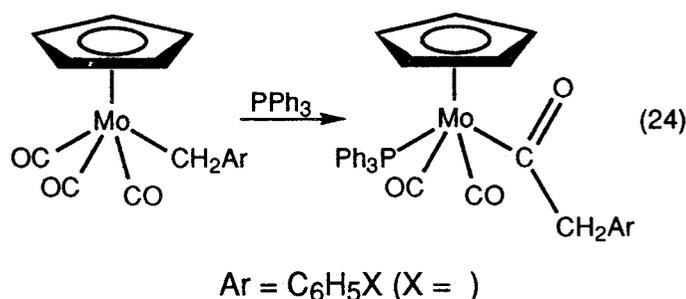


Se ha observado que estas reacciones están fuertemente influenciadas por las características electrónicas y estéricas tanto del fragmento isonitrilo como de las del sustituyente R unido al metal.²⁴ A continuación, se discutirán algunos ejemplos en los que se ponen de manifiesto la influencia de dichos factores.

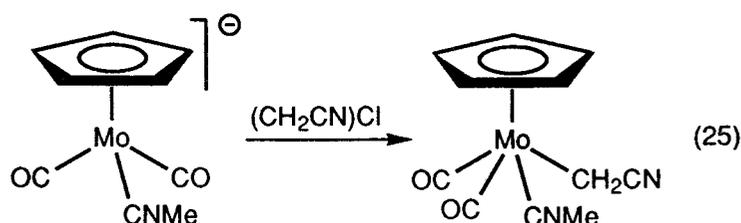
Es un hecho bien conocido que cuanto mayor sea el carácter aceptor de un grupo alquilo o arilo, menor es su tendencia a emigrar a un ligando carbonilo para dar un acilo. Este es el caso por ejemplo de los perfluoroalquilos, que no experimentan la reacción de inserción, mientras que la reacción opuesta, la descarbonilación de los acilos correspondientes, es termodinámicamente muy favorable (Ec. 23).²⁵

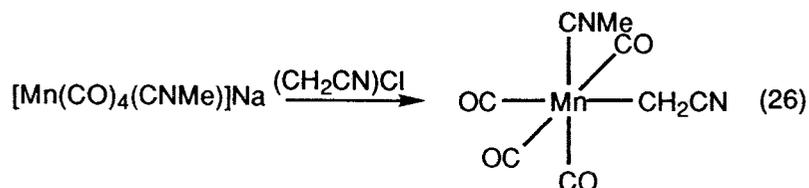


En las reacciones de los alquilos de composición $\text{CpMo}(\rho\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X})(\text{CO})_3$ con PPh_3 se ha observado un comportamiento análogo, disminuyendo la velocidad de reacción de las mismas al aumentar el carácter aceptor del sustituyente X (Ec. 24).²⁶

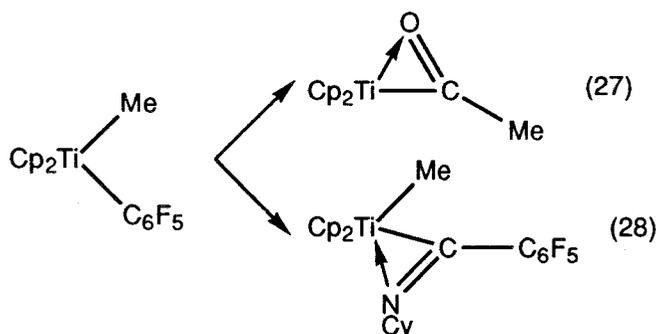


Las reacciones de inserción de los isonitrilos presentan, en líneas generales una tendencia semejante, como puede observarse en los ejemplos descritos en las ecuaciones 25 y 26.^{27,28} Así, el grupo CH_2CN , fuertemente aceptor, no presenta tendencia alguna a emigrar a los grupos CO o CNMe.

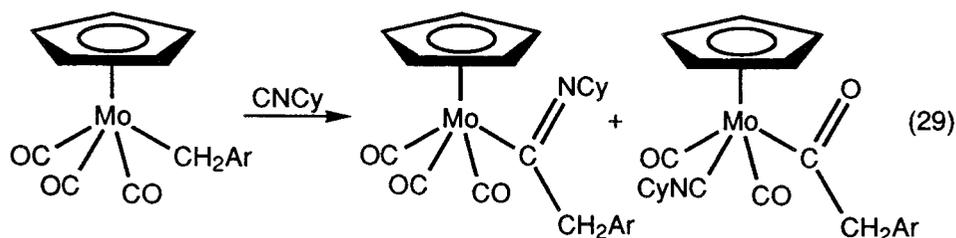




Se conoce sin embargo, una excepción al comportamiento general observado. La reacción del complejo $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me})\text{C}_6\text{F}_5$ con CO o CNCy (Cy = ciclohexilo) procede en ambos casos con una elevada regioselectividad,²⁹ pero mientras el monóxido de carbono se inserta, como cabría esperar, en el enlace Ti-Me (Ec. 27), sorprendentemente el isonitrilo origina el iminoacilo $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C}(\text{NCy})\text{C}_6\text{F}_5)$ (Ec. 28).

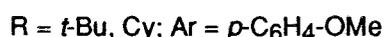
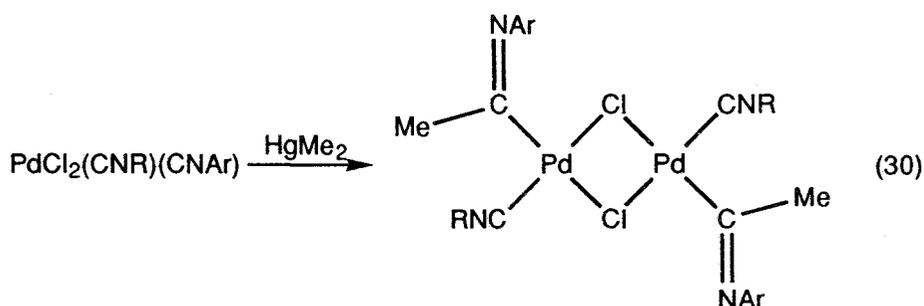


De interés a este respecto resulta también la reacción de los complejos $\text{CpMo}(\text{CH}_2\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X})(\text{CO})_3$ con CNCy, descrita por Yamamoto y colaboradores (Ec. 29).³⁰ En la misma se obtienen simultáneamente los compuestos de inserción del CO y del isonitrilo. El producto mayoritario es este último, y su proporción aumenta (y paralelamente la del acilo disminuye) conforme lo hace el carácter aceptor del grupo X.



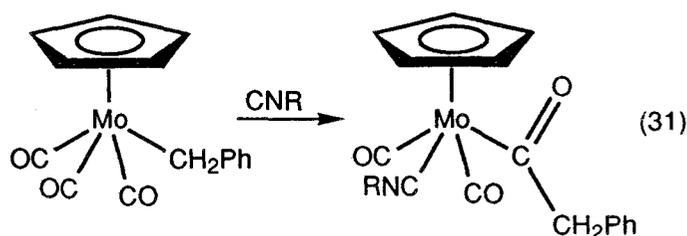
Por otra parte, se ha observado que la naturaleza del sustituyente del ligando isonitrilo, influye de modo determinante en su reactividad frente a la inserción, encontrándose que los isonitrilos aromáticos son más reactivos que

los alifáticos en este tipo de transformaciones. Como ejemplo ilustrativo se ha escogido la reacción de la Ec. 30, en el que siendo posible la alquilación de un isonitrilo alifático o de uno aromático sólo tiene lugar la de este último.³¹



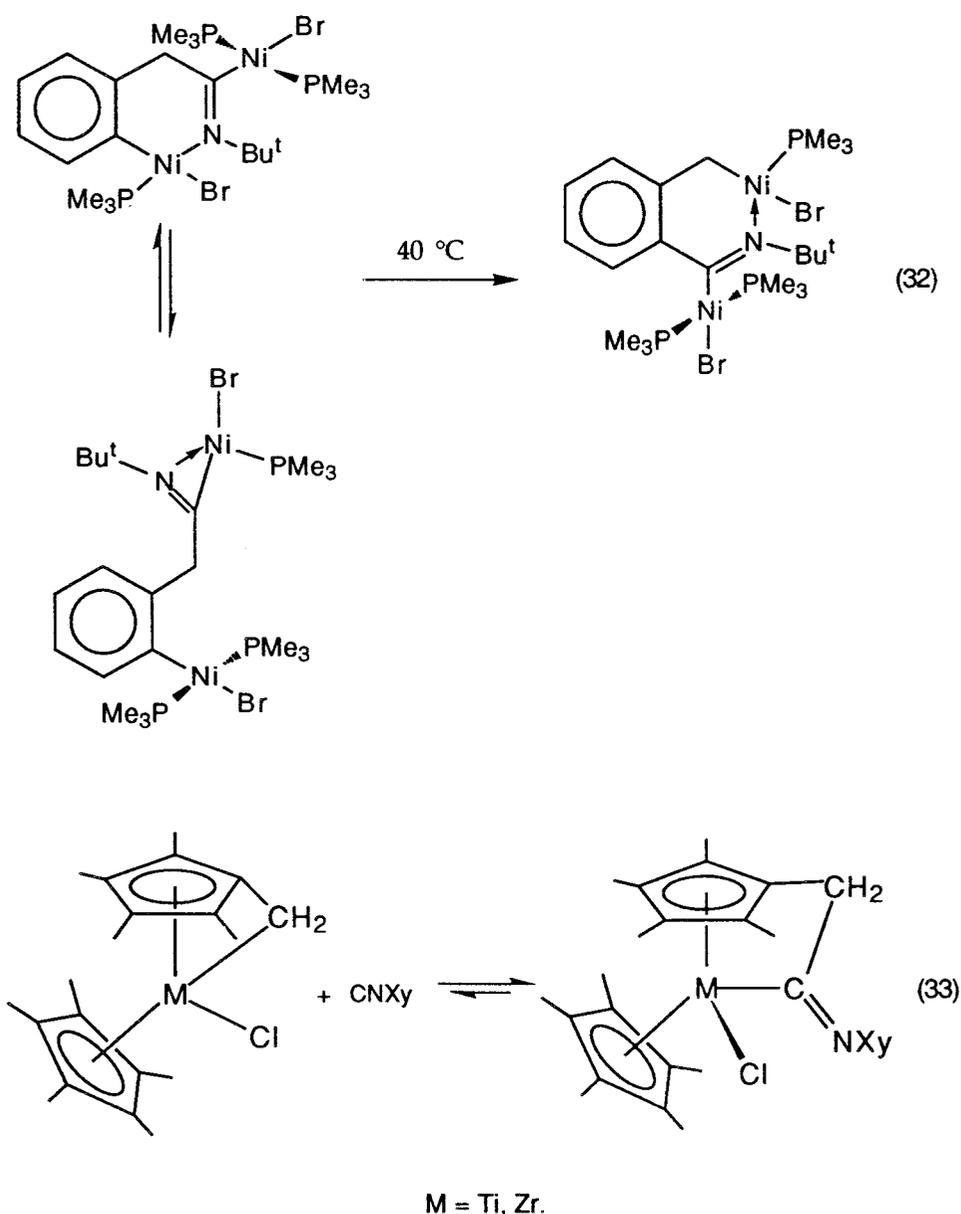
Cabe asimismo mencionar que el estudio comparativo de las inserciones del CO y los isonitrilos (alifáticos y aromáticos) en un enlace Fe-N,³² ha establecido por un lado que estas reacciones están dominadas fundamentalmente por motivos de tipo electrónico, y por otro que la reactividad disminuye en el sentido isonitrilo aromático > CO > isonitrilo alifático.

En otros casos, la preferencia por uno u otro tipo de inserción está determinada por las características estéricas del ligando isonitrilo. Por ejemplo, la reacción del alquilo de molibdeno $\text{CpMo}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CO})_2$ con CNCy da lugar al iminoacilo correspondiente como producto mayoritario (Ec. 29), pero cuando se emplean isonitrilos más voluminosos tales como el $\text{CN-}t\text{-Bu}$ o el CNXy sólo se forma el acilo (Ec. 31). Estos resultados indican una importante dependencia de la formación de un iminoacilo respecto a los factores estéricos.

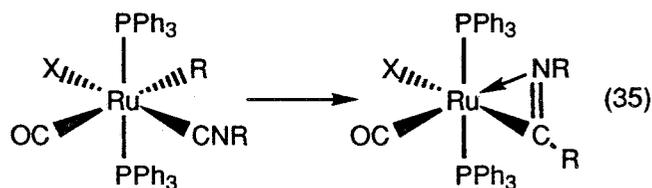
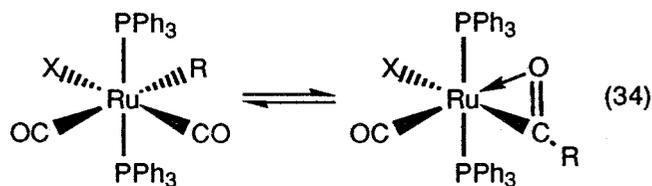


Como se ha indicado con anterioridad, los ligandos acilo e iminoacilo pueden unirse además al metal a través del heteroátomo, dando lugar a una coordinación de tipo dihapto. Este tipo de interacción es propia de centros metálicos deficientes en densidad electrónica, y suele observarse en los metales de los elementos de los primeros grupos de transición d, así como en los lantánidos y los actínidos,³³ mientras que la coordinación monohapto es

característica de los metales de los últimos grupos (8-10). La coordinación dihapto es más frecuente en los iminoacilos que en los acilos, y ello puede deberse a la mayor estabilidad termodinámica de los primeros. De hecho, la desinserción de una molécula de CO de un ligando acilo, es un proceso bien conocido, mientras que la de un CNR de un dihaptoiminoacilo se ha observado sólo en muy raras ocasiones (Ec. 32, 33).³⁴



A este respecto, resulta interesante comparar los comportamientos de los complejos $\text{Ru}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Me})\text{Cl}(\text{CO})\text{L}(\text{PPh}_3)_2$. Mientras el dicarbonilo ($\text{L} = \text{CO}$) se encuentra en equilibrio con el dihaptoacilo (Ec.34), el alquilcarbonilo ($\text{L} = \text{CN-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Me}$) evoluciona irreversiblemente hacia el dihaptoiminoacilo (Ec. 35).³⁵



Con el fin de racionalizar las reacciones en las que se manifiesta una competencia entre los grupos CO y CNR por insertarse en un enlace metal-carbono, las correspondientes transformaciones se pueden agrupar en tres tipos: (a) reacción de un alquilcarbonilo con isonitrilo; (b) alquilación de un compuesto que tiene ligandos CO y CNR' coordinados; y (c) reacción con un ligando L entrante, o evolución de un compuesto que presenta la agrupación M(R)(CO)(CNR') (Figura 6).

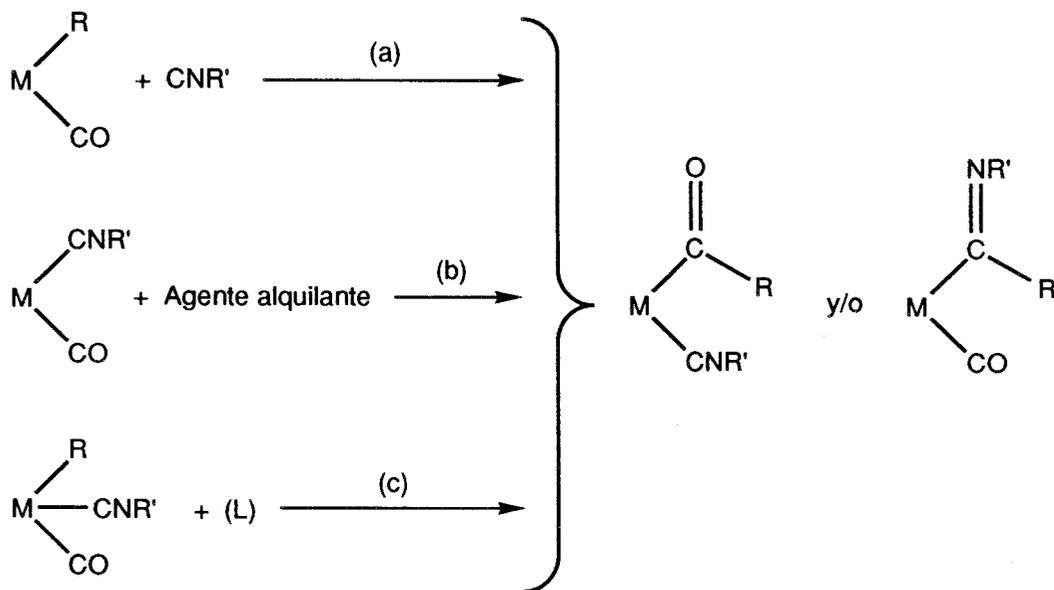
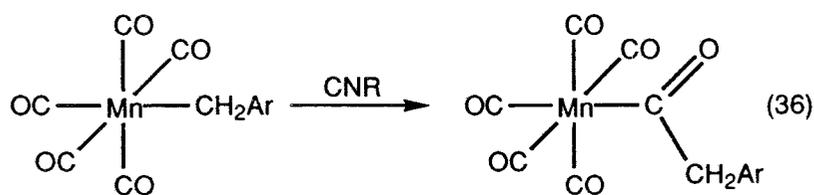


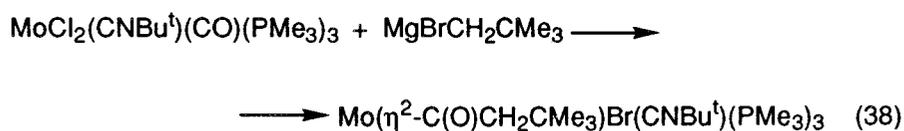
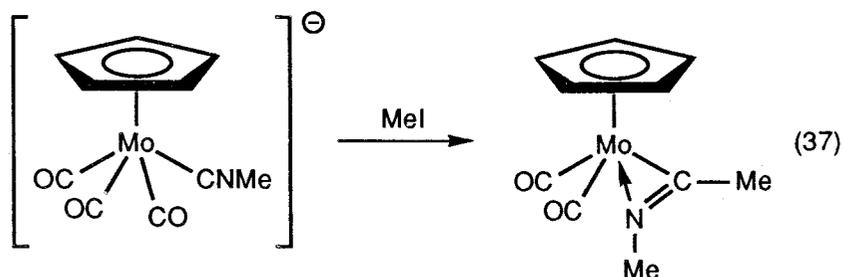
Figura 6

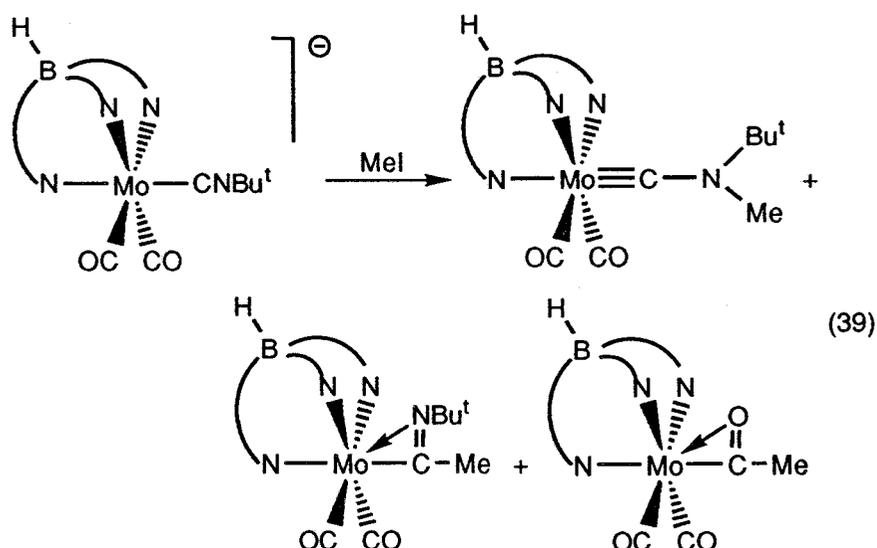
Las reacciones del tipo (a) suelen transcurrir a través de la inserción migratoria del ligando CO en el enlace metal-alquilo/arilo, y la posterior coordinación del grupo CNR',^{36,37} que se comporta tan sólo como una base de

Lewis, para dar un acilo-isonitrilo (Ec. 31, 36). Como se ha mencionado anteriormente, no se ha observado la isomerización de estos compuestos a los iminoacil-carbonilos isómeros (Ec. 22).

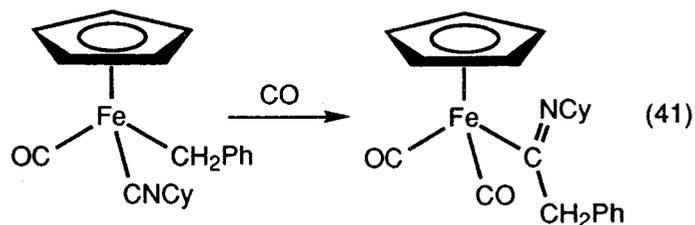
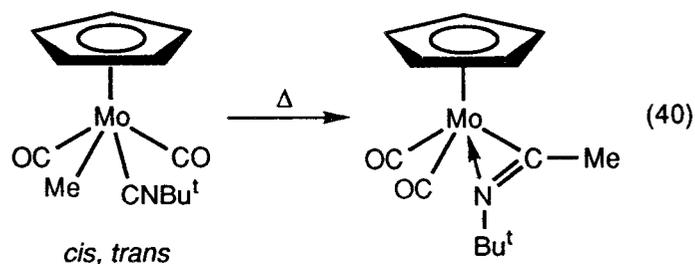


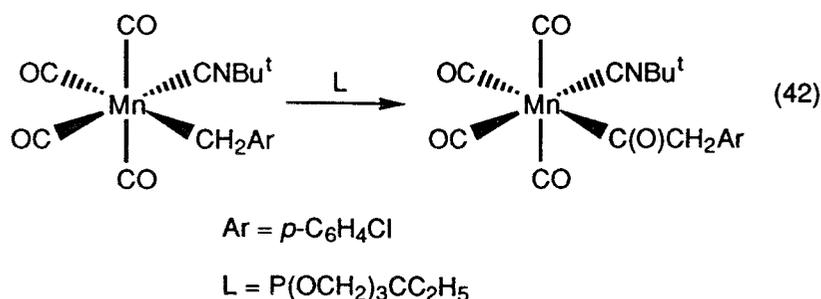
La alquilación de una especie que contiene a los grupos CO y CNR coordinados (opción (b) en la Figura 6) conduce en la mayoría de los casos estudiados al iminoacilo (Ec. 37),³⁸ aunque también se ha producido en ocasiones el acilderivado (Ec. 38)³⁹ o incluso conjuntamente el acilo y el iminoacilo (Ec. 29 y 39).^{30,40}





Por último, aquellos complejos que presentan la agrupación $M(R)CO(CNR')$ experimentan en la mayoría de los casos estudiados, la inserción del isonitrilo en el enlace metal-alquilo (opción (c) en figura 6).⁴¹ Las ecuaciones 40^{40a} y 41^{40d} muestran ejemplos de reacciones de este tipo. Como excepción a este comportamiento general puede mencionarse la reacción de la Ec. 42, descrita por Alexander y colaboradores,^{36b} en la que la entrada del ligando fosfita conduce a un acilo monohapto, que probablemente está más favorecido que el iminoacilo correspondiente por motivos de tipo estérico.





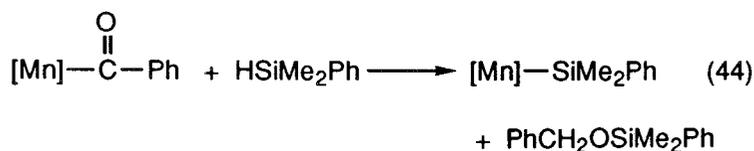
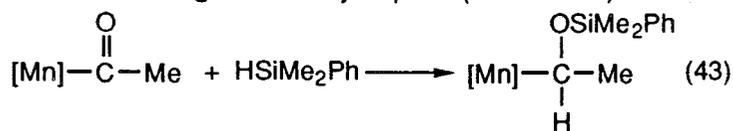
1.4) Reacciones de reducción de un grupo acilo coordinado

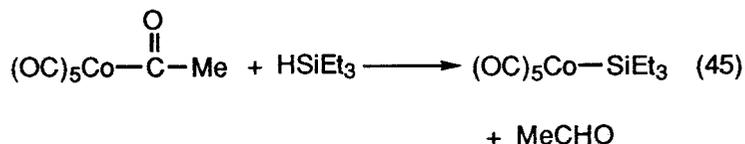
En este apartado se abordarán de un modo general, las reacciones de reducción de un ligando acilo coordinado a un centro metálico, y posteriormente se hará mención a las reacciones de hidroboração, debido a su estrecha relación con el contenido de la presente tesis doctoral. Aunque estas reacciones tienen un amplio uso en síntesis orgánica, su utilización en química organometálica es muy limitada.

a) Reacciones de reducción de los acilos organometálicos.

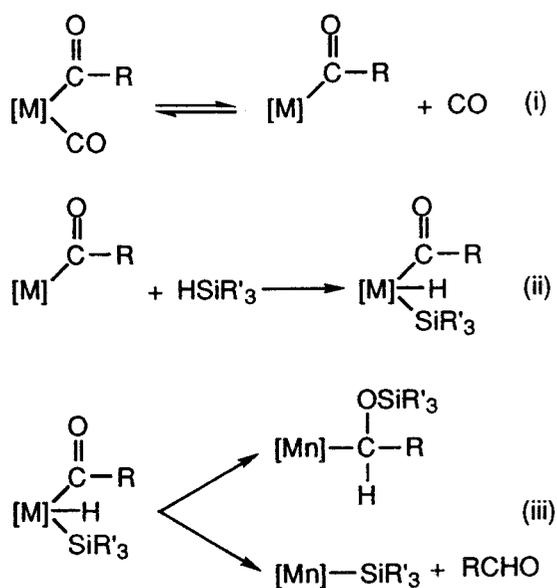
La reducción de un ligando acilo coordinado a un metal, se ha propuesto como un paso clave en algunos de los procesos industriales de conversión catalítica de hidrocarburos o la mezcla CO/H₂ en derivados oxigenados, tales como la hidroformilación de olefinas o la síntesis Fischer-Tropsch. Dada la extraordinaria importancia de estos procesos industriales, el estudio de las reacciones de reducción de los acilos organometálicos es de gran interés y puede aportar información acerca de los mecanismos de los procesos citados anteriormente. Se conocen muchas transformaciones de esta clase, tanto catalíticas como estequiométricas. En la mayoría de ellas, el agente reductor es un hidrosilano, un compuesto hidroborado, un hidruro de un metal de transición, o simplemente hidrógeno molecular.

Las reacciones con los hidrosilanos suelen transcurrir por diferentes rutas dependiendo de la naturaleza del grupo acilo y de la del agente reductor, tal como se ilustra en los siguientes ejemplos (Ec. 43-45). Muchas de estas



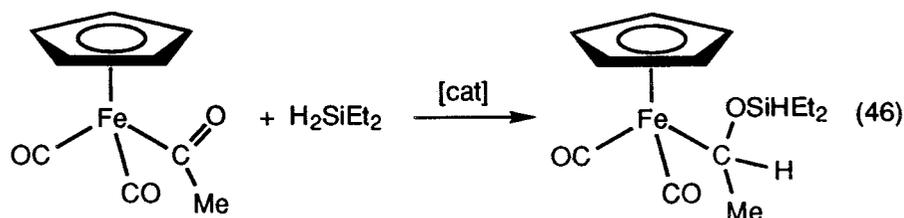


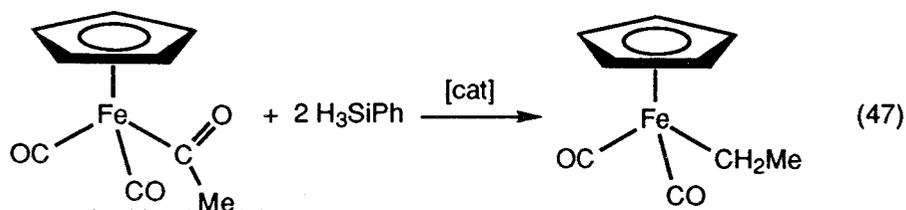
reacciones se han llevado a cabo con los acilos de composición $\text{Mn}(\text{C}(\text{O})\text{R})(\text{CO})_4\text{L}$ y $\text{Co}(\text{C}(\text{O})\text{R})(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$).⁴² En líneas generales el mecanismo admitido para estas transformaciones consiste en la disociación de un ligando CO o fosfina, la adición oxidante del hidrosilano HSiR'_3 , y la distribución de los fragmentos H y SiR'_3 entre el fragmento acilo y el centro metálico (Esquema 2).



Esquema 2

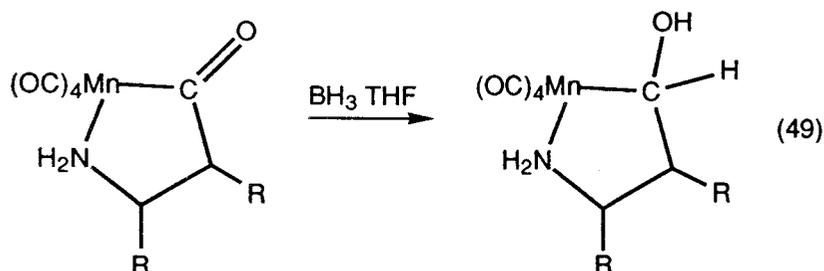
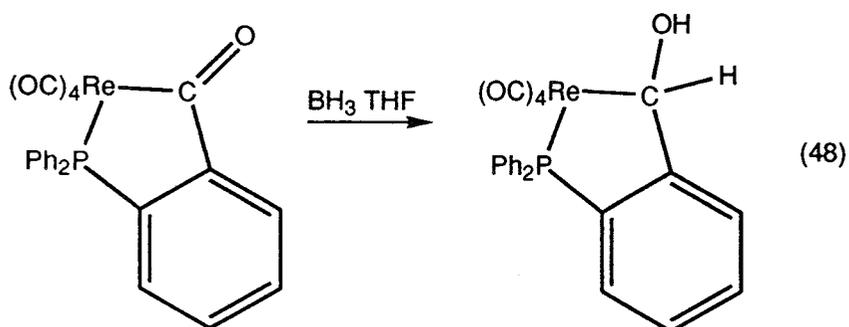
Otros acilos se muestran menos reactivos frente a estas reducciones, y así el derivado $\text{CpFe}(\text{C}(\text{O})\text{Me})(\text{CO})_2$ no reacciona directamente con los hidrosilanos, aunque sí lo hace en presencia de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, que actúa como catalizador (Ec. 46, 47).⁴³





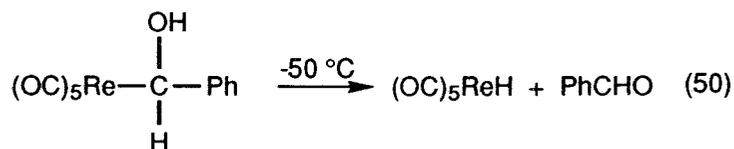
Otras reacciones de interés en este campo son las reducciones mediante compuestos hidroborados. Por ejemplo, se han estudiado las reacciones del alquilo de composición $\text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_5$ con B_2H_6 en presencia de CO , que producen una mezcla de hidrocarburos de entre uno y cuatro átomos de carbono. Resulta interesante mencionar a este respecto que la adición de BF_3 , modifica la proporción de hidrocarburos en favor de los de cadena más larga.⁴⁴ Esta variación puede ser debida a que el BF_3 , al igual que otros ácidos de Lewis, favorece la inserción del CO en los enlaces metal-alquilo.⁴⁵

Gladysz y colaboradores han conseguido mediante el uso del aducto $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ la reducción parcial de varios acilos a los α -hidroxialquilos correspondientes (Ec. 48, 49).^{45a,b} Estos compuestos se han propuesto como

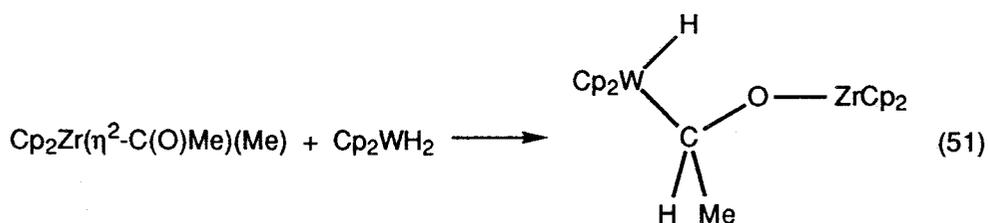


intermedios en varios procesos de reducción del CO . Cabe destacar que la estabilidad de los hidroxialquilos obtenidos se ve aumentada considerablemente por el efecto quelatante del ligando α -hidroxi-amino o -fosfina, ya que los derivados de composición $\text{M}(\text{C}(\text{OH})\text{HR})(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$)

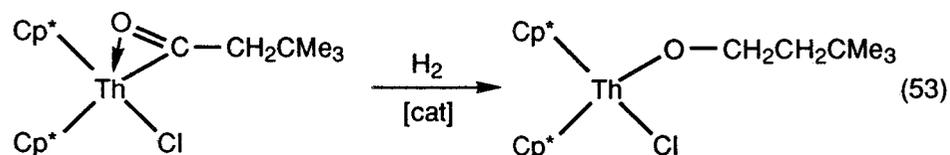
se descomponen para originar el aldehido y el hidruro metálico correspondientes (Ec. 50).^{46a}



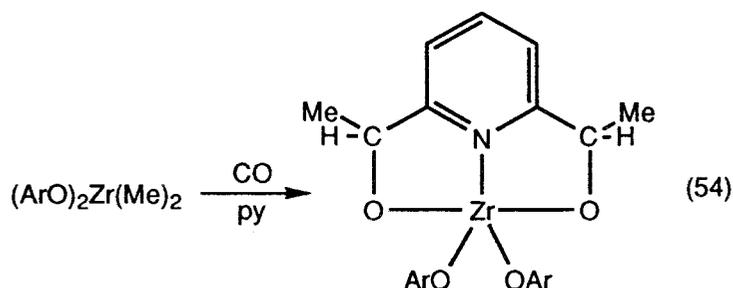
En otros casos, el agente reductor es un hidruro de un metal de transición, tal como se muestra en los ejemplos que siguen (Ec. 51, 52).^{47,48}



En el segundo de ellos, la reducción origina un ligando alcóxido, debido al carácter oxófilo del metal. Este es también el caso de la reducción del dihaptoacilo $\text{Cp}^*_2\text{Th}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}$ mediante hidrógeno, catalizada por el dihidruro $\text{Cp}^*_2\text{ThH}_2$ (Ec. 53)⁴⁹

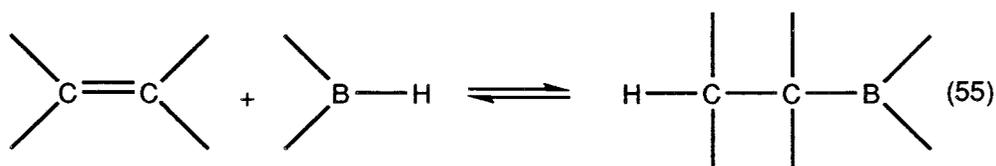


Otro proceso de interés, debido a la naturaleza del agente reductor, es la transferencia de un átomo de hidrógeno desde una molécula de piridina al alquilo $(2,6\text{-}t\text{-Bu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2\text{Zr}(\text{Me})_2$ en presencia de CO. Se ha postulado que esta reacción transcurre a través de un acilo intermedio (Ec. 54).⁵⁰



b) Reacciones de hidroborcación

La adición de un reactivo hidroborante sobre un sustrato orgánico insaturado es un procedimiento de extraordinaria importancia en síntesis orgánica. Dentro de esta clase de reacciones, probablemente la más estudiada es la hidroborcación de alquenos (Ec. 55).



Existen numerosas revisiones sobre este tema,⁵¹ y por ello aquí sólo se comentarán a continuación algunos aspectos que tienen relación directa con el contenido de la presente memoria:⁵²

- La adición del enlace B-H sigue una orientación cis.
- Se trata de una reacción estereoespecífica.
- Se ha propuesto que la adición transcurre a través de un estado de transición concertado de cuatro centros (fig 8)

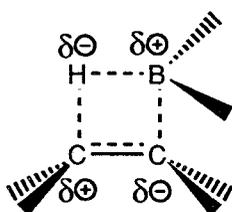
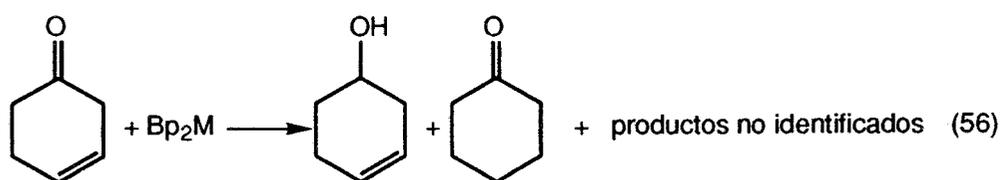


Figura 8

Los ligandos (bispirazolil)borato, de amplio uso en química de la coordinación y organometálica,⁵³ pueden en principio comportarse como agentes de hidroborcación. En la práctica, estas reacciones resultan sin embargo casi desconocidas y se limitan a la interacción de los complejos Bp_2M

(Bp = bispirazolilborato; M = Ni, Co, Cd, Cu o Zn) con 3-ciclohexenona (Ec. 56),⁵⁴ en la que la reducción ocurre preferentemente sobre el grupo carbonilo, y a la del compuesto $\text{H}_2\text{B}(3\text{-}t\text{-Bu-C}_3\text{N}_2\text{H}_2)_2\text{ZnMe}$ con cetonas para originar el alcoxido coordinado correspondiente. (Ec. 57)⁵⁵ Resulta interesante mencionar que el derivado análogo que contiene al ligando hidrottris(3-*t*-Bu-pirazolil)borato, $\text{HB}(3\text{-}t\text{-C}_3\text{N}_2\text{H}_2)_3\text{ZnMe}$ no experimenta esta reacción.



2) PARTE EXPERIMENTAL

2.1) Preparación de los compuestos $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ (R = CH_3 (A1), *t*-Bu (A2)).

Sobre 0.43 g de $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (1.0 mmol) y 0.36 g de $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)$ (1.2 mmol) se añaden 40 mL de THF. La mezcla se mantiene con agitación a 0 °C, temperatura a la que se realizan las operaciones posteriores de extracción y purificación. El disolvente se evapora bajo vacío, y el residuo resultante se extrae mediante una mezcla de éter de petróleo y éter etílico 1:1, y a continuación se filtra. La concentración y el posterior enfriamiento a -20 °C durante una noche de la disolución obtenida produce cristales de color rojo-naranja del compuesto **A1**. Rto. 60 %. El derivado **A2** se prepara de un modo análogo utilizando $\text{Ti}(\text{Me}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CMe}_3)$ (0.46 g, 1.2 mmol) en lugar de $\text{Ti}(\text{acac})$. La reacción es en este caso más lenta, y necesita 6 h a 0 °C para completarse. El compuesto deseado se aísla como cristales de color rojo-naranja a partir de sus disoluciones concentradas en éter de petróleo. Rto. 70 %.

2.2) Preparación del complejo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{acac})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ (A3).

Se enfría una disolución del acilo $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{acac})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (1.0 mmol) en THF (30 mL) a 0 °C y se burbujea una corriente de monóxido de carbono durante 5 min. El color de la disolución cambia de naranja a amarillo. Se lleva hasta sequedad, y se extrae el residuo resultante con una mezcla éter de petróleo y éter etílico 1:1. Se centrifuga y se concentra, separándose por enfriamiento el complejo **A3** como cristales de color amarillo. Rto. 80 %.

2.3) Desproporción del complejo **A1** en $\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{acac})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (A3) y $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{acac})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ (A4).

Se disuelve una muestra del acilo **A1** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, después de 20 h a temperatura ambiente se observa una proporción 3:3:2 de los complejos **A1:A3:A4**. Si bien es posible obtener el complejo **A4** a partir de esta mezcla. Los intentos para aislar a partir de la misma el alquilo **A3** han resultado infructuosos.

2.4) Síntesis de los derivados $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OR})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ (R = Me (A5), *i*-Pr (A6), CH_2CF_3 (A7)).

Estos compuestos se preparan por reacción entre el acilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ y un ligero exceso (1.2 equiv.) de la sal de potasio del

alquilxantato correspondiente en THF a 0 °C. La reacción requiere 0.5 h para los complejos **A5** y **A6**, y 3.5 h para el derivado de $S_2C(PMe_3)OCH_2CF_3$. Los dos primeros se aislan, debido a su baja solubilidad en THF, por enfriamiento de la mezcla de reacción como cristales de color naranja.. El compuesto **A7**, a diferencia de los anteriores, se obtiene como cristales de color naranja, mediante evaporación a sequedad del medio de reacción, extracción con éter etílico, y enfriamiento a 0 °C de la disolución obtenida. Rto. 70 %.

La estabilidad de estos compuestos frente a la disociación de PMe_3 es muy diferente. Mientras que el **A6** la pierde instantáneamente al ser disuelto a temperatura ambiente, el **A7** no experimenta esta transformación. El complejo **A5** constituye por último una situación intermedia, ya que se encuentra en disolución en equilibrio con el derivado $Mo(C(O)CH_3)(S_2COMe)CO(PMe_3)_2$ y PMe_3 libre.

2.5) Obtención de los compuestos $Mo(\eta^2-C(O)R)Bp'(CO)(PMe_3)_2$ ($Bp' = Bp$; $R = Me$ (**A8**), CH_2SiMe_3 (**A9**), CH_2CMe_3 (**A10**). $Bp' = Bp^*$; $R = Me$ (**A11**), CH_2SiMe_3 (**A12**), CH_2CMe_3 (**A13**)).

Todos estos complejos se sintetizan mediante procedimientos similares, por lo que a modo de ejemplo detallaremos a continuación el correspondiente al derivado **A8**. Sobre 0.43 g del compuesto $Mo(\eta^2-C(O)CH_3)Cl(CO)(PMe_3)_3$ (1.0 mmol) y 0.23 g de KBp (1.2 mmol) se añaden 40 mL de THF. Se mantiene la mezcla en agitación durante 2 h y a continuación se evapora hasta sequedad. El residuo obtenido se extrae con una mezcla éter de petróleo-éter etílico 1:1, y la suspensión resultante se centrifuga. El líquido sobrenadante se concentra y se enfría, produciendo cristales de color rojo del compuesto **A8**. Rto. 80 %.

A partir de los acilos $Mo(\eta^2-C(O)R)Cl(CO)(PMe_3)_3$ y de la sal KBp' apropiados pueden obtenerse el resto de los derivados de esta serie con rendimientos semejantes.

Los compuestos **A9** y **A13** no se han sido aislado en estado sólido, aunque pueden generarse "in situ" con fines preparativos. Por un lado son extremadamente solubles incluso en éter de petróleo, y por otro los derivados que contienen al ligando Bp^* son algo inestables en disolución en ausencia de PMe_3 libre y se desproporcionan lentamente para dar los dicarbonilos $Mo(\eta^2-C(O)R)Bp^*(CO)_2(PMe_3)$ y otras sustancias no identificadas.

2.6) Preparación de los complejos $Mo(\eta^2-C(O)CHMe_2)(X-X)CO(PMe_3)_2$ ($X-X = S_2CNC_4H_4$ (**A14**), Bp (**A15**)).

Se lavan 0.32 g de una suspensión al 35 % en peso de KH en aceite mineral (aproximadamente 3 mmol de hidruro) con éter de petróleo (2 x 20 mL), y se suspenden en THF (20 mL). La suspensión se mantiene a 0 °C, y sobre ella se añade lentamente con agitación una disolución del acilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CN}_4\text{H}_4)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ (1.0 mmol) en THF (20 mL) enfriada a la misma temperatura. El color de la mezcla cambia instantáneamente de púrpura a azul. Se mantiene la agitación durante 0.5 h más, y se añade un exceso de MeI (0.5 mL), con lo que el color revierte a púrpura. Tras 1 h de agitación adicional se evaporan el disolvente y las sustancias volátiles bajo presión reducida. El residuo resultante se extrae con éter de petróleo y se centrifuga. Finalmente el líquido sobrenadante se concentra y se enfría, resultando cristales púrpura de **A14**. Rto. 50 %. El derivado **A15** se obtiene a partir de **A8**, siguiendo un procedimiento similar, como cristales de color rojo con un 70 % de rendimiento. En este caso en la reacción de **A8** con KH se observa un cambio de color desde el rojo inicial a amarillo intenso.

2.7) Síntesis de los derivados $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})\text{Bp}'(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ ($\text{Bp}' = \text{Bp}$; $\text{R} = \text{Me}$ (A16**), CH_2CMe_3 (**A17**). $\text{Bp}' = \text{Bp}^*$; $\text{R} = \text{Me}$ (**A18**), CH_2SiMe_3 (**A19**), CH_2CMe_3 (**A20**)).**

Los dicarbonilos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})\text{Bp}'(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ se generan por acción del monóxido de carbono sobre las disoluciones de los compuestos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})\text{Bp}'(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ en THF. En la síntesis de las especies **A16** y **A17**, que contienen al ligando Bp, la reacción se completa tras la exposición de las disoluciones de sus precursores durante 3 h a 1 atm y 12 h a 2 atm de CO respectivamente. A diferencia de ellos, los derivados de Bp^* sólo requieren el burbujeo de una corriente de CO durante 5 min para completar la carbonilación. Los procesos de purificación de todos estos complejos son muy semejantes entre sí, por lo que a modo de ejemplo representativo detallaremos a continuación el correspondiente al compuesto **A18**.

Una vez finalizada la carbonilación se evapora el disolvente hasta sequedad, y se extrae el residuo que resulta mediante éter de petróleo. Se centrifuga y se concentra, para dar una disolución amarilla, de la que se obtienen cristales del mismo color del complejo **A18**. Rto 80 %. El resto de los derivados de la serie se preparan con rendimientos semejantes como productos cristalinos de color amarillo a partir de sus disoluciones concentradas en éter de petróleo, excepto el **A16**, menos soluble que los otros, que cristaliza desde una mezcla éter de petróleo-éter etílico 1:1.

2.8) Preparación de los complejos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(S)OR})(\text{SC(O)Me})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (R = Me (A21), *i*-Pr (A22)).

Se enfría una disolución del acilo $\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (1.0 mmol) en éter etílico (20 mL) a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ y se burbujea una corriente de monóxido de carbono durante 5 min. Debido a la inestabilidad térmica del producto resultante de la reacción (A21 ó A22), es necesario efectuar todas las manipulaciones posteriores a temperaturas inferiores a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. El color de la disolución cambia de rojo a naranja, tras lo cual se evapora el disolvente bajo vacío, y se redisuelve el aceite obtenido en una mezcla éter de petróleo-éter etílico 4:1, de la que se separa el complejo A21 en forma de cristales de color naranja. Rto. 60 %. El derivado de O-*i*-Pr se obtiene de un modo análogo, aunque por su mayor solubilidad se cristaliza desde sus disoluciones en éter de petróleo. Rto. 50 %.

2.9) Síntesis de los compuestos $\text{Mo}(\text{C(O)R})\text{Bp}'(\text{CNR}')\text{CO}(\text{PMe}_3)$.

2.9.a) $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3)\text{Bp}(\text{CN-}t\text{-Bu})\text{CO}(\text{PMe}_3)$ (A23). A una disolución de $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3)\text{Bp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (1.0 mmol) en THF (30 mL) se le añaden 1.2 mmol de CN-*t*-Bu (1.2 mL de una disolución 1.0 M en THF). La reacción es instantánea, y se manifiesta en un cambio del color de la disolución de rojo a naranja. Se mantiene la mezcla con agitación durante 1 h, y a continuación se evapora hasta sequedad. El residuo obtenido se extrae con una mezcla de éter de petróleo y éter etílico 3:1 y se centrifuga. Por concentración y enfriamiento del líquido sobrenadante se obtienen cristales de color naranja del compuesto A23. Rto. 80 %.

2.9.b) $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)\text{Bp}^*(\text{CN-}t\text{-Bu})\text{CO}(\text{PMe}_3)$ (A24). Sobre una disolución del complejo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)\text{Bp}^*(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (1.0 mmol) en THF (30 mL) enfriada a $-15\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la que se mantiene el medio de reacción y se realizan las operaciones subsiguientes, se añaden 1.2 mmol de CN-*t*-Bu. La mezcla se agita durante 0.5 h, y transcurrido este período se evapora el disolvente bajo vacío, extrayéndose el residuo mediante una mezcla de éter de petróleo-éter etílico 1:1. La suspensión resultante se filtra, se concentra y se enfría, separándose el compuesto A24 como un sólido cristalino de color naranja. Rto. 60 %.

2.9.c) $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Bp}^*(\text{CN-}t\text{-Bu})\text{CO}(\text{PMe}_3)$ (A25). Se obtiene siguiendo un procedimiento análogo al descrito para el compuesto A24. En este caso la reacción con isonitrilo y las manipulaciones posteriores se realizan a $0\text{ }^\circ\text{C}$. El compuesto cristaliza desde sus disoluciones en éter de petróleo como un producto de color naranja. Rto. 70 %.

2.9.d) Mo(η^2 -C(O)CH₂CMe₃)Bp*(CN-*t*-Bu)CO(PMe₃) (R' = *t*-Bu (A26), Cy (A27), CH₂Ph (A28), Xy (A29)). Estos compuestos se preparan de un modo semejante, utilizando en cada caso el isonitrilo apropiado. Por ello, a modo de ejemplo representativo, detallaremos a continuación el correspondiente al derivado **A26**.

Sobre una disolución de Mo(η^2 -C(O)CH₂CMe₃)Bp*(CO)(PMe₃)₂ (1 mmol) en THF (30 mL) se añaden 1.2 mmol de CN-*t*-Bu. Se agita la mezcla durante 0.5 h, y transcurrido este tiempo se evapora el disolvente mediante vacío. El residuo obtenido se extrae con éter de petróleo, y se centrifuga. Por concentración y enfriamiento del líquido sobrenadante se producen cristales de color naranja del complejo **A26**. Rto. 80 %. Los compuestos **A27-A29** cristalizan como sólidos del mismo color a partir de sus disoluciones en éter etílico (Rto. 80 %), éter de petróleo-éter etílico 2:1 (Rto. 60 %) y éter de petróleo-éter etílico 1:1 (Rto. 60 %) respectivamente.

2.10) Obtención de los iminoacilos Mo(η^2 -C(NR')R)Bp'(CO)₂PMe₃.

2.10.a) Mo(η^2 -C(NR')R)Bp(CO)₂PMe₃ (R = Me; R' = *t*-Bu (A30), R = CH₂CMe₃; R' = *t*-Bu (A31), Cy (A32), CH₂Ph (A33), Xy (A34)). Sobre una disolución de Mo(η^2 -C(O)CH₃)Bp(CO)(PMe₃)₂ (1.0 mmol) en THF (30 mL) se añaden 1.2 mmol de CN-*t*-Bu. Tras agitar 2 h a la temperatura ambiente se evapora el disolvente hasta sequedad. El residuo obtenido se extrae con una mezcla éter de petróleo-éter etílico 1:1, y la suspensión resultante se centrifuga. Por concentración y enfriamiento del líquido sobrenadante se obtienen cristales de color rojo del derivado **A30**. Rto 80 %.

Los derivados de neopentilo, R = CH₂CMe₃, se preparan de modo semejante a partir del acilo Mo(η^2 -C(O)CH₂CMe₃)Bp(CO)(PMe₃)₂ y el isonitrilo apropiado. En estos casos la reacción requiere el calentamiento a 60 °C durante 2 h para completarse. Los iminoacilos resultantes **A31-A34** se obtienen como cristales de color rojo a partir de sus disoluciones en la mezcla éter de petróleo-éter etílico 3:1, con rendimientos del 70, 60, 50 y 40 % respectivamente. Alternativamente la especie **A31** se ha obtenido por calentamiento de las disoluciones del acilo-isonitrilo **A23** (véase el apartado 10).

2.10.b) Mo(η^2 -C(NR')R)Bp*(CO)₂PMe₃ (R = Me; R' = *t*-Bu (A35), Xy (A36), R = CH₂SiMe₃, R' = *t*-Bu (A37)). Estos compuestos se preparan por calentamiento de las disoluciones en THF de los acil-isonitrilos correspondientes Mo(η^2 -C(O)R)Bp*(CO)(CNR')PMe₃. La reacción de síntesis de los complejos **A35** y **A36** se completa tras 1 h de agitación a la temperatura

ambiente, y la del derivado de CH_2SiMe_3 después de 3 días en las mismas condiciones. Los derivados con $\text{R} = \text{Me}$ se cristalizan desde sus disoluciones en la mezcla éter de petróleo-éter etílico 1:1, como sólidos de color rojo con rendimientos del 80 y 70 % respectivamente, mientras que el **A37**, más soluble, se obtiene desde disoluciones de éter de petróleo (Rto. 70 %).

2.11) Estudio cinético de la isomerización acilo-isonitrilo → iminoacilo-carbonilo.

Se ha realizado un análisis cinético de la transformación **A23** → **A31** a cuatro temperaturas diferentes, mediante espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Las constantes de velocidad se han calculado a partir de la variación de la concentración del producto de partida, por integración de la señal correspondiente. En todos los casos se ha observado una reacción limpia que obedece a una cinética de primer orden en **A23**, durante al menos 3-4 vidas medias. Los experimentos se han realizado por duplicado, y en consecuencia los valores de las constantes de velocidad corresponden a la media de las dos determinaciones efectuadas a cada temperatura. Para evitar en la medida de lo posible la influencia de factores externos en las mediciones, se ha utilizado PPh_3 como patrón externo. Los espectros de RMN se han registrado utilizando un tiempo de relajación de 10 s, suficiente para permitir la relajación completa de los núcleos estudiados.

El procedimiento experimental utilizado en la preparación de las muestras es el que sigue. Se trasvasa en atmósfera de nitrógeno una disolución de **A23** (20 mg) en tolueno (0.5 mL) a un tubo de RMN de 5 mm de diámetro. Se congela la disolución en nitrógeno líquido, se sella el tubo bajo vacío y finalmente se descongela la muestra lentamente. La disolución se calienta en un baño de polietilenglicol durante períodos de tiempo apropiados según la temperatura, tras los cuales el tubo se introduce en un baño de agua helada para congelar la reacción. Para la medida de las muestras, se fija el tubo con la muestra dentro de otro de 10 mm de diámetro que contiene una disolución de PPh_3 (15 mg) en CD_3COCD_3 (1.5 mL) mediante dos juntas de teflón, y se registra el espectro del conjunto a 20 °C.

2.12) Síntesis de los compuestos de hidroboración.

2.12.a) $(\text{HB}(\text{pz}^*)_2)\text{Mo}(\text{HC}(\text{O})\text{R})\text{L}(\text{CO})$ ($\text{R} = \text{Me}$; $\text{L} = \text{CO}$ (**A38**). $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$; $\text{L} = \text{CN}-t\text{Bu}$ (**A39**), CNCy (**A40**), CNCH_2Ph (**A41**), CNXy (**A42**). Todos estos compuestos se han preparado de un modo análogo, que consiste

en el calentamiento de las disoluciones de los derivados $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)R})\text{Bp}^*(\text{L})\text{CO}(\text{PMe}_3)$. A modo de ejemplo detallaremos el modo de preparación del complejo **A38**.

Se calienta una disolución de 0.47 g del acilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)\text{Bp}^*(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ (1.0 mmol) en THF (30 mL) a 60 °C durante 3 h. La mezcla se evapora hasta sequedad, y el residuo obtenido se extrae mediante una mezcla éter de petróleo-éter etílico 1:1, y se centrifuga. Por concentración y enfriamiento del líquido sobrenadante, se obtienen cristales de color rosa oscuro del complejo **A38** (Rto. 70 %).

Los compuestos **A39-A42** se generan de modo análogo por calentamiento de las disoluciones de sus acilos precursores durante 20 h, (excepto el **A39**, que tan sólo necesita 3 h). Se han cristalizado como sólidos de color rosa, salvo el **A42**, que se obtiene como cristales de color azul, utilizando los siguientes disolventes: **A39**, éter de petróleo (Rto. 70 %); **A40**, éter etílico (Rto. 60 %); **A41**, éter de petróleo-éter etílico 1:1 (Rto. 70 %); **A42**, éter etílico (Rto. 45 %).

2.12.b) Síntesis del complejo $(\text{HB}(\text{pz}^*)_2)\text{Mo}(\text{HC}(\text{N-}t\text{-Bu})(\text{CO})_2\text{PMe}_3)$ (A43**).** Se calienta una disolución de 0.53 g del iminoacilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{CH}_3)\text{Bp}^*(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ en tolueno a 110 °C durante 5 h. Por evaporación del disolvente bajo vacío se obtiene un residuo aceitoso que se extrae con éter de petróleo. El extracto se centrifuga, se concentra, y finalmente se enfría a -20 °C produciendo cristales de color rojo del complejo **A43** (Rto. 70 %).

2.12.c) Síntesis del complejo $(\eta^1\text{-HB}(\text{pz}^*)_2)\text{Mo}(\text{HC}(\text{O})\text{Me})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (A44**).** Sobre una disolución de 0.47 g de **A18** (1.0 mmol) en acetona (30 mL) se añaden 10 mL de trimetilfosfina (10 mmol), y la mezcla se calienta durante 3 h a 45 °C. Se eliminan bajo vacío los componentes volátiles, y el residuo aceitoso obtenido se redissuelve en una mezcla éter de petróleo-éter etílico 1:1. El extracto se centrifuga y se concentra, para obtener por enfriamiento a -20 °C cristales de color rosa oscuro del compuesto **A44** (Rto. 60 %).

12) Medidas cinéticas del proceso de hidroboración.

Se ha medido la velocidad de la transformación del acilo-isonitrilo **A26** y la de su análogo marcado con deuterio $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{D}_2\text{B}(\text{pz}^*)_2)(\text{CN-}t\text{-Bu})\text{CO}(\text{PMe}_3)$ en sus isómeros hidroborados a 70 °C. Para ello se ha medido la intensidad de la señal del producto de partida en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ durante la reacción de isomerización. Los experimentos se han realizado por duplicado, y en todos los casos se ha observado una reacción

limpia, que obedece a una cinética de primer orden. El procedimiento empleado en la preparación, calentamiento y medida de las muestras es muy semejante al empleado en el apartado 10. La única diferencia con éste consiste en que el patrón (PPh_3) junto con el disolvente deuterado, se introducen en un capilar, que a continuación se sella, y finalmente se coloca en el interior del tubo de RMN de 5 mm de diámetro que contiene la muestra.

TABLA A1. Análisis elemental y datos de IR de los complejos **A1-A7**.

COMPUESTO	Análisis (%) ^a		IR ^b	
	C	H	ν_{CO}	otros
Mo(C(O)CH ₃)(CH ₃ C(O)CHC(O)CH ₃)(CO)(PMe ₃) ₂ A1	40.1 (40.2)	6.6 (6.7)	1773	1609 (ν_{COR}) 1573, 1555, 1518 (ν_{COacac})
Mo(C(O)CH ₃)(CMe ₃ C(O)CHC(O)CMe ₃)CO(PMe ₃) ₂ A2	46.5 (47.8)	8.1 (8.3)	1777	1605 (ν_{COR}) 1535, 1503 (ν_{COacac})
Mo(η^2 -C(O)CH ₃ (CH ₃ C(O)CHC(O)CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A3	37.8 (38.9)	4.8 (5.1)	1941 1843	1593 (ν_{COR}) 1577, 1556, 1523 (ν_{COacac})
Mo(CH ₃)(CH ₃ C(O)CHC(O)CH ₃)(CO)(PMe ₃) ₃ ^c A4			1742 ^d	
Mo(C(O)CH ₃)(S ₂ C(PMe ₃)OMe)(CO)(PMe ₃) ₂ A5	32.6 (33.4)	6.5 (6.4)	1773	1584, 1530 (ν_{COR})
Mo(C(O)CH ₃)(S ₂ C(PMe ₃)O- <i>i</i> -Pr)(CO)(PMe ₃) ₂ A6			1772	1590, 1540. (ν_{COR})
Mo(C(O)CH ₃)(S ₂ C(PMe ₃)OCH ₂ CF ₃)(CO)(PMe ₃) ₂ A7	31.6 (31.6)	5.7 (5.6)	1777	1584, 1534 (ν_{COR})

^aValores calculados entre paréntesis. ^bEmulsión en Nujol, valores numéricos en cm⁻¹.

^cNo se ha aislado en estado sólido. ^dEspectro registrado en éter de petróleo.

TABLA A2. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **A1-A7**.

COMPUESTO	$^1\text{H}^a$			$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$	
	PMe_3^b	C(O)Me^c	<i>acac/S₂C(PMe₃)OR</i>	PMe_3	S_2CPMe_3
A1 $\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)(\text{CH}_3\text{C(O)CHC(O)CH}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	1.28 (d, 8.9)	1.38 (t, 1.9)	1.78 (s, 2Me) 5.23 (s, CH)	29.0 (sa)	
A2 $\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)(\text{CMe}_3\text{C(O)CHC(O)CMe}_3)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$	1.50 (d, 8.8)	1.12 (t, 3.0)	1.23 (s, 2 CMe ₃) 6.06 (s, CH)	32.6 (sa)	
A3 $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)(\text{CH}_3\text{C(O)CHC(O)CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$	1.18 (d, 9.5)	2.84 (s)	1.81 (s, 2Me) 5.45 (s, CH)	12.4 (s)	
A4 $\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{C(O)CHC(O)CH}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	1.00 (d, 7.6, 1 PMe_3), 1.20 (d, 8.9, 2 PMe_3)	-0.04 (td, $^3J_{\text{HP}} =$ 9.9, 1.3)	2.08 (s, 2 Me) 5.23 (s, CH)	42.5 (t), 8.0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 20$)	
A5 $\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)(\text{S}_2\text{C(PMe}_3)\text{OMe})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	1.38 (d, 8.5)	2.10 (sa)	1.81 (d, $^2J_{\text{HP}} =$ 13.5, PMe_3) 3.50 (d, $^4J_{\text{HP}}$ $= 1.6$, OMe)	32.2 (d, $^4J_{\text{PP}} = 5$)	36.2 (d, $^4J_{\text{PP}} = 5$)
A7 $\text{Mo}(\text{C(O)CH}_3)(\text{S}_2\text{C(PMe}_3)\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	1.38 (d, 9.1)	2.08 (sa)	1.88 (d, $^2J_{\text{HP}}$ $= 13.7$, PMe_3) 4.44 (dc, $^2J_{\text{HF}} = 9.2$, $^4J_{\text{HP}} = 1.4$, CH_2)	33.3 (d, $^4J_{\text{PP}} = 5$)	39.3 (d, $^4J_{\text{PP}} = 5$)

^aEspectros registrados en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ excepto los correspondientes a **A5** y **A7**, obtenidos en CD_3COCD_3 . Constantes de acoplamiento en Hz.

^b J_{HPap} entre paréntesis.

^c $^2J_{\text{HP}}$ entre paréntesis.

TABLA A3. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **A1-A7**.

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$				
	PMe_3^b	C(O)Me	$\text{RC(O)CHC(O)R}/$ $\text{S}_2\text{C(PMe}_3\text{)OR}$	$\text{CO}_{\text{acac}}/\text{CS}_2$	CO/COR^c
$\text{Mo(C(O)CH}_3\text{)(CH}_3\text{C(O)CHC(O)CH}_3\text{)(CO)(PMe}_3\text{)}_2$ A1	14.0 (d, 27)	11.7 (sa)	27.6 (s, 2 Me) 100.3 (s, CH)	187.7 (s)	251.9 (t, 31)
$\text{Mo(C(O)CH}_3\text{)(CMe}_3\text{C(O)CHC(O)CMe}_3\text{)CO(PMe}_3\text{)}_2$ A2	14.0 (d, 28)	12.2 (sa)	28.4 (s, 2 CMe ₃) 41.2 (s, CMe ₃) 90.7 (s, CH)	197.6 (s)	253.7 (t, 36)
$\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3\text{(CH}_3\text{C(O)CHC(O)CH}_3\text{)(CO)}_2\text{(PMe}_3\text{))}$ A3	15.2 (d, 28)	30.7 (s)	27.3 (s, 2 Me) 101.2 (s, CH)	188.9 (s)	231.8 (d, 18) 257.7 (d, 9)
$\text{Mo(CH}_3\text{)(CH}_3\text{C(O)CHC(O)CH}_3\text{)(CO)(PMe}_3\text{)}_3$ A4	15.7 (d,24) 15.9 (d, 18)		28.0 (s, 2 Me) 99.0 (s, CH)	185.3 (s)	219.5 (m)
$\text{Mo(C(O)CH}_3\text{)(S}_2\text{C(PMe}_3\text{)OMe)(CO)(PMe}_3\text{)}_2$ A5	15.4 (d, 27)	24.6 (sa)	6.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 59$, PMe_3) 48.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12$, OMe)	204.1 (d, 85)	271.4 (t, 32)
$\text{Mo(C(O)CH}_3\text{)(S}_2\text{C(PMe}_3\text{)OCH}_2\text{CF}_3\text{)(CO)(PMe}_3\text{)}_2$ A7	21.8 (d, 27)	31.1 (sa)	21.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 27$) 65.1 (dc, $^2J_{\text{CF}} = 33$, $^3J_{\text{CP}} = 12$, OCH_2) 132.2 (q, $^1J_{\text{CF}} = 284$, CF_3)	211.6 (da, $^2J_{\text{CP}} = 72$)	260.0 (t, 32) 275.2 (t, 29)

^aEspectros registrados en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ excepto los correspondientes a **A5** y **A7**, obtenidos en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{COCD}_3$ (-30 °C) y CD_3COCD_3 (-30 °C) respectivamente. Constantes de acoplamiento en Hz.

^b J_{HP} .entre paréntesis.

^c J_{pp} .entre paréntesis.

TABLA A4. Análisis elemental y datos de IR de los complejos **A8-A13**.

COMPUESTO	Análisis (%) ^a			IR ^b	
	C	H	N	ν_{CO}	ν_{COR}
BpMo(η^2 -C(O)CH ₃)CO(PMe ₃) ₂ A8	39.2 (38.6)	6.3 (6.2)	11.4 (12.0)	1789	1501
BpMo(η^2 -C(O)CH ₂ SiMe ₃)CO(PMe ₃) ₂ ^c A9				1780	
BpMo(η^2 -C(O)CH ₂ CMe ₃)CO(PMe ₃) ₂ A10	43.8 (43.7)	7.7 (7.1)	10.9 (10.7)	1774	1509
Bp*Mo(η^2 -C(O)CH ₃)CO(PMe ₃) ₂ A11	42.4 (43.7)	7.0 (7.1)	10.0 (10.7)	1780	1490
Bp*Mo(η^2 -C(O)CH ₂ SiMe ₃)CO(PMe ₃) ₂ A12	44.2 (44.4)	7.8 (7.6)	9.2 (9.4)	1779	1480
Bp*Mo(η^2 -C(O)CH ₂ CMe ₃)CO(PMe ₃) ₂ ^c A13				1790	

^aValores calculados entre paréntesis.

^bEmulsión en Nujol excepto los correspondientes. Valores en cm⁻¹.

^cNo aislado en estado sólido. Espectro de IR en THF.

TABLA A5. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **A8 -A13**.

COMPUESTO	$^1\text{H}^a$				$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$
	PMe_3^b	C(O)R	$\text{Me(Bp}'^c)$	$\text{CH(Bp}'^c)$	PMe_3
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ A8	0.94 (t, 3.5)	2.36 (s)		5.93, 5.96 (t, 2.1, 2 CH) 7.20, 7.58, 7.58, 7.74 (d, 1.9, 4 CH)	3.2 (s)
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ A9	0.97 (t, 3.5)	0.19 (s, SiMe_3) 2.86 (s, CH_2)		5.97, 5.98, 7.74 (t, 2.1, 3 CH) 7.21, 7.56, 7.59 (d, 2.1, 3 CH)	2.4 (s)
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ A10	0.97 (t, 3.5)	1.11 (s, CMe_3) 3.02 (s, CH_2)		5.93, 5.97 (t, 2.1, 2 CH) 7.26, 7.58 (dd, 2.1, 0.4, 2CH) 7.59, 7.71 (dd 2.1, 1.0, 2CH,)	1.8 (s)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ A11	1.18 (t, 2.9)	2.74 (s)	2.05, 2.48, 2.52, 2.60 (s, 4 Me)	5.88, 5.77 (s, 2 CH)	3.3 (sa)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ A12	1.08 (sa)	0.28 (s, SiMe_3) 3.11 (s, CH_2)	1.99, 2.46 (s, 2 Me) 2.31 (sa, 2Me)	5.65, 5.72 (s, 2CH)	3.2 (sa)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ A13	1.03 (sa)	1.20 (s, CMe_3) 3.40 (sa, CH_2)	1.90, 2.28, 2.31, 2.41 (s, 4 Me)	5.71, 5.60 (s, 2 CH)	1.1 (s)

^aEspectros registrados en C_6D_6 excepto el correspondiente a **A11**, obtenido en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$. Constantes de acoplamiento en Hz.

^b J_{HP} entre paréntesis.

^c J_{HH} entre paréntesis.

TABLA A6. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos A8-A13 en C_6D_6 .

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$						
	PMe_3^b	C(O)R	$\text{Me(Bp}'$)	$\text{CH(Bp}'$)	$\text{CMe(Bp}'$)	CO	C(O)R^c
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ A8	14.1 (t, 10)	27.1 (s, Me)		103.8, 105.1, 135.6, 136.8, 137.4, 146.9 (s, 6 CH)		220.0 (t, 10)	273.4 (dd, 20, 13)
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ A9	15.9 (t, 10)	-0.3 (s, SiMe_3) 35.1 (s, CH_2)		105.1, 103.6, 135.6, 136.8, 137.9, 147.1 (s, 6 CH)		237.5 (t, 12)	270.9 (t, 19)
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ A10	15.7 (t, 10)	29.9 (s, CMe_3) 59.7 (s, CH_2) 32.6 (s, CMe_3)		103.7, 105.1, 135.6, 136.8, 137.9, 147.1 (s, 6 CH)		238.8 (t, 11)	275.7 (t, 19)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ A12	16.4 (sa)	-0.2 (s, SiMe_3) 37.4 (s, CH_2)	13.8, 14.0, 15.1, 17.9 (s, 4 Me)	106.6, 107.8 (s, 2 CH)	144.9, 145.9, 151.8, 154.4 (s, 4 CMe)	238.4 (t, 13)	267.0 (t, 19)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ A13	16.2 (sa)	30.0 (s, CMe_3) 32.4 (s, CMe_3) 56.8 (s, CH_2)	13.6, 13.9, 14.9, 17.6 (s, 4 Me)	106.9, 107.6 (s, 2 CH)	144.6, 145.8, 151.4, 153.8 (s, 4 CMe)	236.6 (sa)	267.6 (sa)

^aConstantes de acoplamiento en Hz.

^b J_{CPap} entre paréntesis.

^c J_{CP} entre paréntesis.

TABLA A7. Análisis elemental y datos de IR de los complejos **A14-A15**.

COMPUESTO	Análisis (%) ^a			IR ^b	
	C	H	N	ν_{CO}	ν_{COR}
BpMo(η^2 -C(O)CHMe ₂)CO(PMe ₃) ₂ A14	41.4 (41.3)	7.3 (6.7)	11.3 (11.4)	1786 1766	1501
Mo(η^2 -C(O)CHMe ₂)(S ₂ CNC ₄ H ₄)CO(PMe ₃) ₂ A15	38.7 (39.2)	5.9 (5.9)	2.7 (2.8)	1777	1519

^aValores calculados entre paréntesis.

^bEspectros registrados de emulsiones en Nujol, valores numéricos en cm⁻¹

TABLA A8. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **A14-A15** en C_6D_6 .

COMPUESTO	$^1\text{H}^{\text{a}}$			$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	PMe_3^{b}	$\text{C}(\text{O})\text{R}^{\text{c}}$	$\text{Bp}/\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_4^{\text{c}}$	PMe_3
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CHMe}_2)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ A14	0.95 (t, 3.5)	1.05 (d, 6.7, CHMe_2) 3.87 (h, 6.7, CHMe_2)	5.93, 5.96 (t, 2 CH, 2.1) 7.25, 7.58, 7.60, 7.75 (sa, 4 CH)	3.4 (s)
$\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CHMe}_2)(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_4)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ A15	1.37 (t, 3.7)	1.06 (d, 6.9, CHMe_2) 3.66 (h, 6.9, CHMe_2)	6.11, 7.86 (t, 4 CH, 2.2)	12.1 (s)

^aConstantes de acoplamiento en Hz.

^b J_{PHap} entre paréntesis

^c J_{HH} entre paréntesis

TABLA A9. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **A14-A15**.

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ^a				
	PMe_3 ^b	C(O)R	(L-L)	CO ^c	C(O)R ^c
BpMo ($\eta^2\text{-C(O)CHMe}_2$) $\text{CO(PMe}_3)_2$ A14	16.0 (t, 10)	17.7 (CHMe_2) 39.3 (CHMe_2)	103.8, 105.2, 135.6, 136.9, 137.5, 146.9 (s, 6 CH)	238.6 (t, 13)	278.7 (t, 19)
Mo ($\eta^2\text{-C(O)CHMe}_2$)($\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_4$) $\text{CO(PMe}_3)_2$ A15	15.2 (t, 12)	17.8 (CHMe_2) 41.5 (CHMe_2)	112.3, 117.3 (s, 4 CH)	237.6 (t, 16)	285.1 (t, 15)

^aConstantes de acoplamiento en Hz.

^{b1} J_{CPap} entre paréntesis.

^{c2} J_{CP} entre paréntesis.

TABLA A10. Análisis elemental y datos de los complejos **A16-A20**.

COMPUESTO	Análisis (%) ^a			IR ^b	
	C	H	N	ν_{CO}	ν_{COR}
BpMo(η^2 -C(O)CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A16	38.1 (37.3)	5.0 (4.8)	13.6 (13.4)	1940 1865	1600
BpMo(η^2 -C(O)CH ₂ CMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A17	43.3 (43.0)	6.0 (5.9)	11.8 (11.8)	1934 1848	1584
BpMo(η^2 -C(O)CH ₃)Bp*(CO) ₂ (PMe ₃) A18	43.0 (43.0)	6.3 (5.9)	11.9 (11.8)	1934 1837	1600
Bp*Mo(η^2 -C(O)CH ₂ SiMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A19	43.4 (44.0)	6.9 (6.6)	10.7 (10.3)	1934 1835	1562
Bp*Mo(η^2 -COCH ₂ CMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A20				1940 1848	1600

^aValores calculados entre paréntesis.

^bEmulsión en Nujol, valores numéricos en cm⁻¹

TABLA A11. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **A16-A20**.

COMPUESTO	^1H ^a				$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ^a
	PMe_3 ^b	C(O)R	Me(Bp')	CH(Bp') ^c	PMe_3
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ A16	1.06 (d, 9.6)	2.73 (s)		5.91 (t, 2.1, 2 CH) 7.41, 7.50 (d, 2.1, 4 CH)	12.1 (s)
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ A17	1.13 (d, 9.6)	3.41 (s)		5.92 (t, 2.1, 2CH) 7.45, 7.47 (dd 2.1, 0.7, 4 CH)	10.2 (s)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ A18	1.26 (d, 8.3)	2.85 (s)	2.22, 2.25 (s, 4 Me)	5.60 (s)	15.3 (s)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ A19	1.31 (d, 9.2)	0.17 (s, SiMe_3) 3.30 (s, CH_2)	2.26, 2.32 (s, 4 Me)	5.63 (s)	12.1 (s)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ A20	1.29 (d, 9.4)	1.09 (s, CMe_3) 3.62 (s, CH_2)	2.25, 2.28 (s, 4 Me)	5.62 (s)	13.0 (s)

^aEspectros registrados en C_6D_6 excepto el correspondiente a **A17**, obtenido en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$. Constantes de acoplamiento en Hz.

^b J_{HP} entre paréntesis.

^c J_{HH} entre paréntesis.

TABLA A12. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **A16-A20**.

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ^a						
	PMe_3 ^b	C(O)R	Me(Bp')	CH(Bp')	CMe(Bp')	CO^c	C(O)R^c
BpMo ($\eta^2\text{-C(O)CH}_3$)(CO) ₂ (PMe_3) A16	16.6 (d, 30)	31.2 (s)		105.0, 136.4, 143.3 (s, 6 CH)		230.4 (d, 17, 2 CO)	254.0 (d, 13)
BpMo ($\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3$)(CO) ₂ (PMe_3) A17	17.4 (d, 29)	29.5 (s, CMe_3) 60.2 (s, CH_2) 32.8 (s, CMe_3)		105.2, 136.5, 143.4 (s, 6 CH)		231.2 (d, 18, 2 CO)	255.8 (d, 12)
Bp*Mo ($\eta^2\text{-C(O)CH}_3$)(CO) ₂ (PMe_3) A18	17.8 (d, 33)	32.4 (s)	12.6, 14.0 (s, 4 Me)	106.8 (s, 2 CH)	144.9, 150.5 (s, 4 CMe)	232.4 (d, 22, 2 CO)	262.0 (d, 11)
Bp*Mo ($\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3$)(CO) ₂ (PMe_3) A19	17.2 (d, 31)	-0.9 (s, SiMe_3) 40.0 (s, CH_2)	14.4, 12.7 (s, 4 Me)	106.3 (s, 2 CH)	149.8, 143.5 (s, 4 CMe)	231.6 (d, 21, 2 CO)	258.1 (d, 10)
Bp*Mo ($\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3$)(CO) ₂ (PMe_3) A20	17.3 (d, 31)	60.9 (s, CH_2) 31.6 (s, CMe_3)	12.6, 14.1 (s, 4 Me)	106.3 (s, 2 CH)	143.4, 149.7 (s, 4 CMe)	230.4 (d, 22, 2 CO)	260.8 (d, 10)

^aEspectros en C_6D_6 excepto los correspondientes a **A17** y **A18**, obtenidos en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ y CD_3COCD_3 respectivamente.

Constantes de acoplamiento en Hz.

^{b1} J_{CP} entre paréntesis.

^{c2} J_{CP} entre paréntesis.

TABLA A13. Análisis elemental y datos espectroscópicos de los compuestos A23 y A24.

COMPUESTO	Análisis (%) ^a		IR ^b	¹ H ^c			³¹ P{ ¹ H}	¹³ C{ ¹ H} ^c		
	C	H		PMe ₃ ^d	C(S)OR ^e	SC(O)Me	PMe ₃ ^f	PMe ₃ ^g	C(S)OR	SC(O)Me
Mo(η^2 -C(S)OMe)(η^1 -SC(O)Me)(CO) ₂ PMe ₃) ₂ A21			1970, 1915 (ν CO) 1620 (ν COR) 1280 (ν CS)	1.02 (d, 7.4) 1.19 (d, 9.4)	3.71 (s)	2.64 (s)	-2.1, -17.8 (d, 15, 2 PMe ₃)	14.4 (d, 15) 18.6 (d, 28)	68.1 (s)	36.0 (s, Me) 202.0 (s, SCO)
Mo(η^2 -C(S)O- <i>i</i> -Pr)(η^1 -SC(O)Me)(CO) ₂ PMe ₃) ₂ A22	34.9 (34.8)	5.7 (5.8)	1966, 1887 (ν CO) 1618 (ν COR) 1286 (ν CS)	1.04 (d, 7.4) 1.17 (d, 9.5)	1.08 (d, CHMe ₂) 5.05 (h, 6.2, CHMe ₂)	2.63 (s)	-0.9, -16.3 (d, 15, 2 PMe ₃)	14.4 (d, 21) 18.7 (d, 27)	21.6 (s, CHMe ₂) 90.3 (s, CHMe ₂) 284.4 (m, C(S)O)	35.5 (s, Me) 201.6 (s, SCO)

^aValores calculados entre paréntesis.

^bEspectros en Nujol.

^cEspectros en C₆D₅CD₃ a -20 °C. Constantes de acoplamiento en Hz.

^d²J_{HP} entre paréntesis

^e²J_{HH} entre paréntesis

^f²J_{PP} entre paréntesis

^g¹J_{CP} entre paréntesis

TABLA A14. Análisis elemental y datos de IR de los complejos **A23-A29**.

COMPUESTOS	Análisis (%) ^a			IR (Nujol) ^b		
	C	H	N	ν_{CN}	ν_{CO}	ν_{COR}
BpMo(η^2 -C(O)CH ₂ Me ₃)(CO)(CN- <i>t</i> -Bu)(PMe ₃) A23	47.9 (47.6)	7.1 (7.0)	12.6 (13.2)	2091	1797	1571
Bp*Mo(η^2 -C(O)CH ₃)(CO)(CN- <i>t</i> -Bu)(PMe ₃) A24	47.7 (47.6)	7.1 (7.0)	13.2 (13.2)	2091	1805	1570
Bp*Mo(η^2 -C(O)CH ₂ SiMe ₃)(CO)(CN- <i>t</i> -Bu)(PMe ₃) A25	47.2 (47.9)	8.1 (7.5)	11.0 (11.6)	2048	1793	1550
Bp*Mo(η^2 -C(O)CH ₂ Me ₃)(CO)(CN- <i>t</i> -Bu)(PMe ₃) A26	51.5 (51.3)	8.1 (7.7)	12.0 (12.0)	2033	1807	1565
Bp*Mo(η^2 -C(O)CH ₂ Me ₃)(CO)(CNCH ₂ Ph)(PMe ₃) A27	54.3 (54.3)	7.1 (7.0)	11.0 (11.3)	2054	1820	1567
Bp*Mo(η^2 -C(O)CH ₂ Me ₃)(CO)(CNCy)(PMe ₃) A28	53.1 (53.0)	7.8 (7.7)	11.7 (11.4)	2081	1804	1569
Bp*Mo(η^2 -C(O)CH ₂ Me ₃)(CO)(CNXy)(PMe ₃) A29	55.0 (55.0)	7.1 (7.2)	10.7 (11.1)	2040	1822	1580

^aValores calculados entre paréntesis.

^bEmulsión en Nujol, valores numéricos en cm⁻¹

TABLA A15. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos A23-A29.

COMPUESTO	$^1\text{H}^a$					$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$
	PMe_3^b	C(O)R^c	CNR	Me(Bp')^d	CH(Bp')^d	PMe_3
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{CN-}t\text{Bu})(\text{PMe}_3)$ A23	1.23 (d, 8.7)	1.11 (s, CMe_3) 3.35, 3.59 (sistema AB, 16.4, CH_2)	1.18 (s)		5.99, 6.04 (t, 2 CH, 2.1) 7.23, 7.58 (dd, 2.1, 0.7, 2 CH) 7.65, 8.04 (dd, 2.1, 0.6, 2 CH)	9.7 (s)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)\text{CO}(\text{CN-}t\text{Bu})(\text{PMe}_3)$ A24	1.35 (d, 8.7)	2.94 (s)	0.94 (s)	2.17, 2.28, 2.33, 2.58 (s, 4 Me)	5.63, 5.70 (s, 2 CH)	15.6 (s)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CO}(\text{CN-}t\text{Bu})(\text{PMe}_3)$ A25	1.44 (d, 8.6)	0.25 (s, SiMe_3) 3.03, 3.90 (sistema AB, 11.2, CH_2)	1.62 (s)	2.01, 2.15, 2.26, 2.27 (s, 4 Me)	5.59, 5.83 (s, 2 CH)	17.8 (s)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{CN-}t\text{Bu})(\text{PMe}_3)$ A26	1.39 (d, 8.5)	1.01 (s, CMe_3) 3.33, 3.92 (sistema AB, 17.7, CH_2)	1.27 (s)	2.21, 2.29, 2.35, 2.58 (s, 4 Me)	5.66, 5.73 (s, 2 CH)	14.3 (s)

TABLA A15. (Cont.)

COMPUESTO	$^1\text{H}_a$					$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}_a$
	PMe_3^b	$\text{C}(\text{O})\text{R}^c$	CNR	$\text{Me}(\text{Bp}')$	$\text{CH}(\text{Bp}')^d$	PMe_3
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)$ A27	1.34 (d, 8.7)	1.20 (s, CMe_3) 3.22, 3.82 (sistema AB, 17.8, CH_2)	4.25, 4.29 (m, $J_{\text{HH}}=16.2$, $J_{\text{HP}}=3.2$, CH_2) 7.0 (m, 5H, Ph)	2.16, 2.31, 2.34, 2.53 (s, 4 Me)	5.67, 5.71 (s, 2 CH)	7.5 (s)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{CNCy})(\text{PMe}_3)$ A28	1.41 (d, 8.6)	1.28 (s, CMe_3) 3.39, 3.94 (sistema AB, 17.7, CH_2)	1.17 (m, 1 CH_2) 1.38 (m, 2 CH_2) 1.60 (m, 2 CH_2) 3.35 (m, CH)	2.24, 2.31, 2.35, 2.58 (s, 4 Me)	5.68, 5.73 (s, 2 CH)	13.7 (s)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{CNXy})(\text{PMe}_3)$ A29	1.32 (d, 8.8)	1.20 (s, CMe_3) 3.42, 4.01 (sistema AB, 17.9, CH_2)	2.26 (s, 2Me) 6.76 (sist. AB_2 , $J_{\text{HAHB}}=7.7$, 3 CH, Ph)	2.17, 2.26, 2.27, 2.31 (s, 4 Me)	5.64, 5.67 (s, 2 CH)	12.2 (s)

^aEspectros registrados en C_6D_6 excepto los correspondientes a **A24** ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, -8 °C), **A25** (CD_3COCD_3) y **A29** ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$).

Constantes de acoplamiento en Hz.

^{b2} J_{HP} entre paréntesis.

^{c2} J_{HAHB} entre paréntesis.

^{d3} J_{HH} entre paréntesis.

TABLA A16. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos A23-A29.

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$						
	PMe_3^b	C(O)R	Me(Bp')	CH(Bp')	CMe(Bp')	CNR^c	CO/C(O)R^c
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{CN-}t\text{-Bu})(\text{PMe}_3)$ A23	16.8 (d, 26)	29.6 (s, CMe_3) 32.1 (s, CMe_3) 58.2 (s, CH_2)		104.0, 104.9, 135.5, 136.3, 141.5, 144.9 (s, 6 CH)		30.6 (NCMe_3) 56.3 (NCMe_3) 182.4 (d, 25, CNCMe_3)	233.4 (d, 15, CO) 269.4 (d, 13, COR)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)\text{CO}(\text{CN-}t\text{-Bu})(\text{PMe}_3)$ A24	17.3 (d, 29)	31.6 (s, COCH_3)	14.4, 14.8 (s, 4 Me)	106.4, 106.6 (s, 2 CH)	143.1, 143.6, 149.5, 151.3 (s, 4 CMe)	31.0 (s, NCMe_3) 58.0 (s, NCMe_3) 174.2 (d, 29, CNCMe_3)	232.3 (d, 20, CO) 272.8 (d, 14, COR)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CO}(\text{CN-}t\text{-Bu})(\text{PMe}_3)$ A25	17.5 (d, 28)	0.2 (s, SiMe_3) 39.1 (s, CH_2)	13.1 (2 Me) 14.8, 15.2 (s, 2 Me)	106.1, 106.6 (s, 2 CH)	143.0, 143.7, 149.5, 151.5 (s, 4 CMe)	31.2 (CMe_3) 37.9 (CMe_3) 178.2 (d, 28, CNCMe_3)	235.1 (d, 17, CO) 269.7 (d, 14, COR)

TABLA A16. (Cont.)

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^{\text{a}}$						
	PMe_3^{b}	C(O)R	$\text{Me(Bp}'$	$\text{CH(Bp}'$	$\text{CMe(Bp}'$	CNR'^{c}	$\text{CO/C(O)R}^{\text{c}}$
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{CN-}t\text{-Bu})(\text{PMe}_3)_2$ A26	17.3 (d, 28)	31.7 (s, CMe_3) 29.5 (s, CMe_3) 60.0 (s, CH_2)	12.9 (2 Me) 14.3, 14.8 (s, 2Me)	105.8, 106.3 (s, 2 CH)	142.8, 143.1, 148.5, 150.9 (s, 4 CMe)	30.5 (s, CMe_3) 56.0 (s, CMe_3) 180.9 (d, 28, CNCMe_3)	233.2 (d, 20, CO) 269.6 (d, 13, COR)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)_2$ A27	17.6 (d, 28)	29.4 (CMe_3) 31.6 (CMe_3) 60.2 (CH_2)	12.6, 12.8, 14.2, 14.8 (s, 4 Me)	105.9, 106.2 (s, 2 CH)	142.9, 143.2, 148.7, 150.7 (s, 4 CMe)	48.5 (s, CH_2) 127.0 (s, 2CH) 128.0 (s, CH) 128.7 (s, 2CH) 134.6 (s, C_{ipso}) 192.2 (d, 26, CNR')	233.3 (d, 20, CO) 268.3 (d, 13, COR)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{CNCy})(\text{PMe}_3)_2$ A28	17.5 (d, 28)	29.5 (s, CMe_3) 31.6 (s, CMe_3) 60.1 (s, CH_2)	12.6, 12.8, 14.3, 14.7 (s, 4 Me)	105.8, 106.3 (s, 2 CH)	142.8, 143.1, 148.5, 150.8 (s, 4 CMe)	23.5(s, 2 CH_2) 24.7 (s, CH_2) 33.7 (s, 2 CH_2) 54.6 (s, CH) 183.6 (d, 27, CNR')	233.3 (d, 21, CO) 269.5 (d, 13, COR)
$\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{CNXy})(\text{PMe}_3)_2$ A29	17.9 (d, 29)	29.6 (s, CMe_3) 32.0 (s, CMe_3) 61.0 (s, CH_2)	13.0, 13.1, 14.6, 14.8 (s, 4 Me)	106.2, 106.5 (s, 2 CH)	143.2, 143.5, 149.1, 150.8 (s, 4 CMe)	126.1 (s, CH) 128.4 (s, 2CH) 130.6 (s, C_{ipso}) 132.7 (s, CMe) 199.8 (d, 27, CNR')	232.7 (d, 21, CO) 266.7 (d, 12, COR)

^aEspectros en C_6D_6 excepto los correspondientes a **A24**, **A25** (CD_3COCD_3) y **A29** ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$).

Constantes de acoplamiento en Hz.

^{b2} J_{HP} entre paréntesis.

^{c2} J_{CP} entre paréntesis.

TABLA A17. Análisis elemental y datos de IR de los complejos **A30-A37**.

COMPUESTO	Análisis (%) ^a			IR ^b	
	C	H	N	ν_{CO}	ν_{CN}
BpMo(η^2 -C(N- <i>t</i> -Bu)CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A30	42.9 (43.1)	6.2 (6.1)	14.8 (14.8)	1914, 1807	1748
BpMo(η^2 -C(N- <i>t</i> -Bu)CH ₂ CMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A31	47.4 (47.6)	7.4 (7.0)	13.1 (13.2)	1914, 1810	1716
BpMo(η^2 -C(NCy)CH ₂ CMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A32	49.8 (49.7)	7.2 (7.1)	12.6 (12.6)	1942, 1922 1810	1716
BpMo(η^2 -C(NCH ₂ Ph)CH ₂ CMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A33	51.8 (51.2)	6.2 (6.3)	11.5 (12.4)	1828, 1802	1718
BpMo(η^2 -C(NXy)CH ₂ CMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A34	52.3 (52.1)	6.6 (6.5)	12.1 (12.1)	1924, 1806	1684
Bp*Mo(η^2 -C(N- <i>t</i> -Bu)CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A35	47.6 (47.5)	7.0 (7.1)	13.2 (13.1)	1905, 1795	1752
Bp*Mo(η^2 -C(NXy)CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A36				1932, 1800	1691
Bp*Mo(η^2 -C(N- <i>t</i> -Bu)CH ₂ SiMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A37	47.6 (47.9)	7.3 (7.5)	11.4 (11.6)	1918, 1801	1700

^aValores calculados entre paréntesis.

^bEmulsión en Nujol. Valores en cm⁻¹

TABLA A18. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **A30-A37**.

COMPUESTO	^1H					$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ^a
	PMe_3 ^b	$\text{C}(\text{NR}')\text{R}$	$\text{C}(\text{NR}')\text{R}$	$\text{Me}(\text{Bp}')$	$\text{CH}(\text{Bp}')^c$	PMe_3
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ A30	1.12 (d, 8.5)	2.51 (s)	0.57 (s)		5.96 (t, 2.1, 2 CH) 7.43, 7.62 (d, 2.0, 4 CH)	5.1 (s)
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ A31	1.17 (d, 8.6)	0.56 (s, CMe_3) 3.19 (s, CH_2)	1.23 (s)		6.00 (t, 2.1, 2 CH) 7.48, 7.63 (d, 2.1, 4 CH)	5.1 (s)
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{NCy})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ A32	1.17 (d, 8.3)	1.15 (s, CMe_3) 2.90 (s, CH_2)	0.47 (m, 2 CH_2) 0.86 (m, 2 CH_2) 1.31 (m, CH_2) 3.27 (m, CH)		6.00 (t, 2H, 2.1) 7.51, 7.65 (d, 2.1, 4 CH)	4.5 (s)
$\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{NCH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ A33	0.91 (d, 8.5)	2.89 (s, CH_2) 1.06 (s, CMe_3)	4.35 (s, CH_2Ph) 6.84 (m, 2H, Ph) 6.96 (m, 3H, Ph)		5.88 (t, 2H, 2.1) 7.38, 7.41 (d, 2.1, 4 CH)	2.2 (s)

BpMo(η^2 -C(NXy)CH ₂ CMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A34	0.65 (d, 8.3)	1.05 (s, CMe ₃) 3.13 (s, CH ₂)	1.82 (s, 2 Me) 6.77 (s, 3 CH)		5.94 (t, 2H, 2.1) 7.51, 7.80 (d, 2.1, 4 CH)	0.9 (s)
Bp*Mo(η^2 -C(N- <i>t</i> -Bu)CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A35	1.35 (d, 8.6)	2.74 (s)	0.62 (s)	2.30 (s, 2Me) 2.33 (s, 2Me)	5.71 (s, 2 CH)	9.0 (s)
Bp*Mo(η^2 -C(NXy)CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A36	1.34 (d, 9.2)	2.92 (s)	1.54 (s, 2 Me) 6.91 (s, 3CH)	2.09 (s, 2Me) 2.24 (s, 2Me)	5.71 (s, 2 CH)	12.4 (s)
Bp*Mo(η^2 -C(NBu ^b)CH ₂ SiMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A37	1.36 (d, 8.5)	0.31 (s, SiMe ₃) 3.23 (s, CH ₂)	0.71 (s)	2.35 (s, 2Me) 2.39 (s, 2Me)	5.74 (s, 2 CH)	8.1 (s)

^aEspectros en C₆D₆ excepto el correspondiente a **A36**, registrado en CD₃COCD₃. Constantes de acoplamiento en Hz.

^b²J_{HP} entre paréntesis.

^c³J_{HH} entre paréntesis.

TABLA A19. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **A30-A37**.

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$					
	PMe_3^b	$\text{C}(\text{NR}')\text{R}^c$	$\text{C}(\text{NR}')\text{R}$	$\text{Me}(\text{Bp}')$	$\text{CH}/\text{CMe}(\text{Bp}')$	CO^c
BpMo ($\eta^2\text{-C}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{CH}_3$)(CO) $_2$ (PMe_3) A30	17.1 (d, 25)	20.1 (s, Me) 189.8 (d, 10, CNR)	28.5 (s, CMe_3) 57.7 (s, CMe_3)		104.5, 136.1 143.9 (s, 6 CH)	236.4 (d, 18, 2 CO)
BpMo ($\eta^2\text{-C}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{CH}_2\text{CMe}_3$)(CO) $_2$ (PMe_3) A31	17.2 (d, 26)	28.8 (s, CMe_3) 32.9 (s, CMe_3) 45.3 (s, CH_2) 190.7 (d, 11, CNR)	30.4 (s, CMe_3) 58.7 (s, CMe_3)		104.6, 136.1 143.7 (s, 6 CH)	240.7 (d, 19, 2CO)
BpMo ($\eta^2\text{-C}(\text{NCy})\text{CH}_2\text{CMe}_3$)(CO) $_2$ (PMe_3) A32	17.2 (d, 26)	30.1 (s, CMe_3) 32.8 (s, CMe_3) 44.2 (s, CH_2) 193.7 (d, 11, CNR)	24.7 (s, 2 CH_2) 25.1 (s, CH_2) 31.4 (s, 2 CH_2) 57.6 (s, CH_2)		104.3 (s, 2CH) 136.0 (s, 2CH) 144.1 (s, 2CH)	238.6 (d, 19, 2CO)
BpMo ($\eta^2\text{-C}(\text{NCH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{CMe}_3$)(CO) $_2$ (PMe_3) A33	16.4 (d, 26)	33.6 (s, CMe_3) 44.7 (s, CH_2) 30.0 (s, CMe_3) 201.3 (d, 12, CNR)	52.3 (d, 3, CH_2) 126.8 (s, 2 CH) 128.2 (s, 3 CH) 135.8 (s, C_{ipso})		104.3, 136.1, 143.7 (s, 6 CH)	238.3 (d, 18, 2CO)

BpMo(η^2 -C(NXy)CH ₂ CMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A34	15.5 (d, 24)	29.9 (s, CMe ₃) 33.9 (s, CMe ₃) 47.4 (s, CH ₂) 206.5 (d, 11, CNR)	18.2 (2Me) 125.3 (s, CH) 128.0 (s, 2 CH ₂) 129.9 (s, 2CMe)		104.6, 136.7, 144.2 (s, 6 CH)	238.0 (d, 17, 2CO)
Bp*Mo(η^2 -C(N- <i>t</i> -Bu)CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A35	17.7 (d, 28)	21.7 (s, Me) 192.4 (d, 10, CNR)	29.1 (s, CMe ₃) 57.0 (s, CMe ₃)	13.2, 16.2 (s, 4 Me)	106.7 (s, 2CH) 144.1, 150.7 (s, 4 CMe)	235.7 (d, 19, 2CO)
Bp*Mo(η^2 -C(NXy)CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A36	17.5 (d, 28)	23.8 (s, Me) 211.6 (d, 12, CNR)	17.9 (2Me) 125.9 (s, CH) 129.1 (s, 2 CH) 131.2 (s, 2CMe)	13.6, 15.7 (s, 4 Me)	107.3 (s, 2CH) 145.2, 151.6 (s, 4 CMe)	236.5 (d, 20, 2CO)
Bp*Mo(η^2 -C(N- <i>t</i> -Bu)CH ₂ SiMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A37	17.2 (d, 27)	0.4 (s, SiMe ₃) 28.9 (s, CH ₂) 190.8 (d, 10, CNR)	29.1 (s, CMe ₃) 56.6 (s, CMe ₃)	13.3 16.3, (s, 4 Me)	106.4 (s, 2CH) 143.9, 150.4 (s, 4 CMe)	239.1 (d, 21, 2CO)

^aEspectros en C₆D₆ excepto los correspondientes a **A35** y **A36**, obtenidos en CD₃COCD₃. Constantes de acoplamiento en Hz.

^{b1}J_{CP} entre paréntesis.

^{c2}J_{CP} entre paréntesis.

TABLA A20. Análisis elemental y datos de IR de los complejos **A38-A44**.

COMPUESTOS	Análisis (%) ^a			IR (Nujol) ^b		
	C	H	N	$\nu(\text{BH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$
HB(pz*) ₂ Mo(HC(O)Me)(CO) ₂ (PMe ₃) A38	42.2 (43.0)	6.2 (5.9)	11.3 (11.8)	2475		1907 1787
HB(pz*) ₂ Mo(HC(O)CH ₂ CMe ₃)CO(CN- <i>t</i> Bu)(PMe ₃) A39	50.7 (51.2)	7.5 (7.7)	11.9 (12.0)	2479	2087	1758
HB(pz*) ₂ Mo(HC(O)CH ₂ CMe ₃)CO(CNCH ₂ Ph)(PMe ₃) A40	54.4 (54.3)	6.9 (7.0)	11.3 (11.3)	2466	2063	1765
HB(pz*) ₂ Mo(HC(O)CH ₂ CMe ₃)CO(CNCy)(PMe ₃) A41	52.9 (53.0)	7.8 (7.7)	11.4 (11.4)	2456	2094	1756
HB(pz*) ₂ Mo(HC(O)CH ₂ CMe ₃)CO(CNXy)(PMe ₃) A42	54.5 (55.0)	6.7 (7.2)	12.5 (11.1)	2450	2018	1760
HB(pz*) ₂ Mo(HC(N- <i>t</i> Bu)CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ A43	47.4 (47.6)	7.2 (7.0)	12.8 (13.2)	2484		1892 1774
HB(pz*) ₂ Mo(HC(O)CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ A44	43.7 (43.6)	6.5 (6.7)	10.0 (10.2)	2415		1912 1808

^aValores calculados entre paréntesis.

^bEmulsión en Nujol. Valores numéricos en cm⁻¹

TABLA A21. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos A38-A44 en C_6D_6 .

COMPUESTO	$^1\text{H}^a$					$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$
	PMe_3^b	HC(O)R^c	CNR	Me(Bp')	CH(Bp')	PMe_3
$\text{HB}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{HC(O)CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ A38	1.34 (d, 7.3)	2.18 (d, 5.0, CH_3) 4.00 (c, 5.0, HC(O))		1.93, 2.10, 2.13, 2.18 (s, 4 Me)	5.52, 5.58 (s, 2 CH)	-5.2 (s)
$\text{HB}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{HC(O)CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{CN}-t\text{Bu})(\text{PMe}_3)$ A39	1.33 (d, 7.1)	1.13 (s, CMe_3) 2.21 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.7$, CH_AH_B) 2.42 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.7$, 9.8, CH_AH_B) 4.02 (t, 9.8, $^3J_{\text{HP}} =$ 9.8, HC(O))	1.25 (s)	1.96, 2.22, 2.23, 2.48 (s, 4 Me)	5.50, 5.56 (s, 2 CH)	2.8 (s)
$\text{HB}(\text{pz}^*)_2\text{Mo}(\text{HC(O)CH}_2\text{CMe}_3)\text{CO}(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)$ A40	1.21 (d, 7.3)	1.12 (s, CMe_3) 2.19 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$, CH_AH_B) 2.39 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$, 10.0, CH_AH_B) 4.05 (t, 10.0, $^3J_{\text{HP}} =$ 10.0, HC(O))	4.52, 4.78 (dd, 15.7, $^5J_{\text{HP}} =$ 4.9, CH_2Ph) 7.05 (t, 7.5, Ph) 7.15 (t, 7.5, Ph) 7.33 (d, 7.5, Ph)	1.92, 2.20, 2.22, 2.37 (s, 4 Me)	5.48, 5.53 (s, 2 CH)	3.6 (s)

HB(pz*) ₂ Mo(HC(O)CH ₂ CMe ₃)CO(CNCy)(PMe ₃) A41	1.36 (d, 7.2)	1.14 (s, CMe ₃) 2.23 (d, ² J _{HH} = 14.4, CH _A H _B) 2.41 (dd, ² J _{HH} = 14.4, 9.7, CH _A H _B) 4.02 (t, 9.7, ³ J _{HP} = 9.7, HC(O))	0.95 (ma, 2CH ₂) 1.47 (ma, 2CH ₂) 1.88 (m, 1CH ₂) 3.65 (m, CH)	1.99, 2.23, 2.24, 2.49 (s, 4 Me)	5.51, 5.58 (s, 2 CH)	3.3 (s)
HB(pz*) ₂ Mo(HC(O)CH ₂ CMe ₃)CO(CNXy)(PMe ₃) A42	1.29 (d, 7.0)	1.13 (s, CMe ₃) 2.25 (d, ² J _{HH} = 14.1, CH _A H _B) 2.46 (dd, ² J _{HH} = 14.1, 9.9, CH _A H _B) 4.15 (t, 9.9, ³ J _{HP} = 9.9, HC(O))	2.46 (s, 2Me) 6.83 (sistema AB ₂ , 3 CH, Ph)	2.06, 2.17, 2.24, 2.32 (s, 4 Me)	5.45, 5.53 (s, 2 CH)	3.7 (s)
η ¹ -HB(pz*) ₂ Mo(HC(O)CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ A44	0.81 (d, 8.0) 1.04 (d, 8.3)	2.11 (d, 5.0, CH ₃) 4.30 (dcd, 5.0, ³ J _{HP} = 26.7 y 1.4, HC(O))		1.95, 1.98, 2.18, 2.59 (s, 4 Me)	5.68, 5.94 (s, 2 CH)	-7.5, 9.1 (d, ² J _{PP} = 56, 2 PMe ₃)

	PMe ₃ ^b	HC(N- <i>t</i> -Bu)R ^c	Me(Bp')	CH(Bp')	PMe ₃
HB(pz*) ₂ Mo(HC(N- <i>t</i> -Bu)CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) A43	1.35 (d, 6.8)	1.30 (s, CMe ₃) 2.06 (dd, 6.4, ³ J _{HP} = 1.5, CH ₃) 2.83 (c, 6.4, HC(N- <i>t</i> -Bu))	1.93, 2.04, 2.15, 2.24 (s, 4 Me)	5.53, 5.63 (s, 2 CH)	10.8 (s)

^aConstantes de acoplamiento entre paréntesis.

^b²J_{HP} entre paréntesis.

^c³J_{HH} entre paréntesis.

TABLA A22. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **A38-A44** en C_6D_6 .

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$						
	PMe_3^b	HC(O)R	Me(Bp')	CH(Bp')	CMe(Bp')	CNR'	CO/HC(O)R^c
A38 $\text{HB(pz}^*)_2\text{Mo(HC(O)CH}_3\text{)(CO)}_2\text{PMe}_3$	19.6 (d, 24)	24.7 (s)	11.6, 12.1, 14.5, 15.1 (s, 4 Me)	105.6, 105.8 (s, 2 CH)	143.7, 144.1, 150.2, 150.6 (s, 4 CMe)		226.4 (d, 8, CO), 230.3 (d, 19, CO) 92.2 (d, 10, HCO)
A39 $\text{HB(pz}^*)_2\text{Mo(HC(O)CH}_2\text{CMe}_3\text{)CO(CN-}t\text{-Bu)(PMe}_3\text{)}$	19.8 (d, 23)	29.9 (CMe ₃) 33.4 (CMe ₃) 52.8 (CH ₂)	11.6, 12.2, 14.5, 15.3 (s, 4 Me)	105.0, 105.2 (s, 2 CH)	142.1, 143.6, 149.4, 151.0 (s, 4 CMe)	30.6 (CMe ₃) 58.9 (CMe ₃) 203.0 (d, 24, CNCMe ₃)	229.6 (d, 11, CO) 88.6 (d, 29, HC(O))
A40 $\text{HB(pz}^*)_2\text{Mo(HC(O)CH}_2\text{CMe}_3\text{)CO(CNCH}_2\text{Ph)PMe}_3$	19.5 (d, 23)	29.8 (CMe ₃) 33.4 (CMe ₃) 52.7 (CH ₂)	11.5, 12.1, 14.4, 14.7 (s, 4 Me)	105.2, 105.3 (s, 2 CH)	142.1, 143.6, 149.5, 150.9 (s, 4 CMe)	50.2 (s, CH ₂) 127.7 (s, 2CH) 127.8 (s, CH) 128.7 (s, 2CH) 135.3 (s, C _{ipso}) 220.0 (d, 26, CNR')	230.9 (d, 11, CO) 89.2 (d, 28, HC(O))

HB(pz*) ₂ Mo(HC(O)CH ₂ CMe ₃)CO(CNCy)PMe ₃ A41	19.8 (d, 23)	29.9 (CMe ₃) 33.3 (CMe ₃) 52.8 (CH ₂)	11.6, 12.1, 14.4, 15.0 (s, 4 Me)	105.1, 105.2 (s, 2 CH)	142.1, 143.5, 149.3, 150.8 (s, 4 CMe)	23.9, 24.0, 24.9, 33.5, 33.9 (s, 5 CH ₂) 57.1 (s, CH) 202.7 (d, 25, CNR')	229.5 (d, 11, CO) 88.6 (d, 29, HC(O))
HB(pz*) ₂ Mo(HC(O)CH ₂ CMe ₃)CO(CNXy)PMe ₃ A42	19.6 (d, 23)	29.9 (CMe ₃) 33.4 (CMe ₃) 52.9 (CH ₂)	11.6, 12.1, 14.5, 14.6 (s, 4 Me)	105.2, 105.3 (s, 2 CH)	142.2, 143.7, 149.5, 151.0 (s, 4 CMe)	19.2 (s, 2Me) 127.8 (s, 2CH) 128.2 (s, 1CH) 130.4 (s, C _{ipso}) 134.1 (s, 2 CMe) 213.4 (d, 26, CNR')	229.9 (d, 11, CO) 251.0 (dd, 26, 15, CO) 89.8 (d, 28, HC(O))
η ¹ -HB(pz*) ₂ Mo(HC(O)CH ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ A44	14.7 (d, 22) 17.8 (d, 25)	27.1 (s)	12.1, 12.3, 13.7, 15.3 (s, 4 Me)	105.2, 106.2 (s, 2 CH)	143.3, 145.4, 146.6, 148.0 (s, 4 CMe)		228.9 (dd, 10, 6, CO), 251.0 (dd, 26, 15, CO), 81.0 (d, 28, HC(O))

COMPUESTO	¹³ C{ ¹ H} _a					
	PMe ₃ ^b	HC(N- <i>t</i> -Bu)Me ^b	Me(Bp')	CH(Bp')	CMe(Bp')	CO ^c
HB(pz*) ₂ Mo(HC(N- <i>t</i> -Bu)CH ₃)(CO) ₂ PMe ₃ A43	19.3 (d, 25)	24.5 (s, CH ₃) 30.7 (s, CMe ₃) 63.5 (s, CMe ₃) 76.9 (d, 7, HC(NBu [†]))	11.7, 12.5, 14.9, 15.5 (s, 4 Me)	106.0, 106.3 (s, 2 CH)	142.6, 144.1 149.2, 150.7 (s, 4 CMe)	228.8 (d, 8) 233.7 (d, 18)

^aConstantes de acoplamiento en Hz.

^bValores de ¹J_{CP} entre paréntesis.

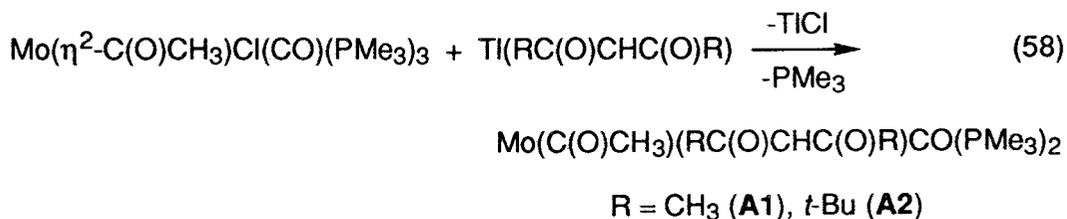
^cValores de ²J_{CP} entre paréntesis.

RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1) ACIL DERIVADOS QUE CONTIENEN LIGANDOS QUELATANTES

3.1.1) Derivados con ligandos de tipo acetilacetato.

El dihaptoacilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ ^{4b} reacciona con las sales de talio de los ligandos $\text{Ti}(\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CMe}_3$) para dar los compuestos **A1** y **A2** (Ec. 58).



En disolución y a la temperatura ambiente el complejo **A1** y en menor medida el **A2** son térmicamente inestables, y se descomponen con relativa facilidad incluso bajo atmósfera de nitrógeno. Por ello todas las manipulaciones encaminadas a la obtención, purificación y caracterización de estos compuestos deben realizarse a temperaturas inferiores a 0 °C. En estado sólido el **A1** es algo más estable, y puede manipularse al aire durante cortos períodos de tiempo. Los nuevos derivados se pueden aislar como sólidos cristalinos, y son muy solubles en los disolventes orgánicos comunes tales como el éter etílico, el benceno o la acetona. Se han observado dos variedades cristalinas del compuesto **A1**; una roja que presenta bandas en el espectro de IR (emulsión en nujol) a 1786 (ν_{COt}), 1605 (ν_{COR}), 1653 y 1523 cm^{-1} (ν_{COacac}), y otra naranja con bandas a 1773 (ν_{COt}), 1609 (ν_{COR}), 1573, 1555 y 1518 cm^{-1} (ν_{COacac}). Sin embargo sus espectros en disolución coinciden, y muestran la existencia de una sola especie. Por otro lado el complejo **A2** puede aislarse como un sólido cristalino de color rojo cuyo espectro de IR (emulsión en nujol) muestra absorciones características de los grupos carbonilo terminal (1777), acilo (1605) y acetilacetato (1535 y 1503 cm^{-1}). De estos datos merece destacarse por un lado los valores de las absorciones correspondientes a los ligandos carbonilo terminal, aproximadamente 50 cm^{-1} menores que en el cloroacilo de partida, circunstancia que refleja el aumento de densidad electrónica sobre el centro metálico que acompaña a la sustitución de un ligando cloruro y otro PMe_3 por un grupo de tipo acetilacetato.⁵⁵ Por otra

parte la energía de la absorción ν_{COR} es semejante a la de otros acilos con interacción agóstica descritos con anterioridad.^{4d}

Los datos de RMN de los compuestos **A1** y **A2** son semejantes a los obtenidos para los acilos complejos $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$, que han sido ampliamente estudiados con anterioridad en nuestro laboratorio. La existencia en los mismos de una interacción agóstica del grupo acilo con el centro metálico, se ha demostrado de manera inequívoca mediante dos estudios de difracción de Rayos X de monocristal llevados a cabo con los derivados en los que $\text{R}_2 = \text{Me}_2^{4a}$ o C_5H_{10} .^{4d} La sustitución en dichos derivados del ligando ditiocarbamato, con átomos de azufre donadores, por otro del tipo acetilacetato que se encuentra unido al metal a través de los átomos de oxígeno, no parece tener influencia en la forma de unión del grupo acilo, y corrobora la observación inicial de que la interacción agóstica se favorece en aquellos complejos que poseen ligandos con buena capacidad donadora σ y π como los ditiocarbamato y acetilacetato.

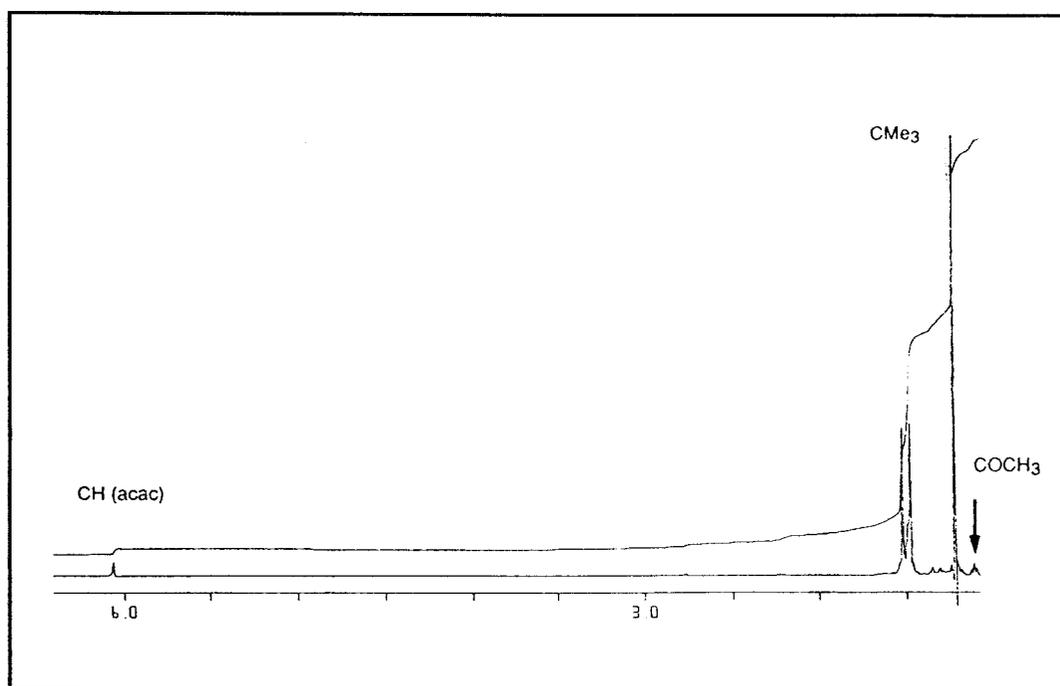


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H de **A2**.

Las características espectroscópicas más importantes de los complejos **A1** y **A2** concuerdan con las de otros acilos agósticos investigados y pueden resumirse, tomando como base los datos correspondientes al compuesto **A2**, en los siguientes puntos. (i) El espectro de RMN de ^1H (Figura 1) muestra un doblete con intensidad central δ 1.28 ($^2J_{\text{HP}} = 8.9$ Hz) característico de dos grupos PMe_3 en disposición mutuamente cisoide. (ii) Se observa además un

triplete a δ 1.38 ($^2J_{HP} = 1.9$ Hz) correspondiente a los protones del grupo acilo implicados en una interacción de tipo agóstico.^{4c} (iii) El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 2) presenta a la temperatura ambiente un triplete a δ 253.7 ($^2J_{CP} = 31$ Hz) que se escinde al enfriar a -90 °C en sendos tripletes a δ 251.3 ($^2J_{CP} = 33$ Hz) y δ 258.1 ($^2J_{CP} = 37$ Hz) correspondientes a los carbonos carbonílicos de los grupos CO y C(O)CH₃ respectivamente.

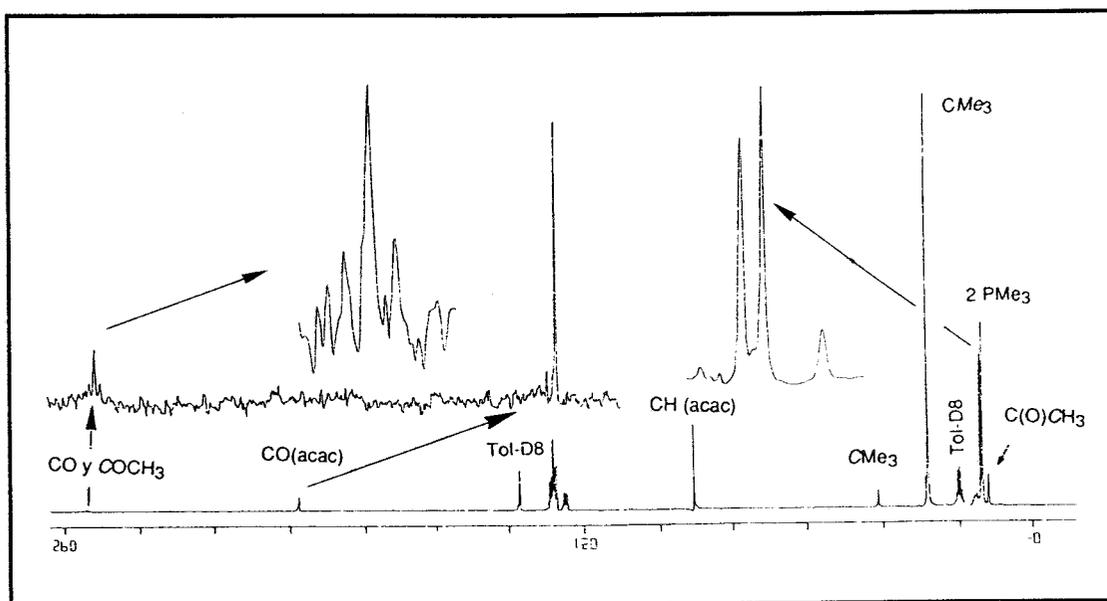
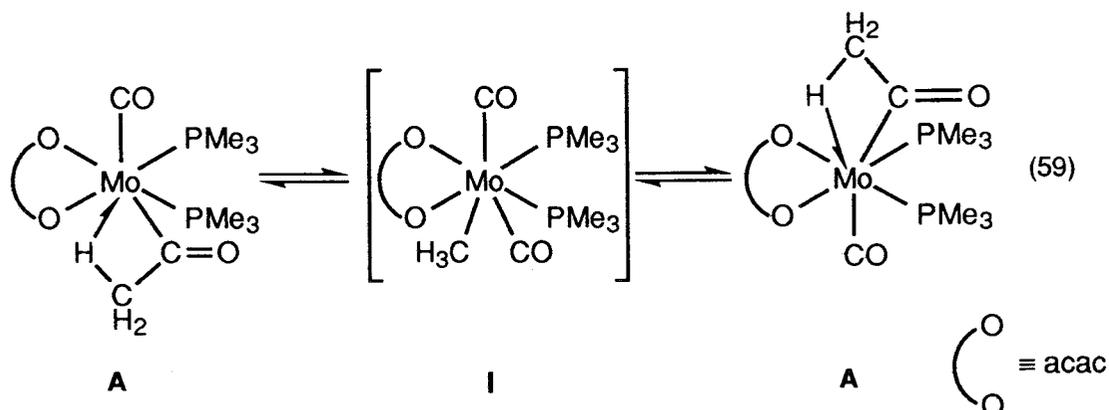


Figura 2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **A2**.

Estos datos permiten proponer la estructura **A** (Ec. 59) para los compuestos **A1** y **A2** y ponen de manifiesto la existencia de un proceso fluxional, consistente en la emigración del grupo metilo desde el fragmento acetilo al ligando carbonilo terminal, a través de un alquilo intermedio **I**.^{4c} Esta especie no se detecta en la escala de tiempos de RMN, pero el espectro de IR de una disolución del compuesto **A1** en THF muestra, en la zona de carbonilos, dos



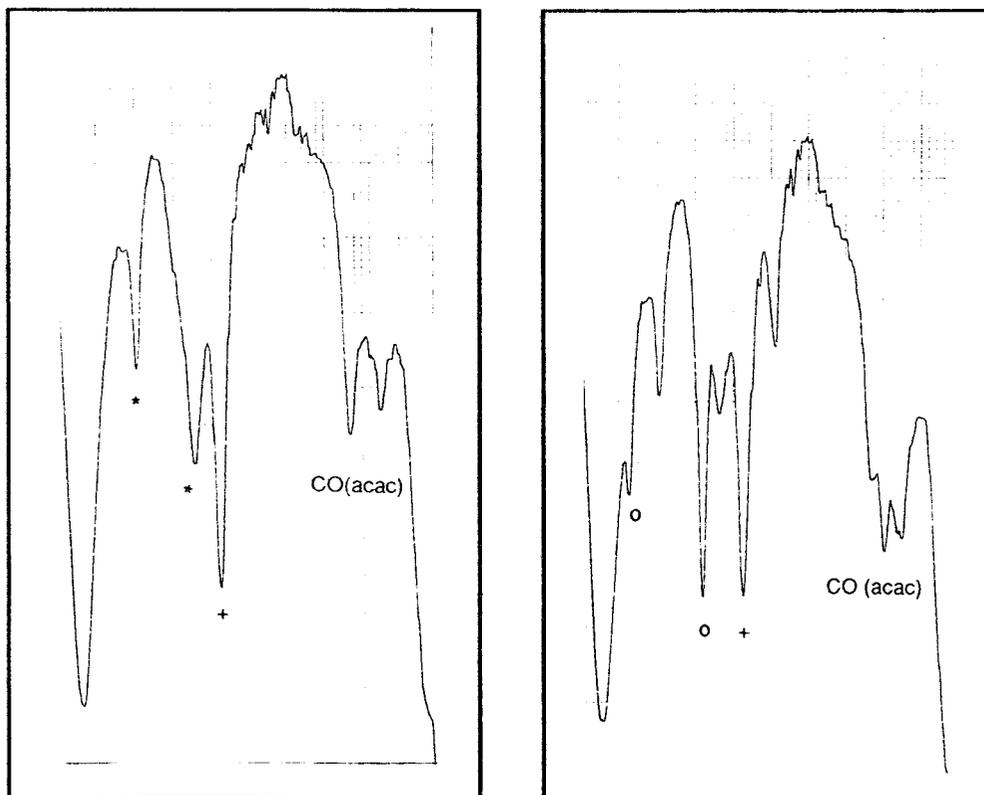


Figura 3. Espectros de IR de **A1**. (a) Registrado tras su disolución. (b) Después de 3 h a temperatura ambiente

absorciones a 1896 y 1820 cm^{-1} que podrían atribuirse al intermedio **I** (Figura 3a).

El complejo $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{acac})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ evoluciona a la temperatura ambiente por dar dos nuevas especies **A3** y **A4** (Figura 4). La primera de ellas se ha aislado mediante cristalización fraccionada de la mezcla, y sus datos analíticos y espectroscópicos (que se estudiarán más adelante en el apartado 2.2) están de acuerdo con la formulación $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{acac})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$. El producto **A4** presenta una elevada solubilidad, incluso en éter de petróleo, y es térmicamente inestable en disolución, por lo que no se ha podido aislar. Su caracterización se basa solamente en los datos espectroscópicos obtenidos en disolución. Su espectro de IR presenta una sola banda (1740 cm^{-1}) en la zona correspondiente a los grupos carbonilos terminales (Figura 3b), mientras que el de RMN de ^1H consiste, entre otras, de una señal con intensidad relativa de tres protones a $\delta -0.04$ (dt, $^3J_{\text{HP}} = 9.9$ y 1.3 Hz) y de dos dobletes a $\delta 1.00$ ($^2J_{\text{HP}} = 7.6\text{ Hz}$) y $\delta 1.20$ ($^2J_{\text{HP}} = 8.9\text{ Hz}$) con intensidades relativas iguales a nueve y dieciocho protones respectivamente.

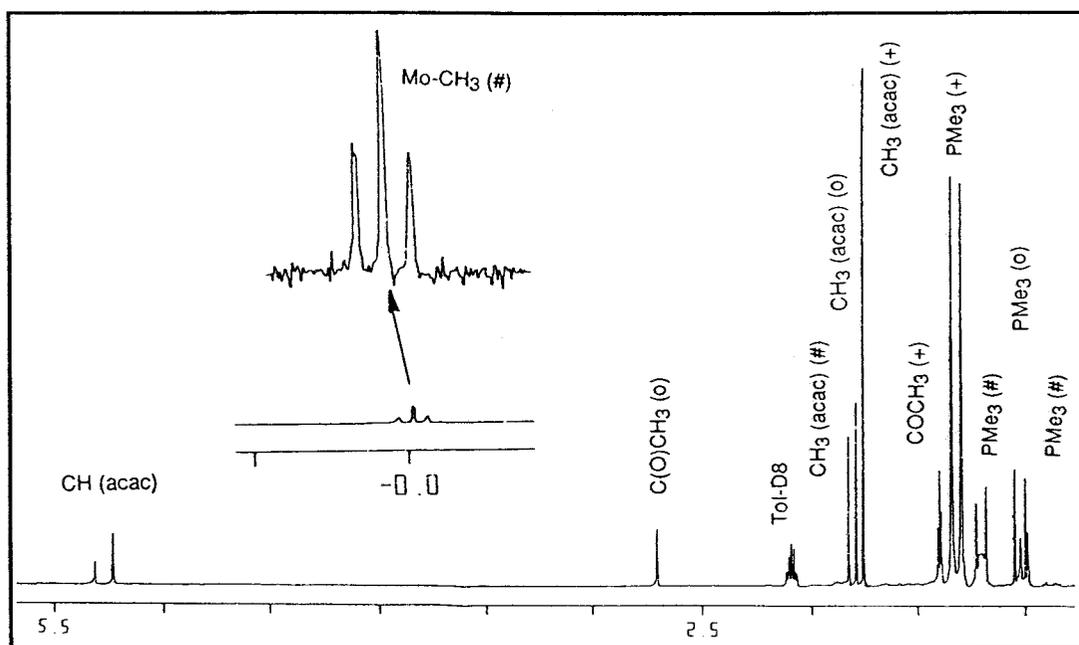
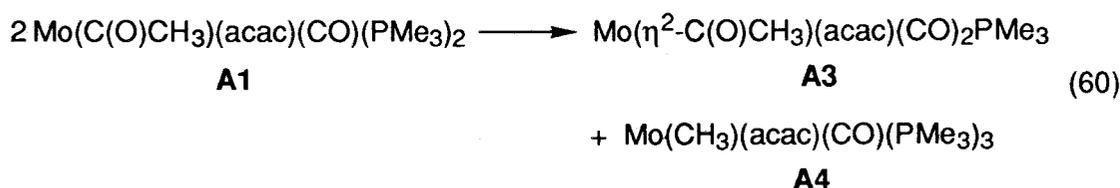


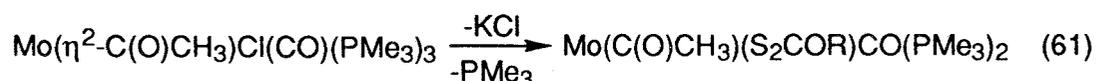
Figura 4. Espectro de RMN de ^1H de la mezcla **A1**, **A2-A4**

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ está constituido por un sistema AX_2 con δ_{A} 8.0, δ_{X} 42.5 y $^2J_{\text{AX}} = 20$ Hz. Es asimismo digna de mención la observación de una única señal a campo bajo en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, a δ 219.5, atribuible a un grupo carbonilo terminal. A partir de estos datos puede deducirse la existencia de: (i) un grupo metilo unido al metal; (b) tres ligandos fosfina, dos de ellos equivalentes entre sí; y (c) un sólo grupo carbonilo terminal. Por tanto puede proponerse la formulación $\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{acac})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ para el compuesto **A4**. Nótese que la presencia de tres ligandos PMe_3 y uno acetilacetato deben originar una elevada densidad electrónica sobre el centro metálico, en buen acuerdo con el bajo valor observado para la vibración de tensión del enlace C-O del grupo carbonilo terminal (1740 cm^{-1}). En la Ec. 60 se representa de modo esquemático la evolución del complejo **A1** en disolución.

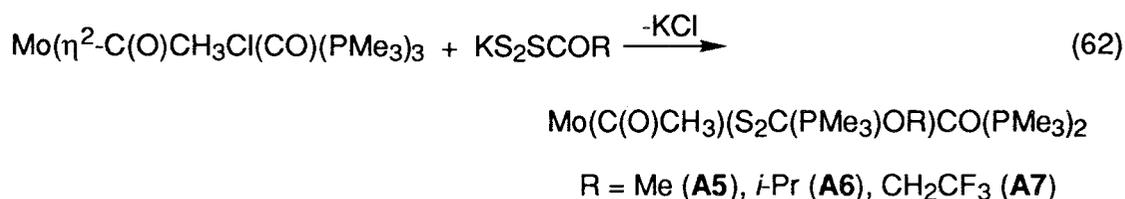


3.1.2) Acilos que contienen un ligando trimetilfosfonioxantato, $S_2C(PMe_3)OR$.

En nuestro laboratorio se había estudiado con anterioridad la reacción entre el cloroacilo $Mo(\eta^2-C(O)CH_3)Cl(CO)(PMe_3)_3$ y las sales de los ligandos alquinoxantatos para originar los acilderivados $Mo(C(O)CH_3)(S_2COR)(CO)(PMe_3)_2$ (Ec. 61).^{4d} Mientras que en estado sólido



estos compuestos contienen al grupo acilo enlazado al metal en la forma agóstica, en disolución existen como una mezcla en equilibrio de los isómeros agóstico y dihaptoacilo (Ec. 9). El procedimiento empleado para aislar estos derivados consiste en la evaporación del disolvente bajo vacío, una vez concluida la reacción, y posterior extracción y cristalización del residuo obtenido. Si en lugar de eliminar el disolvente, se enfría directamente la mezcla de reacción, pueden obtenerse productos cristalinos cuyos datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la formulación $Mo(C(O)CH_3)(S_2C(PMe_3)OR)(CO)(PMe_3)_2$ (R = Me (**A5**), *i*-Pr (**A6**)) (Ec. 62).



Los derivados **A5** y **A6** son sólidos cristalinos de color rojo que pierden trimetilfosfina con gran facilidad (Ec. 63), y por ello su aislamiento y caracterización requieren la adición de PMe_3 a sus disoluciones. Su escasa solubilidad en los disolventes orgánicos comunes ha facilitado su aislamiento. A diferencia de ellos el compuesto **A7** es estable respecto a la pérdida de fosfina, y es más soluble que los otros compuestos de la serie. Por ello, se puede obtener cristales de color naranja a partir de sus disoluciones concentradas en éter etílico.

La existencia de un grupo fosfonioxantato en los compuestos **A5-A7** se pone de manifiesto mediante el análisis de sus datos espectroscópicos. Por ejemplo para el complejo **A5**, los espectros de RMN de 1H (Figura 5) y $^{13}C\{^1H\}$ muestran entre otras señales, un doblete a δ 1.81 (1H , $^2J_{HP} = 13.5$ Hz) y a δ

6.9 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^1J_{\text{CP}} = 59$ Hz) respectivamente, correspondientes a un grupo PMe_3 en el que el átomo de fósforo posee una carga positiva formal. Es igualmente característico de este tipo de función el desplazamiento químico de su señal a δ 36.2 en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 6). Por último el átomo de carbono del grupo CS_2 aparece como un doblete a δ 204.1 ($^1J_{\text{CP}} = 85$ Hz) por acoplamiento con el núcleo ^{31}P del grupo fosfonio.

El modo de coordinación del ligando acilo en los compuestos **A5-A7** no se ha podido determinar de modo inequívoco a partir de sus datos espectroscópicos. La frecuencia de la vibración de tensión ν_{CO} correspondiente a un grupo acilo en los compuestos del tipo $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{X-X})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ (donde X-X simboliza un ligando aniónico bidentado) suele aparecer en el rango $1615\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ para los derivados agósticos, y en la

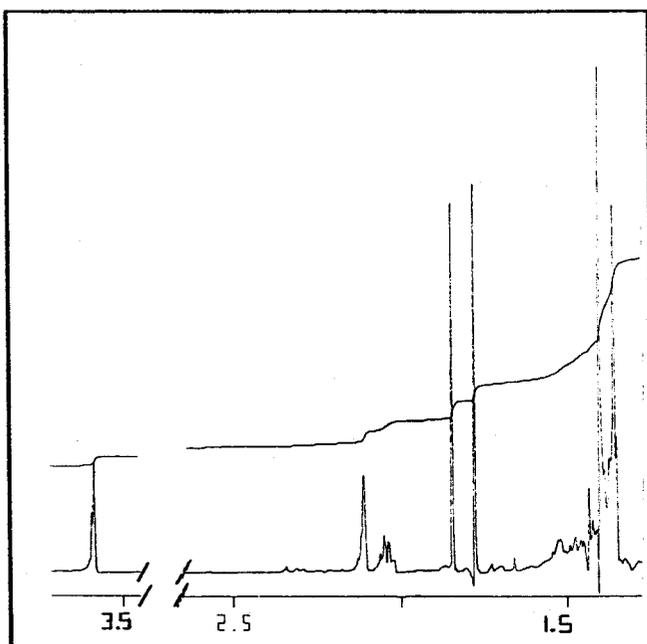


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H de **A5**. (CD_3COCD_3)

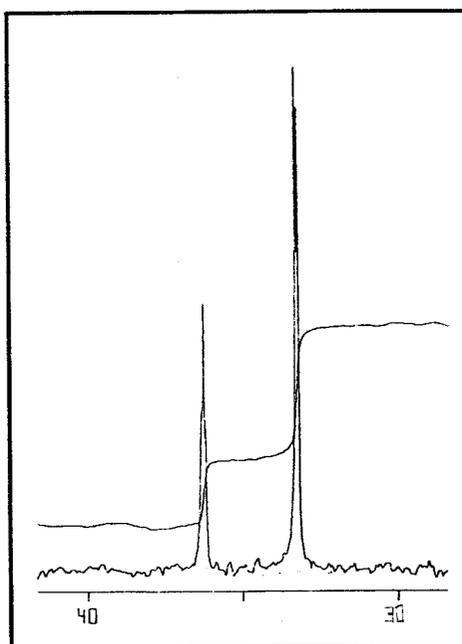


Figura 6. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **A5**. (CD_3COCD_3)

región $1550\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$ para los de tipo dihapto.^{4d} El valor de 1584 cm^{-1} observado en los complejos **A5** y **A7** sugeriría una interacción agóstica del ligando acetilo en los mismos, pero por otro lado la resonancia correspondiente al átomo de carbono carbonílico del grupo acilo aparece en los compuestos agósticos cerca de δ 250 y en los de tipo dihapto a δ 270-280.^{4d} Los desplazamientos químicos de esta señal son de 271.4 (**A5**) y 275.2 ppm (**A7**) lo que estaría a favor de una interacción de tipo dihapto en los mismos.

La estructura del ligando fosfonioxantato, así como el modo de coordinación del grupo acilo se han clarificado mediante un estudio de

difracción de Rayos X de monocristal, llevado a cabo con el compuesto **A7**, con independencia a la presente tesis doctoral. En la Figura 7 se representa una perspectiva ORTEP del citado complejo. Si se supone que el ligando acilo

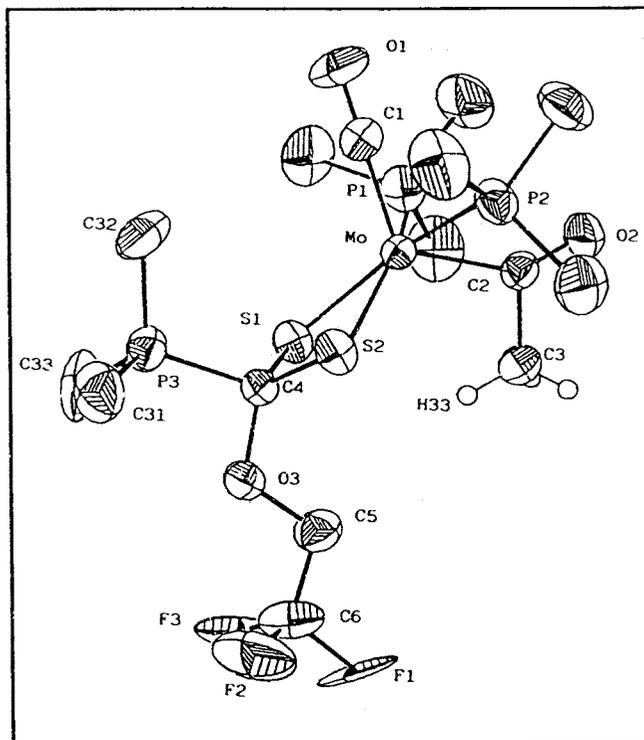


Figura 8. Diagrama ORTEP del compuesto **A7**

ocupa una única posición de coordinación, la geometría de dicho compuesto se puede considerar derivada de un octaedro distorsionado, en el que los átomos de fósforo y los de azufre definen el plano ecuatorial, mientras que los ligandos acetilo y carbonilo ocupan las posiciones axiales. Esta disposición estructural es análoga a la encontrada en los derivados $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{R}_2 = \text{Me}_2, \text{C}_5\text{H}_{10}$) caracterizados con anterioridad.^{4b,4d} La estructura del fragmento M-C(O)R es asimismo análoga, existiendo un enlace C-H que se orienta en la dirección del centro metálico. En la tabla 1 se comparan los parámetros estructurales de la agrupación Mo-acilo agóstico encontrados en este compuesto y en otros dos análogos caracterizados previamente por nuestro grupo de trabajo.

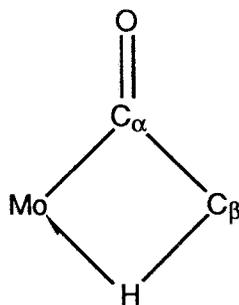


Tabla 1. Parámetros estructurales del fragmento metal-acilo en compuestos $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3(\text{X-X})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$

X-X	Mo-C $_{\alpha}$	Mo-H	Mo-C $_{\alpha}$ -O	Mo-C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$
S ₂ CNMe ₂	2.60	2.06	149.2	90.9
S ₂ CNC ₅ H ₁₀	2.66	2.33	147.5	93.9
S ₂ C(PMe ₃)OCH ₂ CF ₃	2.76	2.56	144.5	98.6

Distancias en Å y ángulos en °

Cabe esperar que un aumento de la fuerza de la interacción agóstica lleve consigo un acortamiento de las distancias de los enlaces Mo-C $_{\alpha}$ y Mo-H, así como la apertura del ángulo Mo-C $_{\alpha}$ -O y una variación opuesta del Mo-C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$. De acuerdo con estas consideraciones los datos de la Tabla 1 revelan que la fuerza de la interacción agóstica disminuye en el orden S₂CNMe₂ > S₂CNC₅H₁₀ > S₂C(PMe₃)OCH₂CF₃.

La estructura del ligando fosfonioxantato en el complejo **A7** es análoga a la que presenta el derivado MoO[S₂C(PMe₃)O-*i*-Pr](S₂CO-*i*-Pr),⁵⁶ y por ello no se discutirá.

La estabilidad de los complejos **A5-A7** frente a la pérdida de fosfina del ligando fosfonioxantato se puede explicar atendiendo a consideraciones simples. En la Figura 8 se representan las formas resonantes posibles para un ligando xantato.⁵⁶

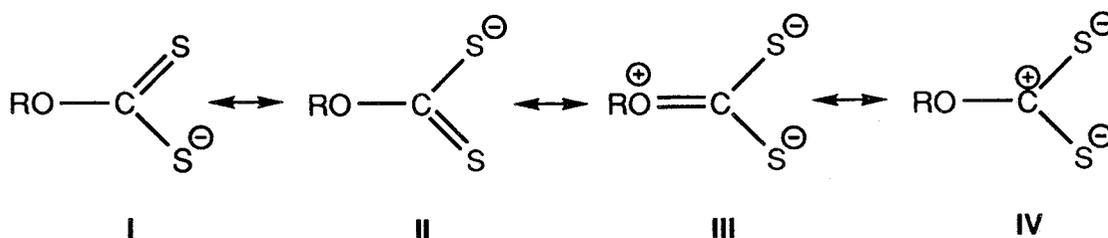
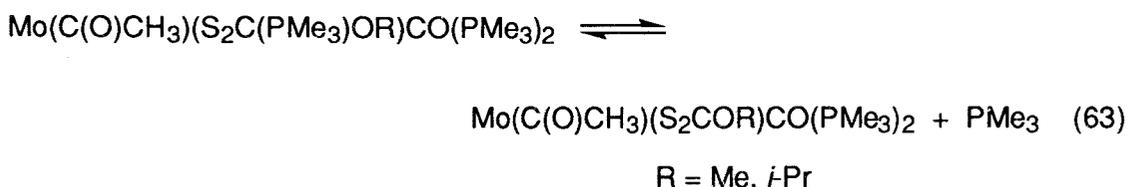


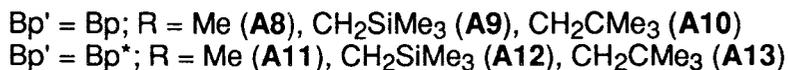
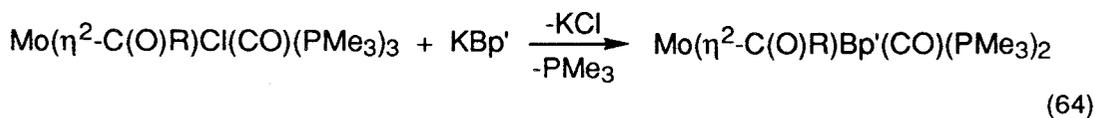
Figura 8

Si la forma canónica **IV** contribuye de manera significativa a la estructura electrónica del ligando xantato, el átomo de carbono central debe tener carácter electrofílico, el cual debe por otra parte aumentar al hacerlo la naturaleza aceptora del sustituyente R. En buen acuerdo con ello, los compuestos **A5** y **A6**, que contienen grupos R con efecto inductivo +I, pierden fosfina con facilidad y se encuentran en disolución en equilibrio con las especies $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{COMe})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ y PMe_3 libre (Ec. 63). Por el contrario, el complejo **A7** en el que existe un grupo CH_2CF_3 fuertemente aceptor de electrones, es estable frente a la disociación de fosfina tanto en estado sólido como en disolución.



3.1.3) Derivados con ligandos bispirazolilboratos.

La reacción entre los cloroacilos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3^{4b}$ (R = Me, CH_2SiMe_3 , CH_2CMe_3) y las sales de potasio de los ligandos bis(pirazolil)borato (Bp) y bis(3,5-dimetil-pirazolil)borato (Bp*) da lugar a los nuevos dihaptoacilos de composición $\text{Bp}'\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (Bp' = Bp, Bp*) (Ec. 64).



Mientras que los derivados **A8**, **A10** y **A12** son sólidos cristalinos de color rojo, solubles en los disolventes orgánicos comunes, el complejo **A9** no se puede obtener en estado sólido, debido a su elevada solubilidad incluso en éter de petróleo, aislándose como un aceite de color rojo. Por otro lado los compuestos **A11** y **A13** son térmicamente inestables en ausencia de PMe_3 libre, y por ello sólo se han caracterizado espectroscópicamente en el medio de

reacción (en el que se libera un equivalente de PMe_3) o añadiendo PMe_3 a las disoluciones que los contienen.

Los espectros de IR de los compuestos **A8-A13** exhiben bandas en la región $2550\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces B-H del ligando Bp' además de dos absorciones características en los rangos $1790\text{-}1775\text{ cm}^{-1}$ y $1510\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ asignables a ν_{CO} del grupo carbonilo terminal y del ligando dihaptoacilo, respectivamente. Los espectros de RMN de ^1H (Figura 9) de los nuevos complejos presentan, además de un triplete de

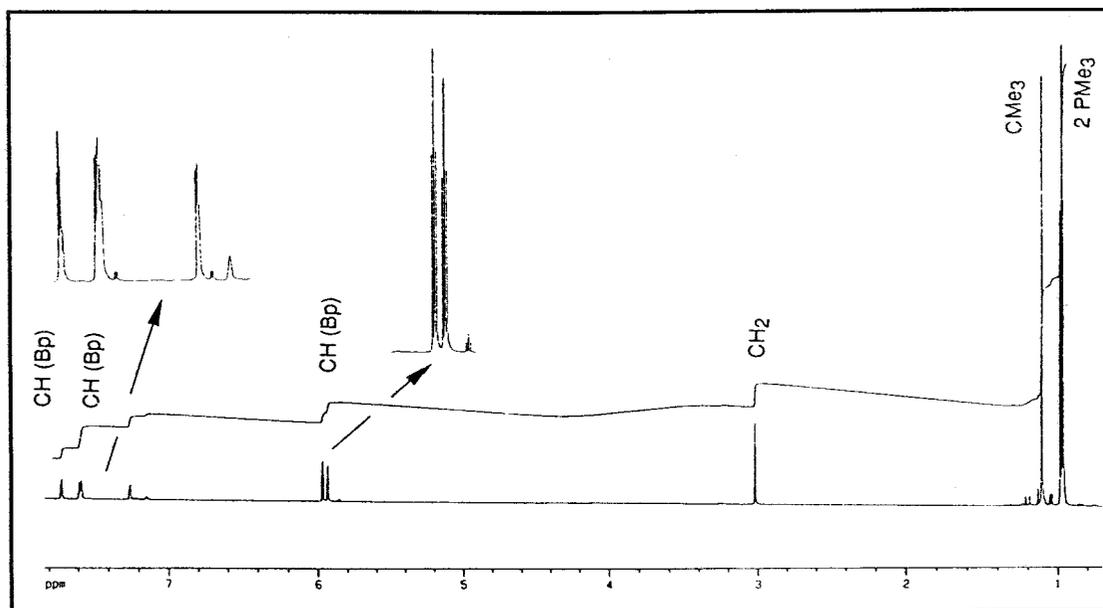


Figura 9. Espectro de RMN de ^1H del complejo A10.

acoplamiento virtual (δ 0.94-1.18, $^2J_{\text{HP}} \approx 3\text{ Hz}$), característico de dos grupos PMe_3 en disposición mutuamente trans, y de las señales correspondientes al ligando Bp', un singlete a δ 2.4-3.4 atribuible a los protones del átomo de carbono β del fragmento acilo. El desplazamiento químico de esta señal y el correspondiente al núcleo $^{13}\text{C}(\text{O})\text{R}$ en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($\delta \sim 270$) (Figura 10) son semejantes a los observados en otros dihaptoacilos de Mo(II). El conjunto de datos espectroscópicos obtenidos para estos compuestos permite proponer la estructura que se muestra en la Figura 11 para estos compuestos, análoga a la de otros dihaptoacilos de Mo(II) y W(II) caracterizados con anterioridad.^{5b} A diferencia del comportamiento observado para los derivados que contienen a los ligandos S_2CNR_2 , acac y $\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OR}$, en los que el grupo acilo se enlaza con el metal en la forma agóstica, o de los derivados de xantato, que existen en disolución como una

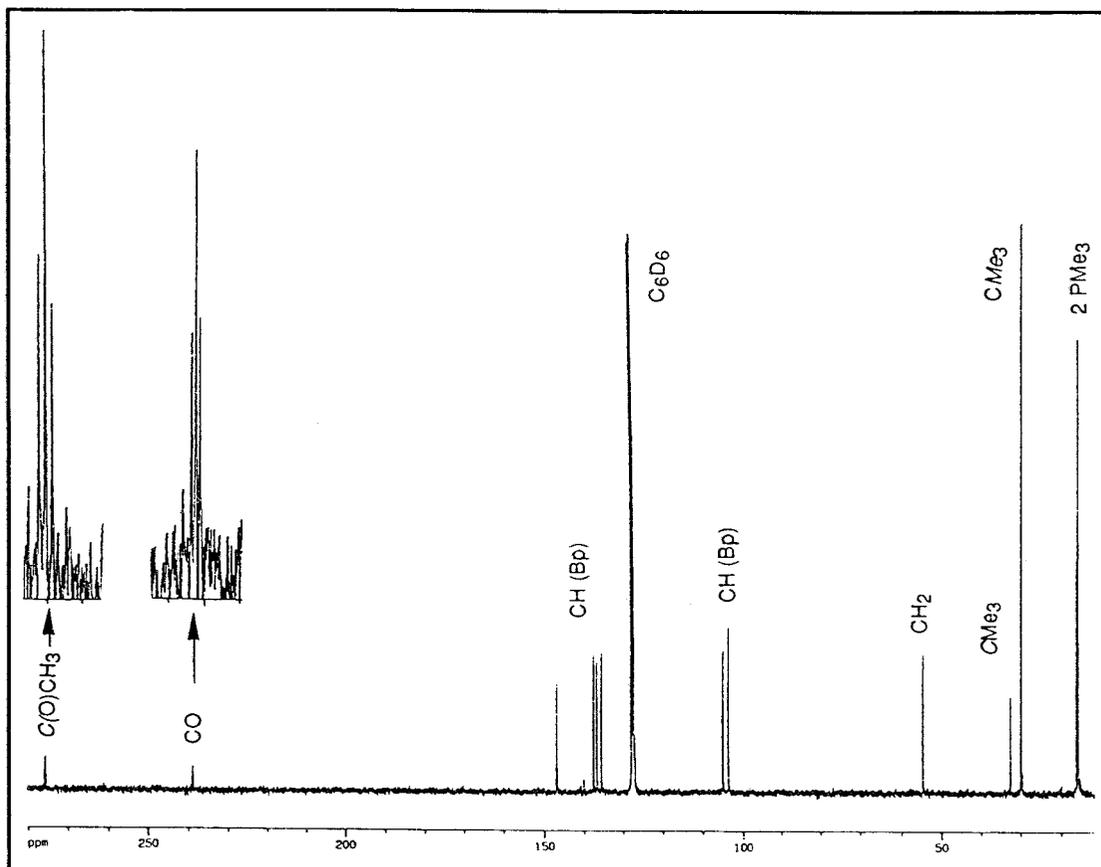


Figura 10. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **A10**.

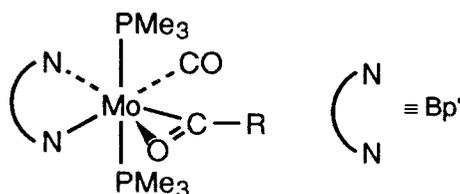


Figura 11

mezcla en equilibrio entre el acilo agóstico y el correspondiente isómero dihaptoacilo, los compuestos **A8-A13** existen exclusivamente, tanto en estado sólido como en disolución, como acilos de tipo dihapto. El derivado de ditiocarbamato de pirrol $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_4)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ también existe únicamente como dihaptoacilo.^{4d}

El estudio de RMN multinuclear llevado a cabo a diferentes temperaturas pone de manifiesto que el compuesto **A12** experimenta un proceso fluxional en disolución. El comportamiento observado puede interpretarse suponiendo la existencia de un movimiento de balanceo del ligando acilo respecto al plano ecuatorial de la molécula, análogo al descrito en otros dihaptoacilos de composición semejante.⁵⁷ Este movimiento crea un

plano efectivo de simetría que iguala los entornos de los grupos fosfina y de los protones metilénicos. Cabe esperar que dicho movimiento sea el responsable del comportamiento dinámico en disolución del complejo **A12**, y por similitud con éste del resto de los derivados de la serie.

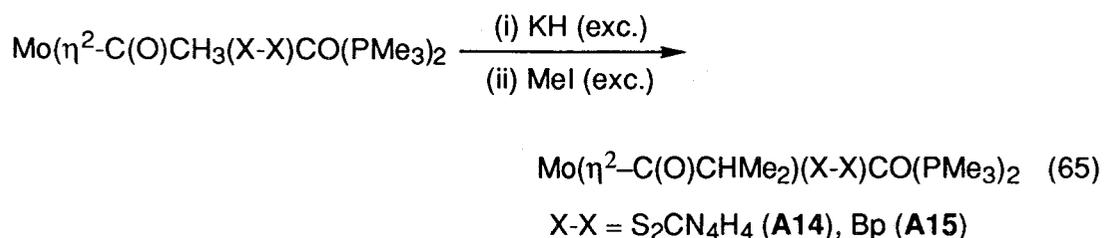
3.2) REACCIONES DE LOS DIHAPTOACILOS DE Mo(II).

Como se ha mencionado en la introducción de este capítulo, los acilos de los metales de transición constituyen un grupo de compuestos que ha merecido una considerable atención en los últimos años. La mayoría de las investigaciones en este campo se han referido a los aspectos sintéticos y estructurales, habiéndose dedicado comparativamente menos atención al estudio de su reactividad. No obstante, el papel asignado a estos compuestos como intermedios en numerosos procesos de importancia, justifica el estudio de sus reacciones. En este apartado se describen algunas transformaciones de los acilos de Mo(II) estudiados en el anterior en las que participa el ligando acilo.

3.2.1) Reacciones de desprotonación de los acilos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)(\text{X-X})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{X-X} = \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_4$, Bp).

Como se ha mencionado en la introducción, se conocen numerosos ejemplos en los que un acilo organometálico sufre, por la acción de una base fuerte, la desprotonación de un enlace C-H del ligando acilo. También se ha observado que la reacción del enolato resultante con diversos reactivos electrofílicos permite la funcionalización del grupo acilo (Ec. 13-15). En este apartado se presentan dos ejemplos de reacciones de este tipo.

Cuando se tratan las disoluciones de los complejos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_4)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2^{4d}$ y $\text{BpMo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ (**A8**), en THF a 0 °C, con un exceso de KH, se produce un cambio en el color de las mismas de púrpura a azul, y de rojo a amarillo respectivamente. La reacción de las disoluciones resultantes con un exceso de MeI produce los compuestos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CHMe}_2)(\text{X-X})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{X-X} = \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_4$ (**A14**), Bp (**A15**)) (Ec. 65), los cuales se han caracterizado mediante técnicas analíticas y espectroscópicas.



Los datos de RMN de los compuestos **A14** y **A15**, en general, guardan una gran semejanza con los correspondientes a los acetilos de partida, excepción hecha del grupo alquilo (isopropilo) que constituye el ligando acilo

en los nuevos derivados. Así en el espectro de RMN de ^1H del complejo **A15** (Figura 12) aparecen dos señales de resonancias mutuamente acopladas a δ 1.05 (d) y δ 3.87 (h, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz) con intensidades relativas correspondientes a seis y un protón respectivamente. Por otro lado en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del mismo compuesto se observan señales a δ 17.7 y δ 39.3, asignables respectivamente a un grupo metilo y a uno metino, según se deduce de los desdoblamientos de dichas señales observados en el experimento de RMN de ^{13}C -gated.

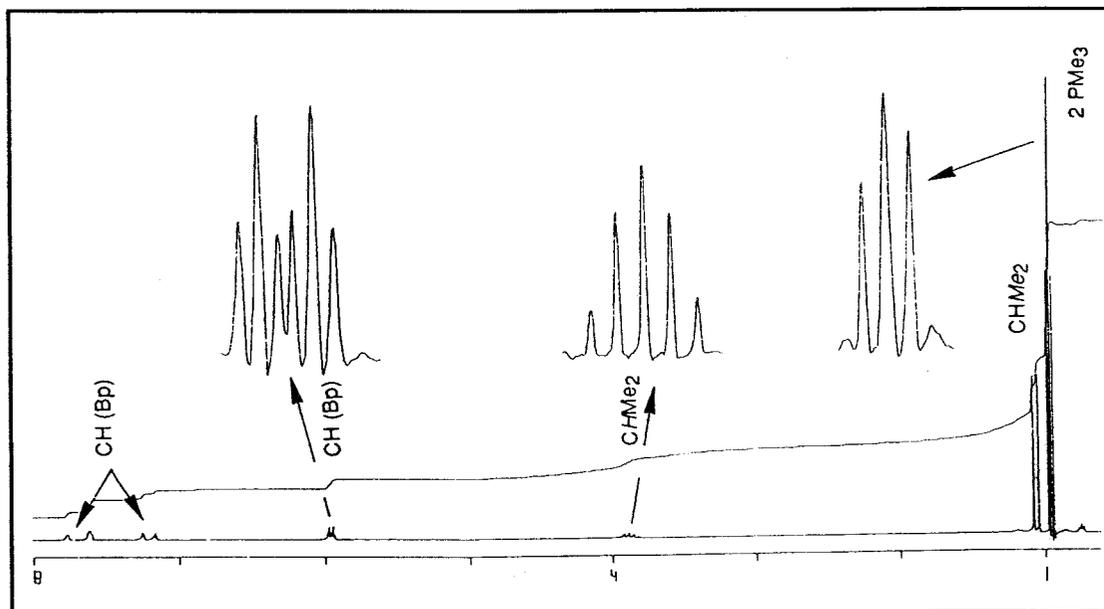
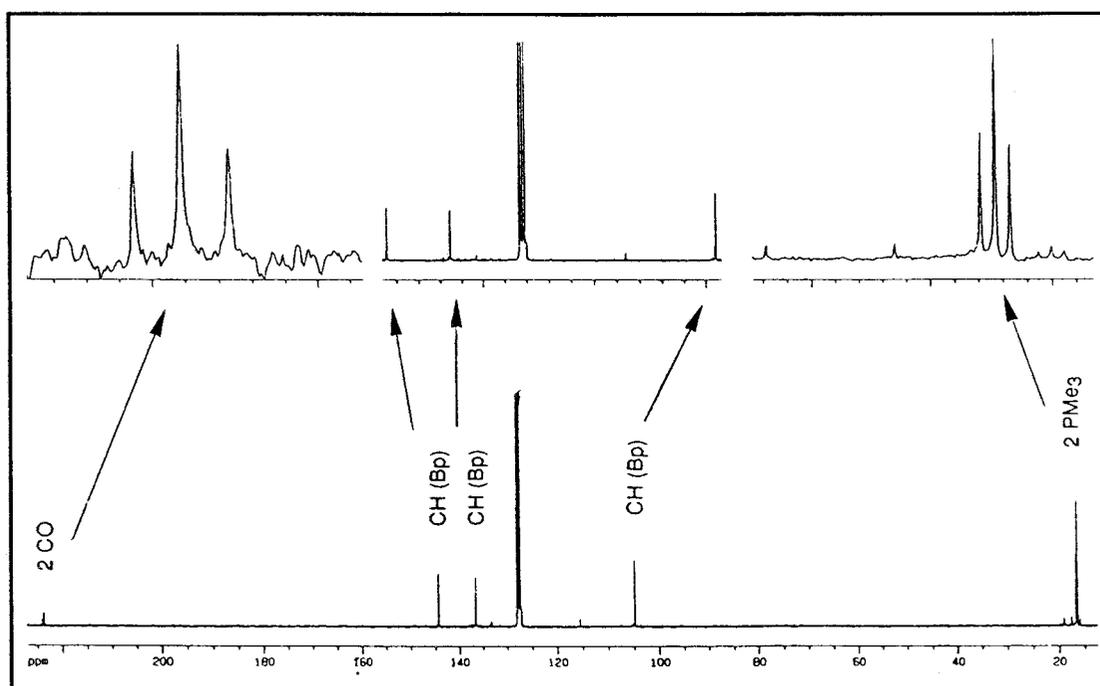
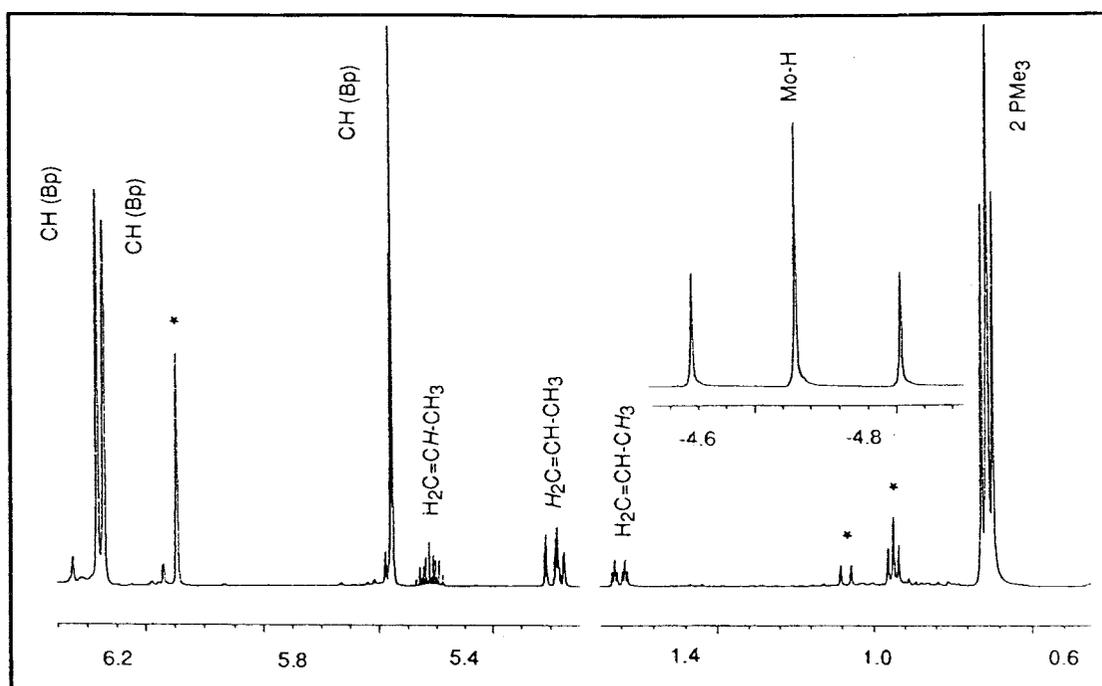


Figura 12. Espectro de ^1H de **A15**.

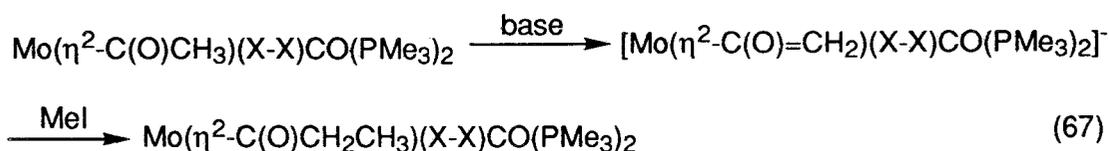
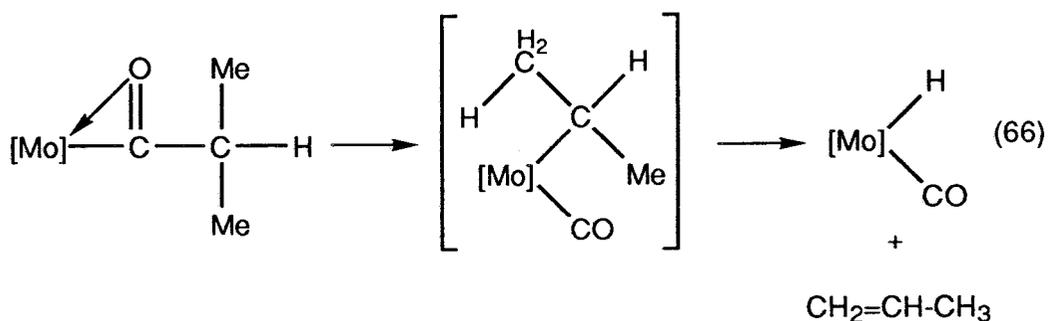
Un aspecto interesante de los dihaptoacilos **A14** y **A15** es la transformación que experimentan en disolución a la temperatura ambiente. Los estudios de RMN realizados con el **A15** a esta temperatura, en un tubo sellado, revelan su transformación cuantitativa, en 24 h, en el hidruro $\text{BpMoH}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ y propeno (Figuras 13 y 14). Es muy probable que esta transformación tenga lugar a través de un alquil-carbonilo resultante de la deinserción del CO, el cual podría experimentar una reacción de β -eliminación de hidrógeno como se muestra en la Ec. 66.

Se han realizado varios intentos para preparar el derivado de etilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_4)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$, mediante la desprotonación del acetilo correspondiente con diferentes bases fuertes (Bu^nLi , $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y KH) y posterior adición de un equivalente de MeI (Ec. 67), pero todos ellos han

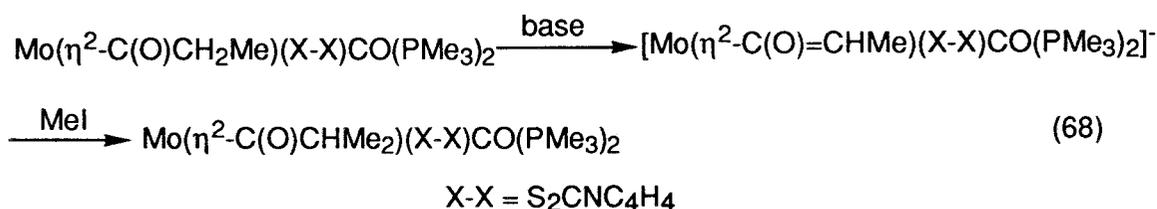


Figuras 13 y 14. Espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la transformación en hidruro y propeno

resultado infructuosos. Es posible que ello se deba a la mayor reactividad que cabe esperar⁵⁸ para la especie $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_4)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ respecto a las transformaciones representada en la Ec. 66. No obstante, si en



el medio de reacción existe un gran exceso de base, la desprotonación del acilo de etilo puede ser cinéticamente más favorable que la eliminación β (Ec. 68), lo que permitiría la formación de un nuevo enolato cuya reacción con MeI



originaría el acilo de isopropilo (**A15**). A diferencia del comportamiento observado en las reacciones análogas del complejo $\text{TpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})_2$, que conducen al acilo de *terc*-butilo, $\text{TpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CMe}_3)(\text{CO})_2$,²¹ los compuestos **A14** y **A15** no se desprotonan con facilidad y son estables en las condiciones bajo las que se llevan a cabo las reacciones, es decir, un exceso de KH.

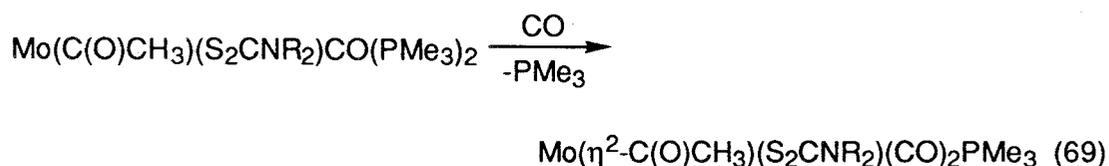
Los enolatos precursores de los nuevos acilos son térmicamente inestables en disolución. Reaccionan asimismo con extrema facilidad con la humedad presente en el medio de reacción, regenerando los acilos de partida, lo que ha impedido su aislamiento. Lamentablemente, los intentos de caracterización "in situ" de estas especies no han aportado información significativa acerca de su estructura ya que, debido probablemente a su carácter fluxional, sus espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presentan señales muy anchas en todo el rango de temperaturas estudiado (0 a -80 °C).

Se ha intentado también extender este tipo de reacciones a los compuestos $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ (R = Me, *i*-Pr) que presentan

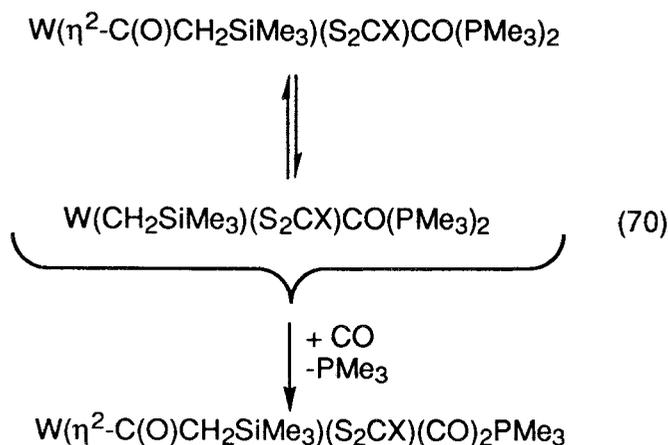
coordinación agóstica del grupo acilo, pero en ninguno de los casos estudiados se ha observado la reacción deseada.

3.2.2) Reacciones con CO.

Con anterioridad, se había observado en nuestro laboratorio que los acilos de composición $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{-Pr}$) reaccionan con CO en condiciones suaves para originar los dicarbonilos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ (Ec. 69). Por otro lado los



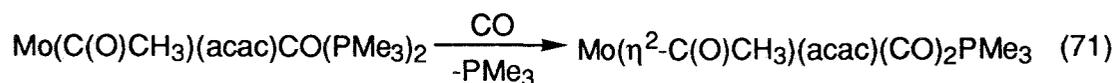
derivados análogos de wolframio $\text{W}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CX})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{NMe}_2, \text{OMe}, O\text{-}i\text{-Pr}$) que se encuentran en disolución en equilibrio con los alquilcarbonilos isómeros $\text{W}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CX})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$,^{55,59} originan al reaccionar con CO los dihaptoacilos de composición $\text{W}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{S}_2\text{CX})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ (Ec. 70).



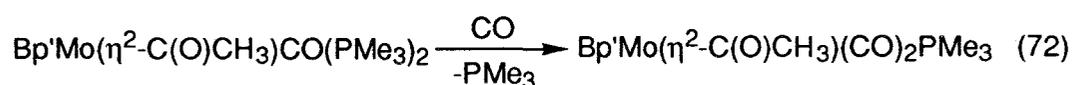
De lo anterior puede deducirse que la sustitución de un ligando PMe_3 por otro CO, que lleva consigo una disminución apreciable de la densidad electrónica sobre el centro metálico, influye de modo determinante en el modo de coordinación del ligando acilo. En la discusión que sigue se estudiarán las reacciones de carbonilación de diversos derivados de composición $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{R})(\text{X-X})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$, en los que el ligando quelatante es del tipo acetilacetato, bis(pirazolil)borato o xantato.

3.2.2.1) Derivados de acetilacetato y bis(pirazolil)borato.

Las disoluciones en THF del complejo $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{acac})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ y las de aquéllos de composición $\text{Bp}'\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$, reaccionan con CO, en condiciones suaves, para originar los acildicarbonilos correspondientes (Ec. 71, 72).



A3



$\text{Bp}' = \text{Bp}$; $\text{R} = \text{Me}$ (**A16**), CH_2CMe_3 (**A17**)

$\text{Bp}' = \text{Bp}^*$; $\text{R} = \text{Me}$ (**A18**), CH_2SiMe_3 (**A19**), CH_2CMe_3 (**A20**)

Los nuevos derivados **A3** y **A16-A20** se aíslan como sólidos cristalinos de color amarillo, solubles en los disolventes orgánicos comunes, tales como el éter etílico o el tolueno. Sus espectros de IR (emulsión en nujol) muestran dos bandas, aproximadamente a $1940\text{-}1935$ y $1865\text{-}1835\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C-O de los dos grupos carbonilo presentes en la molécula. Estos valores son considerablemente mayores que los correspondientes a los acilos de partida ($1790\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$), lo que refleja la disminución de la densidad electrónica sobre el centro metálico que se produce al sustituir un ligando PMe_3 por otro CO, fuertemente aceptor π . Por otro lado, la vibración de tensión ν_{CO} correspondiente al grupo acilo aparece en el rango $1600\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$. Si se comparan los valores característicos de dicha tensión en los acilos de Mo(II) con coordinación agóstica ($1620\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$), y dihapto ($1550\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$) se podría pensar en una interacción del primer tipo en los compuestos **A3**, y **A16-A20**. No obstante hay que considerar que la presencia de los dos ligandos CO debe reducir significativamente la retrodonación sobre el grupo acilo coordinado en la forma dihapto, por lo que el valor de $\nu_{\text{CO}} = 1600\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ podrá corresponder a una interacción $\text{Mo}\text{-}\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R}$.

Los espectros de RMN de ^1H constan, entre otras señales de un singlete a $\delta 2.7\text{-}2.9$ ó $\delta 3.3\text{-}3.6$ correspondiente al grupo metilo o metileno en posición β respecto al metal. Estos valores son semejantes a los encontrados en otros acilos de Mo(II) y W(II) con interacción dihapto.^{55,59,4b} Igualmente característica de este tipo de coordinación es la aparición en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de un

doblete a $\delta \sim 260$ ($^2J_{CP} = 10-13$ Hz) correspondiente al núcleo $\eta^2\text{-}^{13}\text{C}(\text{O})\text{R}$. También debe mencionarse que los espectros de RMN (Figuras 15 y 16) de los

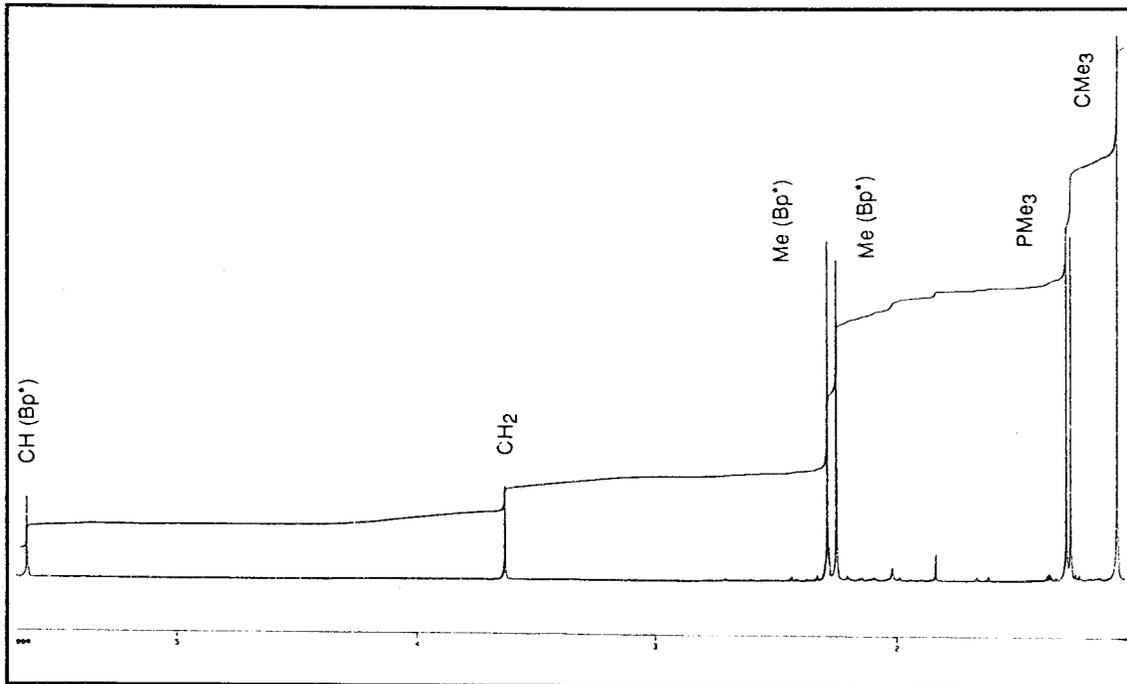


Figura 15. Espectro de ^1H del compuesto A20.

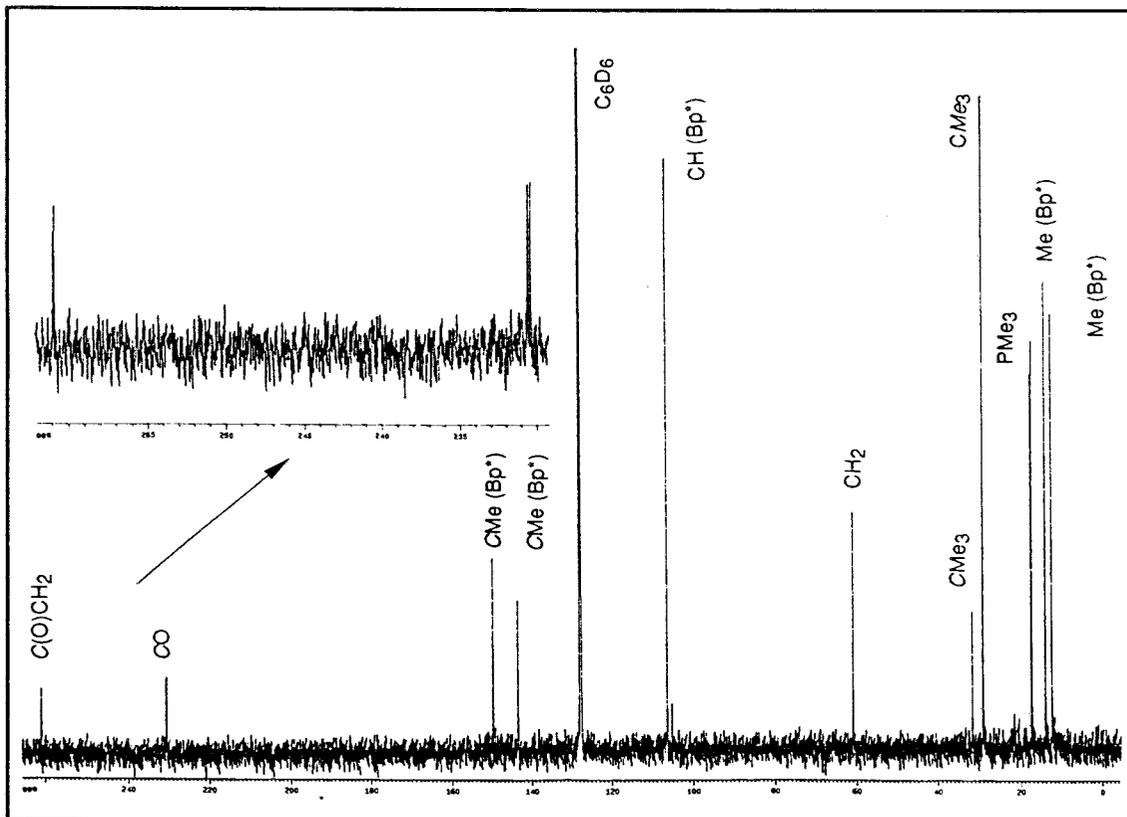


Figura 16. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto A20.

nuevos derivados están de acuerdo con la existencia de un plano de simetría en la molécula que biseca al ligando quelatante e iguala los entornos de los dos núcleos ^{13}CO , que aparecen como un único doblete a $\delta \sim 230$ ($^2J_{\text{CP}} = 18-22$ Hz). El pequeño valor de esta última constante indica una disposición cis de ambos grupos carbonilo respecto al ligando fosfina. Estos datos espectroscópicos permiten proponer para estos compuestos una estructura formalmente octaédrica como la que se representa en la Figura 17, en la que el plano ecuatorial está definido por el ligando Bp' o acac y los dos grupos carbonilo, mientras que los ligandos acetilo y fosfina ocupan las posiciones axiales.

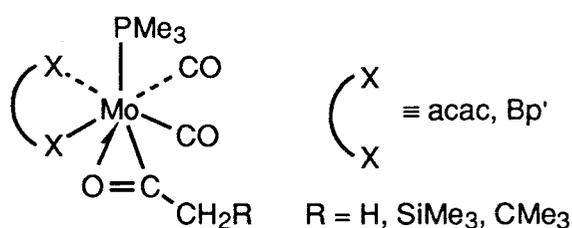


Figura 17

3.2.2.2) Compuestos con ligandos xantato.

La reacción de los complejos $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{COR})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{-Pr}$) con CO a la temperatura ambiente da lugar, a diferencia de las que se describieron en el apartado anterior, a una mezcla compleja de productos. Si, dicha reacción, y los procesos de purificación posteriores se realizan en las proximidades de -15 °C, se obtiene un único producto que se aísla como un sólido cristalino de color amarillo-naranja ($\text{R} = \text{Me}$ (**A21**), $i\text{-Pr}$ (**A22**)). Los datos de RMN de estos compuestos, registrados a temperaturas inferiores a -20 °C, muestran la existencia de dos ligandos CO y dos grupos PMe_3 no equivalentes. Se observa además una señal de resonancia a $\delta \sim 290$ en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y una banda a 1290 cm^{-1} en el espectro de IR (emulsión en nujol) que sugieren la existencia de un ligando alcoxitiocarbonilo ($\text{C}(\text{S})\text{OR}$), proveniente de la desulfuración del xantato. En este último espectro se encuentra además una banda a 1620 cm^{-1} , atribuible a la vibración de tensión de un doble enlace $\text{C}=\text{O}$, que parece estar asociada con una señal de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a $\delta \sim 200$, y que podrían corresponder a un ligando monotiocarboxilato resultante de la inserción de un átomo de azufre del ligando xantato en el enlace metal-acilo. Atendiendo a estas consideraciones se puede proponer la

formulación $\text{Mo}(\text{C}(\text{S})\text{OR})(\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{-Pr}$) para los compuestos **A21** y **A22**.

Con el objeto de confirmar esta suposición, y de determinar el modo de coordinación de los ligandos alcoxitiocarbonilo y monotiocarboxilato se ha llevado a cabo, aunque con independencia a esta tesis doctoral, un estudio de difracción de Rayos-X de monocristal con el compuesto **A22**. En la Figura 18 se representa una perspectiva ORTEP del mismo. El bajo valor del ángulo S2-Mo-C5 ($37.2(4)^\circ$) justifica la consideración del ligando $\text{C}(\text{S})\text{O}-i\text{-Pr}$ como ocupante de una única posición de coordinación, y en tal caso la estructura del compuesto se puede aproximar a la de un octaedro distorsionado en el que los grupos fosfina, uno de los carbonilo y el átomo de azufre perteneciente al ligando alcoxitiocarbonilo definen el plano ecuatorial y, los ligandos restantes, CO y monotiocarboxilato, las posiciones axiales. El fragmento $\text{C}(\text{S})\text{O}-i\text{-Pr}$ se enlaza con el metal en un modo dihapto (Figura 19), según revelan las distancias Mo-S2 ($2.663(4) \text{ \AA}$), sólo ligeramente superior a la Mo-S1 ($2.511(4) \text{ \AA}$), y Mo-C5 ($2.018(3) \text{ \AA}$). Esta última es considerablemente más corta que la que corresponde a un enlace sencillo $\text{Mo}(\text{II})\text{-C}$ ($2.3\text{-}2.4 \text{ \AA}$)⁶⁰ lo que indica una contribución π significativa al enlace Mo-C5 . La distancia C5-S2 ($1.670(4) \text{ \AA}$) es por otro lado intermedia entre las características de un enlace C-S simple ($1.79\text{-}1.86 \text{ \AA}$) y uno doble (1.55 \AA aproximadamente). Todos estos datos

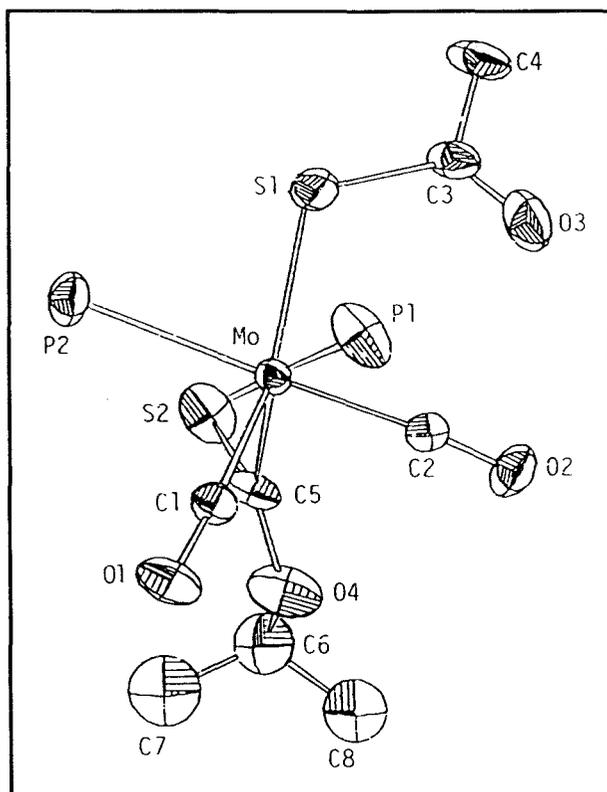


Figura 12. Diagrama ORTEP del compuesto **A24**

apoyan la existencia de una importante participación de la forma resonante carbénica (Estructura B, Figura 19) a la estructura del fragmento Mo- η^2 -C(S)O-*i*-Pr. Estos resultados son análogos a los observados con anterioridad en otros compuestos con este tipo de función, por ejemplo en el Fe(η^2 -C(S)OMe)CO(P(OMe)₃)(Ph₂CH=C(*t*-Bu)S) descrito por Dixneuf y colaboradores⁶¹

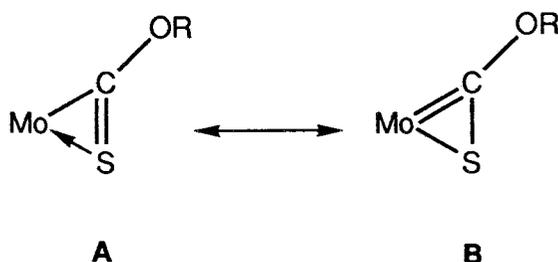
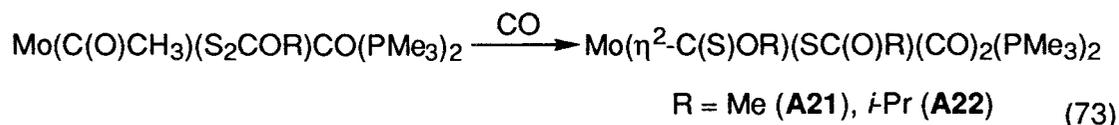


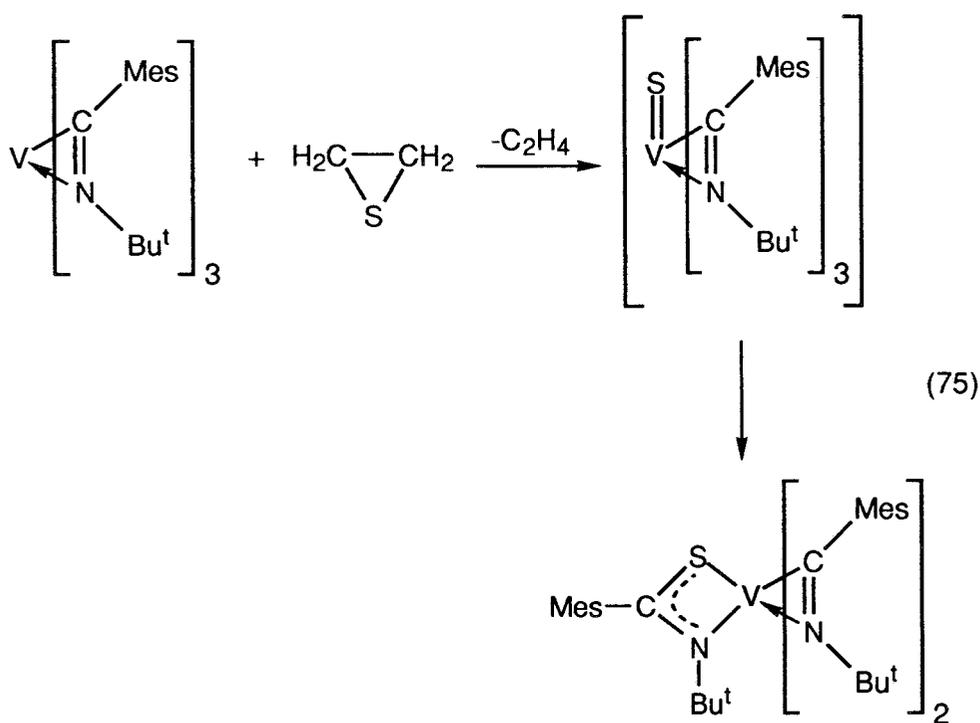
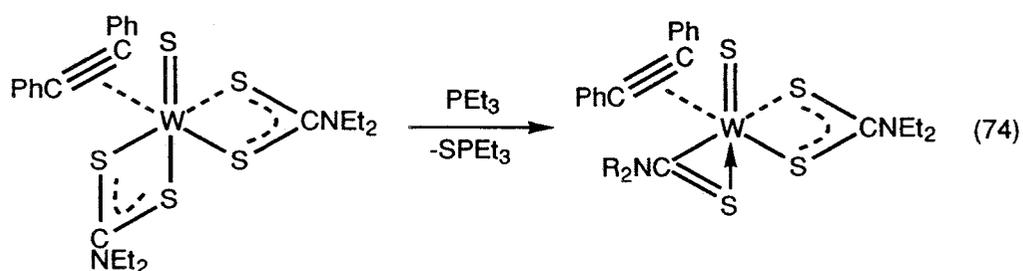
Figura 19

En resumen la reacción de los complejos Mo(C(O)CH₃)(S₂COR)CO(PMe₃)₂ con CO supone, además de la entrada de un ligando carbonilo en la esfera de coordinación del metal, la transferencia de un átomo de azufre desde el ligando xantato al acilo (Ec.73). Aunque las disoluciones de los acetil-xantatos precursores contienen, como se ha mencionado con anterioridad, una mezcla en equilibrio de las formas agóstica y dihapto, el conocido carácter electrofílico del átomo de carbono carbonílico de los ligandos η^2 -C(O)R⁶² sugiere que el dihaptoacilo es la especie activa en esta transformación.

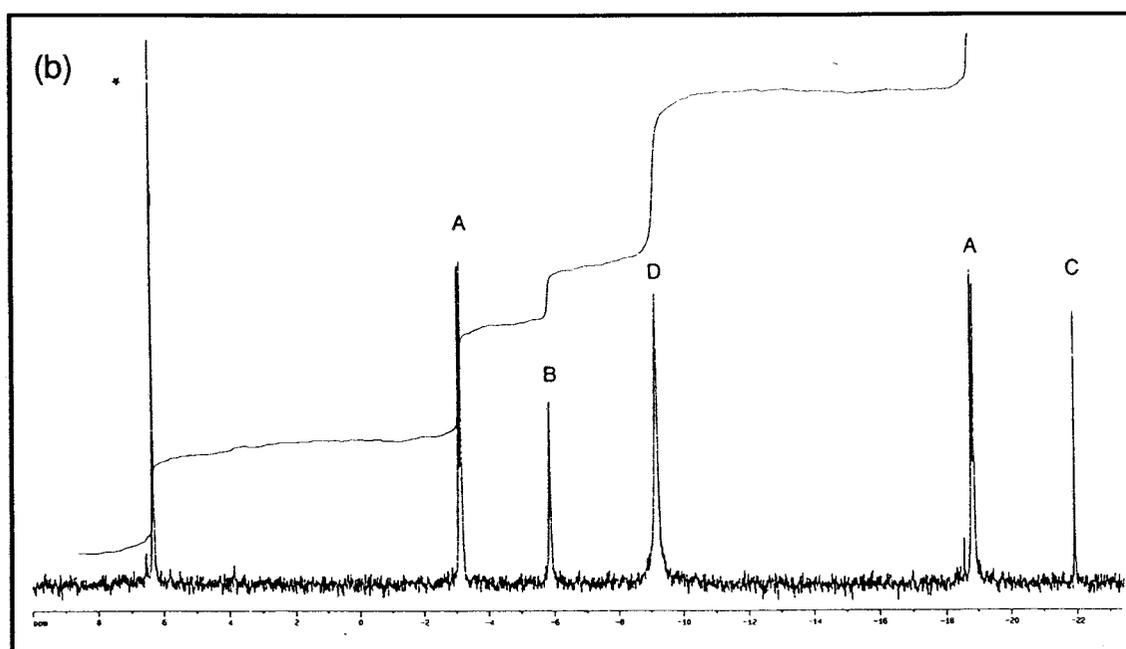
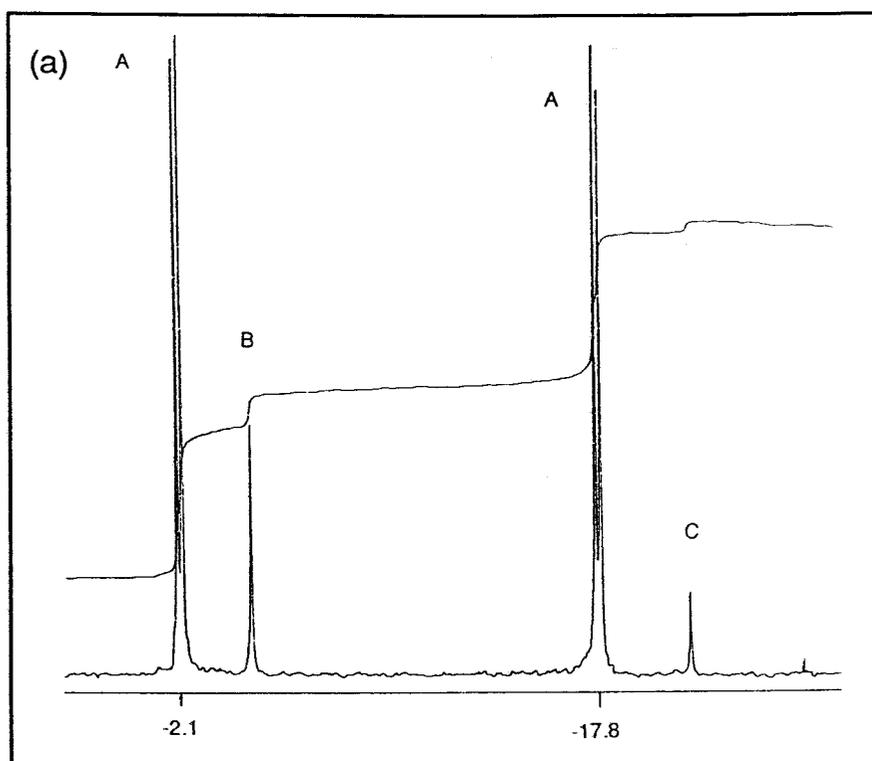


En relación con este proceso es pertinente mencionar la existencia de algunos precedentes bibliográficos. Aunque la eliminación de un átomo de azufre de un ligando ditioácido ha sido observado con anterioridad por Templeton y colaboradores en complejos que contienen ligandos dialquilditio-carbamatos (Ec. 74),⁶³ la inserción de un átomo de azufre en un enlace metal-acilo se describe aquí por primera vez. No obstante, en fechas recientes se ha detectado la reacción de inserción análoga en un enlace metal-

iminoacilo, cuando el complejo $V[\eta^2-C(N-t-Bu)Mes]_3$ se trata con sulfuro de etileno (Ec. 75).⁶⁴



Los derivados **A21** y **A22** son termicamente inestables a la temperatura ambiente. Así cuando se disuelve a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ una muestra cristalina del derivado de *i*-Pr en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, y se registra su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a dicha temperatura, se observan señales correspondientes a tres compuestos, que denominaremos **A**, **B**, y **C** (Figura 20a). El complejo mayoritario **A** origina dos dobletes acoplados entre sí a $\delta -18.8$ y $\delta -3.1$ ($^2J_{\text{PP}} = 14$ Hz), y por su parte las especies **B** y **C** dan lugar a sendos singletes a $\delta -21.9$ y $\delta -5.9$. Cuando la temperatura se eleva hasta alcanzar la ambiente, aparece otro singlete a $\delta -9.2$ correspondiente a un cuarto complejo **D**, y una señal adicional en pequeña



Figuras 20a y 20b. Espectros del compuesto **A22**: (a) disuelto y registrado a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) a temperatura ambiente.

intensidad debida al compuesto $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(S)O-}i\text{-Pr})(\eta^2\text{-SCOMe})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ (Figura 20b).⁶⁵ La mezcla evoluciona a la temperatura ambiente hasta una proporción de equilibrio 1 : 0.2 : 0.1 : 0.7 de las especies **A-D**. Si bien la naturaleza de estos complejos no se ha determinado de modo inequívoco, los datos obtenidos permiten efectuar algunas consideraciones acerca de sus estructuras. Por un lado, puesto que la especie **A** es la mayoritaria al disolver

el complejo **A22** a baja temperatura, es razonable suponer que su estructura es la que se muestra en el ORTEP de la Figura 18. Por otro lado los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla muestran cuatro grupos de señales, de acuerdo con la formulación $\text{Mo}(\text{C}(\text{S})\text{O}-i\text{Pr})(\text{SCOMe})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (de manera semejante a la observación de cuatro grupos de señales para el compuesto **A21** (Figura 21)) Por ello se postula que los compuestos **A-D** son isómeros que

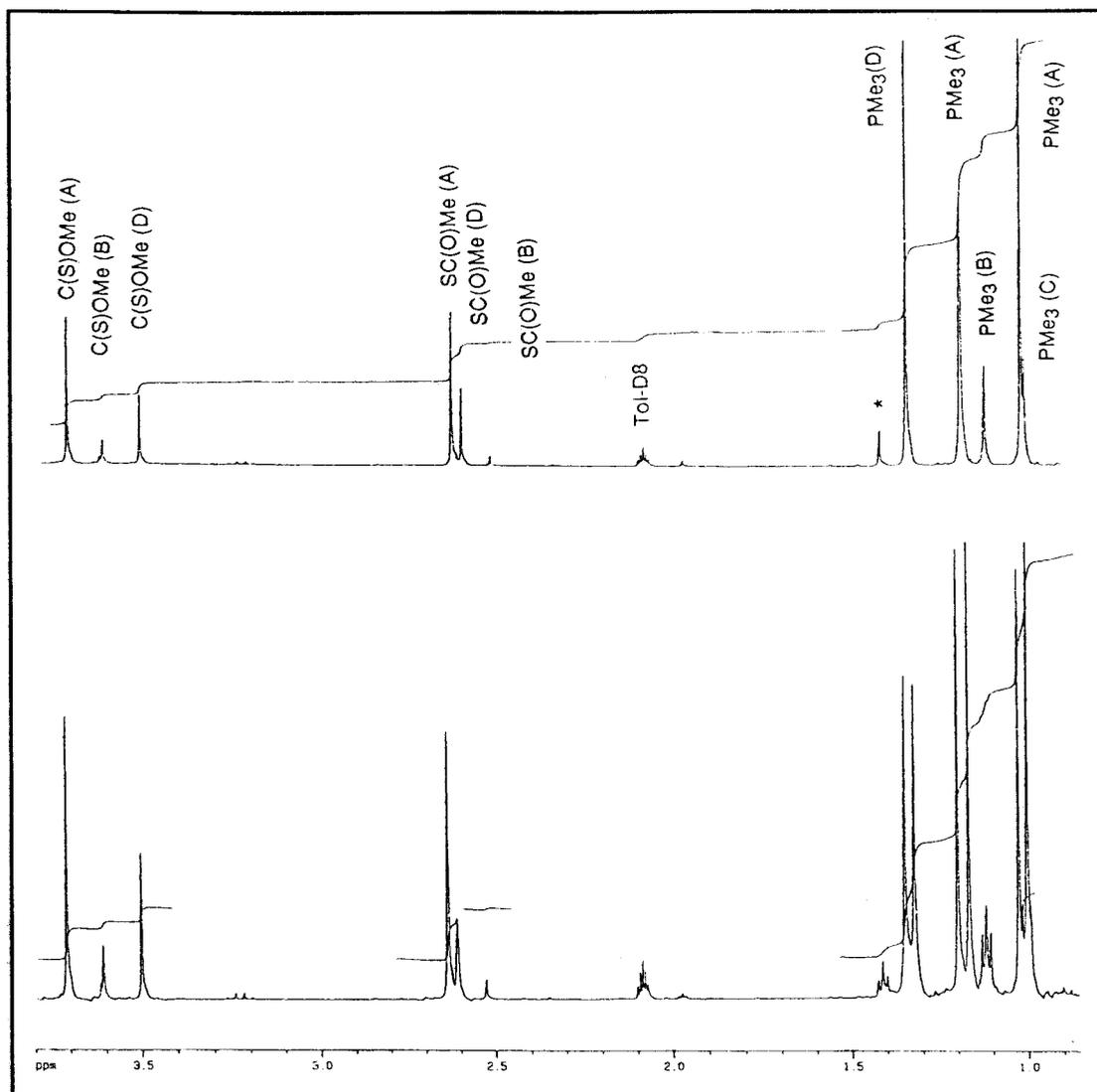
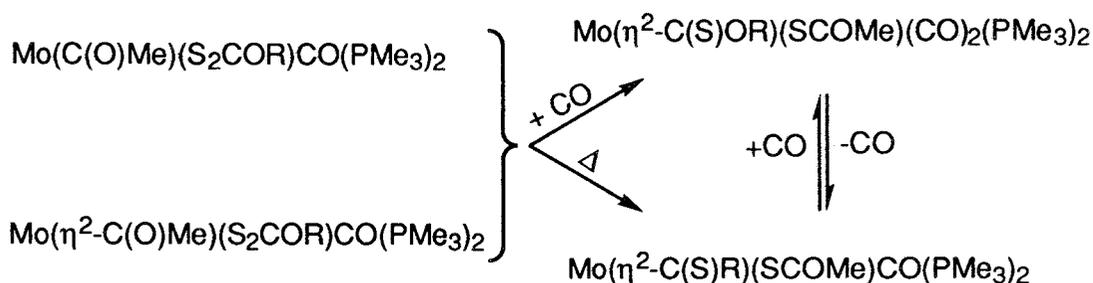
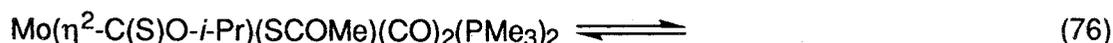


Figura 21. Espectros de ^1H del complejo **A21** disuelto y registrado a $-20\text{ }^\circ\text{C}$

difieren en la disposición de sus ligandos en torno al centro metálico. En relación con esto debe citarse que otros estudios realizados por nuestro grupo,⁶⁶ han puesto de manifiesto que el derivado análogo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{S})\text{O}-i\text{Pr})(\text{SCOMe})(\text{CO})_2(\text{dmpe})$ existe como un sólo isómero en disolución. Ello puede deberse, al menos en parte, a la menor flexibilidad del ligando dmpe que

debe ocupar dos posiciones mutuamente cis, lo que disminuye el número de estructuras isoméricas.

Cuando la mezcla de complejos **A-D** se calienta a 60 °C se observa la disminución de la intensidad de sus señales a favor de las del derivado que posee un solo ligando carbonilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(S)O-}i\text{-Pr})(\text{SCOMe})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$. Este cambio es reversible, y si se deja que la disolución se enfríe hasta la temperatura ambiente se alcanza de nuevo una proporción de productos semejante a la observada antes del calentamiento (Ec. 76). A modo de resumen, en el Esquema 3 se presentan las reacciones descritas



Esquema 3

3.2.3) Reacciones con isonitrilos.

3.2.3.1) Caracterización de los complejos $\text{Bp}'\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)R})(\text{CNR}')\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$.

Los dihaptoacilos $\text{Bp}'\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)R})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ reaccionan con los isonitrilos bajo condiciones que dependen de la naturaleza de los grupos R y Bp' utilizados, para dar nuevos derivados de composición $\text{Bp}'\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)R})\text{CO}(\text{CNR}')\text{PMe}_3$ (Ec. 77)

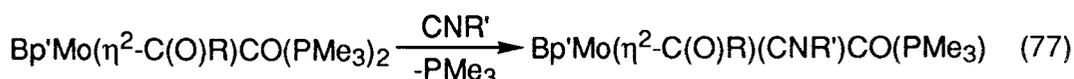


Tabla 2. Compuestos de composición
 $Bp'Mo(\eta^2-C(O)R)(CNR')CO(PMe_3)$

Bp'	R	R'	Notación
Bp	CH ₂ CMe ₃	<i>t</i> -Bu	A23
Bp*	Me	<i>t</i> -Bu	A24
	CH ₂ SiMe ₃	<i>t</i> -Bu	A25
	CH ₂ CMe ₃	<i>t</i> -Bu	A26
		Cy	A27
		CH ₂ Ph	A28
		Xy	A29

Estas sustancias (Tabla 2) se pueden aislar en forma de sólidos cristalinos de color naranja, solubles en los disolventes orgánicos comunes, tales como el éter etílico, el tolueno o la acetona. Sus espectros de IR presentan (Figura 24a), además de varias bandas en la zona correspondiente a las vibraciones de tensión de los enlaces B-H (2550-2250 cm⁻¹), otras absorciones significativas. Por un lado, dos bandas intensas, una en la región 2090-2040 cm⁻¹ y otra en la de 1820-1800 cm⁻¹ correspondientes a un ligando isonitrilo y a otro carbonilo respectivamente, ambos con coordinación terminal. Por otro, una absorción en las proximidades de 1550 cm⁻¹ atribuible a la vibración ν_{CO} de un ligando acilo coordinado en el modo dihapto.

En la discusión que sigue, acerca de los datos de resonancia magnética nuclear de los compuestos **A23-A29**, se hará uso del derivado **A26** como ejemplo representativo (Figuras 22 y 23). En el espectro de RMN de ¹H se observa un sistema AB (δ_A 3.92, δ_B 3.33, $^2J(H_AH_B) = 17.7$ Hz) para los protones metilénicos del ligando acilo. La presencia del ligando isonitrilo queda claramente de manifiesto por la existencia de un singlete a δ 1.27 correspondiente a nueve protones. La estructura y la posición de las señales debidas al ligando Bp* son análogas a las observadas en los compuestos **A11-A13**, y en consecuencia cada anillo da lugar a un grupo de absorciones. En el espectro de ¹³C{¹H} pueden destacarse las señales correspondientes al núcleo ¹³CN-*t*-Bu que resuena como un doblete centrado a δ 180.9 ($^2J_{CP} = 28$ Hz), así como la presencia de otros dos dobletes a δ 233.2 ($^2J_{CP} = 20$ Hz) y δ 269.6 ($^2J_{CP} = 14$ Hz), correspondientes a los grupos carbonilo terminal y de acilo respectivamente. El pequeño valor de estas tres constantes de acoplamiento indica la disposición cisoide de estos tres ligandos respecto al grupo PMe₃.

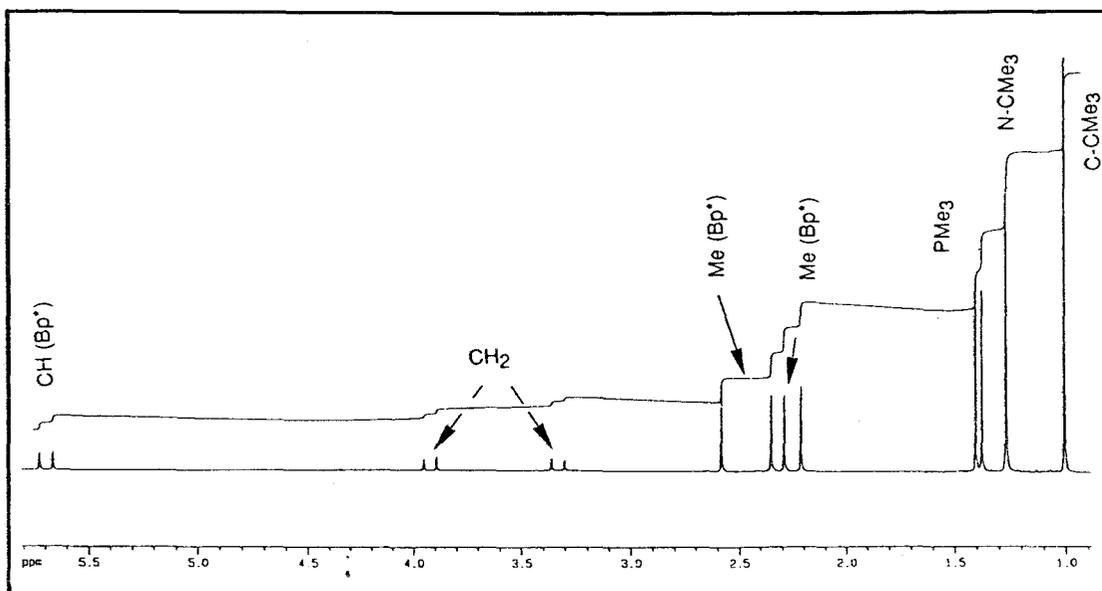


Figura 22. Espectro de RMN de ^1H de **A26**.

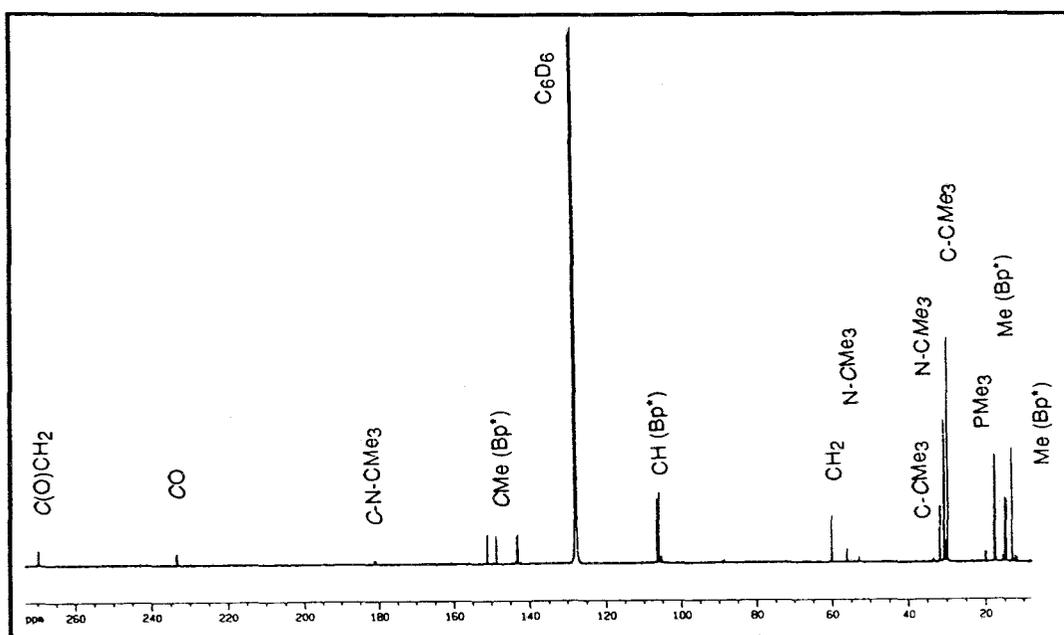


Figura 23. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **A26**.

Estos datos no permiten determinar de un modo concluyente la estructura de estos complejos, si bien, y dada la similitud entre los ligandos CNR' y CO , sería razonable pensar en una estructura análoga a la de los derivados $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$, en la que los ligandos aceptores- π y los átomos de nitrógeno donadores del fragmento Bp' ocupan el plano ecuatorial, y los grupos acilo y fosfina las posiciones axiales. Esta suposición se ha confirmado mediante un estudio de difracción de Rayos X, llevado a cabo con independencia a la presente tesis doctoral con el complejo **A25**, del que se

representa una perspectiva ORTEP en la Figura 25. Esta estructura se discutirá junto con la del iminoacilo isómero $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ en el siguiente apartado.

3.2.3.2) Caracterización de los iminoacilos $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NR}')\text{R})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$.

Como se ha mencionado al comienzo del apartado anterior, las condiciones de obtención, y en particular la temperatura, de los derivados **A23-A29** dependen de la naturaleza del resto R y del ligando Bp'. Por ejemplo la preparación del complejo $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CN-}t\text{-Bu})\text{CO}(\text{PMe}_3)$ (**A24**) requiere que tanto la reacción con el isonitrilo como los procesos de purificación posteriores se lleven a cabo a temperaturas próximas a $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Cuando una disolución de dicho compuesto alcanza la temperatura ambiente se observa un proceso de isomerización por el que se obtiene el iminoacilderivado $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{PMe}_3$. La Ec. 78 representa esta transformación, y en la Tabla 3 se recoge una relación de los compuestos sintetizados mediante este procedimiento.

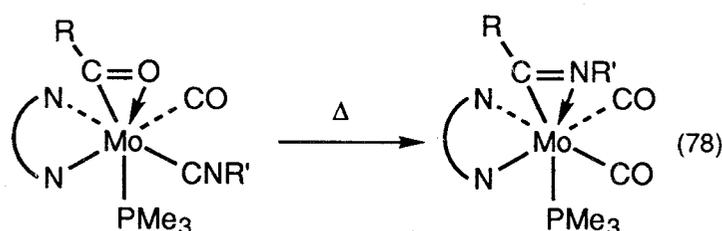


Tabla 3. Compuestos de composición $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NR}')\text{R})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ preparados a partir del acilo-isonitrilo

Bp'	R	R'	Notación
Bp	CH_2CMe_3	<i>t</i> -Bu	A31
Bp*	Me	<i>t</i> -Bu	A35
	Me	Xy	A36
	CH_2SiMe_3	<i>t</i> -Bu	A37

Para otras combinaciones de los grupos R y Bp' la reacción entre los compuestos $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ y los isonitrilos conduce directamente a los iminoacilos (Ec. 79), sin observarse los acil isonitrilos isómeros. Este es, por ejemplo, el caso del complejo **A30**, para el que la reacción transcurre a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente, mientras que la formación de

los iminoacilos **A32-A34** sólo ocurre a velocidad apreciable a temperaturas próximas a 60-70 °C.

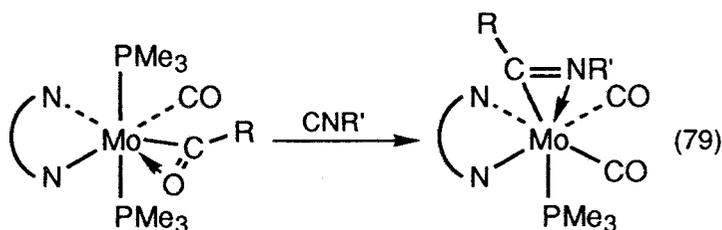


Tabla 4. Compuestos de composición $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NR}')\text{R})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ preparados como se indica en la Ec. 81.

Bp'	R	R'	Notación
Bp	Me	<i>t</i> -Bu	A30
Bp*	CH ₂ CMe ₃	Cy	A32
		CH ₂ Ph	A33
		Xy	A34

Los compuestos **A30-A37** son sólidos cristalinos, de color rojo-naranja, solubles en los disolventes orgánicos comunes, como el éter etílico, el tolueno o la acetona. Sus espectros de IR (Figura 24b) muestran dos bandas intensas correspondientes a dos ligandos carbonilo, en las regiones 1945-1905 cm^{-1} y 1810-1795 cm^{-1} . Se observa además una absorción de intensidad media en el rango 1750-1690 cm^{-1} indicativa de un grupo iminoacilo. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figuras 25 y 26) exhiben, como era de esperar, las resonancias correspondientes al grupo trimetilfosfina y a los sustituyentes R y R' del ligando iminoacilo, observándose además un único grupo de señales para ambos anillos del fragmento Bp', lo que está de acuerdo con la existencia de un plano de simetría que biseca a dicho ligando e iguala los entornos de los núcleos CO, los cuales aparecen como un doblete a δ 235-240 ($^2J_{\text{CP}} = 17\text{-}20$ Hz). El átomo de carbono del iminoacilo, $\eta^2\text{-C}(\text{NR}')\text{R}$ resuena a δ 190-210 (d, $^2J_{\text{CP}} = 17\text{-}20$ Hz). Tanto este valor de δ como el de ν_{CN} son similares a los encontrados en otros dihaptoiminoacilos análogos.³³ A partir de estos datos espectroscópicos se puede proponer para estos complejos la estructura que se representa en las Ec. 78 y 79.

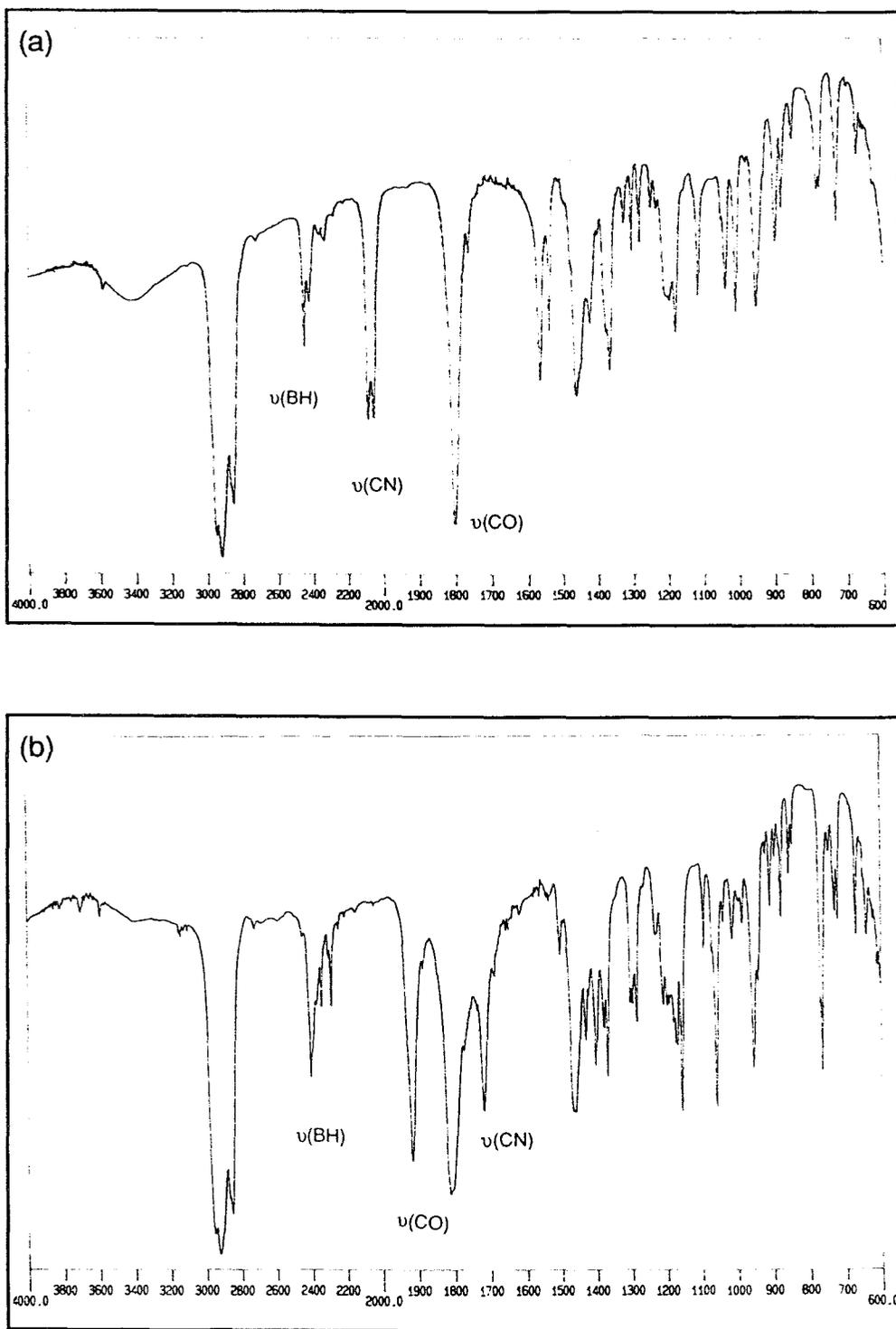


Figura 24. Espectros de IR (emulsión en Nujol).
(a) $\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})(\text{CN-}t\text{-Bu})\text{PMe}_3$
(b) $\text{BpMo}(\eta^2\text{-C}(\text{N-}t\text{-Bu})\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})_2\text{PMe}_3$

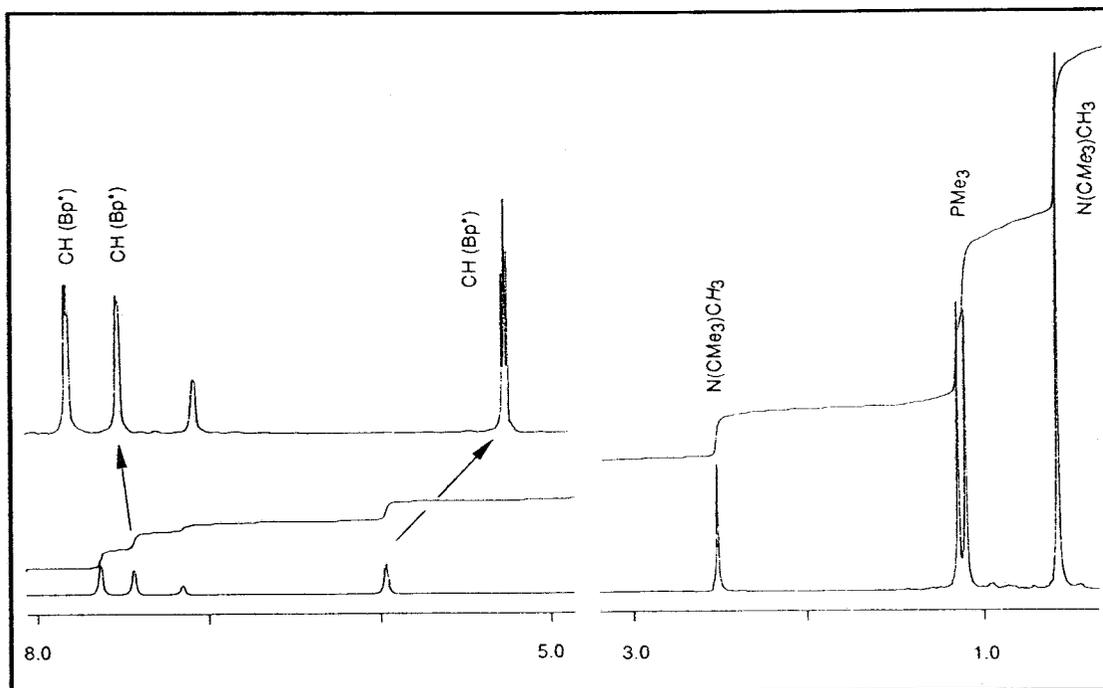


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H de **A30**.

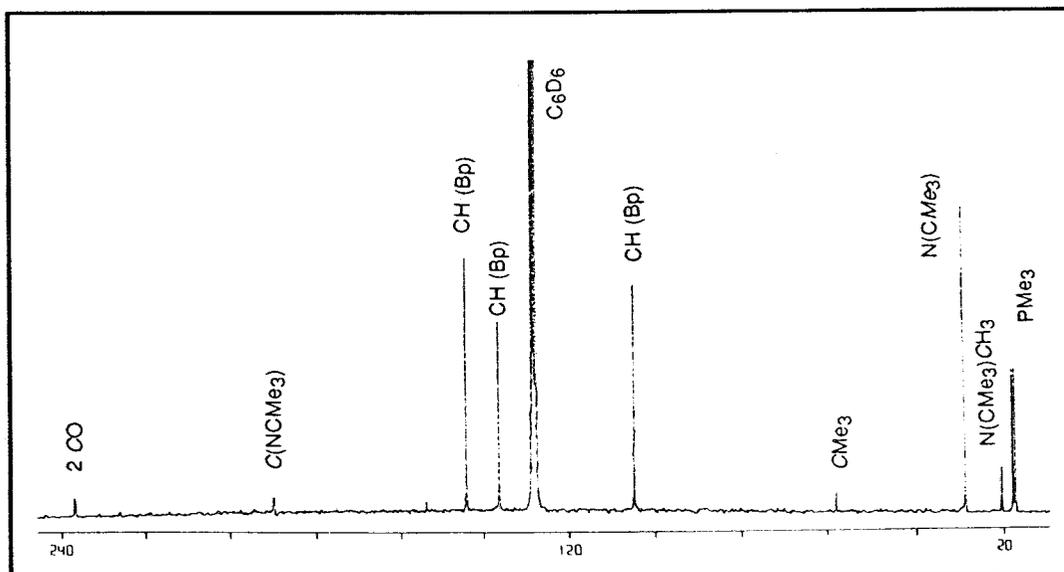


Figura 26. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **A30**.

De manera independiente al presente trabajo se ha determinado mediante difracción de Rayos X la estructura molecular del compuesto **A37**. En la Figura 25 se representa su perspectiva ORTEP junto con la de **A25**. De nuevo, teniendo en cuenta el pequeño valor de los ángulos C(2)-Mo-O(2) en **A25** y C(3)-Mo-N(1) en **A37** (32 y 33° respectivamente) justifica el considerar

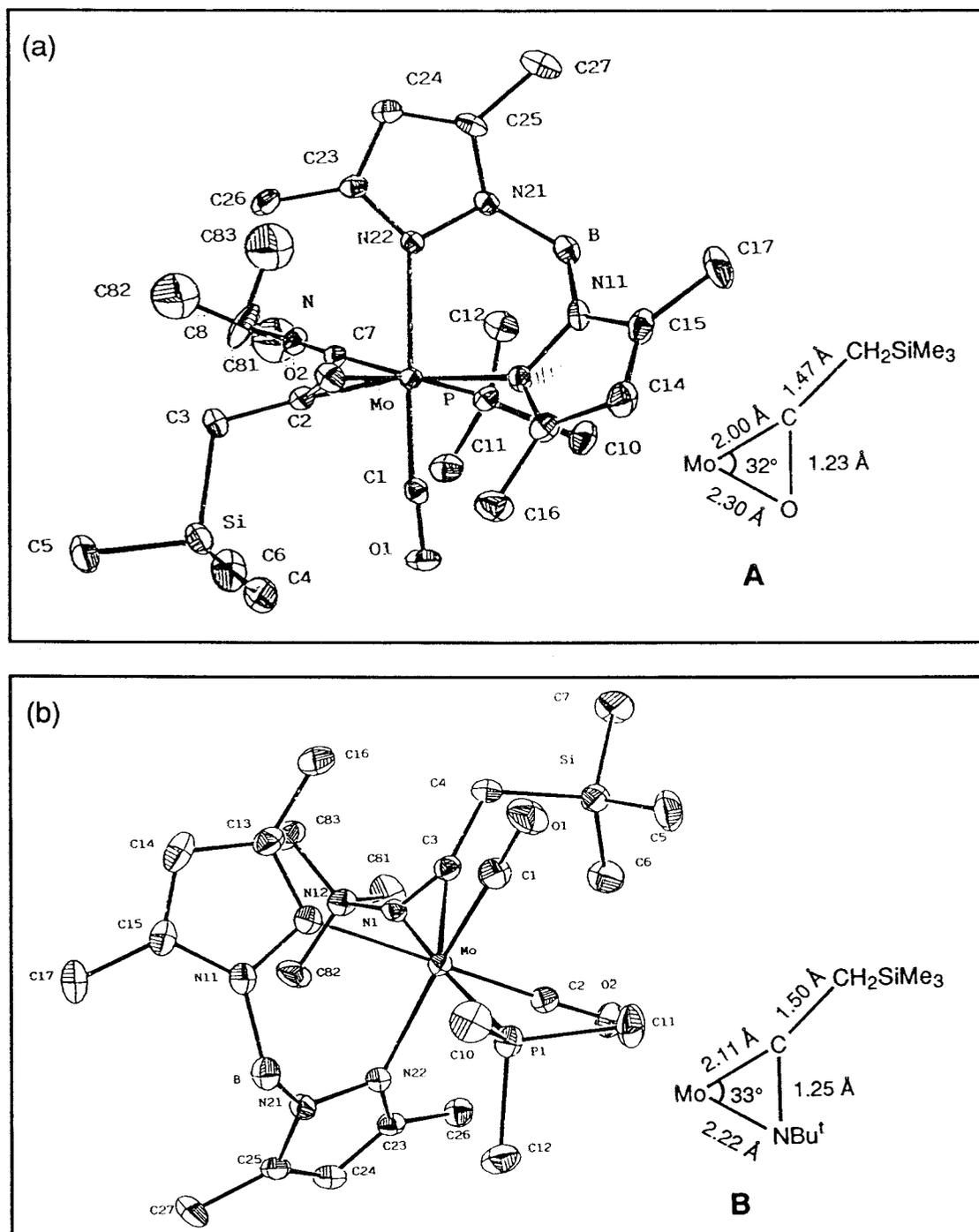


Figura 27. Diagramas ORTEP. (a) A25; (b) A37.

que el fragmento $\eta^2\text{-C(X)CH}_2\text{SiMe}_3$ ($X = \text{O}, \text{N-}t\text{-Bu}$) ocupa una única posición de coordinación, y en consecuencia la aproximación de la geometría de ambos complejos a la de un octaedro distorsionado, con los átomos de nitrógeno donadores del ligando Bp^* y los grupos aceptores- π (CO y $\text{CN-}t\text{-Bu}$, o dos CO) en las posiciones ecuatoriales. Resulta interesante destacar que en ambos casos el plano definido por la agrupación $\text{Mo-}\eta^2\text{-C(X)CH}_2\text{SiMe}_3$ se alinea prácticamente con la dirección definida por uno de los enlaces Mo-N

ecuatoriales, con el heteroátomo en disposición transoide respecto al átomo de fósforo ($P-Mo-O2 = 171.6(3)^\circ$ en **A25** y $P-Mo-N1 = 173.8^\circ$ en **A37**). En los complejos $TpMo(\eta^2-C(O)R)(CO)_2$ ($R = Me, Ph$)⁵⁷ se ha observado una disposición análoga de la función η^2 -acilo. En nuestro caso, esta orientación del ligando iminoacilo en **A37** rompería la simetría que se deduce del análisis de sus espectros de RMN, por lo que debe existir un proceso fluxional que iguale los entornos de los anillos de pirazolilo del ligando Bp^* y los de los dos grupos CO. Un mecanismo razonable para este proceso que por otra parte resulta bien conocido en compuestos de este tipo,⁶⁷ consiste en el movimiento de balanceo del ligando η^2 -iminoacilo que se muestra en la Figura 26, análogo al propuesto para los compuestos $TpMo(\eta^2-C(O)R)(CO)_2$ anteriormente

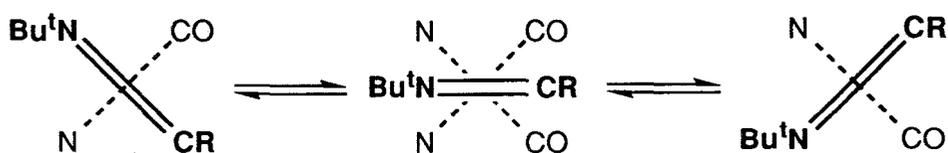


Figura 28. Representaciones de **A37** desde una de las posiciones axiales

citados. Las distancias Mo-C y Mo-X de las agrupaciones metal-acilo e -iminoacilo (estructuras A y B en la Figura 27, respectivamente) son similares a las encontradas en otros dihaptoacil e iminoacil derivados de Mo(II).³³

Llegados a este punto, resulta conveniente comparar las características donadoras de los ligandos dihaptoacilo y dihaptoiminoacilo, mediante los análisis de los valores de la frecuencia de vibración de tensión de los enlaces C-O de los grupos carbonilo en los compuestos $Bp'Mo(\eta^2-C(X)R)(CO)_2PMe_3$ ($X = O, N-t-Bu$) que se detallan en la Tabla 5

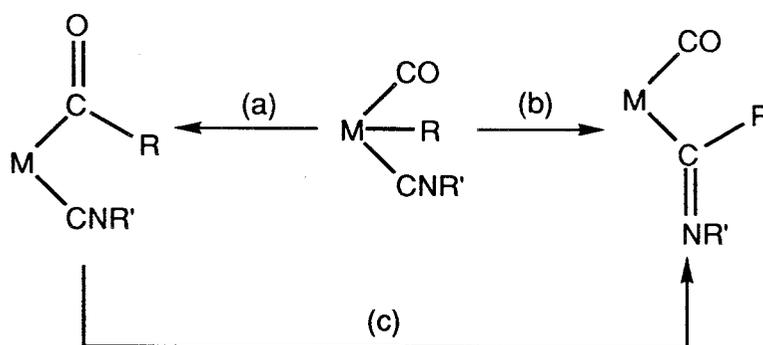
Tabla 5. Valores de ν_{CO} de los compuestos $Mo(\eta^2-C(X)R)(CO)_2PMe_3$ ($X = O, N-t-Bu$)

Bp'	R	ν_{CO}	ν_{CO}
Bp	Me	1940, 1865	1914, 1807
	CH_2CMe_3	1934, 1848	1914, 1810
Bp*	Me	1934, 1837	1905, 1795
	CH_2SiMe_3	1934, 1835	1918, 1801

Puede observarse cómo en todos los casos las frecuencias ν_{CO} correspondientes a los dihaptoiminoacilos son inferiores a las de los dihaptoacilos análogos, de lo que puede concluirse que un fragmento $\eta^2-C(N-t-Bu)R$ debe tener mayor capacidad donadora que otro $\eta^2-C(O)R$. Esta diferencia no se manifiesta sin embargo en la influencia trans que ejercen ambos ligandos, puesto que las distancias Mo-P en los complejos **A25** y **A37** son idénticas dentro del error experimental (2.479(3) y 2.481(2) Å respectivamente). En contraste con los datos expuestos en la Tabla 5, en los compuestos $CpMo(C(X)CH_3)(CO)_2PR_3$ (R = OMe, Ph; X = O, NPh) que contienen al fragmento $C(X)CH_3$ coordinado en forma monhapto las diferencias en los valores de ν_{CO} de los grupos CO terminales correspondientes a los acilos y a los iminoacilos son inferiores a 5 cm^{-1} . Ello sugiere que el mayor carácter donador de los η^2 -iminoacilos se debe, al menos en parte, a la basicidad del átomo de N de este fragmento.

3.2.3.3) Algunas consideraciones acerca de la isomerización acil-isonitrilo \rightarrow iminoacil-carbonilo.

En la introducción de este capítulo se han mencionado algunos ejemplos de reacciones en los que un ligando isonitrilo y otro carbonilo compiten por insertarse en un enlace metal de transición-carbono (Esquema 4). El análisis riguroso de estos casos sugiere que la inserción de un isonitrilo (Proceso (a) del Esquema 4) es termodinámicamente más favorable, que la de CO (b) y que la de esta última molécula podrá estar determinada por factores cinéticos. Estas hipótesis no han sido, sin embargo, corroboradas experimentalmente y por ello el proceso de isomerización acilo-isonitrilo \rightarrow iminoacilo-carbonilo (c) citado en el apartado anterior constituye, a nuestro juicio, el primer sistema experimental en el que se demuestra claramente la preferencia termodinámica del proceso (b) sobre el (a).



Esquema 4

Las observaciones experimentales que se recogen en la Tabla 6, corroboran que los iminoacil-carbonilos de composición $Bp'Mo(\eta^2-C(N-t-Bu)R)(CO)_2PMe_3$ son termodinámicamente más estables que sus acilisonitrilos isómeros, y que la facilidad con la que tiene lugar la isomerización depende en gran medida del tamaño del sustituyente R y del ligando Bp'. La reacción se favorece en el sentido $CH_2CMe_3 < CH_2SiMe_3 < Me$ y $Bp^* < Bp$ de tal manera que la transformación es especialmente favorable para la combinación de dichos grupos que ejerce el menor impedimento estérico, esto es Me y Bp (Entrada 1). Por el contrario, para los fragmentos que originan la mayor congestión estérica, es decir, para los más voluminosos, CH_2CMe_3 y Bp^* (Entrada 5), la isomerización se produce sólo en una pequeña proporción (5-10 %), y la reacción transcurre por un camino alternativo (que se discutirá en el apartado 2.4).

Tabla 6. Observaciones cualitativas sobre la isomerización acilo-iminoacilo

Entrada	Bp'	R	Transformación	Observaciones Cualitativas
1	Bp	Me	→ A30	No se observa el acilo-isonitrilo.
2		CH_2CMe_3	A23 → A31	A23 no evoluciona apreciablemente a temperatura ambiente. La reacción requiere 6 h a 40 °C para completarse.
3	Bp^*	Me	A24 → A35	La isomerización tiene lugar a temperaturas próximas a 0 °C.
4		CH_2SiMe_3	A25 → A37	No se observa reacción a temperatura ambiente. Se requiere calentamiento (60 °C durante 3 h)
5		CH_2CMe_3	A26 →	La isomerización no se observa de modo apreciable

Con el objeto de mejorar nuestro conocimiento acerca de este proceso de isomerización se ha realizado un estudio cinético de la conversión del acilisonitrilo **A23** en el carbonil-iminoacilo **A31**, mediante espectroscopía de RMN de $^{31}P\{^1H\}$. La reacción sigue una cinética de primer orden (Figura 27) durante

al menos 3-4 vidas medias, lo que evidencia una isomerización intramolecular. A partir de las constantes de velocidad determinadas a cuatro temperaturas diferentes entre 42 y 66 °C se han obtenido unos valores de 20.3 ± 1.4 Kcal·mol⁻¹ y -12.6 ± 1.2 cal·K⁻¹·mol⁻¹ para los parámetros de activación ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger respectivamente (Figura 28).

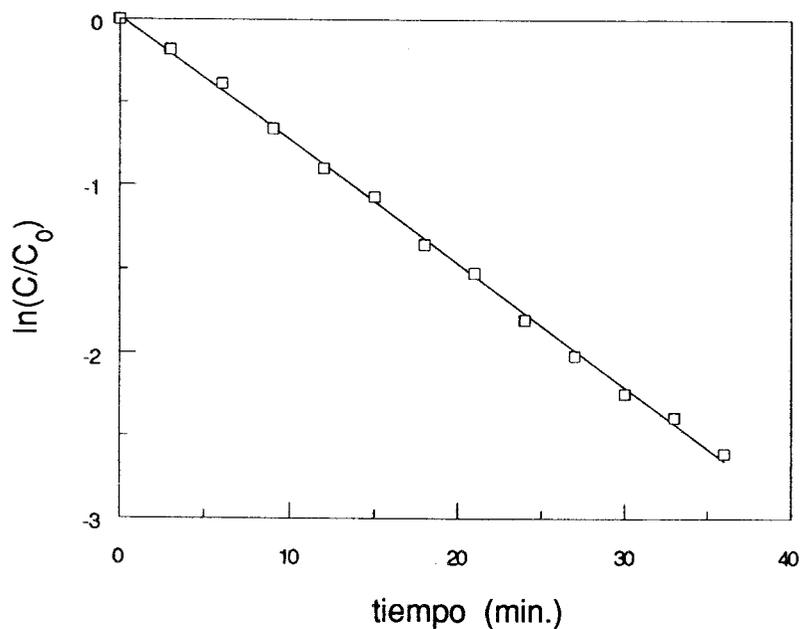


Figura 27. Dependencia de primer orden respecto al producto de partida de la transformación **A23**→**A31**.

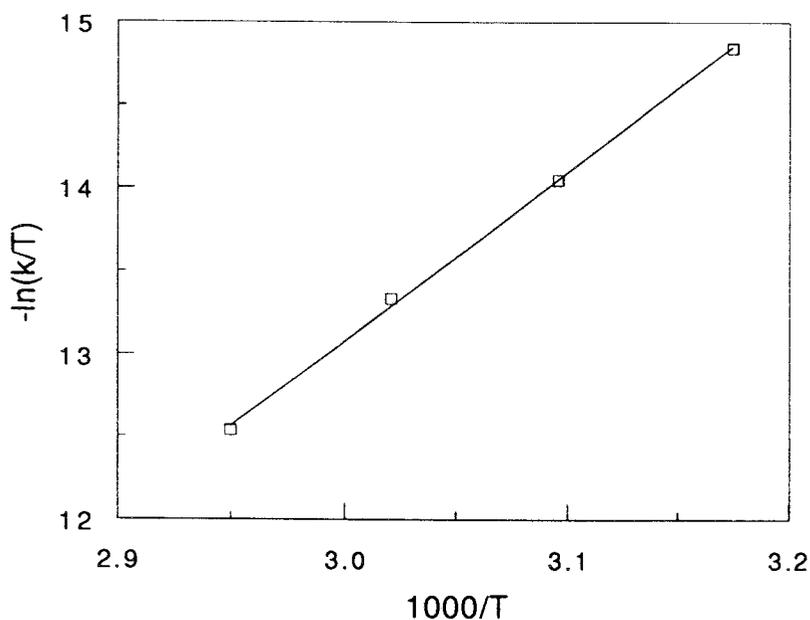
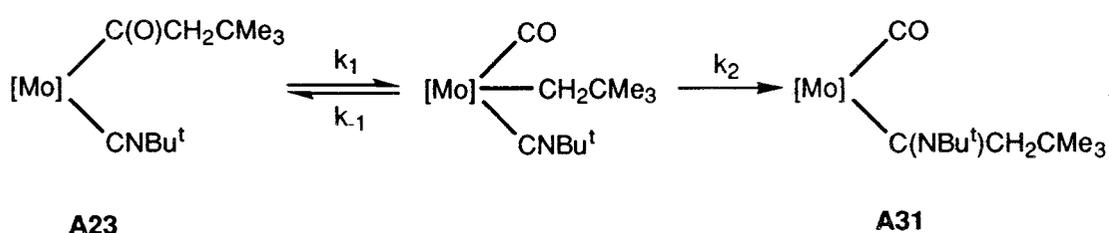


Figura 28. Representación de Eyring para la conversión de **A23** en **A31** en tolueno

Aunque no se ha llevado a cabo un estudio detallado del curso de esta reacción, es posible realizar algunos comentarios sobre su mecanismo, a la luz de los datos presentados. La marcada influencia de los efectos estéricos en el proceso de isomerización sugiere que ésta debe tener lugar a través de un intermedio fuertemente impedido por razones de espacio. Como por otra parte en otros sistemas similares los dihaptoacilos de Mo(II) se encuentran en equilibrio con sus alquilcarbonilos isómeros,^{4c,55,59} puede proponerse que la transformación tiene lugar a través de un intermedio heptacoordinado de tipo alquil-carbonilo, tal como se representa en el Esquema 5.



Esquema 5

Este mecanismo es una visión simplificada del proceso real, ya que no incluye los cambios de coordinación $\eta^2 \rightleftharpoons \eta^1$ de los ligandos acilo e iminoacilo. Estos deben ser, sin embargo, muy rápidos en comparación con las etapas descritas en el Esquema 5, por lo que no cabe esperar que ejerzan influencia alguna en el comportamiento cinético observado. El primer paso consiste en la desinserción reversible de la molécula de CO del grupo acilo, proceso para el que existen muchos precedentes en la bibliografía, y que se ha observado también en otros derivados semejantes de Mo(II) y W(II) descritos por nuestro grupo de trabajo. El segundo representa la inserción de una molécula de CN-*t*-Bu en un enlace metal-alquilo, reacción que a diferencia de la anterior suele ser irreversible. La etapa controlante de la velocidad de la reacción podría ser la formación del alquilo intermedio o la inserción de la molécula CN-*t*-Bu en el enlace Mo-R. Como la velocidad de la reacción aumenta en el sentido $\text{CH}_2\text{CMe}_3 < \text{CH}_2\text{SiMe}_3 < \text{Me}$, es decir, en sentido opuesto a la facilidad con que estos sustituyentes experimentan las reacciones de inserción, parece razonable suponer que el paso determinante sea la formación del alquilo intermedio.

3.2.4) REACCIONES DE HIDROBORACIÓN DE ACILOS E IMINOACILOS.

Como se mencionó en la introducción, los enlaces boro-hidrógeno de un ligando bis(pirazolil)borato pueden, al igual que otros reactivos hidroborantes reducir compuestos carbonílicos.^{53,54} Hasta ahora sólo se han observado algunos ejemplos de este tipo de reactividad, y en ninguno de ellos dicha reacción se produce sobre un fragmento C(X)R (X = O, NR') coordinado a un centro metálico. Por otro lado, las reacciones de reducción de un acilo organometálico son interesantes por la información que pueden aportar acerca de los procesos catalíticos de reducción de monóxido de carbono, de considerable importancia en la industria.¹ A continuación se discutirán algunas transformaciones en las que uno de los enlaces B-H de un ligando Bp* se adiciona en condiciones suaves sobre el fragmento C=X (X = O, NR') de un ligando η^2 -acilo o -iminoacilo en compuestos de Mo(II).

3.2.4.1) Síntesis y caracterización de los productos hidroborados.

Como se muestra en la Ec. 80, el calentamiento de los complejos de composición Bp*Mo(η^2 -C(X)R)(CO)L(PMe₃) (X = O, NR'; L = CO, CNR') induce la adición regio y estereoselectiva de un enlace B-H del ligando Bp* al fragmento acilo o iminoacilo y da lugar a la formación de nuevos complejos hidroborados. En la Tabla 7 se relacionan los compuestos preparados y se incluyen algunas características de los mismos.

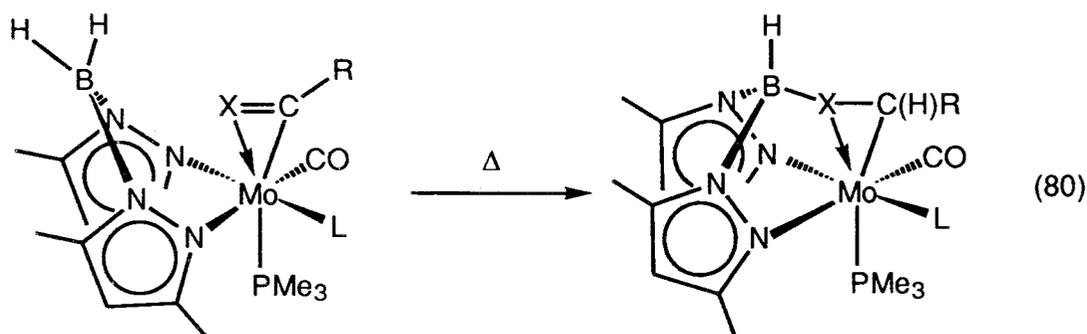
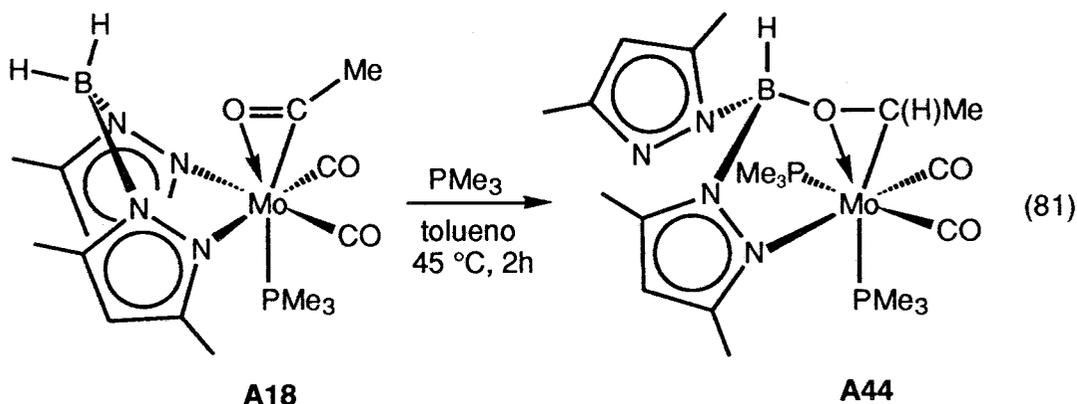


Tabla 7. Relación de compuestos hidroborados

X	R	L	Notación	Color	Condiciones
O	Me	CO	A38	rosa-oscuro	3 h, 60 °C, THF
		CN- <i>t</i> -Bu	A39	violeta	
	CNCy	A40	rosa-oscuro	20 h, 60 °C, THF	
	CNCH ₂ Ph	A41	rojo		
	CNXy	A42	azul-oscuro		
N- <i>t</i> -Bu	Me	CO	A43	rojo	5 h, 110 °C, tolueno

Cuando la activación térmica del complejo $Bp^*Mo(\eta^2-C(O)CH_3)(CO)_2PMe_3$ se realiza en presencia de un exceso de PMe_3 (5-10 equivalentes) se obtiene un producto **A44**, que se aísla como un sólido cristalino de color rosa-oscuro, que a diferencia del complejo **A38** presenta un solo anillo de pirazolilo coordinado al metal (Ec. 81).



Los nuevos productos sintetizados se pueden obtener como sólidos cristalinos, solubles en los disolventes orgánicos comunes tales como el éter de petróleo o el éter etílico, el tolueno, etc. Sus datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la formulación propuesta. Los espectros de IR de estas sustancias exhiben, a diferencia de los derivados que contienen al ligando Bp' , descritos con anterioridad, una sola banda a aproximadamente 2480 cm^{-1} en la zona correspondiente a las vibraciones de tensión de los enlaces B-H (Figura 29), circunstancia que sugiere la existencia

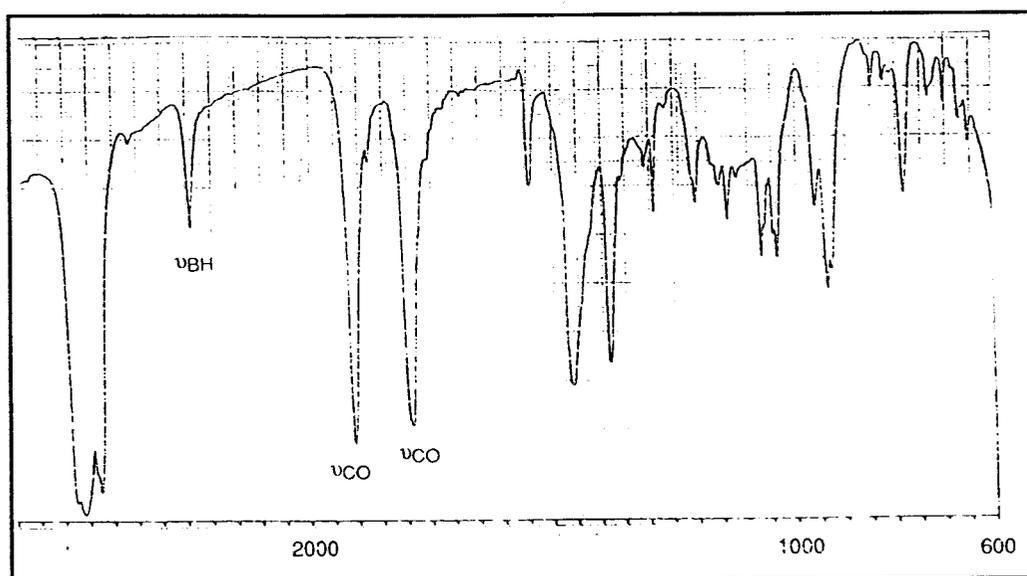


Figura 29. Espectro de IR de **A38**.

de una única unión de esta clase. Por otro lado, la señal debida al núcleo $\text{H}^{13}\text{C}(\text{X})\text{Me}$ se observa en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 30a) a campo mucho más alto que la correspondiente al compuesto de partida, δ 92.2 en **A38** y δ 76.9 en **A43**. Estas resonancias aparecen como dobletes por acoplamiento con el núcleo de fósforo ($^2J_{\text{CP}} = 20\text{-}30$ Hz) y se escinden en un doblete de dobletes en el espectro acoplado (^{13}C -gated) con una constante $^1J_{\text{CH}} = 160\text{-}170$ Hz. Los espectros de RMN de ^1H también muestran evidencias acerca de la existencia de un fragmento $\text{HC}(\text{X})\text{Me}$, ya que contienen dos resonancias mutuamente acopladas, por ejemplo en el **A38** un doblete a δ 2.18 y un cuartete a δ 4.00 ($^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz) (Figura 30b). La deshidrogenación del ligando Bp^* también se pone de manifiesto en los espectros de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de estos compuestos, en los que se observa un singlete ancho (34-40 ppm) que se escinde en un doblete ($^1J_{\text{BH}} \approx 120$ Hz) en el espectro acoplado (Figura 31). Aunque estos datos ponen de manifiesto la transferencia de un átomo de H del fragmento H_2B al grupo $\text{C}(\text{X})\text{R}$ no permiten deducir de manera inequívoca la estructura de las especies resultantes. Por ello se han realizado estudios de difracción de rayos X con los compuestos **A38** y **A43**, con los resultados que se muestran en la Figura 32. La geometría del acilo hidroborado del compuesto **A38** se puede considerarse derivada de

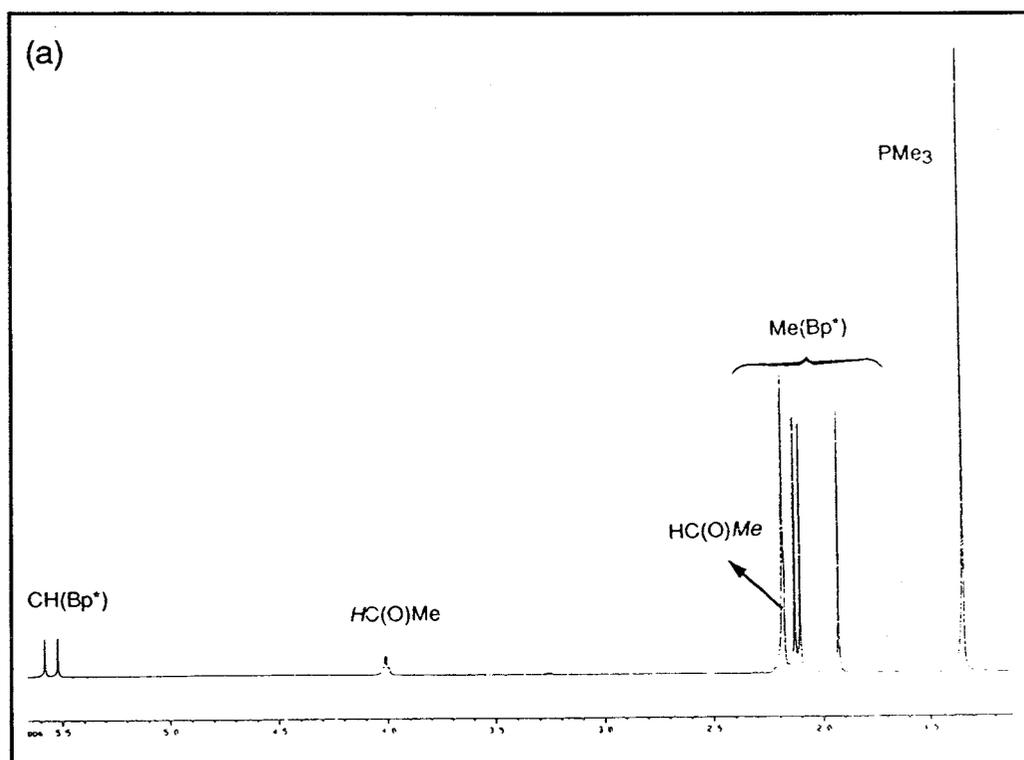


Figura 30b. Espectro de RMN de ^1H del complejo **A38**.

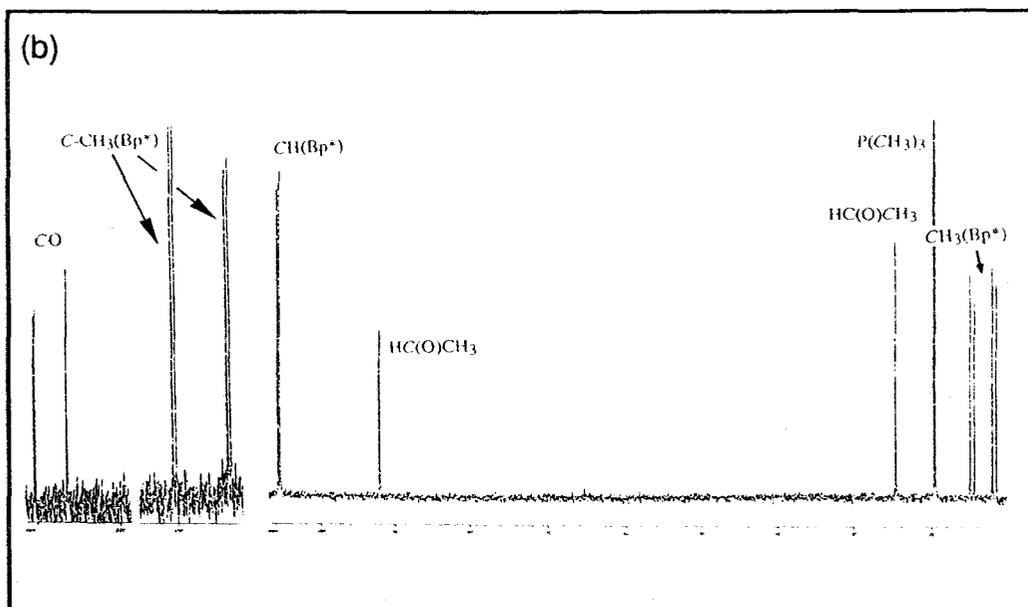


Figura 30b. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **A38**.

un octaedro distorsionado, si se supone que el fragmento HC(O)Me ocupa una posición de coordinación, hipótesis que está de acuerdo con el valor de $36.8(5)^\circ$ encontrado para el ángulo C2-Mo-O2 . Este fragmento ocupa una posición trans respecto al átomo de fósforo ($\text{O2-Mo-P} = 165.9(3)^\circ$), mientras que los átomos N12 , $\text{N12}'$, C1 y $\text{C1}'$, estos dos últimos correspondientes a los dos ligandos CO mutuamente cis, definen el plano ecuatorial. Sin duda, el aspecto más interesante de esta estructura consiste en la naturaleza del ligando acilo funcionalizado. La distancia Mo-C2 ($2.18(2) \text{ \AA}$) es sólo ligeramente superior a la correspondiente al dihaptoacilo $\text{Bp}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-C(O)CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CN-}t\text{-Bu})\text{CO}(\text{PMe}_3)$ (**A25**) ($1.994(8) \text{ \AA}$) y resulta por otro lado próxima al límite inferior del rango de distancias M-C encontradas en los alquilos de Mo(II) ($2.24\text{-}2.41 \text{ \AA}$).⁶⁰ La distancia Mo-O2 ($2.16(1) \text{ \AA}$) es, sin embargo, inferior a la del acilo ($2.302(6) \text{ \AA}$). Otro aspecto interesante consiste en la separación C2-O2 ($1.37(2) \text{ \AA}$), mayor que la encontrada en el acilo ($1.230(9) \text{ \AA}$) y característica de un enlace sencillo. El proceso de hidroborcación genera un enlace simple B-O ($1.48(2) \text{ \AA}$) en **A38**, y uno B-N ($1.61(2) \text{ \AA}$) en **A43**, este último similar a los otros enlaces boro-nitrógeno presentes en la molécula ($1.56(2)$ y $1.50(1) \text{ \AA}$).

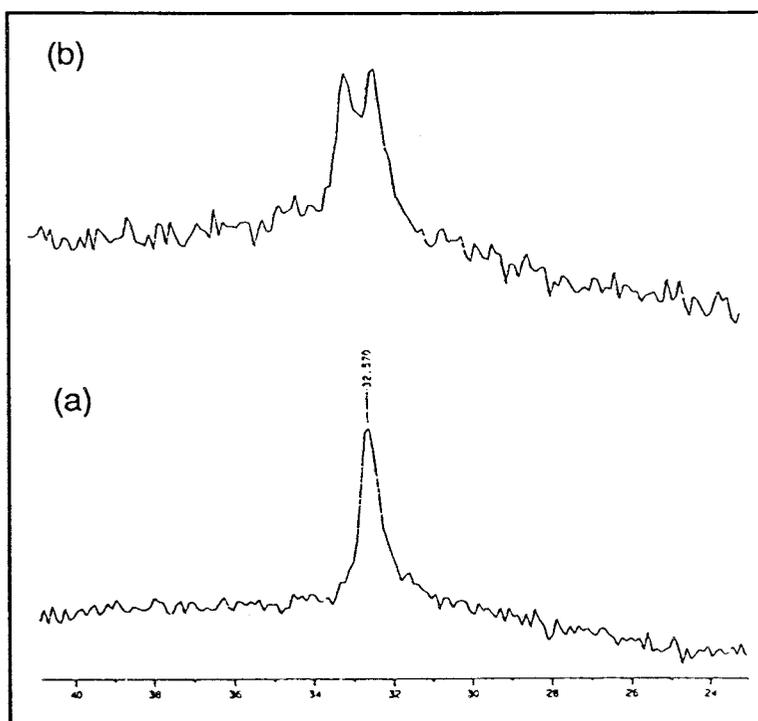


Figura 31. Espectros de RMN de ^{11}B del compuesto A43.

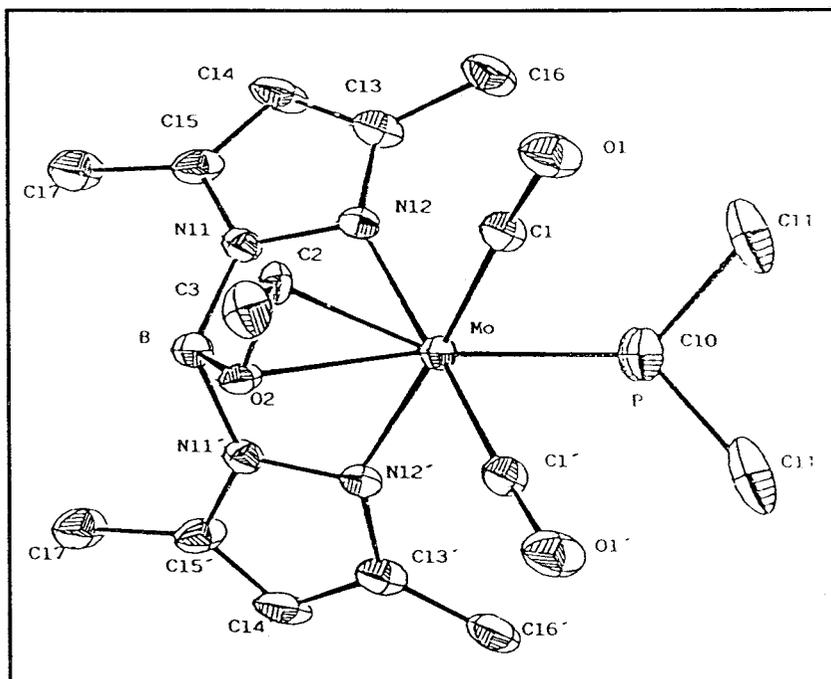


Figura 32. Diagrama ORTEP de A38.

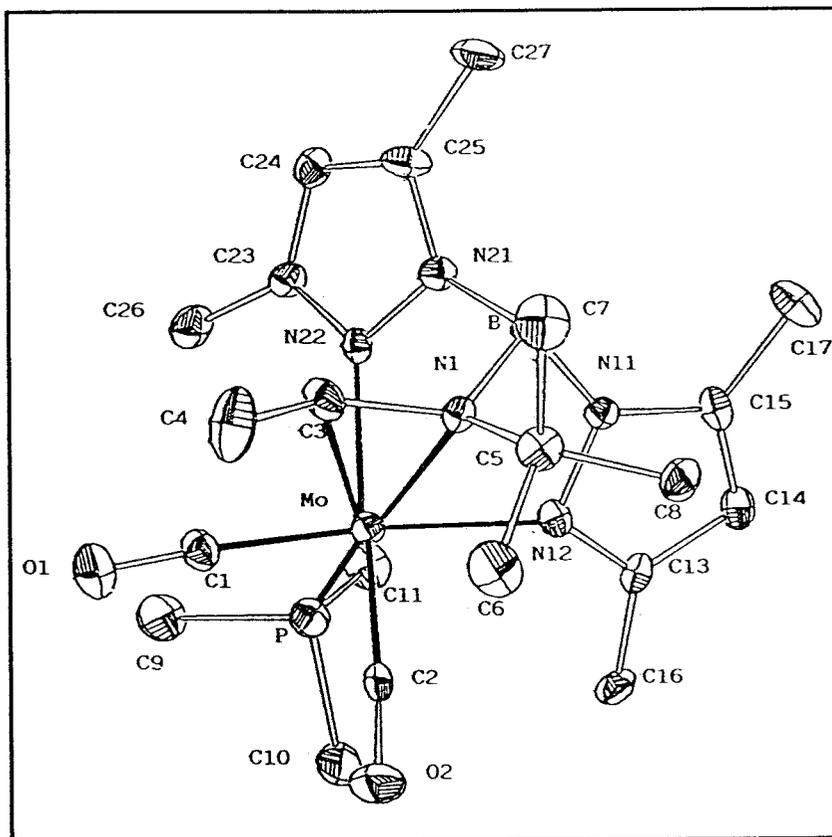
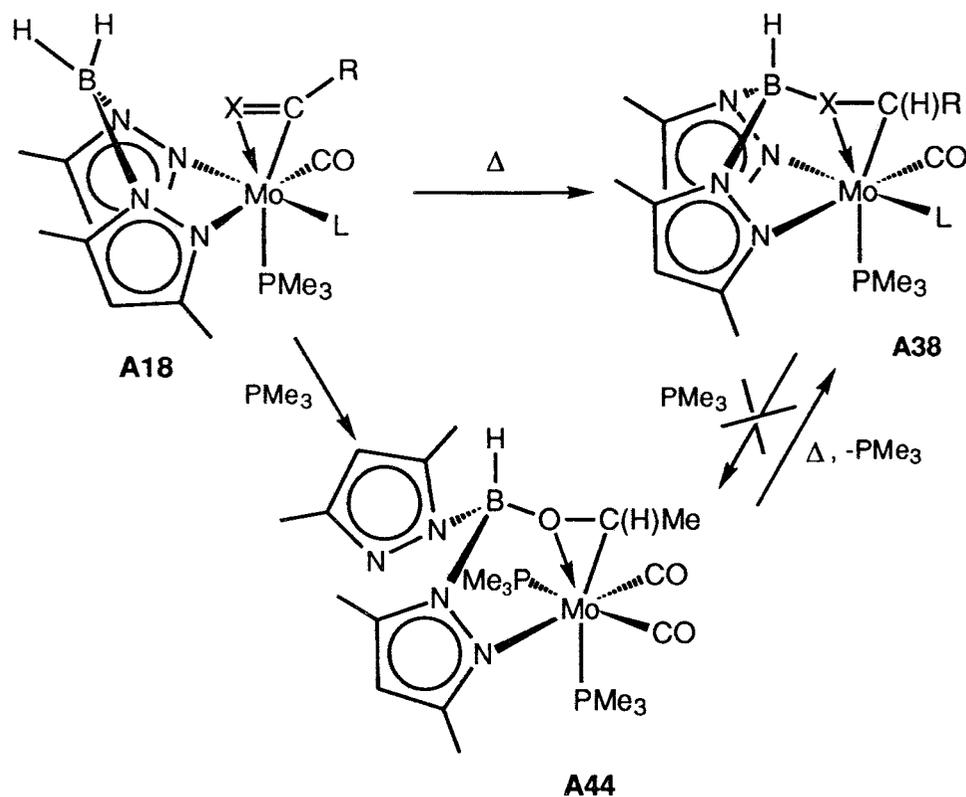


Figura 33. Diagrama ORTEP de A43.

3.2.4.2) Algunos comentarios de interés acerca de las reacciones de hidroboração.

Con la finalidad de obtener información sobre estas reacciones se han realizado diversos experimentos con los compuestos $Bp^*Mo(\eta^2-C(O)CH_3)(CO)_2PMe_3$ (**A18**) y $Bp^*Mo(\eta^2-C(O)CH_2CMe_3)(CN-t-Bu)CO(PMe_3)$ (**A26**) que se discuten a continuación.

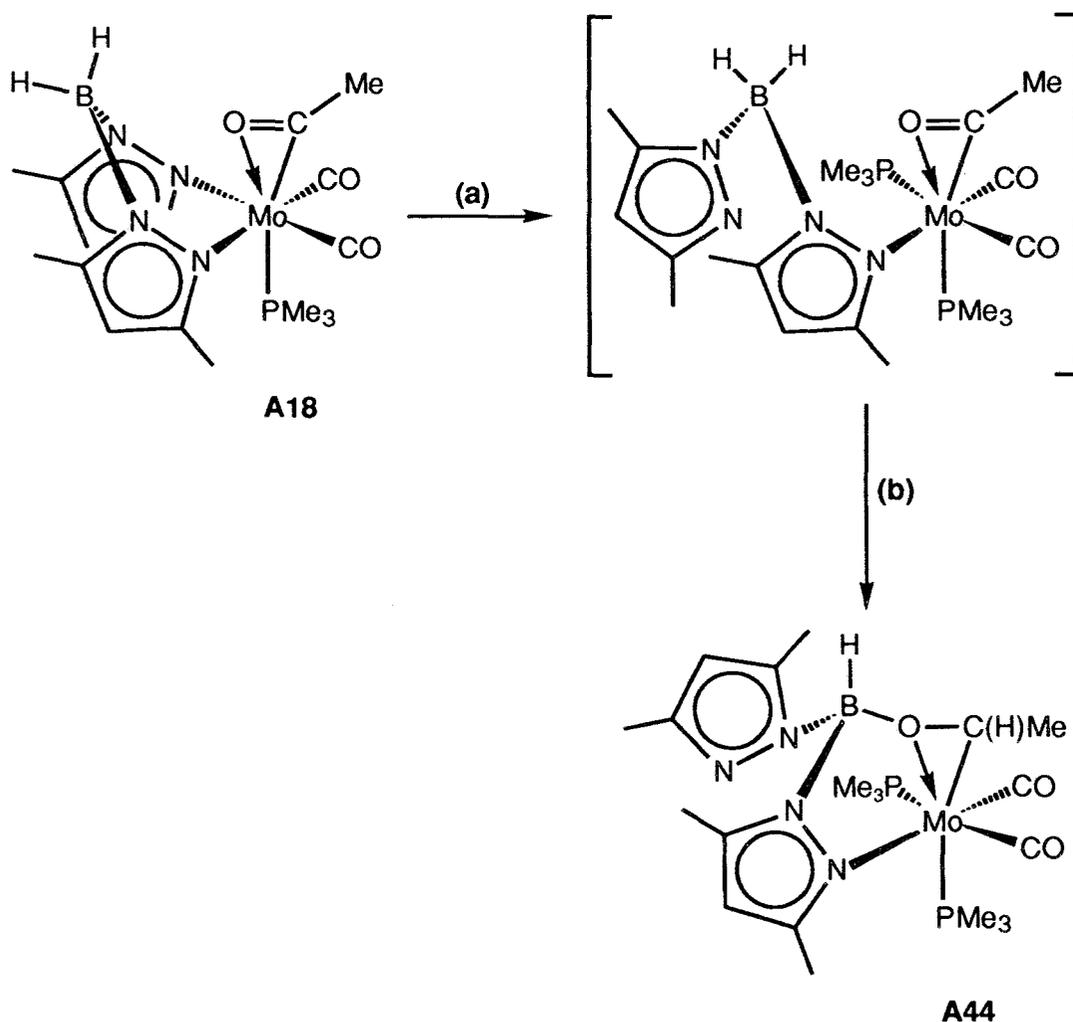
Como se ha mencionado en el apartado anterior, cuando el complejo **A18** se calienta en presencia de PMe_3 , se obtiene un producto hidroborado **A44** (Esquema 6) que contiene dos ligandos fosfina y un solo anillo de pirazolilo unido al átomo metálico. Por otro lado si bien el complejo **A44** pierde



Esquema 6

un fosfina (50 % de conversión tras 3 h de calentamiento a 45 °C en tolueno) para dar el **A38**, esta reacción no se puede revertir en las condiciones en las que se forma el derivado con dos fosfinas. Ello indica que la entrada de la molécula de PMe_3 en la formación de **A44** debe ser previa al proceso de hidroborcación, y sobre esta base se puede proponer el mecanismo que se muestra en el Esquema 7. El intermedio propuesto presenta coordinación monohapto del ligando Bp^* , modo de unión que, aunque siendo poco frecuente, resulta conocido y se ha observado en diversos complejos de Ni(II) .⁶⁸ El hecho de que el complejo **A44** sea estable en disolución y no pierda fosfina espontáneamente, así como la falta de observación de este compuesto durante la hidroborcación del **A18**, sugieren que no es un intermedio de la reacción de hidroborcación. No obstante parece razonable suponer que dicha transformación transcurra a través de una especie intermedia que contenga al ligando bis(pirazolil)borato monodentado, puesto que esta situación facilita la aproximación de uno de los enlaces B-H al grupo acilo.

Con objeto de obtener información adicional sobre esta transformación, se ha efectuado un análisis cinético de la hidroborcación del complejo **A26** y de



Esquema 7

la de su análogo marcado con deuterio en el ligando Bp*, $(D_2B(pz^*))_2Mo(\eta^2-C(O)CH_2CMe_3)(CN-t-Bu)CO(PMe_3)$ en tolueno. En ambos casos la reacción obedece a una cinética de primer orden, como corresponde a un proceso intramolecular. Las constantes de velocidad obtenidas son idénticas dentro de los límites del error experimental ($k = 1.073 (3) \cdot 10^{-3}$), lo que sugiere que la etapa determinante de la velocidad no implica la ruptura del enlace B-H. Ello está en buen acuerdo con la hipótesis antes avanzada de que la etapa más lenta de estas reacciones es la disociación de uno de los anillos de pirazolilo del ligando Bp*.

Como puede deducirse de los diagramas ORTEP expuestos en las Figuras 32 y 33, los compuestos **A38** y **A43** son el resultado de la adición *syn* del enlace B-H sobre el fragmento C(X)Me. Conviene añadir que ambos complejos son los únicos productos cinéticos de estas reacciones, pero es

igualmente importante mencionar que tanto estos complejos como otros similares estudiados en este trabajo evolucionan bajo las condiciones de reacción hacia una mezcla de varios isómeros.⁶⁹ Estos datos indican que la reacción transcurre con una elevada estereoselectividad, y están de acuerdo con una adición concertada y estereoespecífica, semejante a la propuesta para la hidrobtoración de olefinas (Figura 8).

REFERENCIAS.

- (1) (a) Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books; Mill Valley, California, 1987; (b) Elsenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallics, A concise Introduction*; WCH Publishers: Cambridge, UK, 1989.
- (2) Calderazzo, F. *Angew. Chem.* **1977**, *16*, 299, (b) Alexander, J. J. En *The Chemistry of the Metal-Carbon bond*; Hartley, F. R., Patai, S., Eds.; John Wiley and Sons: Belfast, 1985; Vol. 2; Cap. 5;
- (3) Green en una conocida revisión en 1983⁶ propuso el término *agostico* para los complejos que presentan interacción entre un enlace C-H y un metal, actualmente esta denominación está plenamente admitida.
- (4) (a) Carmona, E.; Sánchez, L.; Poveda, M. L.; Marín, J. M.; Atwood, J. L.; Rogers, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 161.
(b) Carmona, E.; Sanchez, L.; Marín, J. M.; Poveda, M. L.; Atwood, J. L.; Priester, R. D.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3214; (c) Carmona, E.; Contreras, L.; Poveda, M. L.; Sánchez, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4322; (d) Contreras, L.; Monge, A.; Pizzano, A.; Ruiz, C.; Sanchéz, L.; Carmona, E. *Organometallics* **1992**, *11*, 3971.
- (5) (a) Sánchez Fernández, L. J. *Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla* **198**(b) Contreras Buceta, L. *Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla* **1991**.
- (6) Brookhart, M.; Green, M. L. H., Wong, L. -L. *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
- (7) (a) Mason *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1965**, 237; (b) Ibers *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778.
- (8) Crabtree, R. H. *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 299.
- (9) Crabtree, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789.
- (10) (a) Dawoodi, Z.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 1410; (b) Thompson, M. E.; Baxter, S. M.; Bulls, A. R.; Burger, B. J.; Nolan, M. C.; Santarsiero, B. D.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203; (c) Schultz, A. J.; Brown, R. K.; Williams, J. M.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 169; (d) Brookhart, M.; Cox, K.; Cloke, F. G. N.; Green, J. C.; Green, M. L. H.; Hare, P. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 423; (e) Calvert, R. B., Shapley, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7726.
- (11) Bereman, R. D.; Nalewajek, D. *Inorg. Chem.* **1977**, *11*, 2687.
- (12) Boese, W. T.; Lee, B.; Ryba, D. W.; Belt, S. T.; Ford, P. C. *Organometallics* **1993**, *12*, 4739.

- (13) Ryba, D. W.; Eldik, R.; Ford, P. C. *Organometallics* **1993**, *12*, 104
- (14) Wax, M. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7028.
- (15) Liebeskind, L. S.; Welker, M. E.; Fengl, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6328.
- (16) Davies, S. G.; Easton, R. J. C.; Walker, J. C. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, C40.
- (17) Brunner, H.; Schmidt, E. J. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, C18.
- (18) Brookhart, M.; Liu, Y. *Organometallics* **1989**, *8*, 1572.
- (19) Theopold, K. H.; Becker, P. N.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5250.
- (20) Heah, P. C.; Patton, A. T.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1185.
- (21) Rusik, C. A.; Collins, M. A.; Gamble, A. S.; Tonker, T. L.; Templeton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2550.
- (22) Ho, S. C. H.; Strauss, D. A.; Armantrout, J.; Schaefer, W. P.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2210.
- (23) Berke, H.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7224.
- (24) Braterman, P. S. En *Reactions of Coordinated Ligands*; Plenum Press: New York, 1986.
- (25) Treichel, P. M.; Stone, F. G. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 143.
- (26) Cotton, J. D.; Crisp, G. T.; Daly, V. A. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *47*, 165.
- (27) Adams, R. D. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 174.
- (28) Adams, R. D. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 169.
- (29) Dormond, A.; Dachour, A. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 321.
- (30) Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 717.
- (31) Crociani, B.; Richards, R. L. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 65.
- (32) Lange, P. P. M.; Frühauf, H. -W.; Kraakman, M. J. A.; Wijnkoop, M.; Kranenburg, M.; Groot, A. H. J. P.; Vrieze, K. *Organometallics* **1993**, *12*, 417.
- (33) Durfee, L. D.; Rothwell, I. P. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059.
- (34) (a) Fandos, R.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1991**, *10*, 2665; (b) Cámpora, J.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Poveda, M. L.; Ruiz, C.; Carmona, E. *Organometallics* **1993**, *12*, 4025; (c) Bellachioma, G.; Cardaci, G.; Zanazzi, P. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 84.
- (35) Roper, W. R.; Taylor, G. E.; Waters, J. M.; Wright, L. J. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, C27.
- (36) Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1970**, *24*, 717.

- (37) (a) Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 211; (b) Kutty, D. W.; Alexander, J. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1489; (c) Motz, P. L.; Alexander, J. J.; Ho, D. M. *Organometallics* **1989**, *8*, 2589; (d) Saunders, D. R.; Stephenson, M. S.; Mawby, R. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 539; (e) Bellachioma, G.; Cardaci, G.; Zanazzi, P. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 84.
- (38) (a) Adams, R. D.; Chodosh, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6544; (b) Filippou, A. C.; Grüntleiner, W.; Völkl, C. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 181.
- (39) Carmona, E.; Contreras, L.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 700.
- (40) Gamble, A. S.; White, P. S.; Templeton, J. L. *Organometallics* **1991**, *10*, 693.
- (41) (a) Filippou, A. C.; Grüntleiner, W.; Kiprof, P. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, 175; (b) Carmona, E.; Daff, P. J.; Monge, A.; Palma, P.; Poveda, M. L.; Ruiz, C. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 1503; (c) Clark, G. R.; Collins, T. J.; Marsden, K.; Roper, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, C23; (d) Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2145.
- (42) (a) Gregg, B. T.; Cutler, A. R. *Organometallics* **1992**, *11*, 4276; (b) Gregg, B. T.; Hanna, P. K.; Crawford, E. J.; Cutler, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 384; (c) Wegman, R. W. *Organometallics* **1986**, *5*, 707; (d) Akita, M.; Mitani, O.; Sayama, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1991**, *10*, 1394; (e) Crawford, E. J.; Hanna, P. K.; Cutler, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6891;
- (43) Crawford, E. J.; Hanna, P. K.; Cutler, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6891.
- (44) Stimson, R. E.; Shriver, D. F. *Organometallics* **1982**, *1*, 787.
- (45) (a) Butts, S. B.; Strauss, S. H.; Holt, E. M.; Stimson, R. E.; Alcock, N. W.; Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5093; (b) Richmond, T. G.; Basolo, F.; Shriver, D. F. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1272.
- (46) (a) Vaughn, G. D.; Strouse, C. E.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1462; (b) Vaughn, G. D.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1473; (c) Stimson, R. E.; Shriver, D. F. *Organometallics* **1982**, *1*, 787.
- (47) Marsella, J. A.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1747.
- (48) Martin, B. D.; Warner, K. E.; Caulton, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 33.
- (49) Maatta, E. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3576.
- (50) Zambrano, C. H.; McMullen, A. K.; Kobriger, L. M.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6565.

- (51) Entre otros (a) Pelter, A.; Smith, Brown, H. C.; *Borane Reagents*; Academic Press: UK., 1988; (b)
- (52) Zaidlewicz, M. En *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Eds.; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1982; Vol. VII, Capítulo 45.2.
- (53) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.
- (54) Paolucci, G.; Cacchi, S.; Caglioti, L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 1129.
- (55) Gorrell, I. B.; Looney, A.; Parkin, G.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4068.
- (56) Carmona, E.; Contreras, L.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Sánchez, L. *J. Organometallics* **1991**, *10*, 71.
- (57) Carmona, E.; Galindo, A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Puerta, C. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3804.
- (58) Curtis, M. D.; Shiu, K.; Butler, W. M. *J. Am. Soc.* **1986**, *108*, 1550.
- (59) Carmona, E.; Contreras, L.; Poveda, M. L.; Sánchez, L. J.; Atwood, J. L.; Rogers, R. D. *Organometallics* **1991**, *10*, 61.
- (60) Atwood, J. L.; Hunter, W. E.; Rogers, R. D.; Carmona, E.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1519.
- (61) Robert, P.; Le Bozec, H.; Dixneuf, P. H.; Hartstock, F.; Taylor, N. J.; Carty, A. *J. Organometallics* **1982**, *1*, 1148.
- (62) (a) Arnold, J.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5355. (b) Arnold, J.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J.; Arif, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 149. (c) Arnold, J.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2556. (d) Bonnesen, P. V.; Yau, P. K. L.; Hersh, W. H. *Organometallics* **1987**, *6*, 1587.
- (63) Brower, D. C.; Tonker, T. L.; Morrow, J. R.; Rivers, D. S.; Templeton, J. L. *Organometallics* **1986**, *5*, 1093.
- (64) Vivanco, M.; Ruiz, J.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Organometallics* **1993**, *12*, 1802.
- (65) Estos compuestos se han preparado con anterioridad en nuestro laboratorio por calentamiento de las disoluciones de los complejos $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3(\text{S}_2\text{COR})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2)$.
- (66) Contreras, L.; Sánchez, L. J. *Resultados no publicados*.
- (67) Chamberlain, L. R.; Durfee, L. D.; Fanwick, P. E.; Kobriger, L.; Latesky, S. L.; McMullen, A. K.; Rothwell, I. P.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Streib, W. E.; Wang, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 390.

- (68) Gutiérrez, E.; Hudson, S. A.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Paneque, M.; Carmona, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2651.
- (69) Conejo Argandoña, M. M. *Tesis Doctoral en preparación.*

CAPITULO II

HIDRUIROS COMPLEJOS

DE Mo(II) Y W(II)

1) INTRODUCCION

Los hidruros complejos de los metales de transición constituyen un grupo de compuestos de notable interés, que poseen una rica reactividad basada, fundamentalmente, en su capacidad para experimentar la inserción de moléculas insaturadas en los enlaces M-H¹. Muchos de estos compuestos guardan asimismo relación con diversos procesos catalíticos de gran importancia en la industria, entre los que figuran la reducción e hidroformilación de olefinas o la polimerización de acetilenos.^{1a} En otros casos aparecen como especies intermedias o como productos finales en un buen número de reacciones organometálicas, por ejemplo en las de activación de hidrocarburos por un centro metálico.

El término general hidruro designa a una gran cantidad de compuestos que presentan reactividad y características muy diferentes. Por ejemplo los complejos con carga formal positiva o ligandos aceptores tienden a comportarse como ácidos de Brönsted, algunos de ellos fuertes, como las especies $\text{HCo}(\text{CO})_4$ y $\text{HV}(\text{CO})_6$.² Por su parte los que tienen carga formal negativa y grupos donadores de electrones o centros metálicos fuertemente electropositivos favorecen la salida del hidrógeno como hidruro. Como representantes de este comportamiento podemos citar a los hidruros de los metales de transición de los primeros grupos, por ejemplo $\text{Cp}^* \text{ZrH}_2$ ³ o $[\text{Cp}^* \text{YH}]_2$ ⁴. Por otro lado, también se consideran hidruros a los compuestos de dihidrógeno, en los que una molécula de H_2 se une a un centro metálico mediante una interacción no-clásica. A los complejos de formulación MH_xL_y con $x \geq 2-3$ se les conoce generalmente con el término polihidruros. El interés por estos compuestos ha aumentado considerablemente en los últimos años de manera que en la actualidad se han descrito compuestos de esta clase para la mayoría de los metales de transición. Los estudios estructurales llevados a cabo con estos compuestos han establecido que los ligandos hidruro, a pesar de su pequeño tamaño, ejercen una significativa influencia estereoquímica y presentan distancias de enlace M-H que pueden considerarse normales para una interacción clásica metal-ligando. Existen evidencias que demuestran que muchos polihidruros metálicos, en especial aquéllos que presentan estado formal de oxidación e índice de coordinación altos, se encuentran en el límite que separa las estructuras que contienen ligandos dihidrógeno molecular e hidruro terminal.

Seguidamente se detallarán los aspectos, a nuestro juicio más interesantes, relacionados con el modo de coordinación, la síntesis, la caracterización y la reactividad de estos compuestos.

1.1) Modos de Coordinación.

1.1.1) Terminal

Es probablemente el tipo de coordinación más frecuente y en ella el átomo de hidrógeno se une al centro metálico mediante un enlace covalente sencillo, como ocurre en los complejos $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ⁵, $\text{WH}_6(\text{PMe}_3)_3$ ⁶ y $\text{ReH}(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ ⁷.

1.1.2) Puente

En los compuestos que presentan este modo de coordinación el ligando hidruro actúa como puente entre dos o más centros metálicos. En este caso el enlace puede considerarse como una interacción de varios centros y dos electrones, en la que el solapamiento de un orbital de tipo σ de cada átomo metálico, y el 1s del hidrógeno dan lugar a un orbital molecular de enlace en el que se aloja el par de electrones.

Se han observado compuestos en los que el hidrógeno se enlaza a dos átomos metálicos, por ejemplo en las especies $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\mu\text{-H})]_2$ ⁸ y $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu\text{-H})(\text{O}-2,6\text{-}t\text{-Bu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]_2$ ⁹, a tres como en $[(\text{cod})\text{RhH}]_4$ ¹⁰ o incluso a seis centros, como en los derivados $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}(\mu\text{-H})]^{-11}$ y $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}(\mu\text{-H})]^{-12}$. En otros complejos el ligando hidruro actúa como puente entre un metal de transición y un elemento de un grupo principal, situación que se presenta, por ejemplo, en los derivados que contienen al ligando BH_4 : $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2)\text{U}(\text{BH}_4)_2$ ¹³ y $\text{MoH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)_4$ ¹⁴ y otros muchos.

1.1.3) Compuestos de hidrógeno molecular

En este tipo de complejos una molécula de hidrógeno se une en la forma dihapto mediante una interacción no-clásica a un metal¹⁵ (Figura 1).

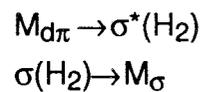
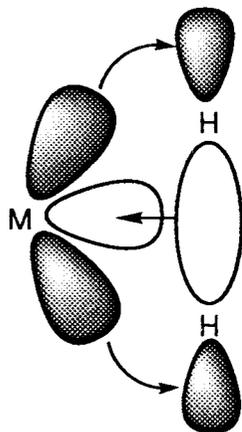


Figura 1

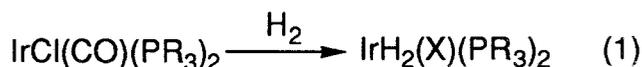
Los primeros compuestos de este tipo, $W(H_2)(CO)_3(PR_3)_2$ ($R = i\text{-Pr, Cy}$) fueron descritos por Kubas y colaboradores en 1980.¹⁶ Desde entonces se han preparado varias docenas de ellos, en la mayoría de los cuales el metal presenta configuración d^6 , como en $Mo(H_2)(CO)(dppe)_2$ ¹⁷, $[Cp^*Ru(H_2)(PPh_3)_2]^+$ ¹⁸ y $Tp^*Rh(H_2)H_2$ ¹⁹, entre otros; se conocen, sin embargo, otros muchos compuestos en los que el metal tiene configuración diferente: $Re(H_2)H_5(PPh_3)_2$ ²⁰ (d^2) y $Fe(H_2)(CO)(NO)_2$ ²¹ (d^{10} , detectado en xenón líquido)

1.2) Síntesis

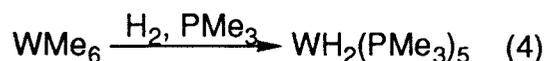
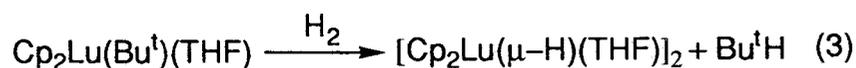
En este apartado se expondrán los métodos generales de preparación de este tipo de compuestos.

1.2.1) Reacciones con hidrógeno

La adición oxidante de una molécula de H_2 a un compuesto coordinativamente insaturado, o con ligandos fácilmente desplazables, puede producir, en condiciones adecuadas un dihidruro. Dentro de este tipo de reacciones merecen destacarse las hidrogenaciones de los compuestos del tipo $Ir(X)(CO)(PR_3)_2$,²² las cuales han sido objeto de numerosos estudios (Ec. 1).



En otros casos la reacción con hidrógeno conlleva la ruptura del enlace H-H. Ello sucede, por ejemplo en la preparación de hidruros a partir de los alquilos de iones de configuración d^0 . En estos casos el resto alquilo se desprende del metal como un hidrocarburo (Ec. 2-4)^{10,23,24}



Para los derivados de los elementos lantánidos, y en general de aquellos metales que no poseen dos estados de oxidación estables n y $n+2$, no puede considerarse que la reacción transcurra a través de una adición oxidante de H_2 al centro metálico,²³ sino más bien como una interacción de cuatro centros (fig. 2A). Crabtree ha sugerido que estas reacciones pueden tener lugar con precoordinación de la molécula de hidrógeno aumentando así su acidez (fig. 2B)²⁵.

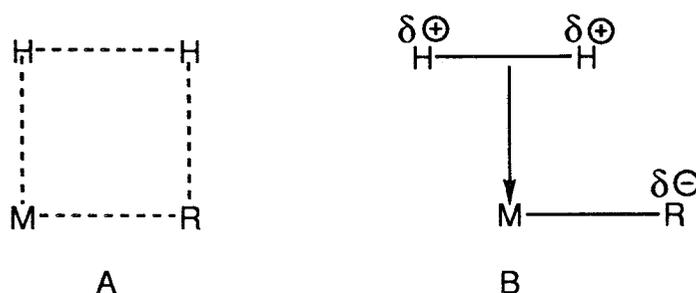
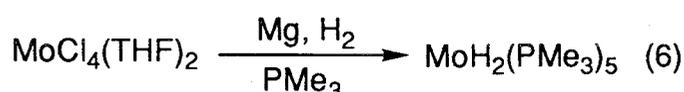
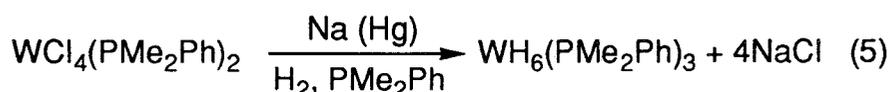


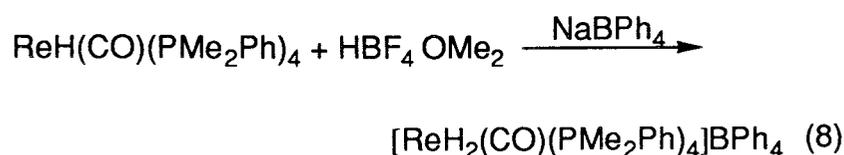
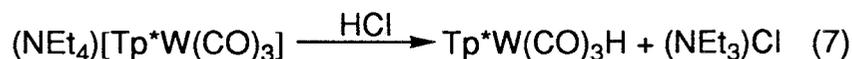
Figura 2

Otros hidruros se han preparado utilizando conjuntamente H_2 y un metal electropositivo como se muestra en las ecuaciones 5²⁶ y 6.²⁷



1.2.2) Protonaciones

El enlace M-H se puede generar también mediante el ataque de un ácido HX a un centro metálico con alta densidad electrónica (Ec. 7, 8)^{28,7}



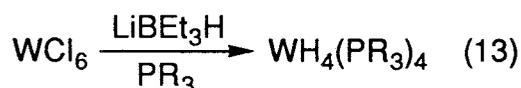
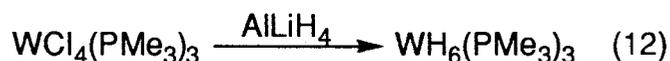
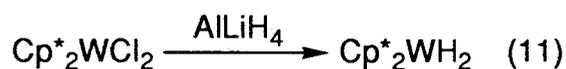
En muchos casos el anión X^- se une igualmente al metal, situación que se ha observado incluso con aniones tan poco coordinantes como el tetrafluorborato o el triflato ($CF_3SO_3^-$) (Ec. 9,10)^{29,30}



(HX: HBF_4 , CF_3SO_3H , HCl)

1.2.3) A partir de otros hidruros

Utilizando un reactivo que puede ceder un anión H^- , normalmente un borohidruro o un hidrurocomplejo de Al puede producirse una sustitución nucleofílica sobre un sustrato adecuado, generalmente un halocomplejo (Ec. 10-12)^{31,32,33}



1.3) Caracterización estructural y espectroscópica

La determinación estructural de los hidruros de los metales de transición por difracción de Rayos X encuentra como inconveniente importante la dificultad de localizar con precisión la posición del átomo de hidrógeno.^{1b} Por lo general se suelen localizar los otros átomos de la esfera de coordinación del metal, colocándose el ligando hidruro en una posición de coordinación vacante en la que existe una densidad electrónica residual. Este procedimiento presenta en algunos casos el inconveniente de que el hidruro no es estereoquímicamente tan activo como otros ligandos, es decir hay poca distorsión estructural al pasar de un compuesto ML_n a otro del tipo ML_nH . Como método alternativo se ha utilizado la difracción de neutrones, que determina la posición del núcleo de hidrógeno con exactitud; no obstante el uso

de esta técnica está limitado por su elevado costo y por la necesidad de utilizar cristales de gran tamaño.

La vibración de tensión correspondiente al enlace M-H de un hidruro organometálico suele aparecer en el rango 2300-1500 cm^{-1} . En general esta banda es poco intensa, hasta el punto que en algunos casos ni siquiera llega a observarse. Para su asignación resulta a veces útil preparar el compuesto análogo marcado con deuterio y observar el desplazamiento a menor energía de la banda ν_{MD} ($\nu_{\text{MH}}/\nu_{\text{MD}} \approx 1.4$). Como es de esperar, la frecuencia de vibración del enlace aumenta con la fuerza del mismo, haciéndolo al avanzar a lo largo de una serie de transición o al bajar en un grupo de elementos. En los compuestos de dihidrógeno la tensión H-H es inactiva en el espectro de IR, aunque puede no obstante observarse como una banda débil en la región comprendida entre 2700 y 2300 cm^{-1} cuando hay mezcla con vibraciones de tensión de otros grupos presentes en la molécula, por ejemplo ligandos carbonilo.²⁵

La espectroscopía de RMN de ^1H suele ser la técnica de mayor utilidad para detectar la presencia de un ligando hidruro en un compuesto. En la mayoría de los casos la señal correspondiente aparece a campo más alto que el TMS (en la zona de 0 a -40 ppm). No obstante los hidrurocomplejos de los metales de configuración d^0 y d^{10} suelen presentar señales de resonancia a campo más bajo que los de otras configuraciones d^n ($\text{Cp}_2\text{ZrH}(\text{BH}_4)$, δ 4.3; $[\text{HCuP}(\text{p-tolilo})_3]_6$ δ 3.5).

En los compuestos que poseen además otros núcleos magnéticamente activos puede obtenerse información estructural de interés, a partir de los valores de las constantes de acoplamiento. Por ejemplo Lezgdings ha correlacionado en compuestos de wolframio el valor de la constante $^1J(^{183}\text{WH})$ con el carácter *s* del enlace W-H.³⁴ Por otro lado es bien conocido que en los compuestos que contienen ligandos fosfina la magnitud de la constante $^2J_{\text{PH}}$ tiene especial interés estereoquímico ya que su valor depende del ángulo P-M-H (generalmente 90-180 Hz para disposiciones *trans* y 10-30 Hz para distribuciones *cis*).

En el experimento de RMN de ^1H los dihidruros se diferencian de los compuestos de dihidrógeno en los valores de los tiempos de relajación T_1 de sus señales de resonancia y en los de las constantes J_{HH} . Como el T_1 está dominado fundamentalmente por la relajación dipolo-dipolo y ésta es más efectiva cuanto menor es la distancia *r* entre dipolos ($T_1 \propto r^{-6}$), cabe esperar valores menores de esta magnitud T_1 menores en los hidruros no-clásicos.

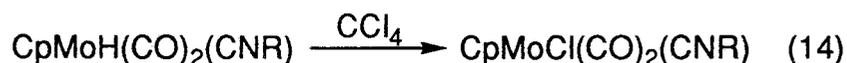
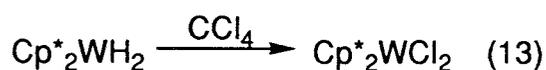
Experimentalmente se han observado valores en el rango 4-100 ms para los compuestos de dihidrógeno, y en torno a 1 s para los dihidruros. En los compuestos que contienen a la molécula HD enlazada al metal en el modo dihapto se han observado constantes $^1J_{HD}$ entre 22 y 32 Hz. En consecuencia cabría esperar valores de $^1J_{HH} = 120-160$ Hz, muy superiores a los de $^2J_{HH}$, generalmente inferiores a 10 Hz, que suelen observarse en los hidruros de tipo clásico.²⁵

1.4) Reactividad

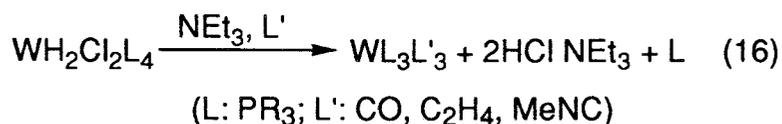
En este apartado se discutirán brevemente algunas de las reacciones más características de los compuestos de esta clase, especialmente las de inserción de moléculas insaturadas en el enlace M-H.

1.4.1) Sustitución por haluros y eliminaciones reductoras

Muchos hidruros reaccionan con los hidrocarburos halogenados con sustitución nucleofílica del ligando hidruro por otro haluro (Ec. 13,14)^{32,33}



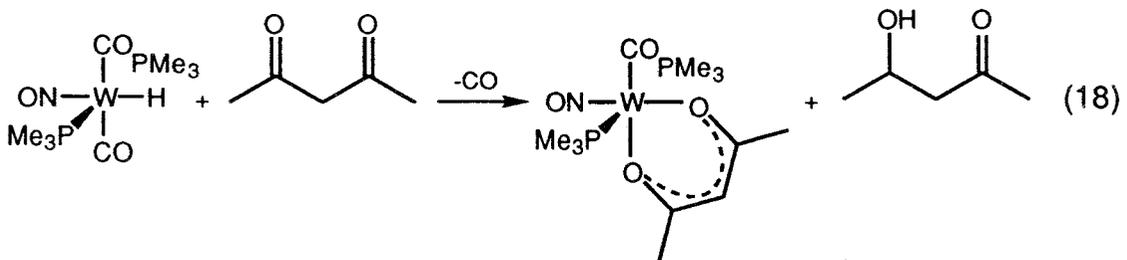
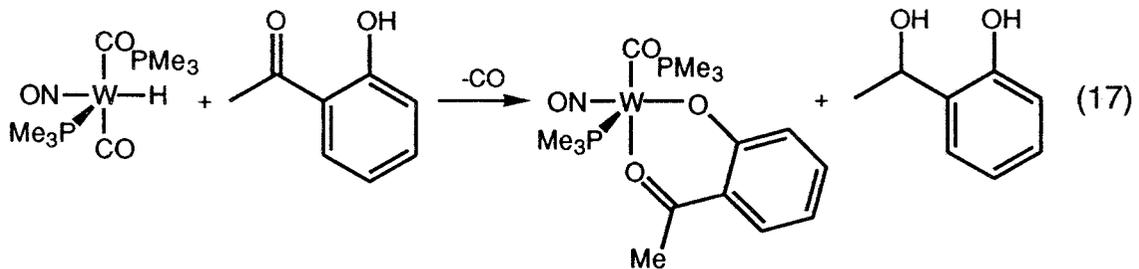
Las moléculas donadoras como CO, CNR, PR_3 , NR_3 , etc., pueden forzar la eliminación de una molécula de H_2 o de HA tal como se representa en las ecuaciones 15^{1b} y 16³⁵



1.4.2) Reducción de compuestos carbonílicos

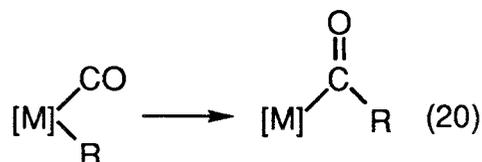
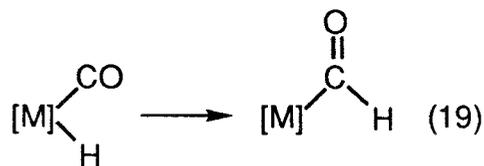
Los hidruros de los metales de transición pueden, al igual que los de los elementos de los grupos principales, reducir a los compuestos carbonílicos. Los primeros, aunque menos reactivos que los segundos, tienen la ventaja de que su reactividad se puede modificar variando adecuadamente las

características electrónicas y estéricas del centro metálico, haciéndolos así más selectivos (Ec. 17, 18).^{36,37}



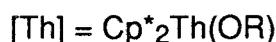
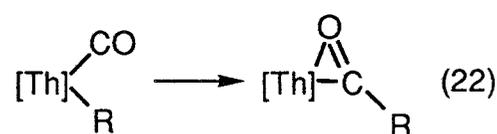
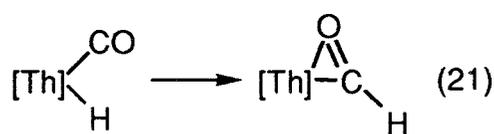
1.4.3) Reacciones de inserción

La inserción del monóxido de carbono en un enlace metal de transición-hidrógeno (Ec. 19) sólo se ha observado en algunos casos aislados,^{8,38} y de hecho la mayoría de los formilos metálicos conocidos se han preparado por ataque nucleofílico de un hidruro sobre un carbonilo coordinado.³⁹ Sin embargo la inserción del CO en los enlaces M-R es una reacción de carácter general (Ec. 20).

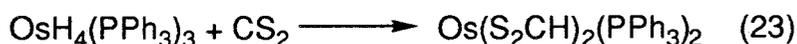


Los datos existentes indican que la reacción (19) es mucho menos favorable que la (20), debido a la menor fuerza del enlace M-H en comparación con el M-C(alquilo) (60 vs. 30-40 Kcalmol⁻¹). De acuerdo con esto Ziegler y

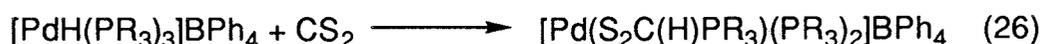
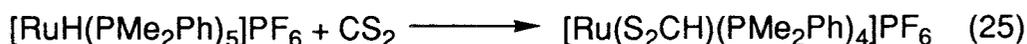
colaboradores han calculado mediante estudios teóricos valores de $\Delta H \approx$ de 38 y 14 Kcalmol⁻¹ para los procesos (19) y (20) respectivamente,⁴⁰ mientras que Marks y colaboradores, en la misma línea, han calculado mediante técnicas de RMN unos valores de variación de energía libre de -1.8 y -22 Kcalmol⁻¹ para las transformaciones (21) y (22).⁸



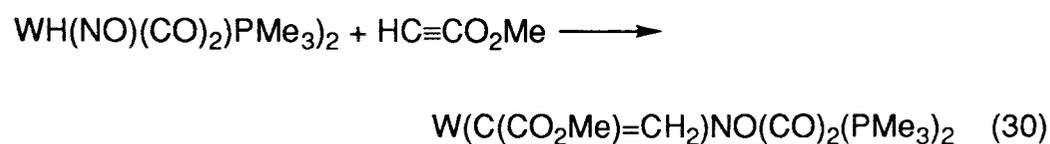
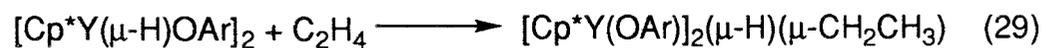
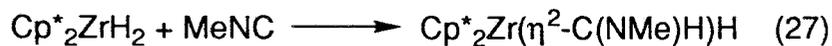
Por su relación con la presente tesis doctoral se mencionarán a continuación las reacciones de inserción del CS₂ en el enlace metal-hidruro. La síntesis de complejos que contienen a un ligando ditionioformiato, por reacción entre el disulfuro de carbono y un hidruro de un metal de transición, como se representa en las ecuaciones 23 y 24, se ha observado en numerosas ocasiones.⁴¹ En algunas de ellas se detecta además que una de las fosfinas



coordinadas al metal se desplaza sobre el ligando ditionioformiato para dar otro de tipo fosfonioditionioformiato (Ec. 25-26).^{41,42}



Otras moléculas insaturadas como el CO, los CNR, alquenos, alquinos, etc, también se insertan en el enlace metal-hidruro (Ec. 27-30)^{3,27,9,43}



2) PARTE EXPERIMENTAL

2.1) Preparación de los compuestos $MHCl(CO)_2(PMe_3)_3$ ($M = Mo$, **H1a**; W , **H1b**)

Se llevan a sequedad 6 mL de una disolución 1 M de $LiBEt_3H$ en THF, y el residuo resultante se suspende en 200 mL de éter etílico, añadiéndose sobre la mezcla 0.5 mL (5 mmoles) de PMe_3 , y 3.24 g (6 mmoles) de $WCl_2(CO)_2(PMe_3)_3$. Se mantiene la suspensión a la temperatura ambiente durante 3-5 h, tras lo cual se centrifuga. El líquido sobrenadante obtenido se lleva a sequedad, se extrae el residuo con éter de petróleo y se vuelve a centrifugar. La concentración y posterior enfriamiento de la disolución resultante produce cristales amarillos de **H1b** con un rendimiento del 55 %. El derivado **H1a** se preparó de modo análogo con un 45 % de rendimiento.

2.2) Preparación de los complejos $MH(X-X)(CO)_2(PMe_3)_2$ ($M = Mo$, $X-X = S_2CNMe_2$ (**H2a**), $S_2CO-iPr$ (**H3a**); $M = W$, $X-X = S_2CNMe_2$ (**H2b**), $S_2CO-iPr$ (**H3b**), S_2COMe (**H4b**), *acac* (**H5b**))

Las reacciones de síntesis de estos complejos son muy similares. A modo de ejemplo representativo se describe a continuación la preparación del **H2a**.

Sobre una disolución de 0.42 g (1 mmol) de **H1a** en 50 mL de THF se añaden 0.34 g (2 mmoles) de NaS_2CNMe_2 . La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 24 h, cambiando el color de la suspensión de amarillo a naranja. El disolvente se elimina bajo presión reducida, y el residuo obtenido se extrae con 20 mL de éter etílico. La suspensión resultante se centrifuga, y el líquido sobrenadante se concentra y se enfría a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose el compuesto **H2a** como un material cristalino de color amarillo-naranja, con un rendimiento del 80 %.

De un modo análogo, a partir de los clorohidruros **H1**, y de las sales apropiadas de los ligandos bidentados (NaS_2CNMe_2 , KS_2COR , *Tlacac*) se prepararon los siguientes complejos con los rendimientos que se indican a continuación:

- $MoH(S_2CO-iPr)(CO)_2(PMe_3)_2$, (**H3a**): 40 %
- $WH(S_2CNMe_2)(CO)_2(PMe_3)_2$, (**H2b**): 70%
- $WH(S_2CO-iPr)(CO)_2(PMe_3)_2$, (**3Hb**): 90 %
- $WH(S_2COMe)(CO)_2(PMe_3)_2$, (**H4b**): 25 %
- $WH(acac)(CO)_2(PMe_3)_2$, (**H5b**): 40 %

Los compuestos **H3a** y **H5b** requirieron tiempos de reacción menores (7 h). Los complejos **H2-H5** se aíslan como productos cristalinos de color amarillo-naranja de disoluciones de éter de petróleo, excepto **H2b** y **H4b** que cristalizan de sus disoluciones en éter etílico.

2.3) Preparación de los compuestos $[M(S_2C(H)PMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2]Cl$ (M = Mo, (H6a); W, (H6b))

Sobre una disolución de color amarillo-pálido de 0.2 g (0.5 mmol) de $MoHCl(CO)_2(PMe_3)_3$ en 50 mL de THF se añaden 0.6 mmoles de CS_2 . La mezcla se agita durante 12 h, cambiando el color de la suspensión a rojo-intenso. El disolvente se evapora bajo vacío, el residuo resultante se lava con éter de petróleo (2 x 20 mL) y finalmente se extrae en acetona, obteniéndose **6a** en forma de cristales de color rojo con un 70 % de rendimiento por enfriamiento a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. El compuesto análogo **H6b** se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento con un rendimiento del 60 %.

2.4) Síntesis del complejo $W(S_2CPMe_3)(CO)_2(PMe_3)_2$ (H7b)

Sobre una disolución de 0.2 g de **H1a** (0.4 mmoles) en 60 mL de THF, se añaden 0.6 mmoles de CS_2 y 1 mmol de PMe_3 . La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 8 h, tras lo cual se elimina el disolvente bajo presión reducida, se lava el residuo resultante con éter de petróleo (2 x 20 mL) y se extrae con una mezcla éter etílico- CH_2Cl_2 (1:1). De la disolución obtenida cristaliza **H7b** como un producto rojo (80 %).

TABLA H1. Análisis elemental y datos de IR de los complejos H1-H5.

COMPUESTO	Análisis (%) ^a			IR ^b	
	C	H	N	ν_{CO}	otros
MoH(Cl)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H1a	32.7 (32.6)	7.0 (7.0)		1905 1812	1855 (ν_{MoH})
WH(Cl)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H1b	26.7 (26.8)	5.6 (6.0)		1902 1806	1875 (ν_{WH})
MoH(S ₂ CNMe ₂)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H2a	31.7 (31.1)	6.0 (5.9)	3.3 (3.3)	1897 1788	1497 (ν_{CN}) 1834 (ν_{MoH})
WH(S ₂ CNMe ₂)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H2b	26.0 (25.7)	5.4 (4.9)	2.7 (2.7)	1893 1784	1508 (ν_{CN})
MoH(S ₂ COPr ⁱ)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H3a	33.0 (32.7)	5.7 (5.9)		1916 1810	1828 (ν_{MoH})
WH(S ₂ COPr ⁱ)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H3b	28.0 (27.3)	5.1 (4.9)		1914 1806	1850 (ν_{WH})
WH(S ₂ COMe)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H4b	24.0 (24.7)	4.4 (4.4)		1905 1804	
WH(acac)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H5b	31.9 (31.7)	5.1 (5.3)		1890 1862 1781	1795 (ν_{WH}) 1568 (ν_{COacac}) 1516 (ν_{COacac})

^aValores calculados entre paréntesis.

^bEmulsión en Nujol, valores numéricos en cm⁻¹

TABLA H2. Datos de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos H1-H5 en C_6D_6

COMPUESTO	RMN $^1\text{H}^a$						RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^{a,b}$		
	M-H			PMe ₃		S ₂ COX/acac		δ	$^2J_{\text{PW}}$
	δ	$^2J_{\text{PH}}$	$^1J_{\text{WH}}$	δ	$^2J_{\text{PH}}$	δ	$^3J_{\text{HH}}$		
MoH(Cl)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H1a	-6.43 (q)	30.0		1.55 (m)				-11.8 (sa)	
WH(Cl)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H1b	-5.75 (q)	32.5	19.5	1.56 (m)				-24.5 (sa)	206.6
MoH(S ₂ CNMe ₂)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H2a	-5.11 (t)	39.4		1.30 (t)	3.3	2.68 (s)		-3.7 (s)	
WH(S ₂ CNMe ₂)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H2b	-5.38 (t)	41.7	25.4	1.54 (t)	4.0	1.65 (s) 1.60 (s)		-21.4 (s)	201.5
MoH(S ₂ CO- <i>i</i> Pr)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H3a	-5.23 (t)	38.7		1.20 (t)	3.6	1.45 (d, CHMe ₂) 5.37 (h, CHMe ₂) 6.1 6.1		-2.4 (s)	
WH(S ₂ CO- <i>i</i> Pr)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H3b	-5.12 (t)	41.3	25.5	1.29 (t)	3.9	1.05 (d, CHMe ₂) 5.28 (h, CHMe ₂) 6.1 6.1		-19.90 (s)	201.9
WH(S ₂ COMe)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H4b	-5.14 (t)	42.4	23.8	1.24 (t)	3.7	3.46 (s)		-20.3 (s)	202
WH(acac)(CO) ₂ (PMe ₃) ₃ H5b	-3.27 (t)	33.1	16.2	1.06 (t)	3.5	1.68 (s, 2 Me) 5.05 (s, CH)		-7.75 (s)	247

^aConstantes de acoplamiento en Hz.

^bEspectros en C_6D_6 excepto el correspondiente a H1b, registrado en CD_3COCD_3 .

TABLA H3. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos H1-H5.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ^a	PMe_3		$\text{NR}_2/\text{OR}/\text{acac}$	S_2C		CO	
COMPUESTO	δ	$^1J_{\text{CP}}$	δ	δ	$^2J_{\text{CP}}$	δ	$^2J_{\text{CP}}$
$\text{MoH}(\text{Cl})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3^{\text{c}}$ H1a	18.7 (m)					218.1 (m)	
$\text{WH}(\text{Cl})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3^{\text{b}}$ H1b	19.5 (m)					215.4 (s)	
$\text{MoH}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3^{\text{c}}$ H2a	16.8 (t)	12	39.0 (s, NMe_2)	212.1 (s)		226.0 (t)	14
$\text{WH}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3^{\text{b}}$ H2b	17.1 (t)	15	39.7 (s, NMe_2)	213.6 (s)		223.3 (t)	11
$\text{MoH}(\text{S}_2\text{CO}-i\text{Pr})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3^{\text{b}}$ H3a	17.4 (t)	13	21.8 (s, CHMe_2) 76.2 (s, CHMe_2)	225.4 (t)	14	227.1 (s)	
$\text{WH}(\text{S}_2\text{CO}-i\text{Pr})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3^{\text{c}}$ H3b	16.9 (t)	15	21.2 (s, CHMe_2) 74.7 (s, CHMe_2)	228.0 (t)	7	219.6 (t)	11
$\text{WH}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3^{\text{d}}$ H4b	16.3 (t)	15	56.8 (s, OMe)	229.0 (t)	7	219.0 (t)	11
$\text{WH}(\text{acac})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3^{\text{b}}$ H5b	15.2 (t)	18	27.3 (s, Me) 102.0 (s, CH)			187.7 (s, CO_{acac}) 227.4 (dd, CO_t)	11, 20

^aConstantes de acoplamiento en Hz.

^bEspectros en CD_3COCD_3 .

^cEspectros en C_6D_6 .

^dEspectro en $\text{THF}/\text{D}_2\text{O}$.

TABLA H4. Análisis elemental y datos espectroscópicos de los complejos H6-H7.

COMPUESTO	Análisis (%) ^a		IR ^b	RMN ^c		
	C	H	$\nu(\text{CO})$	¹ H ^c	³¹ P{ ¹ H}	¹³ C{ ¹ H}
[Mo(CS ₂ (H)PMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) ₂]Cl ^d H6a	29.6 (29.2)	5.8 (5.7)	1926 1862 1835	1.72 (d, 10.3, PMe ₃) 2.03 (d, ² J _{HP} = 13.9, S ₂ C(H)PMe ₃) 6.65 (d, 5.1, S ₂ CH)	28.7 (sa, PMe ₃) 43.3 (sa, S ₂ C(H)PMe ₃)	4.81 (d, ¹ J _{CP} = 56, S ₂ C(H)PMe ₃) 18.5 (t, J _{CPap} = 16, 2 PMe ₃) 65.4 (da, ² J _{CP} = 44, S ₂ C) 243.3 (t, ² J _{CP} = 11, CO)
[W(CS ₂ (H)PMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) ₂]Cl ^d H6b			1924 1859 1827	1.81 (d, 9.8, PMe ₃) 2.05 (d, ² J _{HP} = 13.6, S ₂ C(H)PMe ₃) 6.90 (d, 4.7, S ₂ CH)	-26.7 (s, ¹ J _{PW} = 143, PMe ₃) 37.6 (s, S ₂ C(H)PMe ₃)	5.22 (d, ¹ J _{CP} = 56, S ₂ C(H)PMe ₃) 18.8 (t, J _{CPap} = 17, S ₂ C(H)PMe ₃) 67.6 (da, ² J _{CP} = 44, S ₂ C)
W(CS ₂ PMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ ^e H7b	22.9 (22.8)	4.3 (4.4)	1866 1731	1.19 (d, 14.0, S ₂ CPMe ₃) 1.33 (d, ² J _{HP} = 7.4, PMe ₃)	-29.3 (sa, PMe ₃) 31.7 (t, ³ J _{PP} = 4.4, S ₂ CPMe ₃)	10.84 (d, ¹ J _{CP} = 60, S ₂ CPMe ₃) 20.1 (t, J _{CPap} = 28, PMe ₃) 67.8 (da, ² J _{CP} = 92, S ₂ C) 239.4 (m, CO)

^aValores calculados entre paréntesis.

^bEmulsión en Nujol, valores numéricos en cm⁻¹.

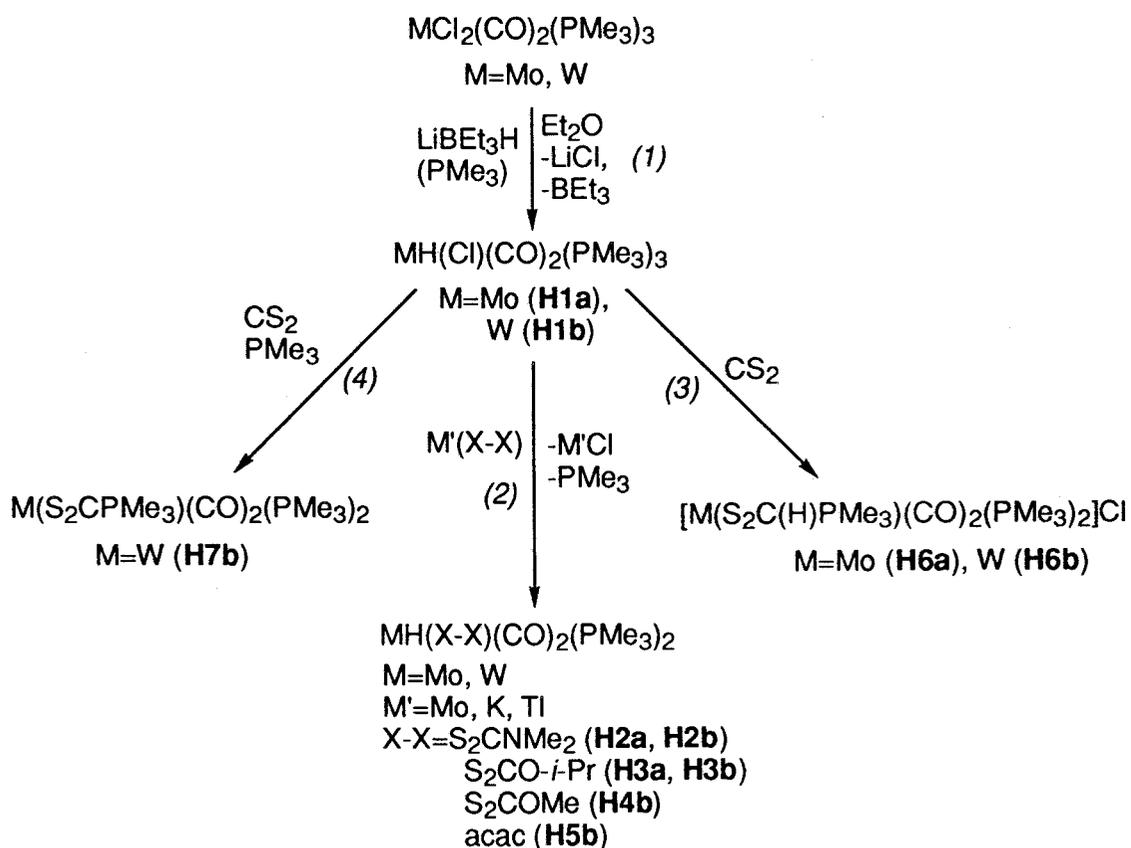
^cConstantes de acoplamiento en Hz.

^dEspectros en CD₂Cl₂.

^eEspectros en C₆D₅CD₃, excepto ¹³C{¹H} en C₆D₆.

3) RESULTADOS Y DISCUSION

En esta sección se discuten la síntesis y la caracterización de los hidruros heptacoordinados de molibdeno y wolframio (II) de composición $MH(Cl)(CO)_2(PMe_3)_3$, y de otros análogos, resultantes de sus reacciones con CS_2 y con las sales de algunos ligandos aniónicos quelatantes tales como ditiocarbamato, xantato y acetilacetato. Las reacciones que conducen a los nuevos compuestos se muestran en el Esquema 1, y los datos analíticos y espectroscópicos correspondientes a los mismos se recogen en las tablas HI-IV. En ninguno de los casos estudiados se observó la formación de compuestos de tipo formilo.



Esquema 1

3.1) SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS $MH(Cl)(CO)_2(PMe_3)_3$

Los clorocomplejos $MCl_2(CO)_2(PMe_3)_3$ reaccionan con cantidades equimoleculares de $LiBEt_3H$ con formación de nuevos hidruros de composición $MH(Cl)(CO)_2(PMe_3)_3$ ($M = Mo$, **H1a**; W , **H1b**) (Esquema 1, reacción (1)). Estas reacciones transcurren con mayor rendimiento cuando se utiliza éter etílico como disolvente y se añade PMe_3 al medio de la reacción.

La reacción (1) es muy sensible a las condiciones experimentales y a los reactivos utilizados. Por ejemplo si se emplean $NaBH_4$, KH o H_2 en lugar de $LiBEt_3H$ no se obtienen los productos deseados **H1**, mientras que si se usa el tetrahidrofurano como disolvente sólo se observan productos de descomposición.

Los compuestos **H1** se aislan como sólidos cristalinos de color amarillo-pálido. La presencia del ligando hidruro les confiere una solubilidad mayor en los disolventes orgánicos comunes y una estabilidad térmica menor que las que corresponden a los dicloruros de partida. Los complejos **H1** se descomponen completamente cuando se mantienen 24 h, en disolución, a la temperatura ambiente con pérdida de H_2 dando lugar a los dicloruros correspondientes y a otras sustancias no identificadas. Este proceso de descomposición debe implicar en algún paso la pérdida de trimetilfosfina, puesto que la estabilidad térmica de las disoluciones de **H1** aumenta considerablemente en presencia de esta sustancia.

Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para las especies del tipo **H1** (Tablas H1-H3) están de acuerdo con la formulación propuesta para los mismos. Sus espectros de IR exhiben dos bandas intensas en la zona $1900-1800\text{ cm}^{-1}$ debidas a las vibraciones de tensión de los enlaces C-O de los grupos carbonilo coordinados, junto con otra absorción de intensidad media a 1850 (**H1a**) y 1875 cm^{-1} (**H1b**), atribuible a ν_{MH} .

Los espectros de RMN de las disoluciones de los compuestos **H1** en el rango de temperaturas $-90 \rightarrow +40\text{ }^\circ\text{C}$ muestran la existencia de una sola especie, que experimenta un proceso fluxional que implica un intercambio mutuo de las posiciones de los grupos PMe_3 , así como de los ligandos CO. El espectro de 1H a la temperatura ambiente, consiste en un cuartete centrado a aproximadamente -6 ppm , característico de un grupo MH además de las resonancias correspondientes a los ligandos PMe_3 . En la Figura 3 se representan los espectros real y simulado para el compuesto **H1b** en el rango

de temperaturas estudiado. El espectro registrado a más baja temperatura se puede considerar como un doblete de triplete (o como un doblete de cuartetos parcialmente solapado). Al aumentar la temperatura las líneas interiores del

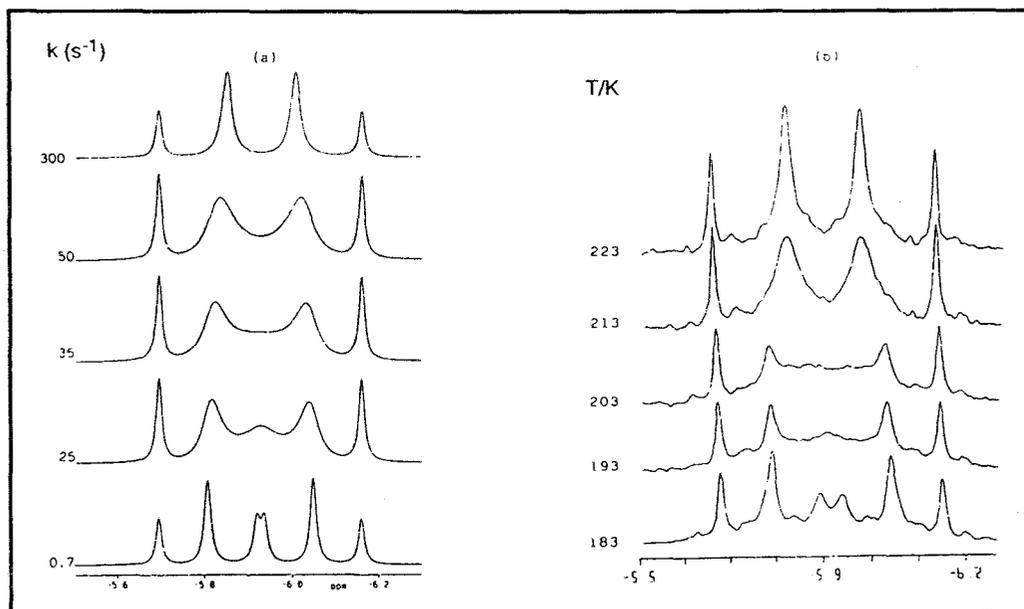


Figura 1. Región de campo alto de los espectros de RMN de ^1H del compuesto $\text{WH}(\text{Cl})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$

(a) Simulado.
(b) En CD_3COCD_3 (200 MHz).

multiplete se ensanchan, permaneciendo las exteriores agudas, con una separación constante de $2J_{\text{HP}} + 2J_{\text{HP}'} + 2J_{\text{HP}''} = 92$ Hz. A -40 °C el proceso de intercambio de los ligandos fosfina es rápido, y la señal aparece como un cuartete con un acoplamiento promedio de $1/3 (2J_{\text{HP}} + 2J_{\text{HP}'} + 2J_{\text{HP}'})$. Braunstein y colaboradores han observado un comportamiento semejante en el complejo $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{PtH}(\text{PPh}_3)_2$.⁴⁴ Los valores de $2J_{\text{HP}}$ utilizados para obtener el espectro simulado (47, 22 y 22 Hz) indican una disposición transoide del ligando hidruro respecto a un grupo PMe_3 , y cisoides respecto a los otros dos. En el derivado de W, **H1b**, el ligando hidruro se acopla además con el núcleo ^{183}W , con una constante $^1J_{\text{HW}} = 20$ Hz, semejante a la encontrada en otros compuestos similares; 25-30 Hz en $\text{WH}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PR}_3)_2$,⁴⁵ 27 Hz en $\text{WH}_6(\text{PMe}_3)_3$ y $\text{WH}_4(\text{PMe}_3)_4$.³⁴ Estos acoplamientos se pueden considerar relativamente pequeños en comparación con los valores generalmente superiores a 35 Hz encontrados en la bibliografía.⁴⁷ No obstante se conocen constantes $^1J_{\text{HW}}$ mucho menores (4-9 Hz) en compuestos del tipo $\text{Tp}'\text{WH}(\text{CO})_3$, lo que se ha atribuido a un pequeño carácter s del enlace W-H.²⁹

De acuerdo con el mecanismo fluxional propuesto, el compuesto **H1b** presenta a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ un espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ acorde con un sistema de spin ABX ($\delta_x -29.6$, $\delta_A -21.7$, $\delta_B -16.6$, $^2J_{AX} = ^2J_{BX} = 20\text{ Hz}$, $^2J_{AB} = 131\text{ Hz}$), que se convierte en otro de tipo A_3 cuando se produce el intercambio rápido de los ligandos fosfina a la temperatura ambiente. El acoplamiento $^{31}\text{P}-^{183}\text{W}$ se mantiene en el límite de intercambio rápido, lo que demuestra que el proceso fluxional ocurre sin disociación de fosfina. Aunque como se citó anteriormente la disociación de fosfina parece ser la causa de la baja estabilidad térmica de los compuestos **H1**, este proceso no se detecta durante el registro de los espectros de RMN.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **H1a** muestra, a la temperatura ambiente, en la zona de campo, bajo un cuartete centrado a $\delta 218.1$ debido a los grupos CO que se acoplan con los tres núcleos ^{31}P equivalentes. En el compuesto **H1b** esta señal aparece como un singulete, flanqueado por los satélites debidos al acoplamiento con el núcleo ^{183}W ($^1J_{CW} = 131\text{ Hz}$). Dicho singulete se convierte en un doblete en el espectro " ^{13}C -gated", por acoplamiento con el ligando hidruro ($^2J_{CH} = 10\text{ Hz}$). La ausencia de acoplamientos observables $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ puede atribuirse a que las constantes $^2J_{CP}$ tengan diferente signo y su promedio sea prácticamente cero (en sistemas X-M-X se ha observado que la constante $^2J_{XX}$ depende del ángulo X-M-X, y es por lo general negativa y de bajo valor absoluto para la disposición *cis* y positiva y de mayor magnitud para la *trans*⁴⁶). De acuerdo con esta suposición al disminuir la temperatura se observa un ensanchamiento gradual de la resonancia correspondiente a los grupos carbonilo, la cual se convierte a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un doblete de tripletes ($\delta 214.8$, $^2J_{CP} = 45$ y -22 Hz) y un cuartete ($\delta 216.1$, $^2J_{CP} = 6\text{ Hz}$). A partir de estos datos espectroscópicos se puede deducir la existencia de: (a) un ligando hidruro en disposición transoide respecto a un grupo PMe_3 y cisoide respecto a los otros dos; (b) tres grupos PMe_3 no equivalentes, dos de ellos en posiciones mutuamente transoides; (c) dos ligandos CO no equivalentes, uno transoide respecto a una fosfina, y el otro en disposición cisoide respecto a los tres grupos PMe_3 . Si se omite la posición del ligando hidruro se puede proponer para estos compuestos una estructura del tipo **A** (Figura 4).

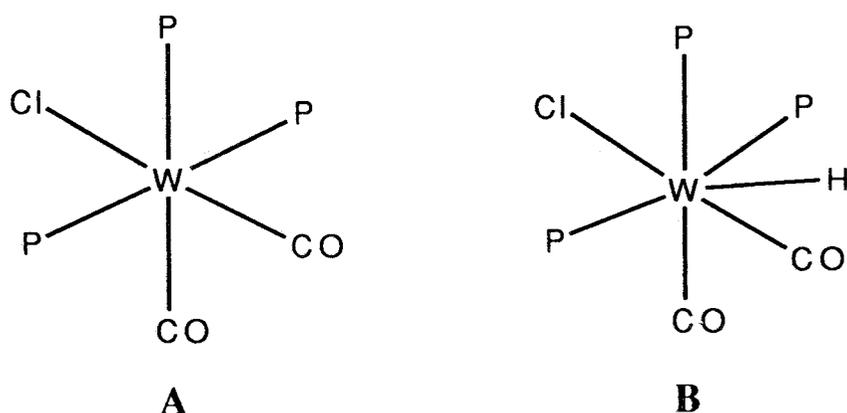


Figura 4

Esta estructura se ha confirmado mediante un análisis de difracción de rayos X de monocristal, llevado a cabo con el compuesto **H1b**⁴⁷ de manera independiente a la presente tesis doctoral. Dicho estudio ha permitido también localizar la posición del ligando hidruro en el plano ecuatorial, tal como se representa en la estructura **B** de la Figura 4. Esta estructura es similar a la de otros hidruros de molibdeno y wolframio descritos en la bibliografía, por ejemplo $\text{MoH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)_4$ ¹⁴, $\text{MoH}(\text{O}_2\text{CH})(\text{PMe}_3)_4$,³² $\text{MoH}(\text{O}_2\text{CF}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)_4$ ³⁰ y $\text{WH}(\text{FBF}_3)(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2$. En la Figura 5 se muestra una perspectiva ORTEP del compuesto **H1b**, cuya geometría se puede describir aproximadamente sobre la base de una bipirámide pentagonal, con un grupo CO y otro PMe_3 en posiciones axiales (C2-W-P3 $176.9(5)^\circ$). El plano ecuatorial queda, en consecuencia, definido por el resto de los ligandos, con dos fragmentos fosfina en posiciones mutuamente transoides. Los átomos donadores en las posiciones ecuatoriales son prácticamente coplanares y sólo el P1 y el P2 se desvían apreciablemente (0.18 y 0.15 Å respectivamente) de dicho plano.

El ligando hidruro ocupa una posición cisoides respecto a P1 y P3, y transoides respecto a P2, con ángulos H-W-P de $57.3(1)$, $91.3(1)$ y $142.7(1)^\circ$ respectivamente, lo que está en buen acuerdo con los datos de RMN discutidos con anterioridad. Las distancias wolframio-carbonilo tienen valores normales (1.84 y 1.89 Å) siendo la W-C1 algo más corta debido probablemente a la mayor influencia trans de un ligando fosfina respecto al cloruro. Las agrupaciones W-C1-O1 y W-C2-O2 son prácticamente lineales ($176(1)$ y $177(2)^\circ$) lo que descarta posibles interacciones entre los grupos carbonilos e

hidruro. Las restantes distancias y ángulos de enlace están dentro de los esperado para este tipo de compuestos y no requieren discusión adicional.

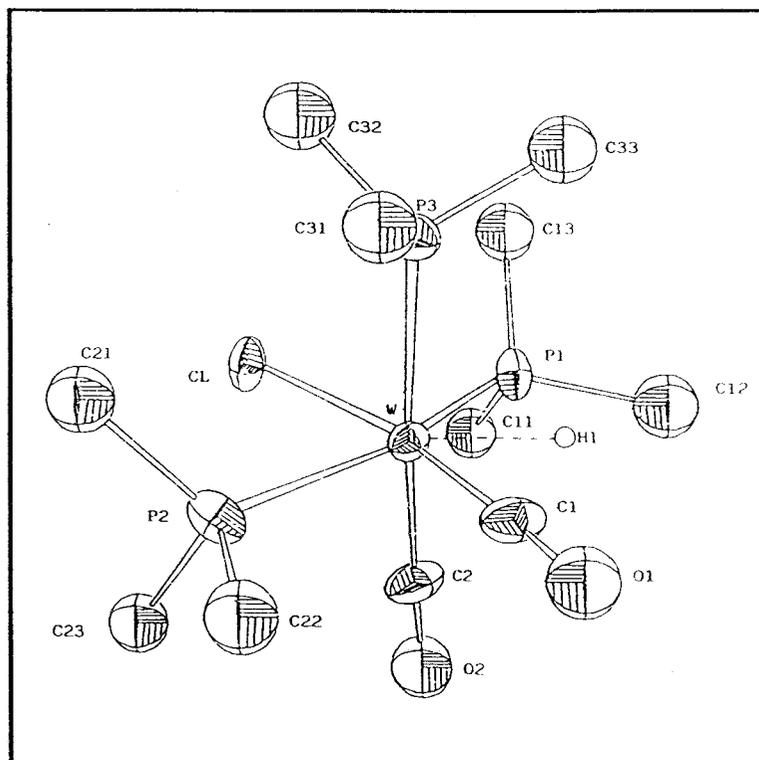


Figura 5. Diagrama ORTEP del compuesto H1b.

3.2) REACCIONES DE METATESIS

La reacción de los hidruros H1, con las sales de los ligandos aniónicos bidentados ditiocarbamato, xantato o acetilacetonato transcurre con sustitución de un ligando cloruro y otro PMe_3 y formación de los hidruros H2-H5 (reacción (2) en el Esquema 1).

Los compuestos H2-H5 son sólidos cristalinos de color amarillo que se pueden manipular al aire durante cortos períodos de tiempo. Sus espectros de IR muestran dos bandas de aproximadamente la misma intensidad en la zona de $\nu(\text{CO})$, lo que induce a pensar en una distribución cisoides de los grupos CO. Además, estas bandas aparecen a frecuencias más bajas que las de los clorohidruros de partida, hecho que refleja el carácter fuertemente donador de los ligandos X-X. La asignación inequívoca de la banda correspondiente a la tensión $\nu(\text{M-H})$ no resulta posible debido, muy probablemente, a su solapamiento con las dos bandas intensas debidas a los grupos carbonilo que aparecen en la misma región. Sólo en el caso de los derivados de $\text{S}_2\text{CO-}i\text{Pr}$

se detecta una banda de pequeña intensidad, situada entre las absorciones debidas a los grupos carbonilo, aproximadamente a 1830 (**H3a**) y 1850 cm^{-1} (**H3b**), que parece corresponder a la vibración de tensión del enlace M-H. No obstante la existencia de un ligando hidruro en la molécula de todos estos compuestos se pone claramente de manifiesto en sus espectros de RMN de ^1H .

En estos, se aprecia en la zona de campo alto en el espectro de RMN ^1H un triplete centrado a aproximadamente -5 ppm que se debe al acoplamiento del ligando hidruro con dos núcleos ^{31}P equivalentes ($^2J_{\text{HP}} \approx 40$ Hz). En los derivados de wolframio esta señal está a su vez flanqueada por sendos tripletes originados por el acoplamiento con el núcleo ^{183}W ($^1J_{\text{HW}} \approx 16$ -25 Hz). A -90 °C los grupos PMe_3 no son equivalentes, y la señal correspondiente al ligando hidruro aparece como un doblete de dobletes ($^2J_{\text{HP}} \approx 64$ y 18 Hz para **H2b**). Paralelamente los protones correspondientes a los grupos fosfina originan a la temperatura ambiente un triplete de acoplamiento virtual (δ 1.1-1.5, $^2J_{\text{HP}} \approx 4$ Hz) característico de dos ligandos PMe_3 equivalentes, en posiciones mutuamente transoides. A baja temperatura dichos núcleos dan lugar a sendos dobletes (δ 1.42, $^2J_{\text{HP}} = 7.9$ Hz y δ 1.51, $^2J_{\text{HP}} = 8.5$ Hz, para **H2b**) como consecuencia de la inequivalencia de estos ligandos. Por otro lado el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a -90 °C consta de un cuartete de tipo AB con $^2J_{\text{AB}} \approx 140$ Hz (salvo en **H3a** en el que el proceso dinámico todavía no está congelado a esta temperatura y aparece como un singulete ancho) que se convierte en un singulete a la temperatura ambiente. Estos datos indican la existencia de un proceso dinámico que intercambia las posiciones de los grupos PMe_3 . Sobre la base de los mismos se puede proponer para los compuestos **H2-H5** una estructura de tipo **C** (Figura 6), semejante a la encontrada para los cloro-hidruros **H1**.

Es interesante mencionar que en los derivados **H3** y **H4** que contienen al ligando xantato, se ha observado que el núcleo de ^{13}C del grupo CS_2 se acopla con uno de los ^{31}P (Figura 7), con una constante $^2J_{\text{CP}} \approx 9$ Hz. Esta observación sugiere una coordinación *S,S,C*-trihapto del ligando xantato (**D**), similar a la encontrada en otros compuestos de Mo y W⁴⁸.

A diferencia de los complejos con ligandos azufrados, el compuesto de acac **H5b** tiene una escasa estabilidad térmica y se descompone en disolución a temperatura ambiente para dar un compuesto cuyos datos analíticos obedecen a la formulación " $\text{W}(\text{acac})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ ". La inestabilidad térmica de esta sustancia no ha permitido su caracterización estructural.

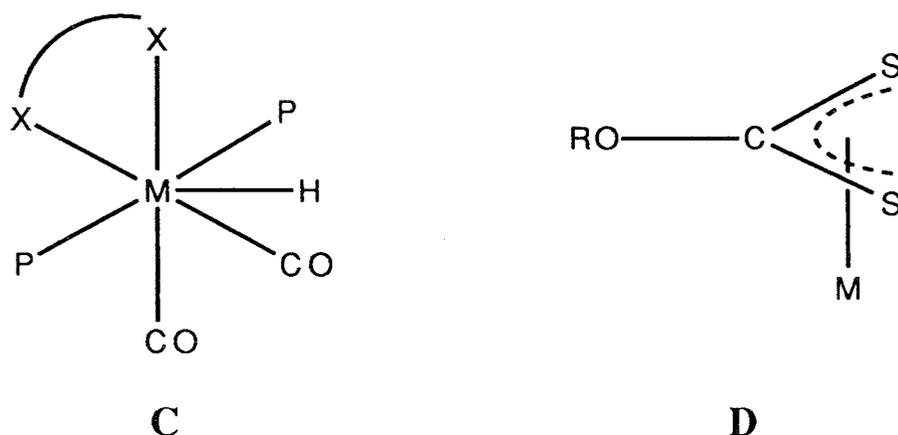
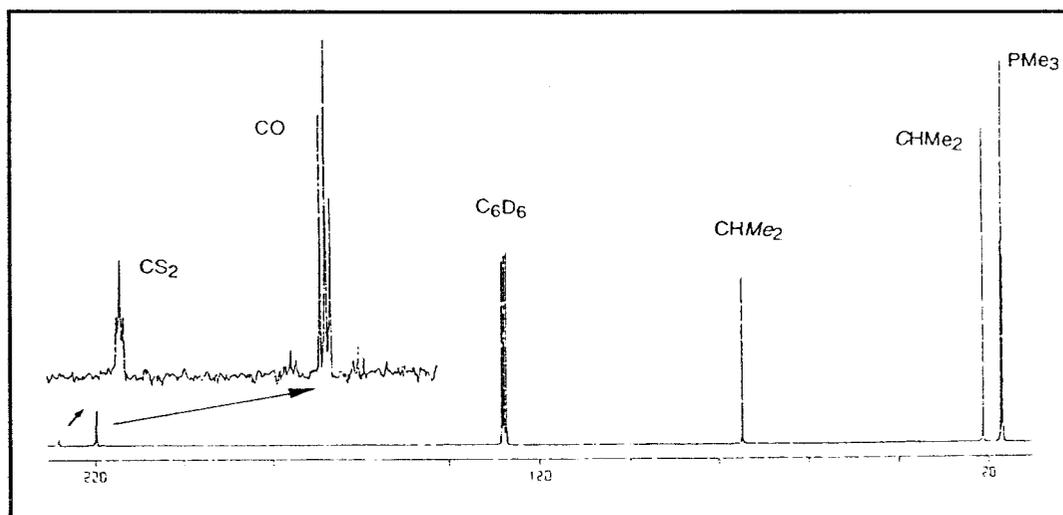
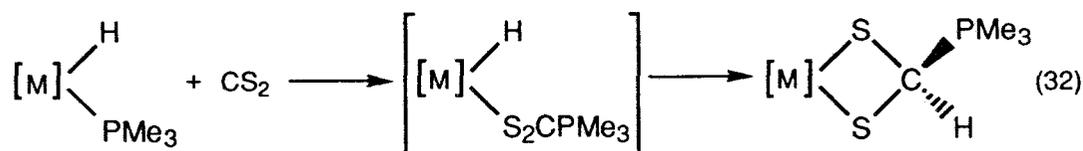
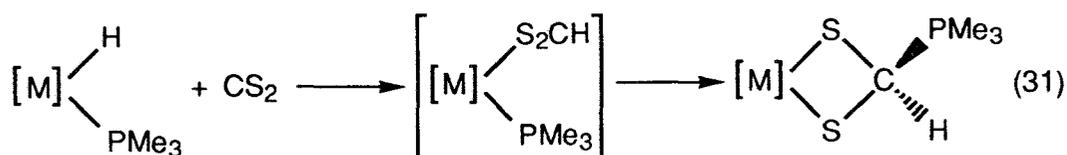


Figura 6

Figura 7. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de H3b en C_6D_6

3.3) REACCIONES CON DISULFURO DE CARBONO.

La reacción de los clorhidruros H1 con el CS_2 da lugar a los derivados de fosfonioditioformiato H6 (reacción (3) en el esquema 1). Esta reacción puede tener lugar mediante inserción de la molécula de CS_2 en el enlace M-H para y formación de un ligando ditioformiato, con posterior emigración sobre éste de una molécula de PMe_3 ⁴⁹ (Ec. 31) o alternativamente por ataque del disulfuro de carbono sobre un grupo fosfina para dar un ligando S_2CPMe_3 que finalmente se inserta en el enlace M-H (Ec. 32). Los datos disponibles no permiten diferenciar entre ambos mecanismos.



Con independencia a esta tesis doctoral se han preparado mediante un procedimiento diferente algunos derivados análogos a los compuestos **H6** que contienen el anión tetrafluorborato en lugar de cloruro.⁵⁰ Sus características físicas y espectroscópicas (Tabla H4) son muy similares y por ello no se discutirán.

Si la reacción de los clorohidruros **H1** con CS₂ se lleva a cabo en presencia de PMe₃ (reacción (4) en esquema 1) se facilita la salida de una molécula de HCl, obteniéndose los complejos de tipo **7**, los cuales contienen un ligando fosfonoditiocarboxilato.

En la práctica, este procedimiento sólo resulta útil en el caso del compuesto **H7b**, puesto que el derivado de molibdeno **H7a** se forma por esta vía con rendimientos muy bajos (~ 5 %). Dicho compuesto se ha preparado en nuestro laboratorio mediante un procedimiento alternativo.⁵¹

El complejo **H7b** se puede aislar como un sólido rojo-cristalino, soluble en disolventes orgánicos como el CH₂Cl₂, el THF o la acetona. Su espectro de IR presenta dos absorciones intensas en la región de $\nu(\text{CO})$, a 1865 y 1730 cm⁻¹. Estos valores de frecuencia se pueden considerar muy bajos, e indican la existencia de una alta densidad electrónica sobre el centro metálico.⁵²

Los datos de RMN de ³¹P{¹H} del compuesto **H7b**, registrados a distintas temperaturas, ponen de manifiesto la existencia de un proceso dinámico en disolución. A la temperatura ambiente, el espectro consiste en un triplete a δ 31.7 (³J_{PP} = 4.5 Hz) y una señal muy ancha a δ -30 aproximadamente, correspondientes al grupo S₂PMe₃ y a los dos ligandos PMe₃ respectivamente. Conforme aumenta la temperatura se produce un estrechamiento gradual de la señal de 30 ppm, aunque no se consigue

alcanzar el límite de intercambio rápido. De hecho, a 80 °C, que es la mayor temperatura sin que se puede alcanzar sin que se produzca la descomposición de la muestra, dicha señal permanece relativamente ancha. En el espectro registrado a -70 °C la señal de campo bajo aparece como un doblete centrado a δ 33.3 ($^3J_{PP} = 6$ Hz) y las correspondientes a los ligandos fosfina como doblete (δ -16.2, $^2J_{PP} = 24$ Hz, $^3J_{PP} = 6$ Hz) y doblete de dobletes (δ -38.6, $^2J_{PP} = 24$ Hz, $^3J_{PP} = 6$ Hz). Aparentemente, el núcleo de ^{31}P del ligando S_2PMe_3 sólo se acopla con un sólo grupo PMe_3 , lo que tal vez se deba a que el acoplamiento con el otro ligando fosfina sea demasiado pequeño como para poder resolverse. La naturaleza de este proceso fluxional no se ha estudiado con detalle, aunque se ha constatado su naturaleza intramolecular, puesto que durante el mismo se mantienen los acoplamientos ^{31}P - ^{31}P . Con independencia a esta tesis doctoral se ha estudiado teóricamente dicho proceso mediante el método extendido de Hückel utilizando como modelo a la especie $\text{W}(\text{S}_2\text{CPh}_3)(\text{CO})(\text{PH}_3)_2$ ⁵³ y se ha calculado una barrera de activación de ~ 29 $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el movimiento de balanceo del grupo S_2PH_3 , en el plano que lo contiene, entre las estructuras **A** y **C** (Figura 8). Pese a que este valor es bastante superior al obtenido mediante la simulación de los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a diferentes temperaturas (13 $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$),⁵⁴ el proceso descrito, al ser intramolecular y crear un plano efectivo de simetría π (Figura 8, Estructura **B**) que iguala los entornos de los dos grupos fosfina, es compatible con el comportamiento observado en disolución para el complejo **H7b**.

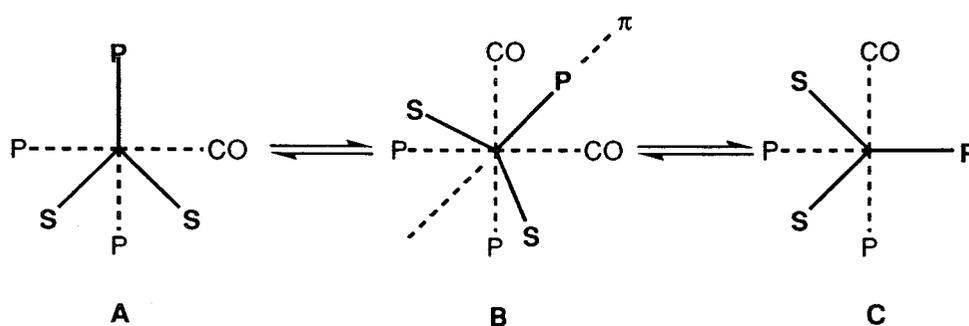


Figura 8

La presencia de un grupo S_2PMe_3 se puede inferir claramente del análisis de los datos espectroscópicos del complejo **H7b**, y en particular de la observación en el espectro de ^1H de un doblete a δ 1.2, con una constante de acoplamiento de 14 Hz, y de un singulete a δ 31.7 ppm en el de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Ambos datos indican la existencia de un átomo de fósforo cuaternario con una

carga formal positiva.⁵⁵ Por otro lado el doblete centrado a 67.8 ppm ($^1J_{CP} = 92$ Hz, $^1J_{CW} = 28$ Hz) en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se puede asignar al núcleo de ^{13}C del fragmento CS_2 . Aunque su valor de desplazamiento químico es algo inferior al observado en otros compuestos que presentan coordinación trihapto del ligando fosfonoditiocarboxilato ($\delta \sim 80$),^{56,57} resulta no obstante muy diferente de los de campo muy bajo (δ 220-230) que caracterizan a la coordinación S,S' -dihapto.⁵⁶ Su acoplamiento con el núcleo ^{183}W también apoya la coordinación a través del átomo de carbono central del ligando S_2PMe_3 .

Para determinar de modo inequívoco la forma de unión del grupo fosfonoditiocarboxilato se ha llevado a cabo de modo independiente a esta tesis doctoral un estudio de difracción de rayos X del compuesto **H7b**.⁵⁸ En la Figura 9 se muestra una perspectiva ORTEP. Si se considera que el ligando S_2CPMe_3 ocupa formalmente una posición de coordinación, la geometría del complejo se puede aproximar a la de una pirámide cuadrada distorsionada, con el grupo fosfonoditiocarboxilato en el vértice, y el resto de los ligandos, es

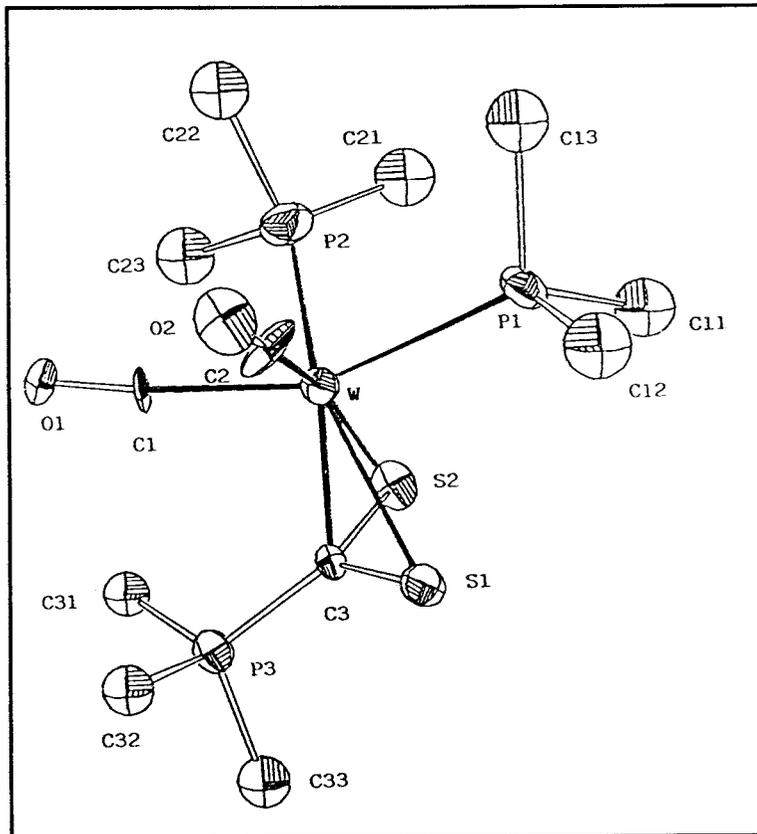


Figura 5. Diagrama ORTEP del compuesto **H7b**.

decir, los dos grupos CO y los dos PMe₃ definiendo el plano basal, en posiciones prácticamente *cis* (ángulos C1-W-C2 y P1-W-P2 de 75(1) y 88.7(3)°, respectivamente). El fragmento P3-C3-S1-S2 es plano, y los ángulos en torno al átomo de carbono central son muy próximos a 120°, de lo que puede deducirse una hibridación sp² para dicho átomo (S1-C3-S2 = 117(1)°, P3-C3-S1 = 120(1)°, P3-C3-S2 = 121(1)°). Las distancias W-S son ligeramente diferentes entre sí (W-S1 = 2.505(8) Å y W-S2 = 2.541(7) Å) y la mayor corresponde al átomo de azufre en disposición transoide respecto a uno de los ligandos CO. Esto puede ser debido a la fuerte influencia *trans* de este grupo. Las distancias W-S están de cualquier modo en el rango de lo esperado para este tipo de compuestos. Por ejemplo se han observado distancias de aproximadamente 2.5 Å en MoCl(S₂PMe₃)(NO)(PMe₃)⁵⁵ y [Mo(μ-S₂CPEt₃(CO)₂(PEt₃)₂)]₂.⁵⁹ Al igual que en estos complejos, en **H7b** el átomo de carbono del grupo CS₂ está unido al metal y la distancia W-C3 observada (2.12 Å) es asimismo muy próxima a la encontrada en los dos ejemplos antes mencionados (2.14 Å). Estos datos indican que el fragmento S₂CPMe₃, que actúa formalmente como donador de cuatro electrones, se enlaza con el metal de la forma trihapto (Figura 10), semejante a la coordinación pseudoalílica η³-S,S',C observada en otros derivados que contienen a los ligandos xantato y tioxantato.

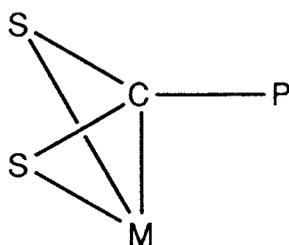


Figura 10

4) REFERENCIAS.

- (1) (a) Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition metal Chemistry*; University Science Books: Mill Valley, CA, 1987; (b) Crabtree, R.H. In *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G., Gillard, R. D., Mc Cleverty, J. A., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1987, Vol. II. Ch. 19.
- (2) (a) Pearson, R. G. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 41; (b) Varios autores *Transition Metal Hydrides*; Ed. A. Dedieu; VCH Publishers, New York, 1992.
- (3) Volczanski, P. T.; Bercaw, J. E. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 121
- (4) Den Haan, K. H.; Wielstra, Y.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1987**, *6*, 2053
- (5) Vaska, L.; DiLuzio, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679
- (6) Lyons, D.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 587.
- (7) Luo, X-L.; Michos, D.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **1992**, *11*, 237
- (8) Moley, K. G.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7051.
- (9) Schevarien, C. J. *Organometallics* **1994**, *13*, 69.
- (10) Kulzick, M.; Price, R. T.; Muetterties, E. L.; Day, V. W. *Organometallics* **1982**, *1*, 1256
- (11) Hart, D. W.; Teller, R. G.; Wey, C. Y.; Bau, R.; Longeni, G.; Campanella, S.; Chini, P.; Koetzle, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1458
- (12) Jackson, P. F.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1980**, 295
- (13) Burton, N. C.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; de Lemos, H. C.; Sameh, A. S. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1989**, 1462
- (14) Atwood, J. L. ; Hunter, W. E.; Carmona, E.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 467
- (15) (a) Crabtree, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789 (b) Heinekey, D. M.; Oldham, W. J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913
- (16) Kubas, G. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1980**, 61
- (17) Kubas, G. J.; Burns, C. J.; Eckert, J.; Johnson, S. W.; Larson, A. C.; Vergamini, P. J.; Unkefer, C. J.; Khalsa, G. R. K.; Jackson, S. A.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 569
- (18) Chinn, M. S.; Heinekey, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5166
- (19) Bucher, U. E.; Lengweiler, D. M.; Nauz, D.; Von Philipsborn, W.; Venanzi, L. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 548
- (20) Hamilton, D. G.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4126
- (21) Gadd, G. E.; Upmacis, R. K.; Poliakoff, M.; Turner, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2547

- (22) Deutsch, P. P.; Eisenberg, R. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1147
- (23) Evans, W. J. *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 131.
- (24) Chiu, K. W.; Jones, R. A.; Wilkinson, G.; Galas, A. M. R.; Hurthouse, M. B.; Malik, K. M. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1204
- (25) Crabtree, R. H. *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 299
- (26) Bell, B.; Chatt, J.; Leigh, G. J. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1970**, 842
- (27) Lyons, D.; Wilkinson, G.; Thornton-Pett, M.; Hurthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 695.
- (28) Caffyn, A. J. M.; Feng, S. G.; Dierdorf, A.; Gamble, A. S.; Elredge, P. A.; Vossen, M. R.; White, P. S.; Templeton, J. L. *Organometallics* **1991**, *10*, 2842.
- (29) Olgemöller, B.; Bauer, H.; Beck, W. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, C57
- (30) Sluys, L. S. V. d.; Kubat-Martin, K. A.; Kubas, G. J.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 306.
- (31) Parkin, G.; Bercaw, J. E. *Polyhedron* **1988**, *7*, 2053.
- (32) Lyons, D.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 587.
- (33) Alt, H. G.; Engelhardt, H. E.; Frister, T.; Rogers, R. D. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 297.
- (34) Legzdins, P.; Martin, J. T.; Einstein, F. W. B.; Willis, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7971
- (35) Dadkhan, H.; Kasheff, N.; Richards, R. L.; Hughes, P. L.; Pombeiro, A. J. L. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, C1
- (36) Zeijden, A. A. H. v. d.; Bosch, H. W.; Berke, H. *Organometallics* **1992**, *11*, 2051.
- (37) Zeijden, A. A. H. v. d.; Veghini, D.; Berke, H. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5106.
- (38) Wayland, B. B.; Woods, B. A. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1981**, 700.
- (39) Gladysz, J. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 1.
- (40) Ziegler, T.; Versluis, L.; Tschinke, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 612.
- (41) Yaneff, P. V. *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *23*, 183.
- (42) Werner, H.; Bertleff, W. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 267.
- (43) Zeijden, A. A. H. v. d.; Bosch, H. W.; Berke, H. *Organometallics* **1992**, *11*, 563.
- (44) Bars, O.; Braunstein, P.; Geoffroy, G. L.; Metz, B. *Organometallics* **1986**, *5*, 2021
- (45) Van Der Zeijden, A. A. H.; Sontag, C.; Bosch, H. W.; Shklover, V.; Berke, H. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 194.
- (46) Jameson, C. J. In *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*; Verkade, J. G., Quin, L. D., Eds.; VCH: Florida, 1987, Ch. 6.3.5.

- (47) Contreras, L.; Monge, A.; Pizzano, A.; Ruiz, C.; Sánchez, L.; Carmona, E. *Organometallics* **1993**, *12*, 4228.
- (48) (a) Carmona, E.; Galindo, A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Puerta, C. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3804. (b) Carmona, E.; Galindo, A.; Guille-Photin, C.; Lai, R.; Monge, A. Ruiz, C.; Sánchez, L. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 488.
- (49) Gaffney, T. R.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2062.
- (50) Pastor, A. *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, **1993**
- (51) Carmona, E.; Galindo, A.; Monge, A.; Muñoz, M. A.; Poveda, M. L.; Ruiz, C. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 5074
- (52) Carmona, E.; Doppert, K.; Marín, J. M.; Poveda, M. L.; Sánchez, L.; Sánchez-Delgado, R. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 530
- (53) Galindo, A.; Meali, A. Resultados no publicados
- (54) Galindo, A.; Pastor, A. Resultados no publicados
- (55) Mason, M. G.; Swepston, P. N.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 411
- (56) (a) Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Pérez, P. J.; Sánchez, L. *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 2120 (b) Miguel, D.; Pérez-Martínez, J. A.; Riera, V.; García-Granda, S. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, C12.
- (57) (a) Miguel, D.; Riera, V.; Miguel, J. A.; Gómez, M.; Solans, X.; *Organometallics* **1991**, *10*, 1683; (b) Alvarez, B.; Miguel, D.; Riera, V.; Miguel, J. A.; García-Granda, S. *Organometallics* **1991**, *10*, 384
- (58) Galindo, A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Pastor, A.; Pizzano, A.; Ruiz, C.; Sánchez, L.; Carmona, E. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5569.
- (59) Bianchini, C.; Ghilardi, C. A.; Meli, A.; Midollini, S.; Orlandini, A. *Organometallics* **1982**, *1*, 778

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Los datos espectroscópicos obtenidos para los compuestos $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$, resultantes de la reacción del cloroacilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ con las sales $\text{TI}(\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R})$, permiten concluir la existencia de una interacción agóstica entre el ligando acilo y el metal. El derivado $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{acac})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ es térmicamente inestable en disolución, y se desproporciona para dar los compuestos $\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{acac})\text{CO}(\text{PMe}_3)_3$ y $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{acac})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$.
2. En los compuestos de composición $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{COR}')\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$, el átomo de carbono del grupo CS_2 tienen carácter electrofílico, que aumenta al hacerlo el carácter aceptor del sustituyente R' . Así, los derivados en los que $\text{R}' = \text{Me}, i\text{-Pr}$, se encuentran en equilibrio con los aductos $\text{Mo}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{OR}')\text{CO}(\text{PMe}_3)_3$. en presencia de PMe_3 libre, mientras que el compuesto **A7**, en el que R' es el grupo CH_2CF_3 , fuertemente aceptor, no experimenta disociación de fosfina, y puede prepararse por interacción del acilo $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ con la sal $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CF}_3$. La estructura de dicho complejo, determinada mediante difracción de Rayos X, demuestra que la coordinación en torno al metal es análoga a la encontrada en otros acilos agósticos caracterizados con anterioridad en nuestro laboratorio.
3. En presencia de CO , los acilos de composición $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})(\text{S}_2\text{COR})\text{CO}(\text{PMe}_3)_2$ reaccionan con monóxido de carbono bajo condiciones suaves con incorporación de una molécula de CO y transferencia de un átomo de azufre al grupo acilo.
4. La reacción entre los cloroacilos de composición $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ y las sales de potasio de los ligandos bis(pirazolil)borato y bis(3,5-dimetilpirazolil)borato origina los derivados $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})\text{Bp}'(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$. Los cuales pueden experimentar la sustitución de una de sus moléculas de fosfina por otra de monóxido de carbono o de un isonitrilo orgánico para dar los compuestos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})\text{Bp}'(\text{CO})\text{L}(\text{PMe}_3)$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{CNR}'$). De estos, los acil-isonitrilos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{R})\text{Bp}'(\text{CNR}')\text{PMe}_3$ se isomerizan a los iminoacil-carbonilos de composición $\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{NR}')\text{R})\text{Bp}'(\text{CO})_2\text{PMe}_3$, demostrándose así la preferencia termodinámica de la emigración del grupo alquilo sobre el

isonitrilo, en comparación con el carbonilo. Este proceso es tanto más favorable cuanto menor es el impedimento estérico de los grupos Bp' y R.

5. Se ha observado que uno de los enlaces B-H de un ligando Bp* en los compuestos $\text{Mo}(\eta^2\text{-C(X)R})\text{Bp}^*(\text{CO})\text{L}(\text{PMe}_3)$ ($\text{X} = \text{O}$; $\text{L} = \text{CO}$, CNR' . $\text{X} = \text{N-}t\text{-Bu}$; $\text{L} = \text{CO}$) puede adicionarse sobre el fragmento C(X)R en condiciones suaves. Esta reacción es altamente estereoselectiva, y sigue una cinética de primer orden en la que el paso determinante de la velocidad parece consistir en la disociación de uno de los anillos de pirazolilo del ligando quelatante.
6. Los clorocarbonilderivados de composición $\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W) reaccionan con cantidades estequiométricas de LiHBET_3 dando lugar a los hidruros $\text{MH}(\text{Cl})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ (**H1**). La estructura del derivado de wolframio, determinada mediante difracción de Rayos X, corresponde aproximadamente a una bipiramide pentagonal. Los nuevos hidruros reaccionan con las sales de diversos ligandos aniónicos bidentados tales como el acetilacetato, los ditiocarbamatos o los xantatos para originar los compuestos $\text{MH}(\text{X-X})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{X-X} = \text{acac}$, S_2CNR_2 , S_2COR). Los datos espectroscópicos de los derivados que contienen al ligando xantato indican que el ligando xantato presenta una coordinación trihapto S, S, C de dicho grupo.
7. La reacción de los clorohidruros **H1** con disulfuro de carbono produce los compuestos $\text{M}[\text{S}_2\text{C}(\text{H})\text{PMe}_3(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$. En el caso del derivado de W, si la reacción se realiza en presencia de trimetilfosfina, se origina el compuesto $\text{W}(\text{S}_2\text{CPMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$. Para el que los datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ indican una coordinación trihapto S, S, C del ligando fosfonoditiocarboxilato, corroborada mediante un estudio de difracción de Rayos X de monocristal.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal unificado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de D. ANTONIO PIZZANO MANCERA titulada SINTESIS Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE DIVERSOS ACIDOS E HIDRUROS COMPLEJOS DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO acordó otorgarle la calificación de APTO CUM LAUDE

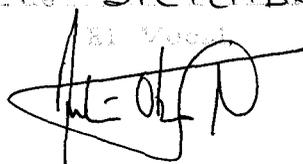
Sevilla, 2 de DICIEMBRE 1994

El Vocál,



El Presidente

El Vocál,



El Secretario,



El Vocál,



El Doctorado,

